

Alfred Roedig und Wolfgang Wenzel

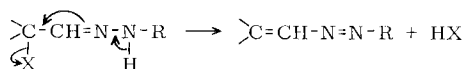
Die Chattawaysche Azoreaktion mit Perchlorpropanal und Perchlorbutanal

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 31. März 1969)

Perchlorpropanal (**1**) und Perchlorbutanal (**2**) setzen sich mit Arylhydrazinen zu den tiefroten Azoverbindungen **3** um. Das von **1** abgeleitete Produkt **3b** liefert mit Diimin das entsprechende Arylhydrazon des Trichloracroleins (**7**). Die Elektronenspektren von **3** werden abgebildet und durch einige NMR-spektroskopische Angaben ergänzt.

Die Umsetzung von Chloral mit Arylhydrazinen verläuft in der Regel über die Hydrazonestufe hinaus weiter bis zu völlig chlorfreien Produkten, wenn der Arylrest unsubstituiert ist oder Nitrogruppen enthält¹⁾. Vor rund 40 Jahren gelang es *Chattaway* und Mitarbb.²⁾ erstmalig, ausgehend von 2.4.6-trihalogen-substituierten Phenylhydrazinen die entsprechenden Hydrazone des Chlorals zu isolieren, die sich als extrem instabil erwiesen und sich je nach der Natur des Solvens weiter veränderten. In alkoholischer Lösung entstehen Hydrazone des Glyoxylsäureesters. In Wasser oder Essigsäure gehen sie jedoch durch 1.4-Eliminierung von Chlorwasserstoff bereits bei Raumtemperatur in α,β -ungesättigte aliphatisch-aromatische Azoverbindungen über.



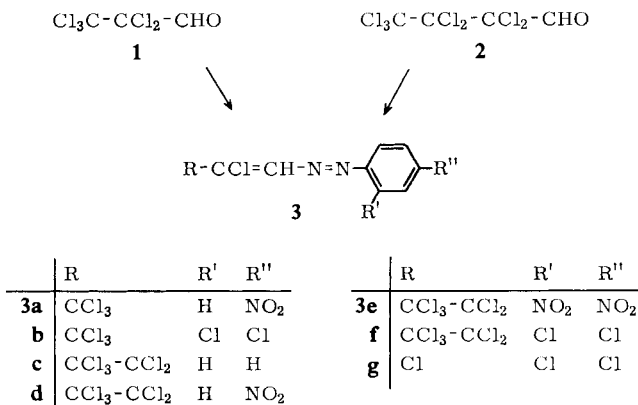
Während die Azoreaktion beim Chloral allem Anschein nach auf die halogen-substituierten Phenylhydrazine beschränkt bleibt, reagieren die höheren Homologen **1** und **2** unabhängig von der Substitution im Arylrest durchweg in dieser Weise. Dargestellt wurden die tiefroten Verbindungen **3a–f**, wobei keine Anstrengungen unternommen wurden, die labilen Hydrazone zu isolieren.

1 liefert mit 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin ein normales Hydrazon³⁾. Mit *p*-Nitrophenylhydrazin erhält man jedoch unter sehr ähnlichen Bedingungen direkt **3a**.

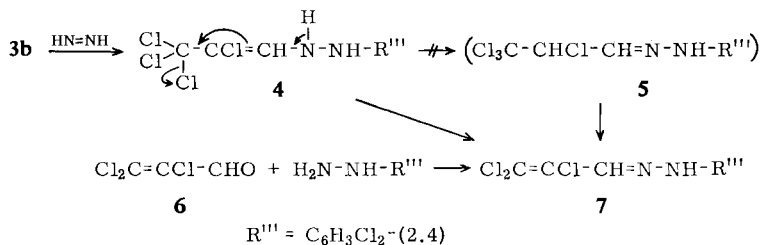
1) *M. H. Causse*, Bull. Soc. chim. France (3) **17**, 547 (1897); *A. Stepanow* und *A. Kusin*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1239 (1932); *C. Torres* und *S. Brosa*, An. Soc. españ. Fisica Quim. **32**, 509 (1934), C. A. **28**, 61042 (1934).

2) *F. D. Chattaway* und *R. Bennett*, J. chem. Soc. [London] **1927**, 2850; *F. D. Chattaway* und *F. G. Daldy*, ebenda **1928**, 2756; *F. D. Chattaway* und *L. H. Farinholt*, ebenda **1930**, 94.

3) *A. Roedig*, *F. Hagedorn* und *G. Märkl*, Chem. Ber. **97**, 3322 (1964).



Chattaway und Mitarbb. haben ihre Produkte auf Grund der Elementaranalyse, der roten Farbe und der Reduktion zu den entsprechenden Halogenanilinen als Azokörper angesprochen. Reduktionsmittel und Reaktionsbedingungen sind nicht angegeben. Auf jeden Fall sind bei der reduktiven Spaltung der Verbindungen **3** (R = Cl, CCl₃ oder CCl₃-CCl₂) nur aus dem aromatischen Molekülteil einheitliche und wohldefinierte Produkte zu erwarten. Wir haben daher zum weiteren Konstitutionsbeweis versucht, **3b** mit Diimin, das nur symmetrische Mehrfachbindungen angreift⁴⁾, zu dem Hydrazinderivat **4** zu hydrieren. Von diesem durfte eine Umlagerung zu dem Hydrazon **5** erwartet werden, dessen Dehydrochlorierung **7** ergeben sollte.

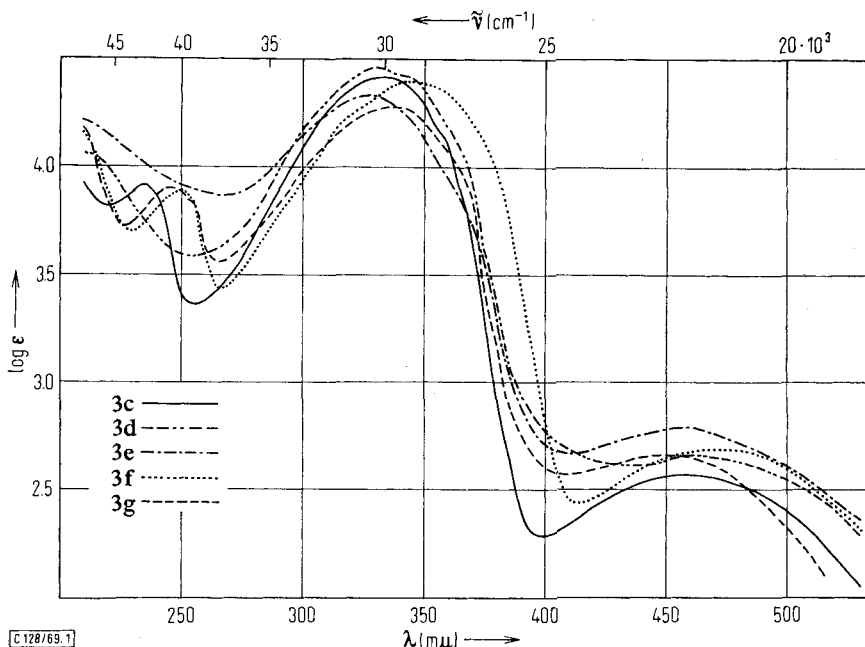


Isoliert wurde ein farbloses Produkt, das im IR-Spektrum (in KBr) nur eine NH-Bande bei 3311/cm und im NMR-Spektrum (in CDCl₃, TMS interner Standard) neben den aromatischen Protonen ein verbreitertes NH-Signal ($\tau = 1.73$ ppm) und ein schwach aufgespaltenes CH-Signal ($\tau = 2.12$ ppm) aufweist. Demnach konnte weder **4** noch **5** vorliegen. Vielmehr war offenbar durch direkte 1,4-HCl-Eliminierung von **4** das Hydrazon **7** des Trichloracroleins (**6**) entstanden, das auch aus **6** mit 2,4-Dichlor-phenylhydrazin dargestellt werden kann.

Die Azostruktur der Verbindungen **3a-f** geht auch aus spektroskopischen Untersuchungen und Vergleichen mit dem Chattawayschen Produkt **3g** hervor. Im IR-Spektrum fehlen in jedem Fall die NH-Valenzschwingungsbanden. Die Elektronenspektren (Abbild.) zeigen jeweils ein starkes Maximum bei 330 m μ und ein schwächeres im Bereich von 450–470 m μ . Die dem n \rightarrow π^* -Übergang entsprechende Bande wird

⁴⁾ S. Hünig, R. Müller und W. Thier, Angew. Chem. **77**, 368 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 271 (1965).

bei **3b** in Übereinstimmung mit den Beobachtungen an anderen Azoverbindungen⁵⁾ mit zunehmender *DK* des Lösungsmittels etwas nach kürzeren Wellen verschoben⁶⁾.



Elektronenspektren der Verbindungen **3c–g** in *n*-Heptanlösung. Konz. (210 bis 400 μm) $4.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$, (400–530 μm) $4.5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$

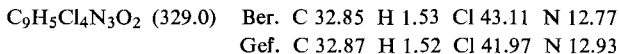
Das NMR-Spektrum von **3b** (CDCl_3 , TMS interner Standard) weist neben dem Bandenkomplex der 3 arom. Protonen das Signal eines olefinischen Protons bei $\tau = 1.79 \text{ ppm}$ auf (Intensitätsverhältnis 3 : 1).

Die Chattawaysche Azoreaktion scheint ein allgemeineres Reaktionsprinzip α -halogensubstituierter Aldehyde und Ketone zu sein. Sie ist keineswegs auf polyhalogenierte Aldehyde beschränkt. Mit Methylhydrazin wurden auf diese Weise unlängst einige rein aliphatische α,β -ungesättigte Azoverbindungen dargestellt⁷⁾.

Wir danken dem *Fonds der Chemie* und den *Farbenfabriken Bayer AG*, Leverkusen, für die Unterstützung unserer Arbeit.

Beschreibung der Versuche

2.3.3.3-Tetrachlor-1-[4-nitro-benzolazo]-propen-(1) (3a): 2.3 g (10 mMol) *Perchlorpropanal (1)* in 5 ccm Äthanol werden mit 1.5 g (10 mMol) *p*-Nitro-phenylhydrazin in 70 ccm 50proz. Essigsäure und 50 ccm Äthanol versetzt. Nach 4 Tagen bei 0° lassen sich 1.2 g (38%) dunkelrote Nadeln absaugen. Schmp. 141–142° (aus Nitromethan).



⁵⁾ J. W. Sidman, Chem. Reviews **58**, 694 (1958).

⁶⁾ λ_{max} in Dioxan 469, in Aceton 467, in Methanol 466 μm .

⁷⁾ B. T. Gillis und J. D. Hagarty, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4576 (1965).

2.3.3.3-Tetrachlor-1-[2,4-dichlor-benzolazo]-propen-(1) (**3b**): 1.15 g (5 mMol) **1** in 10 ccm 70proz. Essigsäure werden bei 30° mit 1.1 g (6.2 mMol) 2,4-Dichlor-phenylhydrazinhydrochlorid und 0.4 g (2.2 mMol) wasserfreiem Natriumacetat versetzt. Nach 4 Tagen bei 0° haben sich 1.5 g (85%) rote Kristalle abgeschieden. Schmp. 68–69° (aus Äthanol).

$C_9H_4Cl_6N_2$ (352.9) Ber. C 30.63 H 1.14 Cl 60.29 N 7.94
Gef. C 30.94 H 1.53 Cl 60.51 N 8.13

2.3.3.4.4.4-Hexachlor-1-benzolazo-buten-(1) (**3c**): Aus 0.4 g (3.7 mMol) frisch dest. Phenylhydrazin in 7 ccm Äthanol und 20 ccm 50proz. Essigsäure mit 1.3 g (4.1 mMol) Perchlorbutanal (**2**) in 8 ccm Äthanol. Nach 2 Tagen bei Raumtemp. hat sich ein dunkelrotes Öl abgeschieden, das teilweise erstarrt. 160 mg (12%) rote Blättchen vom Schmp. 74–75.5° (aus Äthanol).

$C_{10}H_6Cl_6N_2$ (366.9) Ber. C 32.73 H 1.65 Cl 57.99 N 7.63
Gef. C 32.97 H 1.91 Cl 57.76 N 7.65

2.3.3.4.4.4-Hexachlor-1-[4-nitro-benzolazo]-buten-(1) (**3d**): Aus 1.3 g (4.1 mMol) **2** mit 0.5 g (3 mMol) 4-Nitro-phenylhydrazin in 20 ccm Äthanol und 25 ccm 50proz. Essigsäure. Nach 1 Woche bei 0° wird das abgeschiedene karminrote Produkt aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 560 mg (42%) vom Schmp. 132–133.5°.

$C_{10}H_5Cl_6N_3O_2$ (411.9) Ber. C 29.16 H 1.22 Cl 51.65 N 10.20
Gef. C 29.10 H 1.20 Cl 51.16 N 10.14

2.3.3.4.4.4-Hexachlor-1-[2,4-dinitro-benzolazo]-buten-(1) (**3e**): 1.1 g (3.5 mMol) **2** in 10 ccm Äthanol werden mit 30 ccm einer äthanol. schwefelsauren 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung versetzt. Die Lösung des nach einigen Tagen bei 0° abgeschiedenen rotbraunen Harzes (wenig Chloroform) wird bei –40° portionsweise mit Petroläther (30–50°) versetzt. Die zuerst ausfallenden öligen Anteile werden verworfen und das zuletzt abgeschiedene rotbraune Festprodukt aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.80 g (50%) vom Schmp. 128–129°.

$C_{10}H_4Cl_6N_4O_4$ (456.9) Ber. C 26.29 H 0.88 Cl 46.56 N 12.26
Gef. C 26.46 H 0.86 Cl 46.80 N 12.10

2.3.3.4.4.4-Hexachlor-1-[2,4-dichlor-benzolazo]-buten-(1) (**3f**): 1.55 g (5 mMol) **2** in 10 ccm 70proz. Essigsäure werden bei 30° mit 1.1 g (6.2 mMol) 2,4-Dichlor-phenylhydrazinhydrochlorid und 0.4 g (2.2 mMol) wasserfreiem Natriumacetat verrührt. Nach 5 Tagen bei 0° wird das rote harzige Produkt in wenig Aceton gelöst und bei –40° zur Kristallisation gebracht. Ausb. 0.90 g (42%) rote Kristalle vom Schmp. 69–70°.

$C_{10}H_4Cl_8N_2$ (435.8) Ber. C 27.56 H 0.93 Cl 65.09 N 6.43
Gef. C 27.79 H 1.25 Cl 65.16 N 6.52

Trichloracrolein-[2,4-dichlor-phenylhydrazon] (**7**)

a) Aus **3b** mit Diimin: Zu 200 mg (0.57 mMol) **3b** in 30 ccm Chloroform werden 1.1 g (5.6 mMol) Kaliumsalz der Azodicarbonsäure zugesetzt. Anschließend wird unter Rühren bei Raumtemp. bis zur Entfärbung Eisessig zugetropft. Nach 15 Min. saugt man ab, verdampft das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert den gelblichen Rückstand aus Methanol um. Ausb. 138 mg (78%) farblose Kristalle vom Schmp. 132–133°.

$C_9H_5Cl_5N_2$ (318.4) Ber. C 33.95 H 1.59 Cl 55.68 N 8.80
Gef. C 34.21 H 1.70 Cl 55.58 N 9.15

b) Aus Trichloracrolein (**6**): 3.9 g (22 mMol) 2,4-Dichlor-phenylhydrazinhydrochlorid in 100 ccm 70proz. Essigsäure werden bei Raumtemp. mit 3.0 g (36.6 mMol) Natriumacetat und 3.2 g (20.1 mMol) **6** versetzt. Das sofort abgeschiedene **7** wird in Äther mit A-Kohle gekocht und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 3.7 g (58%) vom Schmp. 130°. [128/69]