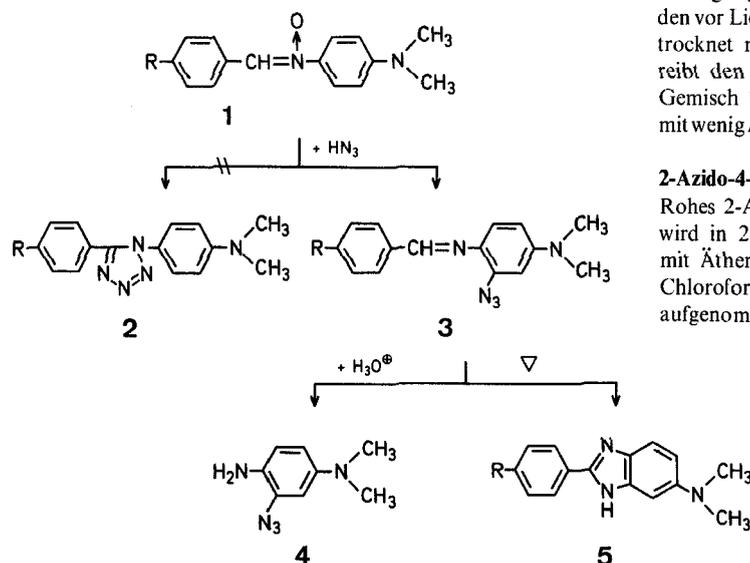


## 2-Azido-4-dimethylamino-anile aus N-(4-Dimethylamino-phenyl)-nitronen

Dietrich MODERHACK

Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, D-33 Braunschweig

Ein überraschendes Verhalten gegenüber Stickstoffwasserstoffsäure zeigte sich kürzlich bei den Nitronen des Typs 1: durch Einwirkung eines mäßigen Überschusses an freier Säure entstanden nicht die aus Analogiegründen<sup>1</sup> eher zu erwartenden<sup>2</sup> Tetrazole 2, sondern in mittleren Ausbeuten die Azidoanile 3.

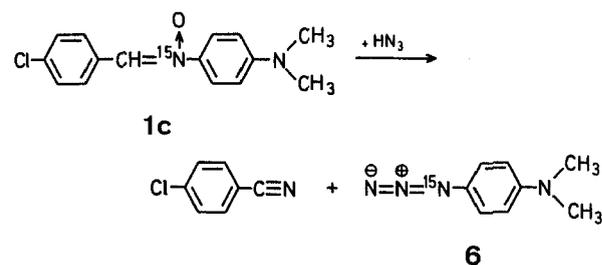


**a** R = H      **c** R = Cl  
**b** R = CH<sub>3</sub>    **d** R = NO<sub>2</sub>

Die Stellung der Azido-Funktion in 3 folgt aus der (im Prinzip schon länger bekannten<sup>3,4</sup>) Umwandlung von 3 in die entsprechenden Benzimidazole 5, welche nahezu quantitativ isoliert werden konnten. Ungewöhnlich an der Bildung von 3 erscheint die direkte Einführung der Azido-Gruppe in eine unbesetzte aromatische Ringposition; bisher ist über eine derartige Entstehungsweise von Azidoarenen offenbar nicht berichtet worden.

Versuche, die vorliegende Reaktion mit Stickstoffwasserstoffsäure auf andere N-Arylnitronen auszudehnen, haben ergeben, daß für das Gelingen der Umsetzung ein Substituent mit starkem +M-Effekt in 4-Stellung erforderlich ist; N-Phenyl- und selbst N-(4-Methoxy-phenyl)-nitronen wurden unter den gleichen Bedingungen praktisch nicht angegriffen. Auch die Behandlung von 1 mit Natriumazid sowie die Reaktion eines Gemisches aus dem entsprechenden Benzylpyridiniumsalz und 4-Nitroso-N,N-dimethyl-anilin mit Natriumazid blieben ohne Ergebnis.

Als wichtige Nebenprodukte lieferten sämtliche Ansätze das einfache 4-Dimethylamino-anil, 4-Azido-N,N-dimethyl-anilin (6, 10–20% Ausbeute) und das von der Aldehyd-Komponente in 1 abgeleitete Nitril. Durch Verwendung von <sup>15</sup>N-markiertem Nitron 1c hat sich die Vermutung bestätigen lassen, daß nicht der Nitril-Stickstoff, sondern der kernständige Stickstoff der Azido-Gruppe von 6 der Nitron-Funktion entstammt. Demnach dürfte das Azid 6 aus sekundär gebildetem 4-Nitroso-N,N-dimethyl-anilin entstanden sein<sup>5,6</sup>.



### Herstellung von 2-Azido-N-benzyliden-4-dimethylamino-anilinen (3); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Man löst oder suspendiert das Benzaldehyd-4-dimethylamino-phenylnitron<sup>7</sup> (1; 15 mmol) in einer 8%igen Lösung (30 ml) von Stickstoffwasserstoffsäure in Chloroform und läßt den Ansatz unter gelegentlichem Umschwenken 48 (1a–c) bzw. 96 (1d) Stunden vor Licht geschützt bei Raumtemperatur stehen. Anschließend trocknet man die Lösung mit Natriumsulfat, engt sie ein und reibt den Rückstand mit Äthanol (3–5 ml) an. Man läßt das Gemisch 1 Tag bei 0° stehen, saugt das Produkt ab, wäscht es mit wenig Äthanol und kristallisiert es mehrmals um (siehe Tabelle).

### 2-Azido-4-dimethylamino-anilin (4):

Rohes 2-Azido-N-benzyliden-4-dimethylamino-anilin (3a; 1.0 g) wird in 2N Salzsäure (15 ml) gelöst. Man wäscht die Lösung mit Äther, macht mit Ammoniak alkalisch und extrahiert mit Chloroform. Das entstehende dunkle Öl wird in Äthanol (10 ml) aufgenommen und mit einer Lösung von Pikrinsäure (1.5 g) in

Äthanol (20 ml) versetzt. Man läßt das Gemisch 5 Stunden bei Raumtemperatur stehen, trennt das 4-Monopikrat (1.25 g) ab und kristallisiert es aus Äthanol (+Kohle) um; F: 162–163° (Zers.); I.R. (KBr):  $\nu_{\text{N}_3} = 2110 \text{ cm}^{-1}$ . Die freie Base **4** erhält man durch Schütteln der Suspension des reinen Pikrates in Äther mit 4%iger Natriumcarbonat-Lösung. Kristallisation aus Petroläther bei  $-20^\circ$  liefert farblose, an der Luft braun werdende Nadeln; F: 25°. I.R. ( $\text{CCl}_4$ ):  $\nu_{\text{N}_3} = 2110 \text{ cm}^{-1}$ .

**Herstellung von 2-Aryl-5(6)-dimethylamino-benzimidazolen (5); allgemeine Arbeitsvorschrift:**

Reines 2-Azido-N-benzyliden-4-dimethylamino-anilin (**3**; 3 mmol) wird in *o*-Dichlorobenzol (25 ml) 1 Stunde auf 145–150° erhitzt. Man läßt das Gemisch erkalten, engt es ein und kristallisiert den Rückstand um (Tabelle). - Die durch Thermolyse der rohen Azidoanile **3** auf gleiche Weise erhaltenen Rückstände werden unter Zusatz von 2*N* Salzsäure (20–25 ml) aufgearbeitet.

**Tabelle.** Ausbeuten und Eigenschaften der hergestellten 2-Azido-N-benzyliden-4-dimethylamino-aniline (**3**) und 2-Aryl-5(6)-dimethylamino-benzimidazole (**5**)

Verbindung <sup>a</sup>	Ausbeute [%]	F (umkristallisiert aus)	I.R. (KBr) $\nu_{\text{N}_3}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
<b>3a</b>	42 <sup>b</sup>	74–75° (Äthanol)	2108
<b>3b</b>	38 <sup>b</sup>	98–100° (Äthanol)	2110
<b>3c</b>	39 <sup>b</sup>	94–95° <sup>c</sup> (Äthanol)	2105
<b>3d</b>	43 <sup>b</sup>	150–152° (Chloroform/ Petroläther)	2105
<b>5a</b> <sup>d</sup>	96	205–206° (Wasser/Äthanol)	—
<b>5b</b>	99	172–173° (Wasser/Äthanol)	—
<b>5c</b>	96	206–207° (Wasser/Äthanol)	—
<b>5d</b>	100	247–248° (Äthanol)	—

<sup>a</sup> Für die beschriebenen Verbindungen wurden zufriedenstellende Elementaranalysen erhalten.

<sup>b</sup> Ermittelt durch Überführung des Rohproduktes in **5**.

<sup>c</sup> Eine analysenreine Probe wurde erst durch Kondensation von **4** mit 4-Chloro-benzaldehyd erhalten.

<sup>d</sup> <sup>1</sup>H-N.M.R. ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.79$  [s —N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 6.74, 7.35, 8.10 (3 m im Verhältnis 1:2:1, 8*H*<sub>arom</sub>),  $\sim 10.2$  (breit, NH).

Eingang: 14. März 1973

<sup>1</sup> vgl. F. Kröhnke, *Angew. Chem.* **75**, 317 (1963); dort S. 325f.

<sup>2</sup> Lediglich mit **1d** wurde auch eine sehr geringe Menge an **2** erhalten (R = NO<sub>2</sub>, F: 202–205°).

Beispiele für vorherrschende Tetrazol-Bildung aus Nitronen werden später mitgeteilt.

<sup>3</sup> L. Krbeček, H. Takimoto, *J. Org. Chem.* **29**, 3630 (1964).

<sup>4</sup> J. H. Hall, D. R. Kamm, *J. Org. Chem.* **30**, 2092 (1965).

<sup>5</sup> S. Maffei, A. M. Rivolta, *Gazz. Chim. Ital.* **84**, 750 (1954).

<sup>6</sup> B. A. Geller, L. S. Samosvat, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **141**, 847 (1961); *C. A.* **57**, 709 (1962).

<sup>7</sup> Zur Herstellung der Nitrone siehe: W. Rundel, in: Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., herausgegeben von E. Müller, Bd. X/4, S. 309–448, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1968; dort S. 382.