

Arnt Kempmann¹⁾, Dorothea Zander²⁾ und Emanuel Pfeil

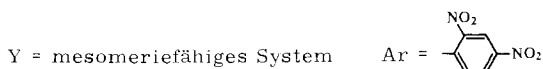
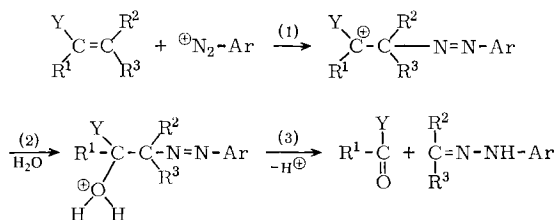
Darstellung und Spaltung von α -Benzolazo-alkoholen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Marburg/L.

(Eingegangen am 19. März 1968)

Die Darstellung einer neuen Verbindungsklasse, der α -Benzolazo-alkohole, wird beschrieben. Die Spaltung dieser Substanzen in saurer Lösung liefert entweder das Phenylhydrazon eines Aldehyds und einen Aldehyd bzw. ein Keton (offenkettiger Benzolazo-alkohol) oder das Monophenylhydrazon eines Dialdehyds (cyclischer Benzolazo-alkohol).

Die von Pfeil und Marxmeier³⁾ und anderen Autoren^{4–10)} untersuchte Reaktion von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit 2,4-Dinitro-benzoldiazoniumsalzen führt in der Mehrzahl der Fälle nicht zu dem erwarteten Kupplungsprodukt, sondern unter Bruch der C=C-Doppelbindung zu einem 2,4-Dinitro-phenylhydrazon und einer Carbonylverbindung. Die Spaltungsreaktion wurde folgendermaßen gedeutet¹¹⁾:



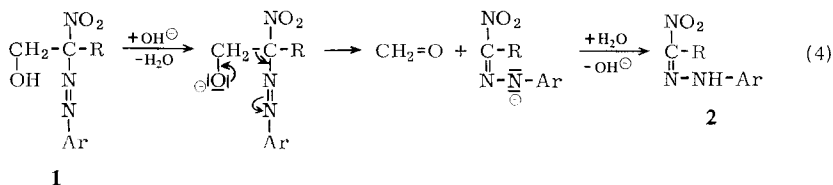
Der Reaktionsschritt (1), eine normale Azokupplung, tritt in allen Fällen ein, die weitere Reaktionsfolge hängt vom Bau des Olefins ab. Ist ungehinderter Wasserzutritt zu dem im Reaktionsschritt (1) entstandenen Carbonium-Kation möglich, so kommt

- 1) Dissertat., Univ. Marburg/L. 1967.
- 2) D. Zander, Examensarbeit, Univ. Marburg/L. 1966.
- 3) E. Pfeil und H. Marxmeier, Chem. Ber. 97, 815 (1964).
- 4) J. Thiele, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 668 (1900).
- 5) K. H. Meyer, A. Irschik und H. Schlösser, Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 1741 (1914).
- 6) A. P. Terentjew und A. A. Demidowa, J. allg. Chem. (russ.) 7 [69], 2464 (1937), C. 1939 I, 640; A. P. Terentjew und L. L. Gomborg, ebenda 8 [70], 662 (1938), C. 1939 II, 3066.
- 7) R. Wizinger, Angew. Chem. 46, 756 (1933).
- 8) H. Zollinger, Helv. chim. Acta 38, 1623 (1955).
- 9) A. Quilico und M. Freri, Gazz. chim. ital. 62, 253 (1932), C. 1932 II, 699; 60, 606 (1930), C. 1931 I, 82; 59, 600 (1929), C. 1930 I, 1126; 58, 380 (1928), C. 1928 II, 1433; A. Quilico und M. Fleischer, ebenda 59, 39 (1929), C. 1929 I, 1929; A. Quilico, Atti Reale Accad. naz. Lincei [Roma], Rend. [6] 12, 341 (1930), C. 1931 I, 1276.
- 10) A. D. Ainley und R. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1937, 369.
- 11) E. Pfeil und H. Marxmeier, Liebigs Ann. Chem. 678, 28 (1964).

es unter intermediärer Bildung einer β -Hydroxy-azoverbindung zur Spaltung in 2,4-Dinitro-phenylhydrazon und Carbonylverbindung (Reaktionen (2) und (3)). Durch kinetische Messungen wurde die Abhängigkeit der Spaltungsgeschwindigkeit von der Wasser- sowie der Wasserstoffionen-Konzentration nachgewiesen.

Im Anschluß an diese Arbeit und zur Stützung des Reaktionsmechanismus war es von Interesse, das Verhalten der als Zwischenprodukte postulierten α -Benzolazoalkohole zu untersuchen.

Bislang waren einfache Benzolazoalkohole unbekannt. Lediglich *Jones* und *Kenner*¹²⁾ bzw. *Gochenour* und *Degering*¹³⁾ stellten fest, daß bei der Kupplung der Natriumsalze von Nitroalkoholen mit Diazoniumsalzen die Nitro-azoalkohole **1** entstehen, die gegen Säuren stabil sind und in alkalischer Lösung in Formaldehyd und das Phenylhydrazon einer Nitrocarbonylverbindung **2** zerfallen (Reaktion (4)):



Für die Darstellung der unsubstituierten Benzolazoalkohole konnte dieser Syntheseweg nicht verwendet werden, da aliphatische Alkohole nicht mit Diazoniumsalzen kuppeln. Eine mögliche Synthesemethode bot sich jedoch auf dem Weg über die α -Phenylhydrazinoalkohole, die ihrerseits durch Anlagerung von Phenylhydrazin an Epoxide darstellbar sein sollten.

Während in der Literatur¹⁴⁻²³⁾ zahlreiche Arbeiten über die Umsetzung von Hydrazin und alkylierten Hydrazinen mit Epoxiden erschienen sind, scheinen die entsprechenden aromatisch-aliphatischen Hydrazinoalkohole bis jetzt nicht dargestellt worden zu sein.

Synthese und Eigenschaften von α -Phenylhydrazinoalkoholen

Die Umsetzung von aliphatischen und alicyclischen Epoxiden mit Phenylhydrazin im Molverhältnis 1 : 2 führte in 38–70proz. Ausbeute zu den entsprechenden α -

12) E. C. S. Jones und J. Kenner, J. chem. Soc. [London] **1930**, 919.

13) C. I. Gochenour und E. F. Degering, Proc. Indiana Acad. Sci. **57**, 88 (1948), C. A. **43**, 4646 (1949).

14) E. Barnett, Proc. chem. Soc. [London] **28**, 259 (1912).

15) S. Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 3028 (1914).

16) G. Benoit, Bull. Soc. chim. France **1939**, 708; **1947**, 242.

17) G. Gever und K. Hayes, J. org. Chemistry **14**, 813 (1949).

18) G. Gever, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1283 (1954).

19) N. Rabjohn und M. S. Cohen, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1282 (1954).

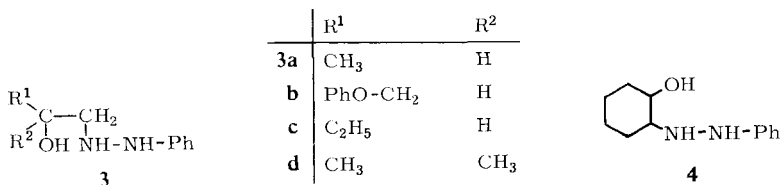
20) G. Gever, C. O'Keefe, G. Drake, F. Ebetino, J. Michels und K. Hayes, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2277 (1955).

21) R. Gösl und A. Meuwens, Chem. Ber. **92**, 2521 (1959).

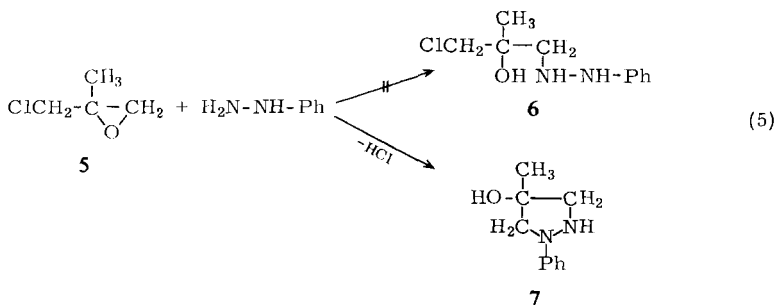
22) J. C. Howard, G. Gever, A. B. Neill und P. H. L. Wei, J. org. Chemistry **26**, 1082 (1961).

23) T. Taguchi, J. Ishibashi, T. Matsuo und M. Kojima, J. org. Chemistry **29**, 1097 (1964); T. Taguchi, T. Matsuo und M. Kojima, ebenda **29**, 1104 (1964).

Phenylhydrazino-alkoholen **3a–d**, wobei Reaktionstemperatur und -dauer sowie die Anwesenheit von Lösungsmitteln die Höhe der Ausbeute nicht nennenswert beeinflussen.

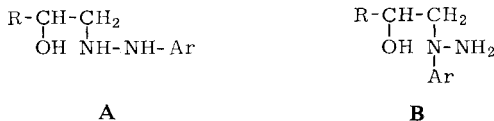


Die dargestellten Verbindungen sind in frisch destilliertem bzw. umkristallisiertem Zustand farblose bis gelbliche Substanzen, die sich bei längerem Stehenlassen unter Ammoniak-Entwicklung und Dunkelfärbung zu harzartigen Produkten zersetzen. Soweit sie in flüssiger Form vorlagen (**3a**, **c**, **d**), wurden sie als Hydrochloride charakterisiert, die wesentlich weniger empfindlich gegen Licht und Luft sind. Beim Versuch, die Reaktion auf chlorierte Epoxide wie das 1-Chlor-2.3-epoxy-2-methyl-propan (**5**) auszudehnen, wurde nicht der erwartete α -Phenylhydrazino-alkohol **6**, sondern das durch Chlorwasserstoff-Abspaltung und Ringschluß entstandene 4-Hydroxy-4-methyl-1-phenyl-pyrrolidin (**7**) isoliert (Reaktion (5)):

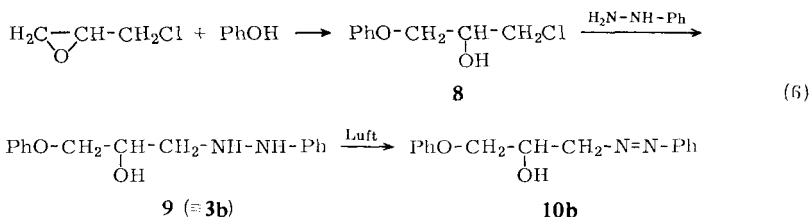


Strukturaufklärung

Um die neben **A** mögliche Struktur **B** auszuschließen, wurde 1-Benzolazo-3-

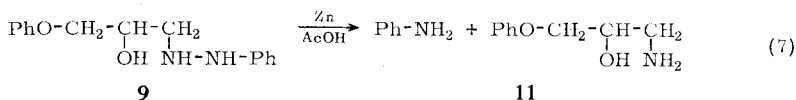


phenoxy-propanol-(2) (**10b**) auf unabhängigem Wege aufgebaut (Reaktion (6)):



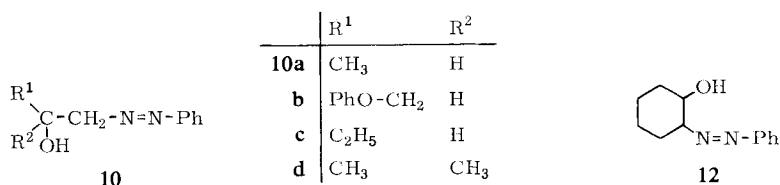
Bei der Umsetzung von 1-Chlor-3-phenoxy-propanol-(2) (**8**)²⁴⁾ mit Phenylhydrazin entstand durch Luftoxydation direkt 1-Benzolazo-3-phenoxy-propanol-(2) (**10b**), nach Schmelzpunkt, Elementaranalyse sowie IR- und UV-Spektrum identisch mit dem unten gewonnenen Produkt.

Außerdem wurde **9** reduktiv gespalten und die Abbauprodukte als Anilin und 1-Amino-3-phenoxy-propanol-(2) (**11**) identifiziert:



Oxydation der α -Phenylhydrazino- zu α -Benzolazo-alkoholen

Zur Überführung der Hydrazino- (**3a–d**, **4**) in die Azoalkohole **10a–d**, **12** erwies sich Behandlung mit gelbem Quecksilber(II)-oxid als am günstigsten. Die besten Ergebnisse wurden bei Oxydation unter Stickstoff in Äther erzielt, gegebenenfalls unter Zusatz von möglichst wenig Alkohol oder Aceton als Lösungsvermittler; Alkohol, Benzol oder Petroläther als Lösungsmittel waren weniger günstig.



Die Produkte fallen entweder als gelbrote viskose Öle (**10a**, **c**, **d**) oder als gut kristallisierende gelbe Feststoffe (**10b**, **12**) an. Sie sind bei Luftzutritt nicht unbegrenzt haltbar, gegenüber den entsprechenden Hydrazino-Verbindungen jedoch wesentlich stabiler.

Spaltung von α -Benzolazo-alkoholen

1. Versuche unter Zusatz von Zimtaldehyd

Bei den Spaltungsreaktionen von Olefinen mit freier endständiger CH₂-Gruppe entstand nach Pfeil und Marxmeier³⁾ jeweils im ersten Schritt Formaldehyd-[2,4-dinitro-phenylhydrazon] und eine Carbonylverbindung. Daran schloß sich in den meisten Fällen eine Übertragung der Dinitrophenylhydrazingruppe in der Weise an, daß zuletzt das am schwersten lösliche Dinitrophenylhydrazon ausfiel.

In den von uns dargestellten α -Benzolazo-alkoholen ist mit Ausnahme von **12** die Benzolazogruppe an ein primäres C-Atom gebunden. Somit war bei eingetretener Spaltung in allen diesen Fällen die Bildung von Formaldehyd-phenylhydrazon zu erwarten, dessen große Polymerisationsneigung eine Isolierung von vornherein unwahrscheinlich machte. Zunächst versuchten wir daher, die Spaltung unter Zusatz von überschüssigem Zimtaldehyd vorzunehmen, um das primär entstehende Formaldehyd-phenylhydrazon als Zimtaldehyd-phenylhydrazon abzufangen. Durch Chromatographie an Aluminiumoxid aus benzolischer Lösung konnte aus den Ansätzen Zimtaldehyd-phenylhydrazon zu 23% isoliert werden.

²⁴⁾ D. R. Boyd und E. R. Marle, J. chem. Soc. [London] **97**, 1788 (1910).

Wesentlicher Nachteil der Zimtaldehyd-Methode ist neben der schlechten Ausbeute, daß jeweils nur die Phenylhydrazone-Komponente zu fassen ist, während das zweite Spaltprodukt, ein niederer Aldehyd oder Keton, in der sauren Lösung Sekundärreaktionen (Addition, Polymerisation) eingeht und sich damit einer präparativen Isolierung entzieht.

2. Versuche unter Zusatz von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin (DNP)

Als beste Methode erwies sich die Spaltung in saurer Lösung bei Gegenwart von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin. Dadurch werden die entstehenden Carbonylverbindungen direkt im Augenblick ihrer Entstehung abgefangen, und das instabile Formaldehyd-phenylhydrazone wird durch Umhydrazonisierung in das beständige schwerlösliche Dinitrophenylhydrazone übergeführt.

Das Gemisch der 2,4-Dinitro-phenylhydrazone von niederen Aldehyden bzw. Ketonen kann durch absteigende Papierchromatographie nach *Horner* und *Kirmse*²⁵⁾ und durch Säulenchromatographie an Kieselsäure/Celite nach *Roberts* und *Green*²⁶⁾ getrennt werden.

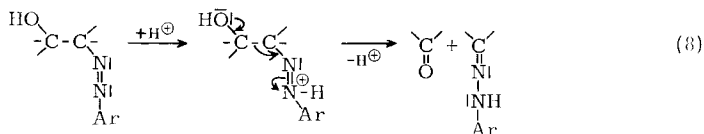
Tab. 1. Spaltprodukte von α -Benzolazo-alkoholen (als 2,4-Dinitro-phenylhydrazone (DNPH) isoliert)

Azoverb.	Carbonylverb.	Spaltprodukte Hydrazoneverb.	% Ausb. Σ Spaltprodukte
10a	Acetaldehyd	Formaldehyd	65.4
10b	Phenoxyacetaldehyd	Formaldehyd	78
10c	Propionaldehyd	Formaldehyd	65.3
10d	Aceton	Formaldehyd	59.1
12	Adipindialdehyd-bis-DNPH		82.5

Die Spaltprodukte von **10a**, **10c** und **10d** wurden papierchromatographisch, die von **10b** und **12** präparativ isoliert.

Mechanismus der Spaltung

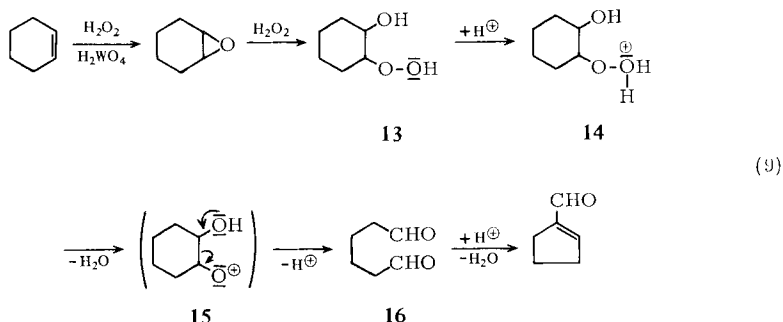
Aus den vorliegenden präparativen Untersuchungen und den früheren¹¹⁾ kinetischen Messungen ergibt sich folgender wahrscheinlichster Reaktionsablauf: Ein Proton lagert sich an das relativ negativierte kernnähere Azo-Stickstoffatom an. Das entstehende Kation kann sich danach unter Bruch der C—C-Bindung und Bildung zweier neuer Doppelbindungen zu Carbonylverbindung und Hydrazone stabilisieren (Reaktion (8)):



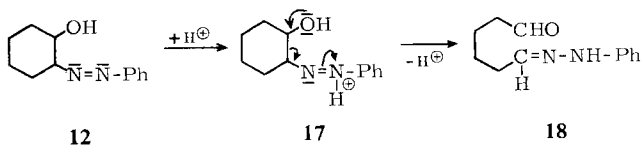
²⁵⁾ L. Horner und W. Kirmse, Liebigs Ann. Chem. **597**, 48 (1955).

²⁶⁾ J. D. Roberts und C. Green, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. **18**, 335 (1946).

Durch Zusatz von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin wird lediglich erreicht, daß sofort nach der Spaltung die schwerlöslichen Dinitrophenylhydrazone gebildet werden. Daß es nicht weiter in den Reaktionsverlauf eingreift, zeigt ein Versuch unter sonst völlig gleichen Spaltbedingungen, jedoch ohne Zusatz von DNP, der beim cyclischen Benzolazo-alkohol **12** zum stabilen Adipindialdehyd-monophenylhydrazone (**18**) führt. Ein analoger Verlauf bei der Spaltung des Cyclohexanringes wurde von *Payne* und *Smith*²⁷⁾ in folgender Reaktionsfolge (9) gefunden:



Dabei entspricht das *trans*-2-Hydroperoxy-cyclohexanol (**13**) formal dem *trans*-2-Benzolazo-cyclohexanol (**12**). Während sich aber **13** durch Wasserabspaltung und Elektronenverschiebung über **15** zum Dialdehyd **16** stabilisiert, bleibt die Reaktion bei **12** auf der Stufe des Hydrazons **18** stehen:



Den *Chemischen Werken Hüls AG* und den *Farbenfabriken Bayer AG* danken wir für die freundliche Überlassung der Epoxide, Fräulein *K. Spaube* für die saubere Aufnahme der IR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Monoskop IV von H. Bock, Frankfurt/Main, bestimmt und sind korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit den Geräten Perkin-Elmer 221 und Beckman IR 4, die UV-Spektren mit Cary 14 und Beckman DK-2 gemessen. Zur Chromatographie wurde das Papier Ederol Nr. 202 der Firma Binzer, Hatzfeld/Eder, verwendet.

Abkürzungen im Text: DNP für 2,4-Dinitro-phenylhydrazin; DNPH für 2,4-Dinitrophenylhydrazone; LM für Lösungsmittel.

Darstellung der α -Phenylhydrazino-alkohole

Im Prinzip wurde für alle Substanzen die gleiche Methode angewandt: *Epoxid* und *Phenylhydrazin* im Molverhältnis 1 : 2 wurden 2 Tage unter Rühren auf 100 – 120° erhitzt. Die flüssigen Produkte wurden durch Kolonnendestillation isoliert und gereinigt, die Feststoffe abgesaugt, ausgewaschen und umkristallisiert.

²⁷⁾ G. B. Payne und C. W. Smith, *J. org. Chemistry* **22**, 1682 (1957).

Tab. 2a. Daten der α -Phenylhydrazino-alkohole

	Schmp. (aus LM)	Sdp./Torr	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		
					C	H	N
3a	--	130—132°/2.3	69.3	C ₉ H ₁₄ N ₂ O (166.1)	Ber. 65.06 Gef. 64.35	8.43 8.45	16.86 16.08
3b	89—90° (Cyclohexan)	--	38.2	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₂ (258.2)	Ber. 69.77 Gef. 69.91	6.98 7.03	10.85 11.13
3c	--	105—107°/0.01	58.5	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O (180.1)	Ber. 66.67 Gef. 66.94	8.89 8.96	15.56 15.25
3d	--	146—148°/2.5	62.4	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O (180.1)	Ber. 66.67 Gef. 66.56	8.89 9.10	15.56 15.55
4	108—109° (Cyclohexan)	--	54.5	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O (206.1)	Ber. 69.90 Gef. 70.09	8.73 8.76	13.59 13.63

Tab. 2b. Daten der Hydrochloride von α -Phenylhydrazino-alkoholen

Hydrochlorid von	Schmp. (aus LM)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen		
			C	H	N
3a	152—153° (Zers.) (Äthanol/Äther)	C ₉ H ₁₅ N ₂ O]Cl (202.5)	Ber. 53.33 Gef. 53.63	7.41 7.11	13.82 13.85
3c	152—153° (Zers.) (Äthanol/Äther)	C ₁₀ H ₁₇ N ₂ O]Cl (216.5)	Ber. 55.55 Gef. 55.49	7.87 8.08	12.96 12.96
3d	152—154° (Zers.) (Acetonitril)	C ₁₀ H ₁₇ N ₂ O]Cl (216.5)	Ber. 55.55 Gef. 55.50	7.87 8.00	12.96 12.97

4-Hydroxy-4-methyl-1-phenyl-pyrazolidin (7): 130 g *Phenylhydrazin* und 65.3 g *1-Chlor-2,3-epoxy-2-methyl-propan (5)* wurden mit 40 ccm Äthanol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren von 35.7 g *Phenylhydrazin-hydrochlorid* erhielt man durch Destillation des Filtrats neben überschüss. *Phenylhydrazin* und nicht umgesetztem Epoxid **5** 21.3 g (20%) *Pyrazolidin 7* vom Sdp._{0,05} 120—132°, das in der Vorlage sofort erstarrte. Aus Diisopropyläther farblose Kristalle vom Schmp. 84—85°.

C₁₀H₁₄N₂O (178.1) Ber. C 67.42 H 7.86 N 15.73 Gef. C 67.44 H 7.57 N 15.74

1-Chlor-3-phenoxy-propanol-(2) (8): Zu der Mischung von 47 g *Phenol* und 46 g *Epichlorhydrin* gab man eine Lösung von 0.25 g *NaOH* in 3 ccm Wasser und kochte 7 Stdn. unter Rückfluß. Durch Destillation über eine 22-cm-Vigreux-Kolonnen wurden nach einem Vorlauf von nicht umgesetztem Epichlorhydrin 35.4 g (38%) einer Fraktion abgenommen, die bei erneuter Destillation Sdp.₃ 114—115° zeigte (Lit.²⁴): Sdp.₁₆ 155—156°.

C₉H₁₁ClO₂ (186.5) Ber. C 57.90 H 5.89 Gef. C 57.86 H 6.10

1-Benzolazo-2-hydroxy-3-phenoxy-propan (10b): 1.0 g *Alkohol 8* wurde mit 1.1g *Phenylhydrazin* in 2 ccm Äthanol auf dem Wasserbad 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Animpfen mit einem Kristall **3b** fielen in der Kälte 0.7 g (58%) gelbe Kristalle aus, die aus Petroläther Schmp. 73—74° zeigten. Nach IR- und UV-Spektrum sowie Mischprobe war das Produkt identisch mit **10b** aus Tab. 3.

C₁₅H₁₆N₂O₂ (256.1) Ber. C 70.31 H 6.25 N 10.93 Gef. C 70.27 H 6.28 N 11.11

Reduktive Spaltung des Hydrazino-alkohols 9 (=3b): 5 g **9** wurden in 40 ccm 50proz. *Essigsäure* auf dem Wasserbad gelöst und mit 5 g *Zinkstaub* 3 Stdn. gekocht. Nach Abkühlen wurden

8.8 g farblose Kristalle von Zinkacetat abfiltriert, das Filtrat mit 120 ccm 2*n* NaOH alkalisch gemacht und das ausgefallene Zinkhydroxid abgetrennt. Die Lösung wurde ausgeäthert und die äther. Phase über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers lieferte die Destillation des Rückstandes 1 g einer Fraktion vom Sdp.₈ 66–68° und 1.9 g einer zweiten Fraktion vom Sdp.₈ 135–150°. Die 1. Fraktion wurde durch die Furfural- und Isonitrilreaktion, durch Vergleich des IR-Spektrums seines Benzoyl-Derivates mit dem einer authent. Probe sowie durch Mischprobe als *Anilin* charakterisiert. Die 2. Fraktion zeigte bei der Kolonnendestillation Sdp.₈ 140–143°, Hydrochlorid Schmp. 134–135°. Literaturwerte für *1-Amino-3-phenoxy-propanol-(2)* (**11**): Base Sdp.₆ 136°²⁸⁾; Hydrochlorid Schmp. 136°²⁹⁾.

Darstellung der α -Benzolazo-alkohole **10a–d**, **12**

0.15 Mol der *Hydrazino-Verbindung* **3a–d**, **4** wurden in 1*l* trockenem Äther, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Aceton oder Äthanol, gelöst und nach Zugabe von 0.45 Mol gelbem HgO 20 Stdn. unter Stickstoff gerührt. Die Lösung wurde orangerot und schied feinverteiltes Quecksilber aus. Nach Filtrieren und Verdampfen des Äthers wurden die flüssigen Produkte durch Kolonnendestillation, die kristallinen durch Umkristallisieren gereinigt. Die Ausbeuten lagen zwischen 81 und 98% (Tab. 3).

Spaltung von Azoalkoholen in Gegenwart von Zimtaldehyd

1.5 g *Benzolazo-alkohol* **10b** in 15 ccm Acetonitril wurden mit 1.5 ccm *Zimtaldehyd* versetzt. Nach Verdampfen des Acetonitrils wurde in wenig Benzol aufgenommen und chromatographiert (Säule 30 × 2 cm, Al₂O₃ sauer (Woelm) zur Chromatographie, Akt.-St. 1). Aus der ersten, rein gelben Zone wurden 0.3 g (23%) *Zimtaldehyd-phenylhydrazon* isoliert. Aus Cyclohexan blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 164–166° (Lit.³⁰⁾: 166–168°). Der Misch-Schmp. mit einer authent. Probe zeigte keine Depression, die IR-Spektren stimmten überein.

Spaltung von Azoalkoholen in Gegenwart von DNP

a) 1.0 g *Benzolazo-alkohol* **10b** wurde in 20 ccm Äthanol gelöst und mit 50 ccm einer 0.25 *m* Lösung von DNP in konz. Phosphorsäure/Äthanol (3 : 2) (*Johnsons* Reagens)³¹⁾ versetzt. Nach kurzer Zeit trübte sich die klare Lösung und ein orange-gelber Feststoff fiel aus. Wenig später wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet, Ausb. 1.6 g (78%). Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser wurde das *Phenoxyacetaldehyd-DNPH* analysenrein erhalten. Aus Methanol gelbe Kristalle vom Schmp. 129–130° (Lit.³²⁾: 131°).

C₁₄H₁₂N₄O₅ (316.1) Ber. C 53.16 H 3.79 N 17.72 Gef. C 53.17 H 4.04 N 17.88

b) 1.0 g *Benzolazo-alkohol* **12**, in 20 ccm Äthanol gelöst oder in Substanz, wurde mit 40 ccm *Johnsons* Reagens versetzt. Fast momentan trübte sich die Lösung, und es fielen Kristalle aus; oder man brachte die feste Substanz durch gelindes Erwärmen mit dem Reagens in Lösung, worauf sofort die Kristallabscheidung begann. Nach Absaugen, Waschen mit Wasser und Äthanol sowie Trocknen erhielt man 1.9 g (82%) orange-gelbe Kristalle von *Adipindialdehyd-bis-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]*, Schmp. 231–233° (Zers.), aus Pyridin oder DMSO (Lit.³³⁾: 233–234° (Zers.)).

C₁₈H₁₈N₈O₈ (474.2) Ber. C 45.57 H 3.79 N 23.62 Gef. C 45.24 H 4.05 N 23.12

²⁸⁾ R. Oda und M. Hata, *Nippon Kagaku Zasshi* **82**, 1426 (1961), C. A. **58**, 3337 (1963).

²⁹⁾ H. J. Roth, *Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges.* **292**, 76 (1959).

³⁰⁾ C. J. Schmidle und P. G. Barnett, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 3209 (1956).

³¹⁾ G. D. Johnson, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 5888 (1951).

³²⁾ L. A. Jones, C. K. Hancock und R. B. Seligman, *J. org. Chemistry* **26**, 228 (1961).

³³⁾ H. J. Shine und R. H. Snyder, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 3064 (1958).

Tab. 3. Daten der α -Benzolazo-alkohole

	Schmp. (aus L.M)	Sdp./Torr	% Ausb.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen C H N
1-Benzolazo- propanol-(2)	—	103—105°/0.7	93.2	C ₉ H ₁₂ N ₂ O (164.1)	Ber. 65.85 7.32 17.07 Gef. 66.04 7.27 17.03
1-Benzolazo-3-phenoxy- propanol-(2)	72.5—73° (Hexan/Benzol)	—	81.3	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂ (256.1)	Ber. 70.31 6.25 10.93 Gef. 70.15 6.31 11.13
1-Benzolazo- butanol-(2)	—	102—104°/0.5	94.7	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O (178.1)	Ber. 67.41 7.86 15.73 Gef. 67.33 8.01 15.65
1-Benzolazo-2-methyl- propanol-(2)	—	114—115°/1.5	86	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O (178.1)	Ber. 67.41 7.86 15.73 Gef. 67.48 7.74 15.71
2-Benzolazo- cyclohexanol-(1)	85—86° (Petroläther)	—	98	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O (204.1)	Ber. 70.58 7.84 13.72 Gef. 70.72 7.86 13.85

Säulenchromatographische Trennung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazonen: Adsorbens: Kieselgel S für Säulenchromatographie (Riedel de Haën) und Celite 508 (Johns-Manville Intern. Corp. N. Y.) im Verhältnis 2:1. Fließmittel: Ligroin mit 4% Äther. Die Spaltprodukte des Azoalkohols **10d** wurden in Benzol/Ligroin (1:2) aufgetragen. Die 7 Fraktionen zeigten im Rundfilterchromatogramm eine gute Anreicherung je einer Substanz in Frakt. 2 und 7. Diese Fraktionen wurde aus Äthanol/Wasser umkristallisiert und über Mischprobe und IR-Spektrum als 2,4-Dinitro-phenylhydrazone von *Aceton* (Frakt. 2) und *Formaldehyd* (Frakt. 7) charakterisiert. Schmp. Frakt. 2: 124–125° (Lit.³⁴): 126°; Schmp. Frakt. 7: 164–166° (Lit.³⁴): 167°).

Spaltung von 12 ohne Zusatz von DNP: 0.5 g Azoalkohol **12** in 10 ccm Äthanol wurden unter Stickstoff im Eisbad mit 15 ccm konz. Phosphorsäure unter Rühren versetzt. Nach 3 Stdn. war die Farbe in Grün-Braun übergegangen. Es wurde mit 2*n* Natronlauge unter Kühlung neutralisiert (Farbaufhellung zu Gelb) und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Waschen der Chloroformlösung mit Salzwasser, kurzem Trocknen über Na₂SO₄ und Abdampfen des Lösungsmittels bei mäßiger Temperatur verblieb als Rückstand ein rotes, zähflüssiges Öl, das nicht zur Kristallisation zu bringen war³⁵. Nach IR- und UV-Spektren *Adipindialdehydmonophenylhydrazon* (**18**).

³⁴) J. H. Ross, *Analytic. Chem.* **25**, 1288 (1953).

³⁵) A. Wohl und H. Schweitzer, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **39**, 895 (1906).