

Weg B: 5.2 g (20 mmol) (10d) ($R^2 = CH_3$) in 50 ml H_2O werden unter Rühren zu 2.07 g (15 mmol) K_2CO_3 in 10 ml H_2O bei 40–45 °C getropft. Nach 1 Std. wird die filtrierte Lösung viermal mit je 40 ml Äther extrahiert. Man arbeitet wie unter A auf und erhält 1.722 g (55%) gelbe Flüssigkeit, identisch mit nach A dargestelltem (6d).

Eingegangen am 22. April 1969 [Z 990]

[*] Prof. Dr. S. Hünig und Dipl.-Chem. G. Büttner
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11

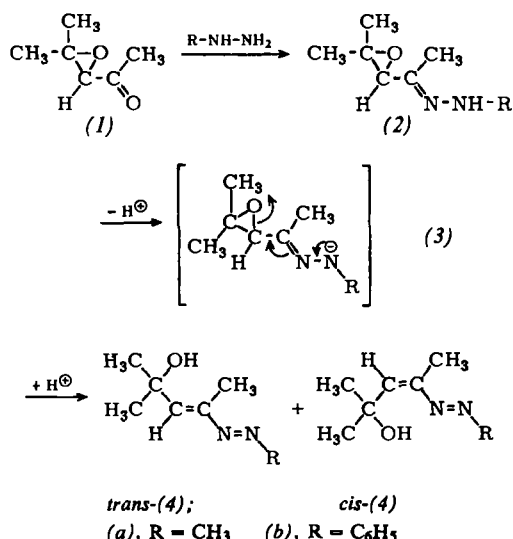
- [1] a) P. C. Huang u. E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. 90, 2354 (1968); b) 90, 2362 (1968); c) 90, 2367 (1968).
[2] P. C. Huang u. E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. 89, 3911 (1967).
[3] Zur Diazen-Nomenklatur vgl. [1b].
[4] Addukt aus Diazen + 2 Cyclohexanon: E. Schmitz, R. Ohme u. E. Schramm, Liebigs Ann. Chem. 702, 131 (1967).
[5] S. Hünig u. J. Cramer, Angew. Chem. 80, 1000 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 943 (1968).
[6] J. P. Freeman u. C. P. Rathjen, Chem. Commun., im Druck.
[7] G. Büttner, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1968. Analysen, Molekulargewichte und NMR-Spektren entsprechen den geforderten Werten.
[8] Vgl. Tabelle in [1a].
[9] S. Hünig, L. Geldern u. E. Lücke, Angew. Chem. 75, 476 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 327 (1963); Chem. Ber., im Druck.
[10] a) Th. Eicher, S. Hünig u. H. Hansen, Angew. Chem. 79, 681 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 699 (1967); Chem. Ber., im Druck; b) Th. Eicher, S. Hünig u. P. Nikolaus, Angew. Chem. 79, 682 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 700 (1967); Chem. Ber., im Druck.
[11] J. Cramer, Dissertation, Universität Würzburg 1968.
[12] S. Hünig, G. Büttner u. J. Cramer, unveröffentlichte Versuche (1968).

Ein neuer Weg zur Darstellung α,β -ungesättigter Azoverbindungen

Von E. Gründemann[*]

Beim Versuch, durch Umsetzung molarer Mengen 4-Methyl-3,4-epoxy-2-pentanon (1) [1] mit Methyl- bzw. Phenylhydrazin die Hydrazone (2a) bzw. (2b) herzustellen, werden α,β -ungesättigte Azoverbindungen als tiefgelbe bzw. rote Verbindungen erhalten, deren Analysen und Spektren sich mit den Strukturen (4a) bzw. (4b) vereinbaren ließen.

Die durch Deprotonierung der Hydrazone-Zwischenstufe (2) durch noch nicht umgesetztes Hydrazin [2] eingeleitete Elektronenverschiebung zu (3) führt zur Ringöffnung des Ep-



oxids; die Wiederanlagerung eines Protons liefert α,β -ungesättigte Azoverbindungen (4). Dieser Verbindungstyp ist auch durch Umsetzung von α -Halogenketonen mit Methylhydrazin [3] oder durch Oxidation α,β -ungesättigter Monoalkylhydrazone mit Blei(IV)-acetat [4] zugänglich.

Die Reaktion von (1) mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin bleibt auf der Stufe des Hydrazons (2) stehen. Zwar bildet sich das Hydrazonanion durch die Anwesenheit der beiden Nitrogruppen viel leichter, doch ist gleichzeitig die Nucleophilie des Anions verringert. Eine Elektronenverschiebung, die durch Anwendung höherer Temperaturen oder längerer Reaktionszeiten erreicht werden kann, führt zu vollständigem Zerfall. Für die Fragmentierung des Tosylhydrazons eines Epoxyketons schlugen Eschenmoser et al. [5] u. a. α,β -ungesättigte Azoverbindungen als Zwischenstufe vor.

Nach NMR- und IR-Spektren liegen die Azoverbindungen (4) als *cis/trans*-Gemisch vor. Die Untersuchung der undestillierten Reaktionsprodukte ergibt einen *trans*-Anteil von ca. 90%, während nach der Destillation der *cis*-Anteil überwiegen kann. Da sich nur bei der *cis*-Form eine intramolekulare Wasserstoffbrücke bilden kann, gestatten ν_{OH} -Schwingungen und Hydroxyresonanzen eine Zuordnung. *cis*- und *trans*-(4a) können sogar destillativ getrennt werden. *cis*-(4a) hat erwartungsgemäß einen tieferen Siedepunkt und Hydroxyresonanzen bei tieferem Feld als *trans*-(4a). Im IR-Spektrum ($5 \cdot 10^{-3}$ N in CCl_4) von *trans*-(4a) ist im Bereich der OH-Valenzschwingungen nur eine scharfe Bande bei 3600 cm^{-1} und bei höheren Konzentrationen außerdem eine breite Bande bei 3400 cm^{-1} sichtbar, während im Spektrum von *cis*-(4a) auch in verdünnter Lösung nur eine breite Bande bei 3400 cm^{-1} auftritt, die einer assoziierten OH-Valenzschwingung zugeordnet wird.

2-Methyl-4-methylazo-3-penten-2-ol (4a) und 2-Methyl-4-phenylazo-3-penten-2-ol (4b)

Zu 11.4 g (0.1 mol) (1) werden 4.6 bzw. 10.8 g (je 0.1 mol) Methyl- bzw. Phenylhydrazin gegeben. Die auftretende Reaktionswärme wird durch Wasserkühlung abgefangen. Nach 20 Std. Stehen bei Zimmertemperatur wird mit 25 ml Äther versetzt, vom ausgeschiedenen Wasser abgetrennt, mit Calciumchlorid getrocknet und im Vakuum destilliert. Mit Methylhydrazin erhält man 12.7 g (89%) einer gelben Flüssigkeit, die zu 75% als *trans*-(4a) und zu 25% als *cis*-(4a) vorliegt, $K_p = 78-93^\circ\text{C}/12 \text{ Torr}$. Durch nochmalige fraktionierende Destillation über eine Widmer-Spirale können *cis*- und *trans*-(4a) leicht getrennt werden.

trans-(4a), $K_p = 92-93^\circ\text{C}/12 \text{ Torr}$; UV: $\lambda_{\text{max}} = 394.6 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 1.907$); NMR (C_6D_6 , TMS als interner Standard): $\tau = 8.65$ (6H, s); 7.91 (3H, d, $J = 1.1 \text{ Hz}$); 7.50 (1H, s, -OH); 6.28 (3H, d, $J = 0.5 \text{ Hz}$); 3.28 (1H, m). *cis*-(4a), $K_p = 77$ bis $78^\circ\text{C}/12 \text{ Torr}$; UV: $\lambda_{\text{max}} = 389.1 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 2.072$); NMR (C_6D_6): 8.53 (6H, s); 8.30 (3H, d, $J = 1.1 \text{ Hz}$); 6.49 (3H, d, $J = 0.7 \text{ Hz}$); 4.13 (1H, s, -OH); 4.05 (1H, m).

Mit Phenylhydrazin erhält man 16.2 g (80%) einer roten Flüssigkeit, die zu 40% als *trans*-(4b) und zu 60% als *cis*-(4b) vorliegt, $K_p = 102-108^\circ\text{C} / 0.1 \text{ Torr}$.

Eingegangen am 18. April 1969 [Z 989]

[*] Dr. E. Gründemann
Institut für Organische Chemie
der Deutschen Akademie der Wissenschaften
DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee

- [1] G. B. Payne, J. org. Chemistry 23, 310 (1958).
[2] Es sind Wolff-Kishner-Reduktionen mit überschüssigem Hydrazin als Katalysator bekannt. Siehe auch H. H. Szmant, Angew. Chem. 80, 141 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 120 (1968).
[3] B. T. Gillis u. J. D. Hagarty, J. Amer. chem. Soc. 87, 4576 (1965).
[4] B. T. Gillis u. M. P. LaMontagne, J. org. Chemistry 33, 762 (1968).
[5] A. Eschenmoser, D. Felix u. G. Ohloff, Helv. chim. Acta 50, 708 (1967); D. Felix, J. Schreiber, K. Piers, U. Horn u. A. Eschenmoser, Helv. chim. Acta 51, 1461 (1968).