

REINHARD W. HOFFMANN

Fragmentierung von Azoverbindungen, II¹⁾

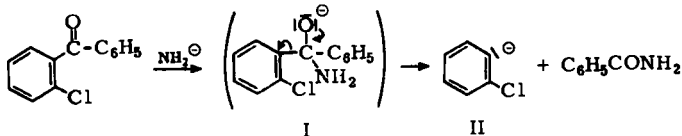
Fragmentierung azologer Benzoate und Benzophenon-Derivate

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

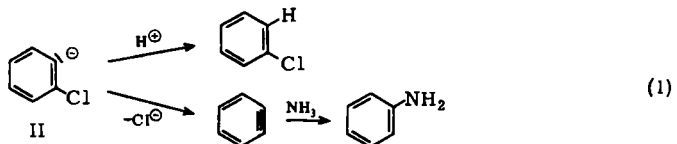
(Eingegangen am 18. April 1964)

Verglichen mit der HALLER-BAUER-Spaltung von 2-Halogen-benzophenon verläuft die äthylalkatalysierte Fragmentierung der azologen Verbindung, [2-Bromphenyl]-benzoyl-dilimid (III) unter wesentlich schonenderen Bedingungen, die einen direkten Nachweis des in beiden Reaktionen als Zwischenstufe auftretenden 2-Halogen-phenyl-Anions erlauben. Die thermische Fragmentierung des zu den 2-Halogen-benzoaten azologen Kalium-2-brom-benzolazocarboxylats (IV) läßt sich ebenfalls unter milderen Bedingungen als die Thermolyse der Grundverbindung erreichen. Sie führt analog zu Dehydrobenzol und dessen Folgeprodukten.

Die HALLER-BAUER-Spaltung²⁾ 2-chlorsubstituierter Benzophenone mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak führt über die Zwischenstufe I zum 2-Chlor-phenyl-Anion (II)³⁾.



Dieses wird unter den Reaktionsbedingungen weitgehend zu Chlorbenzol protoniert, verliert aber daneben Chlorid unter Bildung von Dehydrobenzol, das mit dem Lösungsmittel Anilin bildet.



Chlorbenzol wird jedoch unter den Reaktionsbedingungen erneut zu II metalliert, so daß letzten Endes Anilin neben Benzamid das einzige Produkt ist. Die Protonierung von II zu Chlorbenzol konnte daher lediglich indirekt durch Einführen einer 4-ständigen Methylgruppe nachgewiesen werden³⁾.

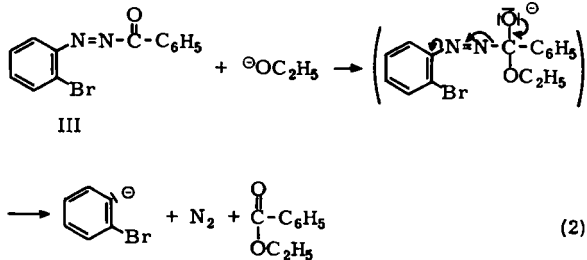
In der vorstehenden Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß Arylazocarbonsäureester unter milden Bedingungen eine basenkatalysierte Fragmentierung zu Arylanionen erleiden, wobei die Bildungsenergie der energiereichen Carbanionen durch die gleichzeitige Entstehung energiearmen molekularen Stickstoffs aufgebracht wird.

¹⁾ I. Mitteil.: R. W. HOFFMANN, Chem. Ber. 97, 2763 [1964], vorstehend.

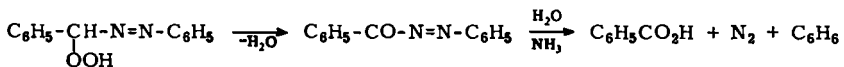
²⁾ K. E. HAMLIN und A. W. WESTON, Org. Reactions 9, 1 [1957].

³⁾ J. F. BUNNETT und B. F. HRUTFIORD, J. org. Chemistry 27, 4152 [1962].

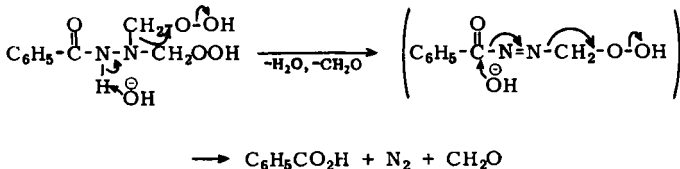
Um dieses Prinzip auf die basenkatalysierte Spaltung von 2-Halogen-benzophenon anzuwenden, muß man zu der „azologen“⁴⁾ Verbindung, einem Aryl-benzoyl-diimid $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ übergehen. Dabei ist die folgende heterolytische Fragmentierung zum 2-Brom-phenyl-Anion zu erwarten:



Schnn E. FISCHER⁵⁾ fand die leichte Spaltbarkeit der Arylazoketone beim Erhitzen mit Wasser oder auf Zugabe von Säure. Auch die von M. BUSCH und W. DIETZ⁶⁾ beobachtete Bildung von Stickstoff, Benzoesäure und Benzol bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Benzaldehydphenylhydrazon-peroxyd⁷⁾ wäre über eine Eliminierung von Wasser⁸⁾ zum Phenyl-benzoyl-diimid und dessen Spaltung im Sinne von Gl. (2) zu erklären. Neuerdings ist die Fragmentierung eines Peroxyds über eine derartige Spaltung eines Arylazoketons formuliert worden⁹⁾.



zoyl-diimid und dessen Spaltung im Sinne von Gl. (2) zu erklären. Neuerdings ist die Fragmentierung eines Peroxyds über eine derartige Spaltung eines Arylazoketons formuliert worden⁹⁾.



Ferner verläuft die oxydative Entfernung von Phenylhydrazid-Schutzgruppen aus Peptiden¹⁰⁾ ebenfalls über die Fragmentierung eines Arylazoketons.

Das benötigte [2-Brom-phenyl]-benzoyl-diimid (III) wurde durch Kondensation von 2-Brom-phenylhydrazin¹¹⁾ mit Benzoylchlorid zum N-[2-Brom-phenyl]-N'-benzoylhydrazin (77%) und dessen Oxydation mit Bleitetraacetat in 72-proz. Ausbeute gewonnen.

Die größere Elektrophilie der Benzoylgruppe verglichen mit der des Äthoxycarbonyls im Arylazocarbonsäure-äthylester¹⁾ zeigte sich darin, daß eine äthanolische

4) Zur Verwendung dieses Begriffes s. z. B. H. BALLI, Liebigs Ann. Chem. **647**, 11 [1961], und H. J. BESTMANN und L. GÖTLICH, ebenda **655**, 1 [1962].

5) Liebigs Ann. Chem. **190**, 126 [1878].

6) Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 3277 [1914].

7) K. H. PAUSACKER, J. chem. Soc. [London] **1950**, 3478 und R. CRIGEE und G. LOHAUS, Chem. Ber. **84**, 219 [1951].

8) A. RIECHE und F. HITZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2458 [1929].

9) E. SCHMITZ, Diskussionsbemerkung auf der GDCh-Hauptversammlung Heidelberg 1963; vgl. E. SCHMITZ, Chem. Ber. **93**, 614 [1960].

10) R. B. KELLY, J. org. Chemistry **28**, 453 [1963]; dort weitere Literaturhinweise.

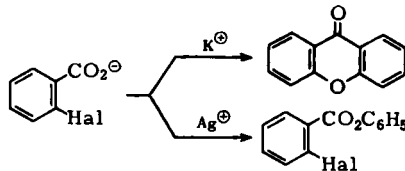
11) M. BUSCH und E. MEUSSDÖRFFER, J. prakt. Chem. [2] **75**, 137 [1907].

Lösung von III schon bei 20° auf Zugabe eines halben Äquivalents Natriumäthylat 88% Stickstoff freisetzte. Nach Verteilen der Reaktionslösung zwischen Äther und Wasser wurde der Gehalt der wäbr. Phase an *Bromid-Ionen* nach VOLHARD bestimmt (6,9% d. Th.). Die gaschromatographische Untersuchung der Ätherphase zeigte die Anwesenheit von 88% *Brombenzol* und 2% *Phenetol* neben 92% *Benzoessäure-äthylester*. Der Zerfall war also nach Gl. (2) abgelaufen. Dabei decken sich die erhaltenen Produkte und deren Ausbeuteverhältnisse mit den früher beim Auftreten des 2-Bromphenyl-Anions erhaltenen Ergebnissen¹⁾. Arylazoketone sind somit als azologe Benzophenone unter wesentlich schonenderen Bedingungen als die Grundverbindung Benzophenon selbst einer basenkatalysierten Fragmentierung zugänglich.

Die Azoverbindung III wurde im Gegensatz zum 2-Brom-benzolazocarbonsäure-äthylester auch durch *Diäthylamin* in Dioxan zersetzt; in einer halben Stde. traten 50% Stickstoff aus. Der Nachweis von 5% Bromid-Ionen sowie von 36% Brombenzol neben 4% *Diäthylanilin* deuten wieder auf das Auftreten des 2-Bromphenyl-Anions und dessen Zerfall zu Dehydrobenzol hin, welches mit Diäthylamin zu Diäthylanilin reagiert.

Die Zersetzung von III mit äthanolischer Schwefelsäure verlief analog zu der säurekatalysierten Fragmentierung des 2-Brom-benzolazocarbonsäure-äthylesters¹⁾ unter Bildung von 46% Stickstoff und je 45% Benzoessäure-äthylester und Brombenzol. Da im sauren Milieu die Protonierung des 2-Bromphenyl-Anions die Dehydrobenzolbildung völlig überwiegt, ließen sich bei der säurekatalysierten Zersetzung von III weder Bromid-Ionen noch Phenetol nachweisen.

Einen weiteren Zugang zu den 2-Halogenphenyl-Anionen und damit zu Dehydrobenzol bietet die Pyrolyse der Metallsalze von 2-Halogenbenzoensäuren^{12, 13)}. Dabei bildet das durch Decarboxylierung entstehende 2-Halogenphenyl-Anion teils Halogenbenzol, teils Dehydrobenzol, das dann mit dem Ausgangsmaterial je nach dem beteiligten Kation zu Xanthon oder



dem 2-Halogenbenzoensäurephenylester weiterreagiert. Die für die Zersetzung der Kalium-2-halogenbenzoate notwendige Temperatur liegt zwischen 290 und 360°. Es sollte nun geprüft werden, ob die zu den 2-Halogenbenzoaten azologen 2-Halogenbenzolazocarboxylate (IV) wiederum unter milderen Bedingungen als die Grundverbindung einer analogen Fragmentierung zugänglich sind.

Schon lange sind die leichte säurekatalysierte Zersetzung^{14, 15)} der Arylazocarboxylate sowie deren Eigenzerfall beim Erwärmen in Lösung¹⁴⁾ bekannt. Beide Reaktionen

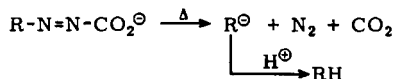
¹²⁾ G. KÖBRICH, Chem. Ber. **92**, 2985 [1959]; H. E. SIMMONS, J. org. Chemistry **25**, 691 [1960]; J. K. KOCHI, ebenda **26**, 932 [1961], und E. MCNELIS, ebenda **28**, 3188 [1963].

¹³⁾ G. KÖBRICH, Angew. Chem. **74**, 428 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. **1**, 329 [1962]; Liebigs Ann. Chem. **664**, 88 [1963], und Chem. Ber. **96**, 2544 [1963].

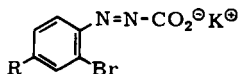
¹⁴⁾ A. HANTZSCH und O. W. SCHULTZE, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 2073 [1895]; J. THIELE, ebenda **28**, 2599 [1895] und A. ANGELI, Gazz. chim. ital. **47**, 220 [1917].

¹⁵⁾ O. WIDMAN, Ber. dtsh. chem. Ges. **28**, 1925 [1895].

sollten bei heterolytischem Ablauf über die Arylanionen zu Kohlenwasserstoffen führen.



Um auch bei dieser Reaktion das intermediäre Carbanion nachzuweisen, wurde wieder das 2-Brom-phenyl-Anion als geeignetes Substrat gewählt, da es eine charakteristische Verzweigungsstelle der Reaktionswege bietet. Das benötigte *Kalium-2-brombenzylazocarboxylat* (IV) wurde aus 2-Brom-benzylazocarbonsäure-äthylester¹⁾ über sein Amid (80%) und dessen Verseifung mit Kalilauge gewonnen.



IV: R = H

V: R = CH₃

Erhitzte man IV in äthylhaltigem Äthanol unter Rückfluß, so war die Gasentwicklung nach 16 Stdn. beendet. Es konnten 6% *Bromid-Ionen* sowie 61% *Brombenzol* neben 7.1% *Phenetol* nachgewiesen werden, was einen Reaktionsablauf über das 2-Brom-phenyl-Anion und Dehydrobenzol wahrscheinlich macht.

Die azologe Verbindung läßt sich also unter Bedingungen fragmentieren, unter denen die Grundverbindung völlig stabil ist. Es lag nun nahe zu untersuchen, inwieweit die lösungsmittelfreie Pyrolyse von IV analog zu der der 2-Halogen-benzoate verläuft. Im Falle der 2-Halogen-benzoat-Pyrolyse wurde das Dehydrobenzol durch Reaktion mit unzersetztem Ausgangsmaterial abgefangen. Bei einer Thermolyse von IV eignet sich die Ausgangsverbindung dagegen nicht als Abfänger für Dehydrobenzol, da das resultierende Produkt (2-Brom-benzylazocarbonsäure-phenylester) vermutlich thermisch instabil ist. Beim Erhitzen von IV in Gegenwart von *Kaliumphenolat* als nucleophilem Partner setzte schon bei 180–200° eine kräftige Gasentwicklung ein. Unter den Produkten wurden *Brombenzol* (14%) und *Diphenyläther* (11%) nachgewiesen.

Der Diphenyläther könnte einmal durch direkte Verdrängung des Bromids in IV und nachfolgende Kohlendioxid- und Stickstoffabspaltung entstanden sein, andererseits aber auch einer Phenolat-Addition an Dehydrobenzol¹⁶⁾ entstammen. Eine Entscheidung zwischen diesen Reaktionswegen wurde durch die Markierung des Aromaten mit einer Methylgruppe gesucht. Denn aus 4-methyl- und 5-methyl-2-brom-benzylazocarbonsäurem Kalium sollte man über 3,4-Dehydro-toluol dasselbe Isomeren-Verhältnis der Kresyl-phenyl-äther erwarten¹⁷⁾.

Die Synthese des *Kalium-2-brom-4-methyl-benzylazocarboxylats* (V) ging vom 1-[2-Brom-4-methyl-phenyl]-semicarbazid¹⁸⁾ aus, das mit Bleitetraacetat in 51-proz. Ausbeute zum 2-Brom-4-methyl-benzylazocarbonsäureamid oxydiert und in rund 90-proz. Ausbeute zum gesuchten Kaliumsalz verseift wurde. Das *Kalium-2-brom-5-methyl-benzylazocarboxylat* wurde durch Verseifung des 2-Brom-5-methyl-benzylazocarbonsäure-äthylesters¹⁾ mit alkoholischer Kalilauge in 91-proz. Ausbeute erhalten.

¹⁶⁾ A. LÜTTRINGHAUS und D. AMBROS, Chem. Ber. 89, 463 [1956].

¹⁷⁾ R. HUISGEN und J. SAUER, Angew. Chem. 72, 91 [1960].

¹⁸⁾ J. T. HEWITT und F. G. POPE, J. chem. Soc. [London] 73, 174 [1898].

Die Thermolyse von V in Gegenwart von Kaliumphenolat führte zu 27% isomerenfreiem 3-Brom-toluol und 9% eines *Kresyl-phenyl-äther*-Gemisches. Nach gaschromatographischer Abtrennung wurde dessen Isomeren-Verteilung IR-spektroskopisch bestimmt (charakteristische Absorptionen bei 935 bzw. 870/cm). Das Verhältnis von 3-Kresyl- zu 4-Kresyl-phenyl-äther betrug $58.5 : 41.5 \pm 2\%$. Kalium-2-brom-5-methylbenzolazocarboxylat wurde analog zersetzt und lieferte 38% 4-Brom-toluol sowie 10% *Kresyl-phenyl-äther* mit dem Isomeren-Verhältnis 55.5 : 44.5.

Dies legt nahe, daß die *Kresyl-phenyl-äther* ausschließlich über 3.4-Dehydro-toluol gebildet wurden, eine S_N2 -Reaktion somit nicht wesentlich beteiligt ist.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. G. WITTIG möchte ich auch an dieser Stelle für die großzügige Förderung dieser Arbeit danken.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE¹⁹⁾

1. [2-Brom-phenyl]-benzoyl-diimid (III)

N-[2-Brom-phenyl]-*N'*-benzoyl-hydrazin: Zu einer Lösung von 28 g (0.15 Mol) 2-Brom-phenylhydrazin¹¹⁾ in 200 ccm Chloroform tropfte man unter Rühren und Kühlen eine Lösung von 8.5 ccm (10.4 g, 73 mMol) Benzoylchlorid in 30 ccm Chloroform, worauf sofort ein Niederschlag ausfiel. Man saugte ab und wusch aus dem 2-Brom-phenylhydrazin-hydrochlorid (15 g = 90%) das schwerlösliche Produkt mit reichlichen Mengen Chloroform aus. Die erhaltene Lösung wurde i. Vak. eingedampft und der kristalline Rückstand mit wenig Benzol gewaschen: 16.8 g (77%) vom Schmp. 144.5–145.5°.

Eine Probe lieferte je einmal aus Benzol und Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 145 bis 145.5°.

$C_{13}H_{11}BrN_2O$ (291.2) Ber. C 53.62 H 3.81 N 9.62 Gef. C 53.55 H 3.83 N 9.57

[2-Brom-phenyl]-benzoyl-diimid: Zu einer Suspension von 14.5 g (50.0 mMol) *N*-[2-Brom-phenyl]-*N'*-benzoyl-hydrazin in 100 ccm absol. Methylenchlorid tropfte man unter Rühren bei 0° eine Lösung von 22.2 g (50.0 mMol) Bleitetraacetat in 200 ccm des gleichen Solvens, wobei sich sofort unter Rotfärbung Bleidiacetat abschied. Nach weiteren 15 Min. Rühren gab man so lange tropfenweise Bleitetraacetat-Lösung zu, bis eine Probe der Reaktionsmischung auf Zugabe von Wasser Bleidioxid ausschied. Nun versetzte man mit 200 ccm Wasser, saugte die Mischung durch ein mit Kohle gedichtetes Filter und wusch die organische Phase 3 mal mit Wasser, einmal mit Hydrogencarbonat-Lösung und noch einmal mit Wasser. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, wobei 13.7 g rotbraunes Rohprodukt vom Schmp. 65–69° zurückblieben. Aus Cyclohexan 10.4 g (72%) sandfarbene Drusen vom Schmp. 69–70°. Zur Analyse wurde je einmal aus Cyclohexan und aus Methanol umkristallisiert, ohne daß sich der Schmp. erhöhte.

$C_{13}H_9BrN_2O$ (289.1) Ber. C 54.00 H 3.14 N 9.69 Gef. C 53.99 H 3.24 N 9.54

Zersetzung mit Natriumäthylat: Eine Lösung von 1.01 g (3.50 mMol) III in 20 ccm absol. Äthanol wurde bei 20° mit 1.75 ccm 1*n* Äthanol. $NaOC_2H_5$ versetzt, worauf eine stürmische Stickstoff-Entwicklung (in ca. 1 Min. 88%) einsetzte. Die Lösung wurde in 350 ccm Eiswasser eingerührt und mit verd. Schwefelsäure neutralisiert. Nach 5maligem Extrahieren mit Äther engte man die wäßr. Phase ein und bestimmte darin 6.9% Bromid-Ionen nach VOLHARD. Die äther. Phase wurde über Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel über eine 40-cm-Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Der Rückstand wurde gaschromatographisch an 2-m-Säulen mit Polypropylenglykol (196°, Helium 1.0 atü, 90 ccm/Min., Retentionszeit von Benzoesäure-

¹⁹⁾ Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert.

äthylester 9 Min.) oder Äthylenglykol-bis-cyanäthyläther (123°, Helium 1.0 atü, 90 ccm/Min., Retentionszeiten: Brombenzol 14 Min., Phenetol 22 Min.) untersucht. Gegen Vergleichslösungen wurde der Gehalt an *Brombenzol* zu 88% d. Th., der an *Phenetol* zu 2% und der an *Benzoessäure-äthylester* zu 92% bestimmt.

Zersetzung mit Diäthylamin: Eine Lösung von 1.01 g (3.50 mMol) III in 5 ccm Dioxan wurde in 15 ccm absol. *Diäthylamin* eingerührt, worauf sich innerhalb von 1/2 Stde. 50% *Stickstoff* entwickelten. Man goß die Mischung in 350 ccm Wasser ein und arbeitete, wie oben beschrieben, auf. Dabei wurden neben 5% *Bromid-Ionen*, gaschromatographisch (2-m-Polypropylen-glykol-Säule, 200°, Helium 1.0 atü, 80 ccm/Min.) 36% *Brombenzol* (Retentionszeit 2.5 Min.) und 4% *Diäthylanilin* (Retentionszeit 8 Min.) durch Vergleich mit authent. Substanzen nachgewiesen.

Zersetzung mit Schwefelsäure: Zu einer Lösung von 1.01 g (3.50 mMol) III in 20 ccm absol. Äthanol gab man 1.75 ccm 1*n* äthanol. H_2SO_4 , worauf sich innerhalb von 1/2 Stde. 46% *Stickstoff* entwickelten. Bei der analogen Aufarbeitung wie oben konnten in der wäßr. Phase keine Bromid-Ionen nachgewiesen werden. In der äther. Phase wurden gaschromatographisch wie bei der Zersetzung mit $NaOC_2H_5$ je 45% *Brombenzol* und *Benzoessäure-äthylester* bestimmt. Beim Eindunsten der äther. Lösung kristallisierten 16% *N*-[2-*Brom-phenyl*]-*N'*-*benzoyl-hydrazin*, das durch Misch-Schmp. mit dem oben beschriebenen Präparat identifiziert wurde.

2. Kalium-2-brom-benzolazocarboxylat (IV)

Die Kaliumsalze der Arylazocarbonsäuren sind nur im stark alkalischen Milieu beständig. Sie sind deswegen fast immer mit Kaliumcarbonat verunreinigt, weshalb von ihnen keine Analysen angefertigt wurden.

2-Brom-benzolazocarbonsäureamid: 10.5 g (41.0 mMol) *2-Brom-benzolazocarbonsäure-äthylester*¹⁾ wurden 10 Min. mit 100 ccm konz. *Ammoniak* kräftig geschüttelt, wobei die Emulsion schließlich eine orangefarbene Substanz abschied. Man saugte ab, wusch mit Wasser aus und kristallisierte aus wenig Methanol um, wobei man 7.5 g (80%) *2-Brom-benzolazocarbonsäureamid* vom Schmp. 131–133° erhielt. Aus Benzol Schmp. 132–132.5° (Lit. 20): 132–133°).

$C_7H_6BrN_3O$ (228.1) Ber. C 36.86 H 2.65 N 18.43 Gef. C 37.13 H 2.67 N 18.46

Kalium-2-brom-benzolazocarboxylat (IV): 2.4 g (10.5 mMol) *2-Brom-benzolazocarbonsäureamid* wurden unter Rühren in 20 ccm verd. *Kalilauge* auf 55° erwärmt, wobei das Amid unter Abscheidung des Kaliumsalzes rasch in Lösung ging. Nach 3 Min. kühlte man ab und saugte das rohe *Kaliumsalz* ab (85%).

Zersetzung in Gegenwart von Natriumäthylat: 940 mg (3.50 mMol) des rohen IV wurden in 20 ccm Äthanol zusammen mit 1.8 ccm 1*n* äthanol. $NaOC_2H_5$ 16 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dabei wurde der Bodenkörper unter langsamer Gasentwicklung nach und nach farblos. Nun rührte man in 300 ccm Wasser ein und arbeitete, wie bei der Fragmentierung von III beschrieben, auf. Dabei ließen sich 6% *Bromid-Ionen* und gaschromatographisch (Bedingungen wie bei der Spaltung von III mit $NaOC_2H_5$) 61% *Brombenzol* und 7.1% *Phenetol* nachweisen.

Zersetzung in Gegenwart von Kaliumphenolat: 1.09 g (4.00 mMol) IV wurden mit 5.0 g (38 mMol) i. Hochvak. bei 100° getrocknetem *Kaliumphenolat* und 15 g Seesand innig verrieben und eine Stde. auf 180–200° erhitzt, wonach die Gasentwicklung beendet war. Nach dem Erkalten wurde der Kuchen in Wasser aufgenommen, filtriert und der Rückstand gut mit Äther ausgewaschen. Das Filtrat wurde 5 mal mit Äther extrahiert und die vereinigten

²⁰⁾ R. ANDRISANO und T. VITALI, Gazz. chim. ital. 93, 493 [1963].

Ätherlösungen je 2 mal mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Calciumchlorid wurde die Lösung über eine Kolonne eingengt und gaschromatographisch (2-m-Silikonfett-Säule, 115°, dann 15°/Min. auf 210°, N₂, 31 ccm/Min., 1.1 atü) untersucht. Gegen Vergleichslösungen wurde der Gehalt an *Brombenzol* (Retentionszeit 4.5 Min.) zu 14% d. Th., der an *Diphenyläther* (9.5 Min.) zu 11% bestimmt.

3. Kalium-2-brom-4-methyl-benzolazocarboxylat (V)

2-Brom-4-methyl-benzolazocarbonsäureamid: Eine Suspension von 11.5 g (47.0 mMol) 1-[2-Brom-4-methyl-phenyl]-semicarbazid¹⁸⁾ in 100 ccm absol. Methylenchlorid wurde bei 0° mit einer Lösung von 21.0 g (47.5 mMol) *Bleitetraacetat*, wie bei III beschrieben, dehydriert. Aus Benzol 5.88 g (51%) orangefarbene Blättchen vom Schmp. 156.5–158°. Zur Analyse wurde eine Probe noch 2 mal umkristallisiert, Schmp. 158–159°.

C₈H₈BrN₃O (242.1) Ber. C 39.69 H 3.33 N 17.36 Gef. C 39.95 H 3.57 N 17.39

Kalium-2-brom-4-methyl-benzolazocarboxylat: 2.02 g (8.3 mMol) *2-Brom-4-methyl-benzolazocarbonsäureamid* wurden wie bei der Darstellung von IV mit Kalilauge verseift, wobei das rohe Kaliumsalz vom Zers.-P. 213° in 94-proz. Ausbeute erhalten wurde.

Zersetzung in Gegenwart von Kaliumphenolat: 3.7 g (13.2 mMol) *Kalium-2-brom-4-methyl-benzolazocarboxylat*, 16.5 g (125 mMol) *Kaliumphenolat* und 40 g Seesand wurden, wie bei der Zersetzung von IV beschrieben, umgesetzt. Der Rückstand der Ätherphase wurde i. Vak. destilliert. Die erste Fraktion, Sdp. 62°/0.01 Torr, 480 mg, war laut Gaschromatogramm (2-m-Silikonfett-Säule, 210°, N₂, 30 ccm/Min., 1.15 atü) und IR-Spektrum reines *3-Brom-toluol* (Retentionszeit 2 Min.). Die zweite Fraktion, Sdp. 100–130°/0.01 Torr, 350 mg, bestand aus *3-Brom-toluol* und *Kresyl-phenyl-äther*-Gemisch (Retentionszeit 7.5 Min.) im Verhältnis 2:3 (Gesamt-Ausbeute *3-Brom-toluol*: 27%, *Kresyl-phenyl-äther*: 9%). Die zweite Fraktion wurde gaschromatographisch (3-m-Apiezonfett-Säule, 195°, H₂, 1.6 atü) aufgetrennt und das *Kresyl-phenyl-äther*-Gemisch (Retentionszeit 85 Min.) mit Schwefelkohlenstoff zu einer 5-proz. Lösung gelöst. Die IR-Absorption dieser Lösung wurde bei 935/cm (*3-Kresyl-phenyl-äther*) und bei 870/cm (*4-Kresyl-phenyl-äther*) bestimmt. Durch Vergleich des Verhältnisses dieser Absorptionen mit denen von Testmischungen²¹⁾ wurde das Isomeren-Verhältnis graphisch zu *meta:para* wie 58.5:41.5 ± 2% ermittelt.

4. Kalium-2-brom-5-methyl-benzolazocarboxylat

Eine Lösung von 4.5 g (17 mMol) *2-Brom-5-methyl-benzolazocarbonsäure-äthylester*¹⁾ in 20 ccm Äthanol wurde mit einer Lösung von 1.0 g (18 mMol) *Kaliumhydroxyd* in 5 ccm Äthanol versetzt, worauf das Kaliumsalz sofort ausfiel. Es wurde nach dem Abkühlen abgesaugt und mit wenig eiskaltem Äthanol gewaschen. Man erhielt 4.25 g (91%) vom Zers.-P. 215°.

Zersetzung in Gegenwart von Kaliumphenolat: Es wurde der gleiche Ansatz wie bei der Zersetzung der isomeren 4-Methyl-Verbindung zur Reaktion gebracht. Bei der Destillation des Rückstandes der Ätherphase wurde eine Hauptfraktion, Sdp. 100–150°/20 Torr, 1.24 g, aufgefangen. Sie enthielt laut Gaschromatogramm 38% d. Th. *4-Brom-toluol* und 10% *Kresyl-phenyl-äther*-Gemisch. Letzteres wurde, wie bei der 4-Methyl-Verbindung beschrieben, abgetrennt, worauf die Isomeren-Verteilung von *3-Kresyl-* zu *4-Kresyl-phenyl-äther* zu 55.5:44.5 ± 2% bestimmt wurde. Kontroll-Experimente stellten sicher, daß sich die Isomeren-Verteilung von Testgemischen bei der gaschromatographischen Abtrennung nur innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen veränderte.

²¹⁾ Darstellung der Vergleichs-Substanzen nach F. ULLMANN und P. SPONAGEL, Liebigs Ann. Chem. 350, 83 [1906].