

Chem. Ber. 114, 2501 – 2518 (1981)

## Synthese chiraler Azobenzole und Untersuchung der in nematischen Flüssigkristallen durch sie induzierten cholesterischen Phasen

Gerd Heppke, Helga Marschall, Peter Nürnberg, Feodor Oestreicher und Günter Scherowsky\*\*)

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin,  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 18. Dezember 1980

Die chiralen *cis*- und *trans*-Azoverbindungen **8a–d** und **9a–d** mit *para*- bzw. *ortho*-ständigen chiralen Seitenketten sowie die *trans*-Azoxyderivate **17a–d** und **18a–d** werden synthetisiert. Die Asymmetriezentren befinden sich an den C-Atomen 1, 2, 3 oder 4 der Seitenketten. Der Einfluß sowohl der Molekülgeometrie als auch der Entfernung des chiralen Zentrums vom aromatischen Kern auf den Drehsinn und die Ganghöhe induzierter cholesterischer Phasen wird untersucht. Bei den *cis*-Azoverbindungen **9c** und **d** treten Atropisomere auf.

### Synthesis of Chiral Azobenzenes and Investigation of the Cholesteric Phases in Nematic Liquid Crystals Induced by Them

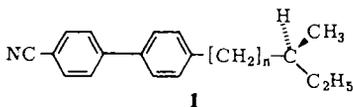
The chiral *cis*- and *trans*-azo compounds **8a–d** and **9a–d** with *para*- or *ortho*-standing chiral side chains as well as the *trans*-azoxy derivatives **17a–d** and **18a–d** are synthesized. The influence of the molecular structure and the distance of the chiral centre from the aromatic nucleus on screw sense and pitch of induced cholesteric phases is investigated. The *cis*-azo compounds **9c** and **d** show atropisomerism.

In nematischen Flüssigkristallen lassen sich durch Zusatz von chiralen Verbindungen helixartige, sog. cholesterische Strukturen induzieren<sup>1)</sup>. Enantiomere erzeugen Helixstrukturen gleicher Ganghöhe (pitch), aber entgegengesetzten Schraubungssinnes<sup>2)</sup>. In jüngster Zeit wurden Methoden entwickelt, auf einfache Weise den Drehsinn derartiger induzierter Helixstrukturen zu bestimmen<sup>3–5)</sup>.

Korte, Schrader und Mitarbb.<sup>3)</sup> fanden eine Korrelation zwischen der absoluten Konfiguration einer Anzahl chiraler Verbindungen und dem durch sie induzierten Helixdrehsinn. Danach läßt sich aus dem gemessenen Helixdrehsinn die absolute Konfiguration chiraler Verbindungen (mit *einem* Asymmetriezentrum) ableiten. Hierzu war eine Rangordnung der Liganden am Chiralitätszentrum erforderlich, die von der Raumerfüllung der Liganden ausgeht. Demgegenüber beobachteten Gray und McDonnell<sup>4)</sup> sowie Heppke und Oestreicher<sup>5)</sup> an unterschiedlichen aromatischen Systemen mit chiraler Seitenkette ein Alternieren des Helixdrehsinns bei schrittweiser Entfernung des Chiralitätszentrums vom aromatischen Ring, obwohl alle Verbindungen der untersuchten Reihen die gleiche absolute Konfiguration hatten.

\*) Zum Teil vorgetragen auf dem 7. Congres International Cristaux Liquides, Bordeaux 1978.

Das Alternieren des Helixdrehsinns läßt sich durch eine empirische Regel beschreiben<sup>4,5</sup>): Ist das chirale Zentrum *S*-konfiguriert, wie z. B. in **1**<sup>4</sup>), so beobachtet man eine rechtshändige Helix (Vorzeichen +), wenn das Chiralitätszentrum eine gerade Zahl von Bindungen vom aromatischen Kern entfernt ist. Eine linkshändige Helix tritt hingegen auf, wenn das chirale C-Atom eine ungerade Zahl von Bindungen vom Kern entfernt ist.



Zahl der Bindungen = n + 1	2	3	4
sgn	+	-	+

sgn = Vorzeichen des Helixdrehsinns

Ist das chirale Zentrum *R*-konfiguriert, so kehren sich die Helix-Vorzeichen um. Ein Modell zur Erklärung des Alternierungsphänomens wurde kürzlich von *van der Meer* und *Vertogen* beschrieben<sup>6</sup>).

Ziel der vorliegenden Untersuchung war es, zu prüfen, inwieweit das Alternieren des Helixdrehsinns von der räumlichen Struktur des chiralen Moleküls abhängt. Um zu klären, ob dieser Effekt nur bei langgestreckten, mesogenen, d. h. potentiell flüssigkristallinen Molekülen auftritt, oder ob er eine allgemeine Gültigkeit hat, wurden folgende Strukturvariationen vorgenommen:

1. Aufbau gewinkelter Moleküle mit chiralen Seitenketten.
2. Anknüpfung der chiralen Ketten quer zur Moleküllängsachse.

Weiter war bisher nicht bekannt, ob die Alternierungsregel auch für Verbindungen gilt, in denen das Asymmetriezentrum in  $\alpha$ -Stellung zum aromatischen Kern steht ( $n + 1 = 1$ ). Derartige Verbindungen waren vermutlich wegen des synthetischen Aufwandes bisher nicht untersucht worden.

Für die geplanten Untersuchungen schien uns das Azobenzolsystem aus folgenden Gründen geeignet:

1. Durch den Anbau chiraler Ketten in den 4,4'-Positionen des Azobenzols erhält man annähernd lineare Moleküle.
2. Der Anbau chiraler Ketten in den 2,2'-Positionen führt zu einer Verlängerung quer zur Moleküllängsachse.
3. Die Umwandlung der *trans*-Azoverbindungen in die *cis*-Isomeren ergibt gewinkelte Moleküle.
4. Durch Oxidation zu den Azoxyderivaten erzeugt man ein starkes Querdipolmoment, das den zusätzlichen Einfluß elektronischer Effekte auf die Induktion cholesterischer Phasen zu untersuchen gestattet.

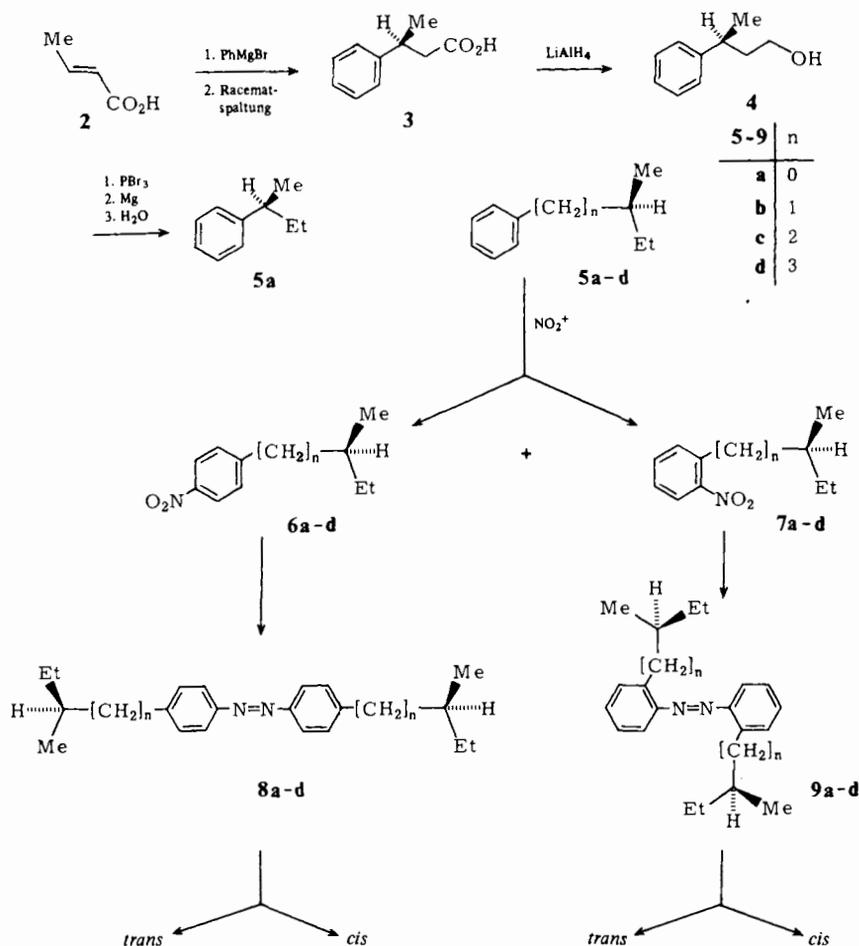
Einen deutlichen Unterschied zwischen *cis*- und *trans*-Azoverbindungen bezüglich ihres flüssigkristallinen Verhaltens beobachtete *F. Hentze*<sup>7</sup>) an 4-Azobenzolcarbonsäureestern. Die Überführung der *trans*- in die *cis*-Form führte zum Verlust der flüssigkristallinen Eigenschaften.

Um den Geltungsbereich der oben diskutierten Alternierungsregel zu prüfen und ihre Abhängigkeit von der Molekülstruktur zu ermitteln, wurden 16 chirale Azo- und 8 chirale Azoxyverbindungen synthetisiert und Drehsinn und Ganghöhe der durch sie in-

duzierten cholesterischen Phasen in nematischen Flüssigkristallen untersucht. Die Asymmetriezentren in den chiralen Seitenketten haben die Positionen 1, 2, 3 oder 4 in der Kohlenstoffkette (**8a–d**, **9a–d**). Alle Verbindungen sind *S*-konfiguriert. Die Verbindungen **8b**, **c** und ihre Azoxyderivate sind in einem japanischen Patent<sup>8)</sup> aufgeführt.

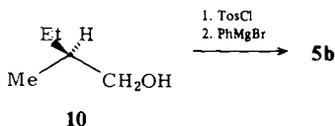
### Synthese der Azoverbindungen

Die chiralen, *sec*-butylsubstituierten Azobenzole **8a** und **9a** wurden aus den *S*-konfigurierten Nitroverbindungen **6a** bzw. **7a** durch alkalische Reduktion mit Zink und Dehydrierung der gebildeten Hydrazoverbindungen mit aktivem Mangandioxid erhalten. Diese Mangandioxid-Oxidation wurde von Hyatt<sup>9)</sup> als stereospezifische Synthese von reinen *cis*-Azoverbindungen beschrieben. Bei den von uns untersuchten Verbindungen entstand trotz sorgfältigem Ausschluß von Licht und Sauerstoff jeweils ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Azobenzolderivaten. Dieses wurde unter Lichtausschluß mit *n*-Pentan/Ether-Gemischen chromatographisch an Kieselgel getrennt.



Die optisch aktiven Nitroverbindungen **6a** und **7a** synthetisierten wir auf folgendem Wege: Racematspaltung der aus Crotonsäure (**2**) und Phenylmagnesiumbromid erhaltenen 3-Phenylbuttersäure mit (-)-1-Phenylethylamin ergab (*S*)-(+)-3-Phenylbuttersäure (**3**). Durch Reduktion mit Lithiumalanat wurde daraus der Alkohol **4** erhalten, der über das mittels  $\text{PBr}_3$  erzeugte Bromid und dessen Grignard-Verbindung durch Zerewitinoff-Reaktion in das chirale *sec*-Butylbenzol **5a** umgewandelt wurde<sup>10</sup>. Die Nitrierung von **5** in Acetanhydrid ergab ein Gemisch der *ortho*- und *para*-Nitroprodukte, das nach GC 75% **6a** und 16% **7a** enthielt. Die Trennung erfolgte durch Drehbanddestillation unter Stickstoff.

Die chiralen Azobenzole **8b–d** und **9b–d**, deren Asymmetriezentren an den C-Atomen 2–4 der Seitenketten liegen, wurden ausgehend vom (*S*)-(-)-2-Methylbutanol (**10**) aufgebaut. So führt die Reaktion des Tosylats von **10** mit Phenylmagnesiumbromid zum chiralen Kohlenwasserstoff **5b**<sup>11</sup>. Dessen Nitrierung ergibt ein Gemisch von **6b** und **7b**, das chromatographisch getrennt wurde. Die Überführung der Nitro- in die Azoverbindungen **8b** und **9b** erfolgte hier zunächst zu den *trans*-Isomeren (Dehydrierung der Hydrazoverbindungen mit Natriumhypobromit). Durch photochemische Isomerisierung bei 5°C mit Hilfe eines Quecksilberhochdruckbrenners unter Verwendung eines Interferenzfilters ( $\lambda = 335 \text{ nm}$ ) wurde ein *cis/trans*-Gemisch erhalten, das im Dunkeln chromatographisch getrennt wurde.



Die *ortho*-substituierte *cis*-Azoverbindung *cis*-**9b** ließ sich besser durch Mangandioxid-Oxidation der Hydrazozwischenstufe erzeugen. Aber auch dieser Weg liefert nur eine geringe Ausbeute an *cis*-**9b**, da eine Reihe nicht identifizierter Nebenprodukte gebildet wird.

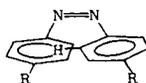
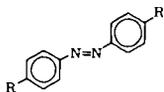
Die Synthese der Azobenzole **8c, d** und **9c, d** erforderte eine Kettenverlängerung des optisch aktiven Isoamylalkohols (**10**) um ein bzw. zwei C-Atome. Die Verlängerung um ein C erfolgte nach Überführung von **10** in das Bromid **12**, über dessen Grignard-Verbindung zur Carbonsäure **11**. Die Friedel-Crafts-Reaktion des Säurechlorids von **11** mit Benzol führt zu **14**, dessen Huang-Minlon-Reduktion zu **5c**, das zu dem Gemisch von **6c** und **7c** nitriert wurde. Dessen Trennung und Umwandlung in die Azoverbindungen *cis*- und *trans*-**8c** sowie *cis*- und *trans*-**9c** erfolgte wie vorstehend bei **8b** und **9b** beschrieben.

Die Verlängerung des chiralen Ausgangsmaterials **10** um zwei C-Atome erfolgte durch Malonestersynthese mit **12** als Alkylierungsreagens zu **13**, das nach Verseifung, Decarboxylierung und Umsetzung zum Säurechlorid durch Friedel-Crafts-Reaktion mit Benzol in das chirale Keton **15**<sup>12</sup> übergeführt wurde. Huang-Minlon-Reduktion ergab den chiralen Kohlenwasserstoff **5d**, der zu einem Gemisch von *o*- und *p*-Nitroprodukt **6d** und **7d** nitriert wurde. Dieses wurde chromatographisch getrennt. Die Umwandlung von **6d** in die Azoverbindung **8d** erfolgte wie bei **8b**. Die photochemische Isomerisierung ließ sich trotz Kühlung nur bis zu einem *cis*-Anteil von ca. 25% führen.



kerne um  $53^\circ$  aus der Ebene der Azogruppe gedreht<sup>13a)</sup>. Infolgedessen gelangen insbesondere die zur Azogruppe *ortho*-ständigen Protonen jeweils in den Bereich der diamagnetischen Abschirmung des benachbarten Benzolringes, was zu einer Hochfeldverschiebung von 1.1 ppm führt (s. Tab. 1). Auf die *meta*-ständigen Protonen wirkt sich dies in abgeschwächter Weise aus. Auch die Signale der  $\alpha$ -ständigen  $\text{CH}_2$ -Protonen der *para*-ständigen Seitenkette sind bei den *cis*-Isomeren hochfeldverschoben.

Tab. 1. Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der aromatischen Protonen der *p*-substituierten *trans*- und *cis*-Azoverbindungen **8**



	<i>trans</i>			<i>cis</i>		
	<i>o</i> -H	<i>m</i> -, <i>p</i> -H	$\alpha\text{-CH}_2$	<i>o</i> -H	<i>m</i> -, <i>p</i> -H	$\alpha\text{-CH}_2$
R = H	7.9	7.4	—	6.8	7.1 <sup>13b)</sup>	—
<b>8a</b>	7.8	7.3	—	6.79	7.04	—
<b>8b-d</b>	7.8–7.88	7.3–7.33	2.7–2.85	6.79	7.03–7.05	2.53–2.54

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der 2,2'-disubstituierten *trans*- und *cis*-Azoverbindungen **9**

	<i>trans</i>		<i>cis</i>	
	<i>o</i> -H	$\alpha\text{-CH}$ bzw. $\text{CH}_2$	<i>o</i> -H	$\alpha\text{-CH}$ bzw. $\text{CH}_2$
<b>9a</b>	7.59	3.93	6.08	3.3 sextett
<b>9b</b>	7.85	2.85 t, br	6.04	2.64, 2.92 AB
<b>9c</b>	7.65	2.66 t, br	<i>transoid</i> 6.07 <i>cisoid</i> 6.19	2.82, 2.88 AB 3.82, 3.89 AB
<b>9d</b>	7.63	3.13 t	<i>transoid</i> 6.07 <i>cisoid</i> 6.18	2.82, 2.85 AB 3.82, 3.85 AB

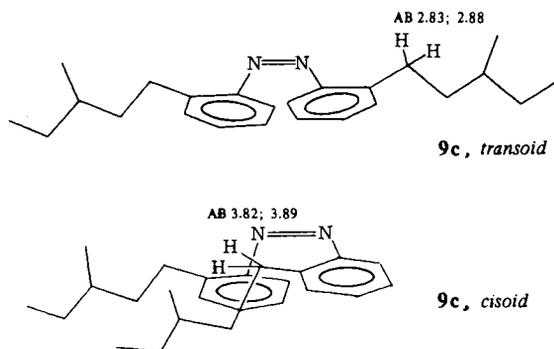
Noch wesentlich signifikanter unterscheiden sich die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der *cis*- und *trans*-Azoverbindungen mit chiralen Seitenketten in *ortho*-Stellung zur Azogruppe. Hier führt die diamagnetische Abschirmung der zur Azogruppe *ortho*-ständigen aromatischen Protonen zu einer Hochfeldverschiebung von 1.5–1.85 ppm verglichen mit der *trans*-Verbindung (s. Tab. 2).

### Atropisomere *cis*-Azoverbindungen

Die längerkettig substituierten *cis*-Azoverbindungen *cis-9c* und *cis-9d* zeigen das interessante Phänomen der Atropisomerie. Sie treten in Form von stabilen Konformerpaaren auf, die sich NMR-spektroskopisch gut unterscheiden lassen (s. Tab. 2).

Nach Modellbetrachtungen und den spektroskopischen Daten handelt es sich bei den Atropisomeren (s. z. B. **9c**) um eine *cisoid*e und eine *transoid*e Form bezüglich der räumlichen Anordnung der Alkylseitenketten. Charakteristisch für die *cisoid*e Form

verglichen mit der *transoiden* ist die paramagnetische Tieffeldverschiebung der  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-Protonensignale um 1 ppm (s. Formelbild). Infolge der sterischen Wechselwirkung zwischen Alkylkette und dem Nachbarring sind die Arylringe der *cisoiden* Konformation stärker aus der Ebene der Azogruppe gedreht als bei der *transoiden* Form (*ortho*-H-*transoid*  $\delta = 6.07$ , *ortho*-H-*cisoid*:  $\delta = 6.19$ ).



Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren des Gemisches der Atropisomeren zwischen Raumtemp. und 117 °C ergab keinen Hinweis auf die Einstellung eines Gleichgewichtes und eine wechselseitige Umwandlung ineinander. Vielmehr wandeln sich *beide* Isomeren bei erhöhter Temperatur in die *trans*-Azoverbindung um. Hierbei ist auffällig, daß sich das *transoide* Atropisomere, das im Ausgangsgemisch zu 75% vorliegt, schneller umwandelt. Betrachtungen an Dreiding- und Kalottenmodellen zeigen, daß eine Umwandlung der Atropisomeren ineinander aus sterischen Gründen kaum möglich erscheint<sup>13c)</sup>.

Die Atropisomerie tritt bei **9a** und **b** nicht auf. Dies wird bei Betrachtung von Modellen plausibel. **9a** und **b** haben eine Methylverzweigung in  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Position der aliphatischen Kette. Bei *cisoider* Anordnung der Alkylketten führt dies zu einer sterischen Behinderung zwischen der verzweigten Alkylkette und dem benachbarten Phenylkern und zu einer stärkeren Drehung dieses Phenylkerns aus der Azogruppenebene und damit zum Verlust konjugativer Wechselwirkung.

### Helixdreh Sinn und -ganghöhe cholesterischer Phasen, die durch **8a–d**, **9a–d**, **17a–d** und **18a–d** in nematischen Flüssigkristallen erzeugt werden

Zur Messung des Drehsinns und der Ganghöhe induzierter cholesterischer Phasen wurden 1–3% der chiralen Azo- bzw. Azoxyverbindung in der nematischen Phase 1132 (Merck), einer Mischung von Cyclohexylbenzonnitrilen und Cyancyclohexylbiphenylen, gelöst. Mit einer von *Heppke* und *Oestreicher*<sup>5)</sup> entwickelten Modifikation der Grandjean-Cano-Methode ließen sich in einfacher Weise sowohl Drehsinn als auch die Ganghöhe der induzierten cholesterischen Phasen bestimmen. Die *trans*-Azoverbindungen **8a–d** und **9a–d** induzieren cholesterische Phasen, deren Helixdreh Sinn mit schrittweiser Entfernung des asymmetrischen C-Atoms vom aromatischen Kern des Azobenzolsystems alterniert (s. Tab. 3). Die Helical Twisting Power (HTP), d. h. das

Tab. 3. Helixdreh Sinn, Helixganghöhe ( $p \cdot c$ ) und „Helical Twisting Power“ (HTP) der chiralen Azo- und Azoxybenzole<sup>a)</sup>

	Dreh Sinn + rechts - links	Gang- höhe $p \cdot c$	HTP		Dreh Sinn + rechts - links	Gang- höhe $p \cdot c$	HTP	
			$M$	$p \cdot c$			$M$	$p \cdot c$
<i>trans-8a</i>	-	-64.82	-4.53		<i>cis-9a</i>	+	+68.4	+4.3
<i>trans-8b</i>	+	+7.84	+41.1		<i>cis-9b</i>	-	-38.0	-8.5
<i>trans-8c</i>	-	-21.24	-16.5		<i>cis-9c</i>	-	-187.2	-1.9
<i>trans-8d</i>	+	+28.8	+13.1		<i>cis-9d</i>	-	-171.2	-2.2
<i>trans-9a</i>	-	-12.1	-24.3		<b>17a</b>	-	-63.6	-4.9
<i>trans-9b</i>	+	+14.6	+22.1		<b>17b</b>	+	+8.83	+38.28
<i>trans-9c</i>	-	-71.2	-4.9		<b>17c</b>	-	-22.3	-16.4
<i>trans-9d</i>	+	+135.5	+2.8		<b>17d</b>	+	+30.0	+13.2
<i>cis-8a</i>	+	+210.8	+1.4		<b>18a</b>	-	-57.6	-5.4
<i>cis-8b</i>	+	+56.6	+5.7		<b>18b</b>	+	+34.9	+9.7
<i>cis-8c</i>	-	-101	-3.5		<b>18c</b>	-	-72.2	-5.1
<i>cis-8d</i>	+	+354.1	+1.1		<b>18d</b>	+	+248.7	+1.6

a)  $p$  = pitch [ $\mu\text{m}$ ];  $c$  = Molalität;  $M$  = Molmasse.

Vermögen des chiralen Dotierstoffes, eine Helixstruktur mit enger Windung, d. h. geringer Ganghöhe, zu erzeugen, nimmt mit Annäherung des chiralen Zentrums an den aromatischen Kern der Azoverbindung zu ( $8d < 8c < 8b > 8a$  bzw.  $9d < 9c < 9b < 9a$ ). Eine Ausnahme bildet **8a** mit einer überraschend kleinen HTP. Das chirale Zentrum in direkter Nachbarschaft zum Aromaten am  $\alpha$ -C-Atom der Kette vermag bei **8a** offenbar nur eine schwächere Wechselwirkung mit dem Wirtsmolekül aufzubauen, und es entsteht eine Helix größerer Ganghöhe. Auch bei **9a** wird der erwartete starke Anstieg der HTP gegenüber **9b** nicht beobachtet. Insgesamt besitzen die Azoverbindungen mit den chiralen Seitenketten in *ortho*-Stellung zur Azogruppe (**9a–d**) eine kleinere HTP, verglichen jeweils mit ihren *para*-substituierten Isomeren (Ausnahme **9a**). Hierfür ist sicher der geringere Ordnungsgrad im Flüssigkristall auf Grund der ungünstigeren Molekülgeometrie die Ursache<sup>1)</sup>. Noch deutlicher wird dies bei den *cis*-konfigurierten Azoverbindungen. Sie besitzen noch kleinere HTP-Werte, außerdem befolgen sie die Alternierungsregel nicht mehr.

Einige *cis*-Azoverbindungen (*cis-8a*, *cis-9a*, *cis-9b*, *cis-9d*) induzieren eine Helixstruktur mit entgegengesetztem Drehsinn verglichen mit ihrem *trans*-Isomeren. Dies führt zu dem interessanten Phänomen einer Helixinversion bei der thermischen Umwandlung der *cis*- in die *trans*-Verbindung. Diese Helixinversion ist reversibel. Bestrahlt man die gebildete *trans*-Azoverbindung mit UV-Licht geeigneter Wellenlänge, so kehrt sich der Helixdreh Sinn mit Bildung der *cis*-Azoverbindung wieder um.

Die chiralen Azoxyverbindungen **17a–d** und **18a–d** gehorchen der Alternierungsregel. **17a–d** besitzen nahezu die gleiche HTP wie ihre entsprechenden Muttersubstanzen **8a–d**. Hingegen zeigen die *ortho*-substituierten Vertreter **18a–d** einen deutlichen Abfall der HTP verglichen mit **9a–d**. Auch in diesen beiden Reihen liegt das Maximum der HTP bei den Verbindungen, die das Asymmetriezentrum in  $\beta$ -Position der Alkylkette haben.

Zusammenfassend läßt sich feststellen:

1. Die Alternierungsregel wird von den *trans*-Azo- und Azoxyverbindungen erfüllt. Dies gilt auch, wenn die chirale Seitenkette in *ortho*-Position zur Azogruppe steht.
2. Die *cis*-konfigurierten Azoverbindungen folgen der Alternierungsregel nur noch eingeschränkt.
3. Die HTP erreicht ein Maximum, wenn das chirale Zentrum in  $\beta$ -Stellung zum aromatischen Kern steht.

## Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM-390, HA-100, Bruker WH 270 (TMS als innerer Standard). –  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Varian CFT-20. – UV-Spektren: Beckman DK-2A. – Massenspektren: MAT CH-7 und 711, 70 eV. – Drehwerte: Perkin-Elmer Polarimeter 141. – Schmpp.: Büchi SMP-20 und Mettler FP-1. – Analysen: Mikroanalytische Abteilung des Instituts unter Leitung von Frau Dr. U. Faass. – Säulenchromatographie (SC): Kieselgel, Korngröße 0.15–0.30 mm. – KR D = Kugelrohrdestillation.

*Darstellung von (S)-(+)-sec-Butylbenzol (5a)*: 3-Phenylbuttersäure (aus Crotonsäure und Phenylmagnesiumbromid nach Lit.<sup>14</sup>) wurde mit (S)-(-)-1-Phenylethylamin der Racematspaltung unterworfen<sup>10</sup>). Die erhaltene (S)-(+)-3-Phenylbuttersäure wurde mit  $\text{LiAlH}_4$  reduziert, der gewonnene Alkohol mit  $\text{PBr}_3$  in das Bromid übergeführt und dieses über die Grignardverbindung in **5a** umgewandelt<sup>10</sup>).  $n_{\text{D}}^{23}$  1.4898 (Lit.<sup>15</sup>)  $n_{\text{D}}^{25}$  1.4878).

$$[\alpha]_{\text{D}}^{23} \quad \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \quad 365 \text{ nm}}{+27.5 \quad +28.8 \quad +33.0 \quad +59.1 \quad +100.0} \quad (0.6\text{proz.}, \text{Benzol})$$

(Lit.<sup>15</sup>)  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} + 24.3^\circ$ , fl.). –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.83 (t,  $J$  = 6 Hz;  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (d,  $J$  = 6 Hz;  $\text{CH}_3$ ), 1.62 (qui,  $J$  = 6 Hz;  $\text{CH}_2$ ), 2.60 (sext,  $J$  = 6 Hz; CH), 7.25 (mc;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

*S-(+)-1-sec-Butyl-4-nitrobenzol (6a) und S-(-)-1-sec-Butyl-2-nitrobenzol (7a)*: Zu 10.0 g (74.6 mmol) **5a** in 11.2 ml Acetanhydrid (frisch destilliert) werden unter Rühren bei  $-10$  bis  $+5^\circ\text{C}$  5.5 ml  $\text{HNO}_3$  (65proz.,  $d$  = 1.4) in 9.9 ml Acetanhydrid (5% Überschuß) getropft. Dann wird 2 h bei  $0^\circ\text{C}$ , 18 h bei Raumtemp. gerührt, auf 100 g Eis gegossen, 4mal mit Ether extrahiert, der Extrakt 4mal mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und 3mal mit gesättigter  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen. Nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  und Einengen verbleiben 11.8 g gelbes Öl, Sdp.  $60-80^\circ\text{C}/0.03$  Torr (KR D), Ausb. 11.3 g, nach GC 75% **6a** und 16% **7a**, Trennung durch Drehbanddestillation unter  $\text{N}_2$ , Rücklaufverhältnis 1:50.

Fraktion 1: Sdp.  $95.5-98^\circ\text{C}/2-3$  Torr, 0.83 g (6.2%) **7a**.  $[\alpha]_{589}^{23} - 136.5^\circ$  (0.4proz. in Benzol) [Lit.<sup>16</sup>] Sdp.  $120-122^\circ\text{C}/12$  Torr,  $[\alpha]_{\text{D}}^{23} - 116.2^\circ$  (3.2proz. in Benzol)]. –  $^1\text{H-NMR}_{270}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.84 (t,  $J$  = 7 Hz;  $\text{CH}_3$ ), 1.29 (d,  $J$  = 7 Hz;  $\text{CH}_3$ ), 1.65 dq,  $J$  = 7 Hz;  $\text{CH}_2$ ), 3.11 (sext,  $J$  = 7 Hz; CH), 7.31 (t,  $J$  = 8 Hz; 1H), 7.43 (d,  $J$  = 8 Hz; 1H), 7.54 (t,  $J$  = 8 Hz; 1H), 7.67 (d,  $J$  = 8 Hz; 1H).

Fraktion 2: Sdp.  $114-119^\circ\text{C}/2-3$  Torr, 1.3 g **6a**.  $[\alpha]_{589}^{23} + 34.0^\circ$  (0.5proz. in Benzol), und Rückstand, Sdp.  $80^\circ\text{C}/0.02$  Torr (KR D), 6.1 g **6a**.  $[\alpha]_{589}^{23} + 30.4^\circ$  (0.7proz. in Benzol) (Gesamtausb. 7.4 g (55%) **6a**) [Lit.<sup>10</sup>] Sdp.  $140-141^\circ\text{C}/11$  Torr,  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 35.4^\circ$  ( $c$  = 3.0, Benzol)]. –  $^1\text{H-NMR}_{270}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.83 (t,  $J$  = 7 Hz;  $\text{CH}_3$ ), 1.27 (d,  $J$  = 7 Hz;  $\text{CH}_3$ ), 1.64 (qui d,  $J$  = 7 und 1 Hz;  $\text{CH}_2$ ), 2.74 (sext,  $J$  = 7 Hz; CH), 7.34, 8.16 (AA'BB',  $J$  = 9 Hz; 4H).

*(S)-(+)-1-(2-Methylbutyl)-4-nitrobenzol (6b) und (S)-(+)-1-(2-Methylbutyl)-2-nitrobenzol (7b)*: Zu 4.3 g (29 mmol) (S)-(+)-2-Methyl-1-phenylbutan (**5b**)<sup>11</sup>) wird unter Rühren bei 0 bis

+ 5°C eine gekühlte Nitriersäure (2.42 ml HNO<sub>3</sub> rauchend und 2.78 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) getropft. Es wird 2 h bei 0°C gerührt, dann läßt man auf Raumtemp. erwärmen und 2 h bei 50°C rühren. Die organische Phase wird abgetrennt, die Säurephase mit Wasser verdünnt und 2mal ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abziehen des Ethers erhält man 5.3 g Rohprodukt, das an 350 g Kieselgel mit Ether/Benzin (3:7) getrennt wird. Nach zweimaliger Chromatographie werden 1.0 g (18%) **7b** und 1.88 g (36%) **6b** erhalten.

**7b**: Sdp. 70°C/0.05 Torr (KRD). – <sup>1</sup>H-NMR<sub>90</sub> (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.85 (d, *J* = 6 Hz; CH<sub>3</sub>), 0.89 (t, *J* = 6 Hz; CH<sub>3</sub>), 1.30 (qui, *J* = 6 Hz; CH<sub>2</sub>), 1.7, 2.63, 3.01 (ABM, *J*<sub>AB</sub> = 13.5, *J*<sub>BM</sub> = 7.5, *J*<sub>AM</sub> = 6 Hz; CH–CH<sub>2</sub>), 7.18–7.6 (m; 3H), 7.85 (dd, *J* = 8 und 1.5 Hz; 1H).

$$[\alpha]_D^{25} \quad \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{+19.7 \quad -21.0 \quad +24.9 \quad +54.0} \quad (1.6\text{proz.}, \text{CHCl}_3)$$

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (193.2) Ber. C 68.37 H 7.82 N 7.25 **7b**: Gef. C 68.09 H 7.80 N 7.09

**6b**: Gef. C 68.28 H 7.94 N 7.13

**6b**: Sdp. 70°C/0.03 Torr (KRD). – <sup>1</sup>H-NMR<sub>90</sub> (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.85 (d, *J* = 6 Hz; CH<sub>3</sub>), 0.90 (t, *J* = 6 Hz; CH<sub>3</sub>), 1.12–1.51 (m; CH<sub>2</sub>), 1.72, 2.43, 2.82 (ABM, *J*<sub>AB</sub> = 13.5, *J*<sub>BM</sub> = 7.5, *J*<sub>AM</sub> = 6 Hz; CH–CH<sub>2</sub>), 7.32, 8.13 (AA'BB', *J* = 7.5 Hz; 4H).

$$[\alpha]_D^{25} \quad \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{+11.7 \quad +12.2 \quad +14.4 \quad +29.1} \quad (1.4\text{proz.}, \text{in CHCl}_3)$$

#### Darstellung von (S)-(+)-3-Methyl-1-phenylpentan (**5c**)

1. (S)-(+)-3-Methylpentansäure (**11**): 43.0 g (0.285 mol) (S)-(+)-1-Brom-2-methylbutan (**12**) [erhalten aus (–)-2-Methylbutanol mittels PBr<sub>3</sub> in Pyridin<sup>16)</sup>] werden in die Grignardverbindung übergeführt und diese analog Lit.<sup>17)</sup> mit festem CO<sub>2</sub> in **11** umgewandelt. Ausb. 17.3 g (52%), Sdp. 99–101°C/14 Torr, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 8.87°, fl. (Lit.<sup>17)</sup> [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 7.67° fl.). – <sup>1</sup>H-NMR<sub>90</sub> (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.96 (t, *J* = 6 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.99 (d, *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.1–1.64 (m, CH<sub>2</sub>), 1.71–2.50 (m, CH–CH<sub>2</sub>), 11.2 (s, CO<sub>2</sub>H).

2. (S)-(+)-3-Methyl-1-phenyl-1-pentanon (**14**): 15.2 g (+)-3-Methylpentanoylchlorid (erhalten aus **11** und SOCl<sub>2</sub>) werden nach Lit.<sup>17)</sup> in einer Friedel-Crafts-Reaktion mit Benzol in **14** umgewandelt. Ausb. 67%, Sdp. 130°C/12 Torr, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 18.62° fl. [Lit.<sup>17)</sup> [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 17.50° fl.). – <sup>1</sup>H-NMR<sub>90</sub> (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.93 (t, *J* = 6 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.98 (d, *J* = 6 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.12–1.65 (m, CH<sub>2</sub>), 2.11, 2.74, 2.96 (ABM-System, *J*<sub>AB</sub> = 9, *J*<sub>BM</sub> = 7.5, *J*<sub>AM</sub> = 6 Hz, CH–CH<sub>2</sub>), 7.3–7.59 (m, 3H), 7.9–8.02 (m, 2H).

3. **5c**: 9.3 g (53 mmol) **14** werden mit 12.7 ml 80proz. Hydrazinhydratlösung, 53 ml Triäthylenglycol und 11.89 g (212 mmol) KOH (gepulvert) versetzt. Das Gemisch wird 2 h unter Rückfluß erhitzt (Metallbad). Anschließend wird das Hydrazinhydrat abdestilliert und das Reaktionsgemisch 4 h auf 190°C gehalten. Danach wird abgekühlt, mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, 3mal ausgeethert, der Extrakt mit verd. Salzsäure gewaschen, bis das Waschwasser sauer bleibt, dann neutral gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, eingeengt und der Rückstand über eine Vigreux-Kolonnen (15 cm) destilliert. Sdp. 90–93°C/14 Torr, Ausb. 6.45 g (75%), [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 17.13° fl. (Lit.<sup>18)</sup> [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 17.27° fl.). – <sup>1</sup>H-NMR<sub>90</sub> (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.90 (t, *J* = 6 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.93 (d, *J* = 6 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.10–1.80 (m, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 2.6 (t, *J* = 7.5 Hz, CH<sub>2</sub>), 7.22 (s, br, 5H).

(S)-(+)-1-(3-Methylpentyl)-4-nitrobenzol (**6c**) und (S)-(+)-1-(3-Methylpentyl)-2-nitrobenzol (**7c**): 6.45 g (39.8 mmol) **5c** in 6 ml Acetanhydrid (frisch destilliert) werden mit 2.77 ml

(39.8 mmol)  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1.4$ ) in 5 ml Acetanhydrid wie bei **5b** umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung wird das erhaltene Rohprodukt (8.37 g) 2mal an Kieselgel (800 und 400 g) mit Benzin chromatographiert. Erhalten werden 3.22 g (39%) **6c** und 2.35 g (28%) **7c**.

**6c**: Sdp.  $100^\circ\text{C}/0.1$  Torr (KRD). –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.92$  (t,  $J = 6$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 0.94 (d,  $J = 6$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 1.18–1.80 (m; 5H), 2.72 (t,  $J = 7.5$  Hz;  $\text{CH}_2$ ), 7.34, 8.16 (AA'BB',  $J = 9$  Hz; 4H).

$$[\alpha]^{25} \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{+16.4 \quad +17.2 \quad +19.6 \quad +35.9} \quad (2.5\text{proz. in } \text{CHCl}_3)$$

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_2$  (207.3) Ber. C 69.54 H 8.27 N 6.76 **6c**: Gef. C 69.29 H 8.33 N 6.87  
**7c**: Gef. C 69.37 H 8.19 N 8.62

**7c**: Sdp.  $80^\circ\text{C}/0.04$  Torr (KRD). –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.98$  (t,  $J = 6$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 0.97 (d,  $J = 6$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 1.2–1.73 (m; 5H), 2.88 (t,  $J = 7$  Hz;  $\text{CH}_2$ ), 7.20–7.60 (m; 3H), 7.87 (d,  $J = 8$  Hz; 1H).

$$[\alpha]^{25} \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{+15.3 \quad +16.2 \quad +18.7 \quad +37.5} \quad (1.5\text{proz. in } \text{CHCl}_3)$$

*Darstellung von (S)-(+)-4-Methyl-1-phenylhexan (5d)*: Analog zu der Vorschrift von *Shaikh* und *Thakar*<sup>12)</sup> wird aus **12** über eine Malonesteralkylierung **13** dargestellt, durch Verseifung und Decarboxylierung daraus (+)-4-Methylhexansäure erhalten, deren Säurechlorid in einer Friedel-Crafts-Reaktion mit Benzol zu **15** umgesetzt wird.

(+)-4-Methyl-1-phenyl-1-hexanon (**15**):  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.90$  (t,  $J = 6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 0.93 (d,  $J = 6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.15–1.78 (m,  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ ), 2.98 (t,  $J = 6$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 7.3–7.6 (m, 3H), 7.93–8.05 (m, 2H). –  $[\alpha]_D^{25} + 4.90^\circ$  fl. (Lit.<sup>12)</sup>  $[\alpha]_D^{35} + 4.930^\circ$  fl.).

Aus 16.0 g (84 mmol) **15** werden nach Huang-Minlon (wie bei **5c**) 9.35 g (63%) **5d** erhalten. Sdp.  $107\text{--}112^\circ\text{C}/12$  Torr,  $[\alpha]_D^{25} + 3.95^\circ$  fl. (Lit.<sup>19)</sup>  $[\alpha]_D^{25} + 3.95^\circ$  fl.). –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.84$  (t,  $J = 6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 0.86 (d,  $J = 6$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.09–1.78 (m, 7H), 2.59 (t,  $J = 6$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 7.08–7.39 (m, 5H).

(S)-(+)-1-(4-Methylhexyl)-4-nitrobenzol (**6d**) und (S)-(+)-1-(4-Methylhexyl)-2-nitrobenzol (**7d**): 9.0 g (51 mmol) **5d** in 7.7 ml Acetanhydrid (frisch destilliert) werden mit 3.56 ml (51 mmol)  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1.4$ ) in 6.4 ml Acetanhydrid wie bei **5b** umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung wird das erhaltene Rohprodukt (10.76 g) an 1.1 kg Kieselgel mit Benzin chromatographiert. Erhalten wurden 3.06 g (27%) **7d** und 3.99 g (35%) **6d**.

**6d**: Sdp.  $100^\circ\text{C}/0.04$  Torr (KRD). –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.87$  (t,  $J = 6$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 0.87 (d,  $J = 6$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 1.07–1.80 (m; 7H), 2.72 (t,  $J = 6$  Hz;  $\text{CH}_2$ ), 7.36, 8.15 (AA'BB',  $J = 9$  Hz; 4H).

$$[\alpha]^{25} \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{+5.45 \quad +5.75 \quad +6.55 \quad +11.6} \quad (1.6\text{proz. in } \text{CHCl}_3)$$

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_2$  (221.3) Ber. C 70.56 H 8.65 N 6.33 **6d**: Gef. C 70.55 H 8.57 N 6.44  
**7d**: Gef. C 70.41 H 8.37 N 6.44

**7d**: Sdp.  $90^\circ\text{C}/0.05$  Torr (KRD). –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.87$  (t,  $J = 6$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 0.87 (d,  $J = 6$  Hz;  $\text{CH}_3$ ), 1.1–1.8 (m; 7H), 2.87 (t,  $J = 7$  Hz;  $\text{CH}_2$ ), 7.2–7.6 (m; 3H), 7.87 (d,  $J = 8$  Hz; 1H).

$$[\alpha]^{25} \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{+5.3 \quad +5.8 \quad +5.6 \quad +12.1} \quad (1.8\text{proz. in } \text{CHCl}_3)$$

*Darstellung der Azoverbindungen*

*trans*- und *cis*-(*S,S*)-(+) -4,4'-*Di*-*sec*-butylazobenzol (**8a**): In eine gerührte Mischung aus 2.1 g 50proz. Natronlauge und 1.28 g (7.15 mmol) **6a** werden bei 60–75 °C spatelweise 1.1 g Zinkstaub eingetragen. Dann werden noch 6.5 ml 12proz. Natronlauge und 0.6 g Zinkstaub zugefügt. Nach 1 h bei 70 °C ist die rote Mischung entfärbt. Nach einer weiteren h bei 80 °C wird auf 5 °C abgekühlt und unter Rühren bei 0 °C in eine Mischung von 3.5 g konz. Schwefelsäure in 20 ml Eiswasser, das mit CHCl<sub>3</sub> unterschichtet ist, gegossen. Die abgetrennte wäßrige Phase wird 2mal mit CHCl<sub>3</sub> extrahiert, die vereinigten CHCl<sub>3</sub>-Phasen werden 3mal mit Eiswasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> im Kühlstrank getrocknet. Einengen ergibt 0.80 g (76%) (*S,S*)-(+) -4,4'-*Di*-*sec*-butylhydrazobenzol. – <sup>1</sup>H-NMR<sub>90</sub> (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.82 (t, *J* = 7 Hz; 2 CH<sub>3</sub>), 1.20 (d, *J* = 7 Hz; 2 CH<sub>3</sub>), 1.56 (qui, *J* = 7 Hz; 2 CH<sub>2</sub>), 2.51 (sext, *J* = 7 Hz; 2 CH), 6.88, 7.05 (AA'BB', *J* = 8 Hz; 8H), 7.23 (s; 2 NH).

*Dehydrierung zum cis/trans-Azobenzolgemisch analog Lit. 9)*

*Allgemeine Vorschrift:* Unter Eiskühlung und N<sub>2</sub> wird das rohe Hydrazobenzol, gelöst in CHCl<sub>3</sub>, zu aktiviertem Mangandioxid (bei 80 °C evakuiert und 3mal mit N<sub>2</sub> belüftet) gegeben. Nach 30 min Rühren wird vom Mangandioxid abgesaugt, 2mal mit CHCl<sub>3</sub> nachgewaschen, die vereinigten Filtrate werden eingeengt und an Kieselgel chromatographiert. 1.00 g (3.4 mmol) des erhaltenen rohen Hydrazobenzols werden in 6 ml CHCl<sub>3</sub> mit 5.5 g MnO<sub>2</sub> dehydriert. Das Produktgemisch wird auf 3 g Kieselgel (desaktiviert mit 2% Wasser) aufgezogen und an 110 g Kieselgel (nicht desaktiviert) mit Benzin (Sdp. bis 40 °C)/Ether (95:5) chromatographiert.

Fraktion 1–2: *trans*-**8a**, 0.42 g (42%), Schmp. 87 °C, orange.

Fraktion 3–12: *cis/trans*-**8a**.

Fraktion 13–33: *cis*-**8a**, 0.40 g (40%), rot, ölig.

*trans*-**8a**: UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 335 (4.42), 435 nm (3.0). – <sup>1</sup>H-NMR<sub>270</sub> (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.85 (t, *J* = 7 Hz; 2 CH<sub>3</sub>), 1.28 (d, *J* = 7 Hz; 2 CH<sub>3</sub>), 1.65 (qui, *J* = 7 Hz; 2 CH<sub>2</sub>), 2.69 (sext, *J* = 7 Hz; 2 CH), 7.32, 7.83 (AA'BB', *J* = 8.5 Hz; 8H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 12.1 (q; 2 CH<sub>3</sub>), 21.7 (q; 2 CH<sub>3</sub>), 31.2 (t, 2 CH<sub>2</sub>), 41.8 (d; 2 CH), 122.9 (d; C-3,5,3',5'), 127.7 (d; C-2,6,2',6'), 150.9 (s; C-4,4'), 151.5 (s; C-1,1').

$$[\alpha]^{25} \frac{589 \quad 578 \quad 546 \text{ nm}}{+73.5 \quad +77.0 \quad +97.5} \quad (0.08\text{proz. in Benzol})$$

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub> (294.4) Ber. C 81.58 H 8.90 N 9.51 *trans*: Gef. C 81.39 H 8.79 N 9.76  
*cis*: Gef. C 81.46 H 8.91 N 9.36

*cis*-**8a**: UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 302 (3.85), 435 nm (3.2). – <sup>1</sup>H-NMR<sub>270</sub> (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.75 (t, *J* = 7 Hz; 2 CH<sub>3</sub>), 1.19 (d, *J* = 7 Hz; 2 CH<sub>3</sub>), 1.52, 1.55 (AB qui, *J* = 7 Hz; 2 CH<sub>2</sub>), 2.54 (sext, *J* = 7 Hz; 2 CH), 6.79, 7.04 (AA'BB', *J* = 8 Hz; 8H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.9 (q; 2 CH<sub>3</sub>), 21.6 (q; 2 CH<sub>3</sub>), 31.1 (t; 2 CH<sub>2</sub>), 41.4 (d; 2 CH), 120.8 (d; C-3,5,3',5'), 127.2 (d; C-2,6,2',6'), 147.1 (s; C-1,4,1',4').

$$[\alpha]^{25} \frac{589 \quad 578 \text{ nm}}{+181 \quad +200} \quad (0.15\text{proz. in Benzol})$$

*Allgemeine Vorschrift zur Reduktion der Nitroverbindungen 6b–d und 7a–d:* Zu einer gerührten Mischung aus Nitroverbindung, frisch hergestellter 25proz. Natronlauge und Ethanol wird spatelweise Zinkstaub so gegeben, daß die Mischung leicht siedet. Anschließend wird noch 1 h auf 85 °C erwärmt. Nach Abkühlen wird mit Ether gerührt, vom Rückstand dekantiert und

dieser noch 3mal mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherextrakte werden 3mal mit Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingeengt. Die erhaltene rohe Hydrazoverbindung wird direkt zur Azoverbindung dehydriert (entweder mit  $\text{NaOBr}$  oder aktiviertem  $\text{MnO}_2$ ).

*trans*- und *cis*-(*S,S*)-(-)-2,2'-Di-*sec*-butylazobenzol (**9a**): Aus 0.975 g (5.45 mmol) **7a**, 0.75 g  $\text{NaOH}$ , 2.25 ml Wasser, 0.75 ml Ethanol und 1.85 g Zinkstaub erhält man 0.775 g (96%) rohe Hydrazoverbindung, die mit 4.0 g  $\text{MnO}_2$  in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  dehydriert wird. SC an 75 g Kieselgel mit Benzin (Sdp. bis 40°C)/Ether (99: 1) ergibt 120 mg (16%) *trans*-**9a** und 130 mg (17%) *cis*-**9a**.

*trans*-**9a**:  $^1\text{H-NMR}_{270}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.87$  (t,  $J = 7$  Hz; 2  $\text{CH}_3$ ), 1.34 (d,  $J = 7$  Hz; 2  $\text{CH}_3$ ), 1.72, 1.76 (AB qui,  $J_{\text{AB}} = 7.2$  Hz; 2  $\text{CH}_2$ ), 3.93 (sext,  $J = 7$  Hz; 2 CH), 7.26 (mc; 2H), 7.42 (mc; 4H), 7.59 (d,  $J = 8$  Hz; 2H). – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 331 (4.17), 460 nm (2.71).

$$[\alpha]^{25} \quad \frac{589 \quad 578 \quad 546 \text{ nm}}{-52.5 \quad -47.5 \quad -37.5} \quad (0.04 \text{proz. in Benzol})$$

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2$  (294.4) Ber. C 81.58 H 8.90 N 9.51 *trans*-**9a**: Gef. C 81.71 H 8.88 N 9.39  
*cis*-**9a**: Gef. C 81.75 H 8.84 N 9.44

*cis*-**9a**:  $^1\text{H-NMR}_{270}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.97$  (t,  $J = 7$  Hz; 2  $\text{CH}_3$ ), 1.33 (d,  $J = 7$  Hz; 2  $\text{CH}_3$ ), 1.70, 1.83 (AB qui,  $J_{\text{AB}} = 14$  Hz; 2  $\text{CH}_2$ ), 3.3 (sext,  $J = 7$  Hz; 2 CH), 6.08 (dd,  $J = 8$  und 1.5 Hz; 2H), 6.84 (td,  $J = 8$  und 1.5 Hz; 2H), 7.14 (td,  $J = 8$  und 1 Hz; 2H), 7.33 (dd,  $J = 8$  und 1 Hz; 2H). – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 322 (3.94), 450 nm (3.01).

$$[\alpha]^{25} \quad \frac{589 \quad 578 \text{ nm}}{-205 \quad -221} \quad (0.1 \text{proz. in Benzol})$$

*trans*- und *cis*-(*S,S*)-(-)-4,4'-Bis(2-methylbutyl)azobenzol (**8b**): Aus 1.0 g (5.2 mmol) **6b**, 0.8 g  $\text{NaOH}$ , 2.4 ml Wasser, 0.8 ml Ethanol und 2.0 g Zn-Staub erhält man 0.80 g (95%) rohe Hydrazoverbindung, die in 15 ml Ether mit  $\text{NaOBr}$ -Lösung (aus 0.4 g Brom, 0.3 g  $\text{NaOH}$  und 3.75 ml Wasser) 10 min geschüttelt wird. Nach 3maligem Waschen der etherischen Phase mit Wasser und Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  erhält man nach Einengen 0.78 g (98%) Azoverbindung, die nach DC ca. 90% *trans*- und 10% *cis*-Isomeres enthält.

#### Photochemische *trans* → *cis*-Isomerisierung

*Allgemeine Vorschrift*: In einer zylindrischen Quarzküvette (10 cm lang., 2 cm Durchmesser, durch Umwicklung mit einem Siliconschlauch in Verbindung mit einem Cryomaten auf 5°C gekühlt) wird eine Lösung der Azoverbindung in 25 ml *n*-Pentan magnetisch gerührt und mit einem Hg-Hochdruckbrenner (HBO 100, Osram) bestrahlt. Das UV-Licht wird durch eine Sammellinse auf die kreisförmige Fläche der zylindrischen Küvette fokussiert und durch ein Interferenzfilter (Schott Nr. 21 617-06.,  $\lambda_{\text{max}}$  335 nm, HW 9.5 nm,  $T_{\text{max}}$  28.5%) selektiert.

0.78 g des vorstehenden Gemischs der Azoverbindung **8b** werden 12 h bestrahlt, wobei ca. 30–40% *cis*-Isomeres entstehen (DC). SC-Trennung an 60 g Kieselgel unter Lichtausschluß mit Ether/Benzin (bis Sdp. 40°C) (6:94) ergibt als 1. Fraktion 0.62 g (80%) *trans*-**8b** und 120 mg (15%) *cis*-**8b**.

*trans*-**8b**: Schmp. 50.5–51°C (aus Ethanol). – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 336 (4.31), 438 nm (3.10). –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.90$  (d,  $J = 6$  Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 0.93 (t,  $J = 6$  Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.12–1.49 (m, 2  $\text{CH}_2$ ), 1.73, 2.45, 2.72 (MAB,  $J_{\text{AB}} = 13.5$ ,  $J_{\text{BM}} = 7.5$ ,  $J_{\text{AM}} = 6$  Hz, 2 CH– $\text{CH}_2$ ), 7.29, 7.84 (AA'BB',  $J = 8$  Hz, 8H).

$$[\alpha]_{\text{RT}}^{\text{RT}} \frac{589 \quad 578 \quad 546 \text{ nm}}{-16.7 \quad -20.8 \quad -40.0} \quad (0.1 \text{proz. in } \text{CHCl}_3)$$

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2$  (322.5) Ber. C 81.94 H 9.38 N 8.69 *trans*-**8b**: Gef. C 81.69 H 9.44 N 8.81  
*cis*-**8b**: Gef. C 82.01 H 9.51 N 8.46

*cis*-**8b**: Orangefarbenes Öl. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 302 (4.1), 435 nm (3.19). –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.84 (t,  $J$  = 6 Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 0.93 (d,  $J$  = 6 Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.30 (mc, 2  $\text{CH}_2$ ), 1.62, 2.20, 2.61 (MAB,  $J_{\text{AB}}$  = 13.5,  $J_{\text{AM}}$  = 7.5,  $J_{\text{BM}}$  = 6 Hz, 2 CH– $\text{CH}_2$ ), 6.79, 7.03 (AA'BB',  $J$  = 7.5 Hz, 8H).

$$[\alpha]_{\text{RT}}^{\text{RT}} \frac{589 \quad 578 \quad 546 \text{ nm}}{-36.8 \quad -43.4 \quad -70.8} \quad (0.1 \text{proz. in } \text{CHCl}_3)$$

*trans*- und *cis*-(*S,S*)-(-)-2,2'-Bis(2-methylbutyl)azobenzol (**9b**): Aus 0.87 g (4.5 mmol) **7b**, 0.7 g NaOH, 2.1 ml Wasser, 0.7 ml Ethanol und 1.75 g Zn-Staub erhält man 0.63 g rohe Hydrazoverbindung, die mit 4.0 g aktivem Mangandioxid in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  dehydriert wird. Rohausb. 0.53 g. SC an 55 g Kieselgel mit Benzin (Sdp. bis 40°C)/Ether (98:2) ergibt 130 mg (18%) *trans*-**9b** und 55 mg (8%) *cis*-**9b** als orangefarbene Öle neben nicht identifizierten Nebenprodukten.

*trans*-**9b**: UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 333 (4.16), 454 nm (2.76). –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.90 (d,  $J$  = 6 Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 0.95 (t,  $J$  = 6 Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.18–1.53 (m, 2  $\text{CH}_2$ ), 1.82 (M), 2.97 (B), 3.28 (A) (ABM-System,  $J_{\text{AB}}$  = 13.5,  $J_{\text{AM}}$  = 6,  $J_{\text{BM}}$  = 9 Hz, 2 CH– $\text{CH}_2$ ), 7.2–7.4 (m, 6H), 7.66 (dd,  $J$  = 7.5 und 2 Hz, 2H).

$$[\alpha]_{\text{RT}}^{\text{RT}} \frac{589 \quad 578 \quad 546 \text{ nm}}{-121.5 \quad -145.5 \quad -150.0} \quad (0.13 \text{proz. in } \text{CHCl}_3)$$

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2$  (322.5) Ber. C 81.94 H 9.38 N 8.69 *trans*-**9b**: Gef. C 82.09 H 9.47 N 8.51  
*cis*-**9b**: Gef. C 82.16 H 9.40 N 8.48

*cis*-**9b**:  $^1\text{H-NMR}_{270}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.94 (t,  $J$  = 7 Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 0.97 (d,  $J$  = 7 Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.27 (dq,  $J$  = 7 und 7 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.50 (dq,  $J$  = 7 und 7 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.83 (M), 2.63 (B), 2.92 (A) (ABM-System,  $J_{\text{AB}}$  = 13.5,  $J_{\text{AM}}$  = 7,  $J_{\text{BM}}$  = 8 Hz, 2 CH– $\text{CH}_2$ ), 6.04 (dd,  $J$  = 8 und 1.5 Hz, 2H), 6.85 (td,  $J$  = 8 und 1.5 Hz, 2H), 7.09 (td,  $J$  = 8 und 1.5 Hz, 2H), 7.23 (dd,  $J$  = 8 und 1.5 Hz, 2H).

*trans*- und *cis*-(*S,S*)-(+)-4,4'-Bis(3-methylpentyl)azobenzol (**8c**): Aus 828 mg (4.0 mmol) **6c**, 0.74 g NaOH, 2 ml Wasser, 0.7 ml Ethanol und 1.5 g Zn-Staub erhält man 780 mg rohe Hydrazoverbindung, die in 15 ml Ether mit NaOBr-Lösung (aus 0.4 g Brom, 0.3 g NaOH und 3.75 ml Wasser) wie bei **8b** behandelt wird. Erhalten werden 750 mg eines Gemisches von *trans*- und *cis*-**8c**, ca. 9:1. Die photochemische *trans*/*cis*-Isomerisierung (s. S. 2513) brachte nach 15 h Bestrahlung bei 5°C eine Anreicherung bis zu ca. 20% *cis*-**8c**. SC-Trennung des Gemisches an 70 g Kieselgel mit Benzin (Sdp. bis 40°C)/Ether (97:3) ergab als 1. Fraktion 590 mg (75%) *trans*-**8c**, Schmp. 45°C. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 335 (4.34), 437 nm (3.11). –  $^1\text{H-NMR}_{270}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.89 (t,  $J$  = 7 Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 0.94 (d,  $J$  = 6 Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.23 (dq,  $J$  = 6 und 7 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.35–1.52 (m, 3  $\text{CH}_2$ ), 1.61–1.75 (m, 2 CH), 2.64–2.74 (m, 2  $\text{CH}_2$ ), 7.32, 7.83 (AA'BB'-System,  $J$  = 8.5 Hz, 8H).

$$[\alpha]_{\text{RT}}^{\text{RT}} \frac{589 \quad 578 \quad 546 \text{ nm}}{+42.6 \quad +46.1 \quad +59.1} \quad (0.12 \text{proz. in } \text{CHCl}_3)$$

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_2$  (350.6) Ber. C 82.23 H 9.78 N 7.99 *trans*-**8c**: Gef. C 82.42 H 9.81 N 7.69  
*cis*-**8c**: Gef. C 82.50 H 9.63 N 7.81

Als 2. Fraktion erhält man 75 mg (10%) *cis*-**8c** als orangefarbenes Öl. –  $^1\text{H-NMR}_{270}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.86$  (t,  $J = 7$  Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 0.89 (d,  $J = 6$  Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.17 (dq,  $J = 6$  und 7 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.26–1.45 (m, 3  $\text{CH}_2$ ), 1.56–1.61 (m, 2 CH), 2.50–2.60 (m, 2  $\text{CH}_2$ ), 6.79, 7.05 (AA'BB'-System,  $J = 8.5$  Hz, 8H).

*trans*- und *cis*-(*S,S*)-(–)-2,2'-Bis(3-methylpentyl)azobenzol (**9c**): Aus 645 mg (3.1 mmol) **7c**, 0.58 g NaOH, 1.6 ml Wasser, 0.5 ml Ethanol und 1.2 g Zn-Staub erhält man 550 mg rohe Hydrazoverbindung, die mit 2.5 g aktivem  $\text{MnO}_2$  in 6 ml  $\text{CHCl}_3$  dehydriert wird. Rohausb. 480 mg. SC an 50 g Kieselgel mit Benzin (Sdp. bis 40°C)/Ether (99:1) ergibt als 1. Hauptfraktion 220 mg (40%) *trans*-**9c** als orangefarbenes Öl. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 334 (4.12), 453 nm (2.76). –  $^1\text{H-NMR}_{270}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.87$  (t,  $J = 7$  Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 0.97 (d,  $J = 6.5$  Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.21 (qui,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.34–1.58 (m, 3  $\text{CH}_2$ ), 1.64–1.78 (m, 2 CH), 3.07–3.27 (m, 2  $\text{CH}_2$ ), 7.24–7.30 (m, 2H), 7.37 (mc, 4H), 7.65 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H).

$$[\alpha]_{\text{RT}} \quad \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \text{ nm}}{-39.3 \quad -48.3 \quad -80.7 \quad -81.3} \quad (0.14 \text{proz. in } \text{CHCl}_3)$$

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_2$  (350.3) Ber. C 82.23 H 9.78 N 7.99 Gef. C 82.11 H 9.83 N 8.17

2. Fraktion: 70 mg (13%) *cis*-**9c**, orangefarbenes Öl. –  $^1\text{H-NMR}_{270}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.89$  (d,  $J = 6.5$  Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 0.90 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 0.98 (d,  $J = 6$  Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 0.99 (t,  $J = 6$  Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.16–1.31 (m, 2  $\text{CH}_2$ ), 1.40–1.63 (m, 2  $\text{CH}_2$ ), 1.67–1.95 (m, 4 CH), 2.83, 2.88 (ABt,  $J = 13$  und 10 Hz, 2  $\text{CH}_2$  *tr*), 3.82, 3.89 (ABt,  $J = 13$  und 6 Hz, 2  $\text{CH}_2$  *cis*), 6.07 (dd,  $J = 8$  und 1 Hz, 2  $\text{H}_A$ ), 6.19 (d, br,  $J = 8$  Hz, 2  $\text{H}_A$ ), 6.85 (td,  $J = 7.5$  und 1 Hz, 2  $\text{H}_B$ ), 7.09 (td,  $J = 7.5$  und 1 Hz, 2  $\text{H}_C$ ), 7.14 (td,  $J = 7.5$  und 1.5 Hz, 2  $\text{H}_B$ ), 7.27 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2  $\text{H}_D$ ), 7.59 (dd,  $J = 7.5$  und 1.5 Hz, 2  $\text{H}_D$ ), 7.63 (td,  $J = 7.5$  und 1.5 Hz, 2  $\text{H}_C$ ) (Zuordnung der Signale durch Spinentkopplung).

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_2$  Ber. 350.2727 Gef. 350.2717 (MS)

*trans*- und *cis*-(*S,S*)-(+)4,4'-Bis(4-methylhexyl)azobenzol (**8d**): Aus 1.10 g (5.0 mmol) **6d**, 0.8 g NaOH, 2.4 ml Wasser, 0.8 ml Ethanol und 2.0 g Zn-Staub erhält man 0.98 g rohe Hydrazoverbindung, die in 15 ml Ether mit NaOBr-Lösung (aus 0.5 g Brom, 0.38 g NaOH und 5 ml Wasser) wie bei **8b** behandelt wird. Erhalten werden 900 mg *cis/trans*-**8d** ca. 10:90. Photochemische *trans/cis*-Isomerisierung wie bei **8b** brachte nur eine geringe *cis*-Anreicherung (ca. 25%). SC-Trennung an 90 g Kieselgel mit Benzin (Sdp. bis 40°C)/Ether (97:3) ergab als 1. Fraktion 710 mg (75%) *trans*-**8d**, Schmp. 128°C. – UV ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 335 (4.35), 438 nm (3.12). –  $^1\text{H-NMR}_{90}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.89$  (t,  $J = 6$  Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 0.89 (d,  $J = 6$  Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.10–1.83 (m, 14H), 2.69 (t,  $J = 6$  Hz, 2  $\text{CH}_2$ ), 7.33, 7.86 (AA'BB'-System,  $J = 8$  Hz, 8H).

$$[\alpha]_{\text{RT}} \quad \frac{589 \quad 578 \quad 546 \text{ nm}}{+9.4 \quad +10.1 \quad +10.9} \quad (0.13 \text{proz. in } \text{CHCl}_3)$$

$\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_2$  (378.6) Ber. C 82.48 H 10.12 N 7.40 *trans*-**8d**: Gef. C 82.33 H 10.01 N 7.67  
*cis*-**8d**: Gef. C 82.77 H 10.10 N 7.26

2. Fraktion: 110 mg (12%) *cis*-**8d** als orangefarbenes Öl. –  $^1\text{H-NMR}_{270}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.84$  (t,  $J = 6.5$  Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 0.84 (d,  $J = 6.5$  Hz, 2  $\text{CH}_3$ ), 1.05–1.18 (m, 2  $\text{CH}_2$ ), 1.24–1.37 (m, 4  $\text{CH}_2$ ), 1.50–1.64 (m, 2 CH), 2.53 (t,  $J = 8$  Hz, 2  $\text{CH}_2$ ), 6.80, 7.05 (AA'BB'-System,  $J = 8$  Hz, 8H).

*trans*- und *cis*-(*S,S*)-(–)-2,2'-Bis(4-methylhexyl)azobenzol (**9d**): Aus 900 mg (4.07 mmol) **7d**, 650 mg NaOH, 2 ml Wasser, 0.65 ml Ethanol und 1.63 g Zn-Staub erhält man 800 mg rohe Hydrazoverbindung, die mit 3.5 g aktivem  $\text{MnO}_2$  in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  dehydriert wird. SC an 80 g Kiesel-

gel mit Benzin (Sdp. bis 40°C)/Ether (97:3) ergibt als 1. Fraktion 180 mg (24%) *trans*-**9d** als orangefarbenes Öl. – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 333 (4.06), 453 nm (2.70). – <sup>1</sup>H-NMR<sub>270</sub> (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.83 (t, J = 7 Hz, 2 CH<sub>3</sub>), 0.84 (d, J = 7 Hz, 2 CH<sub>3</sub>), 1.06–1.46 (m, 10H), 1.62–1.74 (m, 4H), 3.13 (t, J = 7.5 Hz, 2 CH<sub>2</sub>), 7.24–7.30 (m, 2H), 7.34–7.41 (m, 4H), 7.63 (d, J = 8 Hz, 2H).

$$[\alpha]_{\text{RT}}^{\text{RT}} \quad \frac{589 \quad 578 \quad 546 \text{ nm}}{-6.7 \quad -8.6 \quad -15.6} \quad (0.10\text{proz. in CHCl}_3)$$

C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub> (378.6) Ber. C 82.48 H 10.12 N 7.40 Gef. C 82.51 H 10.03 N 7.61

2. Fraktion: 140 mg (18%) *cis*-**9d** als orangefarbenes Öl. – <sup>1</sup>H-NMR<sub>270</sub> (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.85 (d, J = 6.5 Hz, 4 CH<sub>3</sub>), 0.86 (t, J = 6.5 Hz, 4 CH<sub>3</sub>), 1.08–1.53 (m, 8 CH<sub>2</sub>), 1.66–1.79 (m, 4 CH<sub>2</sub>), 1.90 (sext, br, J = 7 Hz, 4 CH), 2.82, 2.85 (ABt, J = 12 und 8 Hz, 2 CH<sub>2</sub> *tr*), 3.82, 3.85 (ABt, J = 12 und 8 Hz, 2 CH<sub>2</sub> *cis*), 6.07 (dd, J = 7.5 und 1 Hz, 2 H<sub>A</sub>), 6.18 (dd, J = 7.5 und 1 Hz, 2 H<sub>A</sub>'), 6.85 (td, J = 7.5 und 1 Hz, 2 H<sub>B</sub>), 7.09 (td, J = 7.5 und 1 Hz, 2 H<sub>C</sub>), 7.15 (td, J = 7.5 und 1 Hz, 2 H<sub>B</sub>'), 7.28 (d, br, J = 7.5 Hz, 2 H<sub>D</sub>), 7.58 (dd, J = 7.5 und 1 Hz, 2 H<sub>D</sub>'), 7.64 (td, J = 7.5 und 1 Hz, 2 H<sub>C</sub>).

#### Darstellung der Azoxyverbindungen

*Allgemeine Vorschrift:* Das substituierte Azobenzol wird in CHCl<sub>3</sub> gelöst und mit *m*-Chlorperbenzoesäure (**16**, 50% Überschuß) versetzt. Unter Rühren und Eiskühlung wird solange mit einer 500-W-Glühlampe bestrahlt, bis das Azobenzol verbraucht ist (DC-Kontrolle). Dann wird mit Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das nach Einengen erhaltene Rohprodukt chromatographiert.

(*S,S*)-(+)-4,4'-Di-*sec*-butylazoxybenzol (**17a**): Aus 0.30 g (1.02 mmol) **8a**, 3.5 ml CHCl<sub>3</sub> und 0.32 g (1.53 mmol) **16** (85proz.) erhält man 0.307 g Rohprodukt, das an 35 g Kieselgel mit Benzin/Ether (95:5), dann mit steigendem Ether-Zusatz chromatographiert wird. Ausb. 0.14 g (44%), gelbliches Öl, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +46.5° (0.22proz. in Benzol). – <sup>1</sup>H-NMR<sub>270</sub> (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.84 (t, J = 7 Hz, 2 CH<sub>3</sub>), 1.27 (d, J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.28 (d, J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.63 (qui, J = 7.5 Hz, 2 CH<sub>2</sub>), 2.63–2.75 (m, 2 CH), 7.27 (d, J = 9 Hz, 2H), 7.28 (d, J = 9 Hz, 2H), 8.13 (d, J = 9 Hz, 2H), 8.20 (d, J = 9 Hz, 2H). – MS: *m/e* = 310 (11%, M<sup>+</sup>), 294 (22, M – O), 281 (10, M – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 253 (11, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 225 (4), 179 (11), 150 (50), 133 (100).

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O (310.4) Ber. C 77.38 H 8.44 N 9.02 **17a**: Gef. C 77.09 H 8.31 N 9.20

**18a**: Gef. C 77.22 H 8.39 N 9.22

(*S,S*)-(+)-2,2'-Di-*sec*-butylazoxybenzol (**18a**): Aus 87 mg (0.34 mmol) **9a**, 1 ml CHCl<sub>3</sub> und 103 mg (0.51 mmol) **16** (85proz.) erhält man 90 mg Rohprodukt, das an 35 g Kieselgel mit Benzin/Ether (95:5) unter Lichtausschluß getrennt wird. Ausb. 34 mg (37%) orangefarbenes Öl. – <sup>1</sup>H-NMR<sub>270</sub> (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.82 (t, J = 7.5 Hz, CH<sub>3</sub>), 0.84 (t, J = 7.5 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.22 (d, J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.30 (d, J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.50–1.81 (m, 2 CH<sub>2</sub>), 3.05 (sext, J = 7 Hz, CH), 3.13 (sext, J = 7 Hz, CH), 7.28–7.38 (m, 4H), 7.41, 7.45 (ABd, J = 8 und 1 Hz, 2H), 7.51 (dd, J = 8 und 1 Hz, 1H), 7.93 (dd, J = 8 und 1 Hz, 1H). – MS: *m/e* = 310 (1%, M<sup>+</sup>), 293 (34, M – OH), 281 (25, M – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 265 (33, M – O – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 253 (48, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 225 (21), 162 (32), 146 (100), 132 (55), 120 (42).

(*S,S*)-(+)-4,4'-Bis(2-methylbutyl)azoxybenzol (**17b**): Aus 0.31 g (0.96 mmol) **8b** und 0.29 g (1.44 mmol) **16** (85proz.) in 3 ml CHCl<sub>3</sub> erhält man 0.30 g Rohprodukt, das, an 35 g Kieselgel getrennt, 0.25 g (77%) **17b** ergibt. Schmp. 49–50°C, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +22.2° (0.21proz. in Benzol). – <sup>1</sup>H-NMR<sub>90</sub> (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.85 (d, J = 7 Hz, 2 CH<sub>3</sub>), 0.91 (t, J = 7 Hz, 2 CH<sub>3</sub>), 1.10–1.87 (m, 2 CH<sub>2</sub>, 2 CH), 2.40, 2.71 (ABd, J = 15 und 6 Hz, CH<sub>2</sub>), 2.42, 2.73 (ABd, J = 15 und 6 Hz,

CH<sub>2</sub>), 7.27, 8.16 (AA'BB'-System,  $J = 8$  Hz, 4H), 7.28, 8.20 (AA'BB'-System,  $J = 8$  Hz, 4H). – MS:  $m/e = 338$  (10%, M<sup>+</sup>), 322 (18, M – O), 281 (12, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 265 (10, M – O – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 253 (11), 147 (100, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>), 133 (50, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>).

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O (338.5) Ber. C 78.06 H 8.93 N 8.28 **17b**: Gef. C 78.12 H 8.87 N 8.39  
**18b**: Gef. C 78.21 H 8.88 N 8.41

(*S,S*)-(+)-2,2'-Bis(2-methylbutyl)azoxybenzol (**18b**): Aus 100 mg (0.31 mmol) **9b** und 95 mg (0.47 mmol) **16** (85proz.) in 1 ml CHCl<sub>3</sub> erhält man 90 mg Rohprodukt, das, an 25 g Kieselgel mit Benzin/Ether (95:5) getrennt, 72 mg (69%) **18b** ergibt (gelbes Öl). – <sup>1</sup>H-NMR<sub>270</sub> (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.89$  (d,  $J = 7$  Hz, CH<sub>3</sub>), 0.91 (t,  $J = 7$  Hz, CH<sub>3</sub>), 0.91 (d,  $J = 7$  Hz, CH<sub>3</sub>), 0.94 (t,  $J = 7$  Hz, CH<sub>3</sub>), 1.16–1.32 (m, CH<sub>2</sub>), 1.43–1.55 (m, CH<sub>2</sub>), 1.68–1.82 (m, 2 CH), 2.78, 2.98 (ABd,  $J = 13.8$  und 6.5 Hz, CH<sub>2</sub>), 2.84, 3.25 (ABd,  $J = 13.8$  und 6.5 Hz, CH<sub>2</sub>), 6.85 (t,  $J = 9$  Hz, 1H), 6.87 (d,  $J = 9$  Hz, 1H), 7.23–7.41 (m, 5H), 7.78 (d,  $J = 8$  Hz, 1H). – MS:  $m/e = 338$  (11%, M<sup>+</sup>), 322 (1, M – O), 321 (2, M – OH), 281 (29, M – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 163 (37), 161 (46), 132 (64, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>), 106 (100, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO).

(*S,S*)-(+)-4,4'-Bis(3-methylpentyl)azoxybenzol (**17c**): Aus 0.20 g (0.57 mmol) **8c** und (0.89 mmol) **16** (85proz.) in 2 ml CHCl<sub>3</sub> erhält man 0.16 g Rohprodukt, das, an 20 g Kieselgel mit Benzin/Ether (95:5) getrennt, 55 mg (26%) **17c** ergibt. Schmp. 49–51 °C,  $[\alpha]_D^{25} = +22.3^\circ$  (0.20proz. in Benzol). – <sup>1</sup>H-NMR<sub>90</sub> (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.90$  (t,  $J = 7$  Hz, 2 CH<sub>3</sub>), 0.95 (d,  $J = 7$  Hz, 2 CH<sub>3</sub>), 1.20–1.75 (m, 4 CH<sub>2</sub>, 2 CH), 2.70 (t, br,  $J = 7$  Hz, 2 CH<sub>2</sub>), 7.30, 8.13 (AA'BB'-System,  $J = 8$  Hz, 4H), 7.31, 8.20 (AA'BB'-System,  $J = 8$  Hz, 4H). – MS:  $m/e = 366$  (42%, M<sup>+</sup>), 350 (9, M – O), 310 (71, M – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), 281 (45, M – C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 253 (51), 244 (13), 197 (13), 161 (32), 133 (100, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>).

C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O (366.5) Ber. C 78.64 H 9.35 N 7.64 **17c**: Gef. C 78.91 H 9.31 N 7.78  
**18c**: Gef. C 78.87 H 9.36 N 7.78

(*S,S*)-(+)-2,2'-Bis(3-methylpentyl)azoxybenzol (**18c**): Aus 0.112 g (0.32 mmol) **9c** und 97 mg (0.48 mmol) **16** (85proz.) in 1 ml CHCl<sub>3</sub> erhält man 76 mg Rohprodukt. SC an 20 g Kieselgel mit Benzin/Ether (95:5) ergibt 20 mg (17%) **18c** als Öl. – <sup>1</sup>H-NMR<sub>270</sub> (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.82$  (t,  $J = 7$  Hz, CH<sub>3</sub>), 0.84 (t,  $J = 7$  Hz, CH<sub>3</sub>), 0.88 (d,  $J = 6$  Hz, 2 CH<sub>3</sub>), 1.15 (qui,  $J = 7$  Hz, CH<sub>2</sub>), 1.28–1.45 (m, 3 CH<sub>2</sub>), 1.57–1.74 (m, 2 CH), 2.63–2.94 (m, 2 CH<sub>2</sub>), 7.29–7.45 (m, 6H), 7.58 (dd,  $J = 8$  und 1.5 Hz, 1H), 8.10 (dd,  $J = 8$  und 1.5 Hz, 1H). – MS:  $m/e = 336$  (4%, M<sup>+</sup>), 365 (3, M – 1), 349 (72, M – OH), 295 (30, M – C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 281 (100, M – C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 211 (40), 146 (21), 132 (14), 118 (77), 106 (72), 91 (62).

(*S,S*)-(+)-4,4'-Bis(4-methylhexyl)azoxybenzol (**17d**): Aus 0.90 g (2.38 mmol) **8d** und 0.81 g (4.0 mmol) **16** (85proz.) in 7.2 ml CHCl<sub>3</sub> erhält man 0.95 g Rohprodukt, das an 36 g Kieselgel mit Benzin/Ether (95:5) 2mal chromatographiert wird. Ausb. 0.40 g (42%) **17d** als Öl,  $[\alpha]_D^{25} = +4.95^\circ$ . – <sup>1</sup>H-NMR<sub>90</sub> (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.80$ –0.97 (m, 4 CH<sub>3</sub>), 1.27 (mc, 6 CH<sub>2</sub>), 1.59 (mc, 2 CH), 2.70 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2 CH<sub>2</sub>), 7.30, 8.13 (AA'BB'-System,  $J = 9$  Hz, 4H), 7.30, 8.20 (AA'BB'-System,  $J = 9$  Hz, 4H). – MS:  $m/e = 394$  (24%, M<sup>+</sup>), 378 (24, M – O), 366 (36, M – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 310 (4, M – C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>), 282 (6), 281 (10, M – C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 267 (16, M – C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>), 203 (16, N<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 175 (100, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 133 (12, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>), 119 (24), 106 (40).

C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O (394.6) Ber. C 79.14 H 9.79 N 7.10 **17d**: Gef. C 78.88 H 9.72 N 7.33  
**18d**: Gef. C 78.97 H 9.78 N 7.21

(*S,S*)-(+)-2,2'-Bis(4-methylhexyl)azoxybenzol (**18d**): Aus 90 mg (0.24 mmol) **9d** und 72.5 mg (0.358 mmol) **16** (85proz.) in 1 ml CHCl<sub>3</sub> erhält man 60 mg Rohprodukt. SC an Kieselgel ergibt 10 mg (11%) **18d** als Öl. – <sup>1</sup>H-NMR<sub>270</sub> (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.81$  (t,  $J = 6.5$  Hz, CH<sub>3</sub>), 0.82 (t,  $J = 6.5$  Hz, CH<sub>3</sub>), 0.82 (d,  $J = 6.5$  Hz, 2 CH<sub>3</sub>), 1.05–1.40 (m, 6 CH<sub>2</sub>), 1.52–1.72 (m, 2 CH), 2.70

(t,  $J = 8$  Hz, CH<sub>2</sub>), 2.81 (t,  $J = 8$  Hz, CH<sub>2</sub>), 7.32 (mc, 3H), 7.37 (t,  $J = 8$  Hz, 2H), 7.43 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 7.59 (d,  $J = 8$  Hz, 1H), 8.07 (d, br,  $J = 8$  Hz, 1H). – MS:  $m/e = 394$  (10%, M<sup>+</sup>), 393 (8), 378 (55, M – O), 377 (100, M – OH), 363 (6), 309 (54, M – C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 296 (67), 295 (99, M – C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 293 (44), 211 (97), 191 (58), 189 (37), 188 (48), 161 (11), 132 (11), 118 (18), 106 (25).

- 1) <sup>1a)</sup> G. Friedel, Ann. Phys. (Paris) **18**, 273 (1922). – <sup>1b)</sup> A. D. Buckingham, G. P. Caesar und M. B. Dunn, Chem. Phys. Lett. **3**, 540 (1969). – <sup>1c)</sup> H. Stegemeyer und K. J. Mainusch, Naturwissenschaften **58**, 599 (1971).
- 2) E. H. Korte, B. Schrader und S. Bualek, J. Chem. Res. (S) **1978**, 3001.
- 3) <sup>3a)</sup> H. J. Krabbe, H. Heggemeier, B. Schrader und E. H. Korte, Angew. Chem. **89**, 831 (1977). – <sup>3b)</sup> H. J. Krabbe, H. Heggemeier, B. Schrader und E. H. Korte, J. Chem. Res. (S) **1978**, 3023.
- 4) G. W. Gray und D. G. McDonnell, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **34**, (Letters) 211 (1977).
- 5) G. Heppke und F. Oestreicher, Z. Naturforsch., Teil A **32**, 899 (1977).
- 6) G. W. van der Meer und G. Vertogen, Z. Naturforsch., Teil A **34**, 1359 (1979).
- 7) F. Hentze, Z. Chem. **17**, 294 (1977).
- 8) Japan Kokai (Erf. Murakami, Yoshinobu, Morimoto, Kazuhisa), Jap. Pat. 75160225/226/227/228 (25.12.75) [Chem. Abstr. **85**, 20820a, 20821b, 20822c, 20823d (1976)].
- 9) J. A. Hyatt, Tetrahedron Lett. **1977**, 141.
- 10) W. Diepers, Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1963.
- 11) D. Dolphin, Z. Muljiani, J. Cheng und R. B. Meyer, J. Chem. Phys. **58**, 413 (1973).
- 12) A. A. Shaikh und K. A. Thakar, J. Indian Chem. Soc. **43**, 340 (1966).
- 13) <sup>13a)</sup> A. Mostad und C. Römning, Acta Chem. Scand. **25**, 3561 (1971). – <sup>13b)</sup> S. H. Ege und R. R. Sharp, J. Chem. Soc. **1971**, 2014. – <sup>13c)</sup> Über nähere Untersuchungen der Atropisomerie von *o,o'*-disubstituierten *cis*-Azoverbindungen soll demnächst berichtet werden.
- 14) J. H. Wotiz, J. S. Matthews und H. Greenfield, J. Am. Chem. Soc. **75**, 6342 (1953).
- 15) D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. **74**, 2137 (1952).
- 16) G. W. Gray und D. G. McDonnell, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **37**, 189 (1976).
- 17) K. B. Wiberg und B. J. Rowland, J. Am. Chem. Soc. **77**, 1159 (1955).
- 18) G. P. Giacomelli und L. Lardicci, Atti Soc. Toscana Sci. Nat., Pisa, Mem., Processi Verb., Ser. A **78**, 159 (1971).
- 19) Y. Y. Hsu und D. Dolphin, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **42**, 327 (1977).

[403/80]