

sieves and then distilled. $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ (*Alfa Inorganic*) and pyridine (*puriss. p.a., Fluka*) were used without further purification.

This work is part of project No. SR 3.131.69 of the *Schweizerischer Nationalfonds*.

BIBLIOGRAPHY

- [1] C. C. Hinckley, J. Amer. chem. Soc. *91*, 5160 (1969).
 [2] J. K. M. Sanders & D. H. Williams, J. Amer. chem. Soc. *93*, 641 (1971); P. V. Demarco, T. K. Elzey, R. B. Lewis & E. Wenkert, *ibid.* *92*, 5734 (1970).
 [3] e.g. F. A. Cotton & G. Wilkinson, 'Advanced Inorganic Chemistry', p. 542, Interscience, New York 1962.

19. Anil-Synthese

4. Mitteilung¹⁾

Über die Basen-katalysierte Umsetzung von 4-Methyl-azobenzol-Derivaten mit Anilen aromatischer Aldehyde

von B. Weickhardt²⁾ und A. E. Siegrist

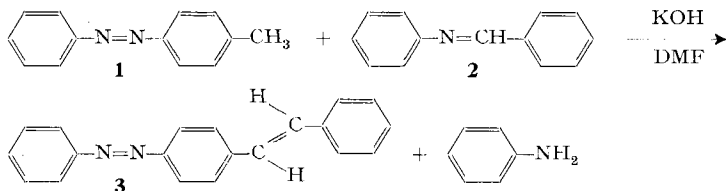
Organisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg (Schweiz)

(24. XI. 71)

Zusammenfassung. 4-Methyl-azobenzol-Derivate ohne elektronenanziehende Substituenten und ohne Gruppen, die mit Basen Salze bilden, werden mit Anilen aromatischer Aldehyde in Dimethylformamid in Gegenwart von Kaliumhydroxid oder Kalium-*t*-butylat zu Styryl-Derivaten umgesetzt («Anil-Synthese»). Bei Anwesenheit von elektronenanziehenden Gruppen dagegen werden die 4-Methyl-azobenzol-Derivate zu symmetrischen Dibenzyl- bzw. Stilben-Derivaten oxidiert. Mit 4-Benzyl-azobenzol-Derivaten gelingt die Anil-Synthese nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Elektronen-Donatoren in 4'-Stellung des Azobenzols.

Problemstellung. – 4-Styrylazobenzol-Derivate sind bislang nur vereinzelt bekannt geworden. Es war deshalb der Anreiz gegeben, solche Verbindungen mit Hilfe der Anil-Synthese [2] darzustellen, zumal die als Ausgangsprodukte benötigten 4-Methylazobenzol-Derivate in einfacher Weise zugänglich sind.

Nach dem Prinzip der Anil-Synthese sollte 4-Methylazobenzol (**1**) mit Benzalanilin (**2**) in Dimethylformamid (DMF) in Gegenwart von Kaliumhydroxid zum 4-*trans*-Styryl-azobenzol (**3**) umgesetzt werden können:



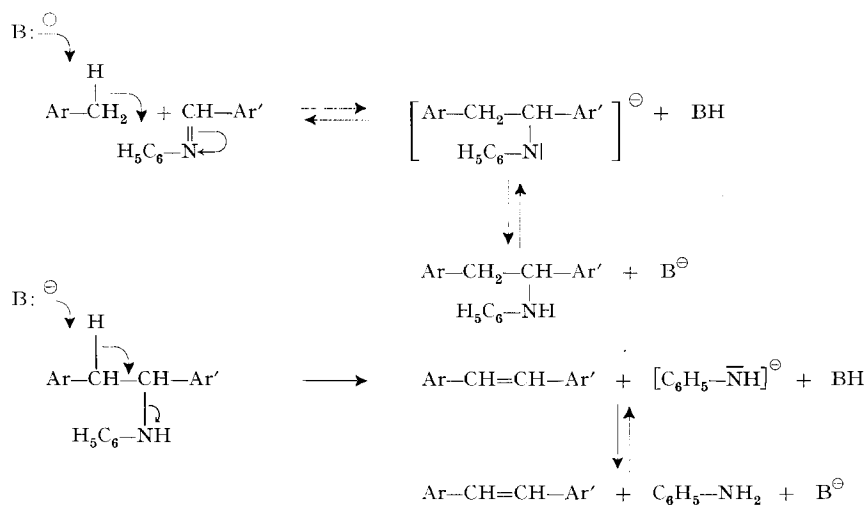
Die Voraussetzungen zum Gelingen dieser Synthese sind in zweifacher Weise gegeben. Einerseits verlangt nach Becker [3] die Umsetzung von Methylgruppen an aromatischen Systemen mit aromatischen Aldehydanilen unter basischen Bedin-

¹⁾ 3. Mitteilung siehe [1].

²⁾ Teil der Inaugural-Dissertation No. 677 von B. Weickhardt, Universität Freiburg, Schweiz.

gungen zu den entsprechenden Styrylderivaten eine Aktivierung der Methylgruppe durch elektronen-anziehende Substituenten. Bei **1** übernimmt die Azogruppe diese Aufgabe. Andererseits kann die zur Bildung des reaktionsfähigen Carbanions notwendige Aktivierung auch dann erfolgen, wenn zur Verteilung der Ladung ein resonanzfähiges System vorliegt [1]. Diese Voraussetzung wird durch das Azobenzol erfüllt.

1. Anil-Synthese. - Die wegen ihres breiten Anwendungsgebietes als Anil-Synthese bezeichnete Reaktion [2] lässt sich, ohne die Mitwirkung des Lösungsmittels zu berücksichtigen, wie folgt formulieren:



Als Basen kommen Kaliumhydroxid oder Kalium-*t*-butylat (KtB) in Frage. Eine wesentliche, wenn auch noch ungeklärte Rolle spielt indessen auch Dimethylformamid (DMF) als Lösungsmittel.

Die Überlegenheit der Aldehydanile über die ihnen zugrundeliegenden Aldehyde ist offenbar nicht in einer Vermeidung der Wasserbildung zu suchen [2]. Es scheint vielmehr, dass das Aldehydanil für einen nucleophilen Angriff durch das primär gebildete Carbanion geeigneter ist als der Aldehyd.

1.1. Anil-Synthesen mit erwartetem Reaktionsverlauf. In der vorliegenden Arbeit wurden die mit Z 1 bis Z 26 bezeichneten 4-Methylazobenzol-Derivate der Tab. I zu den entsprechenden Styrylverbindungen umgesetzt.

Die Anil-Synthese ergibt gute Ausbeuten in all jenen Fällen, in denen sich in 4'-Stellung des 4-Methylazobenzols ein π -Elektronendonator als Substituent befindet.

Im einzelnen wurden die methylsubstituierten Azobenzolderivate mit den Anilen bzw. den *p*-Chloranilen folgender Aldehyde umgesetzt: Benzaldehyd, *p*-Chlor-, *p*-Methoxy-benzaldehyd und Biphenyl-4-carbaldehyd. Mit 4-Dimethylamino-4'-methylazobenzol wurde die Anil-Synthese auch mit den *p*-Chloranilen einer Reihe weiterer Aldehyde ausgeführt. Die erhaltenen Styrylderivate sind in den Tabellen 1-21 aufgeführt.

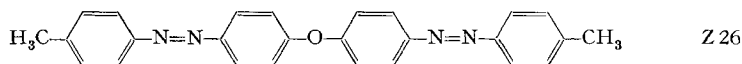
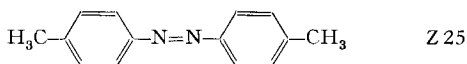
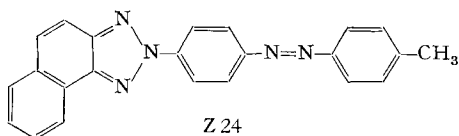
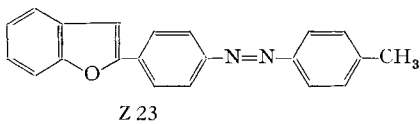
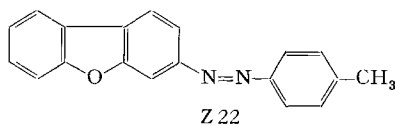
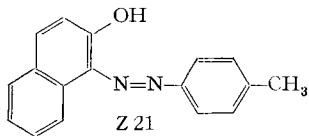
Bei höhermolekularen 4-Methylazobenzolen werden, besonders mit *p*-Phenylbenzalalinil, sehr schwerlösliche Produkte erhalten. Aus diesen konnten durch Um-

Tabelle I. Ausgangsverbindungen Z1–Z26

Grundformel	Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
	Z 1	CH ₃	H	H	H
	Z 2	CH ₃	CH ₃	H	H
	Z 3	CH ₃	H	CH ₃	H
	Z 4	CH ₃	H	H	CH ₃
	Z 5	CH ₃	H	H	Cl
	Z 6	CH ₃	H	H	OCH ₃
	Z 7	C ₂ H ₅	H	H	H
	Z 8	C ₂ H ₅	H	H	Cl
	Z 9	n-C ₃ H ₇	H	H	H

Grundformel	Nr.	R ¹	R ²	R ³	Nr.	R ¹	R ²	R ³
	Z 10	OCH ₃	H	H	Z 16	F	H	H
	Z 11	OC ₂ H ₅	H	H	Z 17	Cl	H	H
	Z 12	OC ₆ H ₅	H	H	Z 18	H	Cl	H
	Z 13	SCH ₃	H	H	Z 19	H	H	Cl
	Z 14	H	CH ₃	H	Z 20	C ₆ H ₅	H	H
	Z 15	H	H	H				

Weitere Ausgangsverbindungen

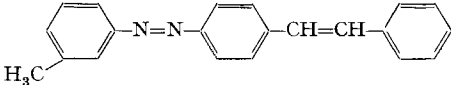
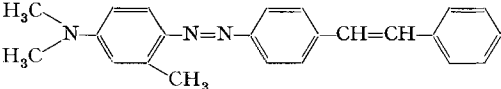
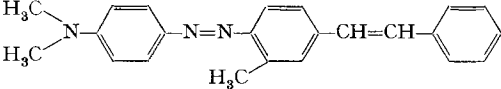
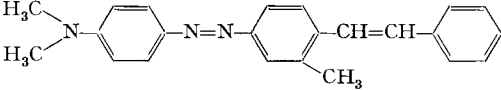


kristallisieren keine analysenreine Verbindungen gewonnen werden. Es wurden deshalb in den Aldehydteil löslichmachende Substituenten eingeführt. Dies geschah unter Verwendung der Anile von *p*-Isopropyl- und *m*-Methoxy-benzaldehyd (Tabellen 22–26).

Zur Klärung der Frage, ob ausser den Methylgruppen in 4-Stellung des Azobenzols auch solche in 2- oder 3-Stellung zur Anil-Synthese befähigt sind, wurden 4-Methylazobenzol-Derivate mit einer weiteren Methylgruppe in 2-, 2', 3-, 3'- bzw. 4'-Stellung eingesetzt. Es reagierten jedoch nur Methylgruppen in 4-Stellung.

Der Beweis für die Stellung der verbliebenen Methylgruppen wurde bei Styrylmethylazobenzol-Derivaten der Tab. II durch NMR.-Spektroskopie erbracht.

Tabelle II. *Chemische Verschiebung* (ppm bezogen auf Tetramethylsilan) *der Methylprotonen der Styryl-methyl-azobenzol-Derivate*

Verbindung	Chemische Verschiebung (C-CH ₃)
	2,42
	2,70
	2,70
	2,47

Die mittels eines 220-MHz-Gerätes³⁾ erreichte Aufspaltung der Signale der aromatischen Protonen erlaubte deren Zuordnung. Damit wurde indirekt die Stellung der nicht umgesetzten Methylgruppe festgestellt.

Aus der Kopplungskonstanten der Vinylprotonen ($J \sim 17$ Hz) wurde die zusätzliche Information erhalten, dass sie *trans*-ständig zueinander angeordnet sind. Dies bestätigt ein weiteres Mal, dass bei der Anil-Synthese die thermodynamisch stabileren *trans*-Styrylverbindungen gebildet werden.

1.2. *Einfluss von Substituenten auf die Elektronen-Spektren.* Im Bereich der dargestellten Verbindungen liegt das Absorptions-Maximum zwischen 376 und 481 nm (in DMF aufgenommen). Es lassen sich zwei ausgeprägt verschiedene Gruppen unterscheiden, je nachdem die 4-Styrylazobenzol-Derivate eine 4'-Dialkylamino-Gruppe enthalten oder nicht.

In der Tabelle III sind die untersuchten 4-Styrylazobenzole ohne Dialkylamino-Gruppe nach steigender Wellenlänge des Absorptions-Maximums (λ_{\max} in nm) aufgeführt. Die kürzestwellige Absorption wird mit 4-Styrylazobenzol ($\lambda_{\max} = 376$ nm), die längstwellige mit 4-(*p*-Methoxystyryl)-4'-methylthio-azobenzol ($\lambda_{\max} = 409$ nm) erreicht.

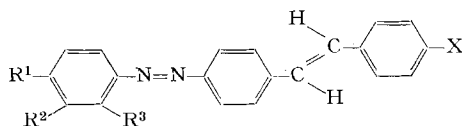
Tabelle IV enthält die entsprechenden Angaben betr. die 4-Styryl-4'-dialkylamino-azobenzole. Die kürzestwellige Absorption wird hier bei 4-Styryl-4'-dimethylamino-azobenzol ($\lambda_{\max} = 444$ nm), die längstwellige bei 3-Chlor-4-(*p*-phenylstyryl)-4'-diäthylamino-azobenzol ($\lambda_{\max} = 481$ nm) gefunden. Diese zweite Gruppe unterscheidet sich von der ersten einmal durch die bedeutend längerwellige Absorption und andererseits durch den geringeren Einfluss der *p*-Methoxy-Gruppe des Styryl-Restes gegenüber der *p*-Phenyl-Gruppe.

³⁾ An dieser Stelle möchten wir Herrn Prof. Dr. R. Ernst, ETH Zürich, unsern besten Dank für die Aufnahme der NMR.-Spektren aussprechen.

Eine noch längerwellige Absorption weisen die dargestellten 1-[(*p*-Styrylphenyl)-azo]-2-naphthol-Derivate auf, deren Absorptions-Maxima zwischen 498 und 503 nm liegen (siehe 1.3.1. und Tab. 21).

Tabelle III

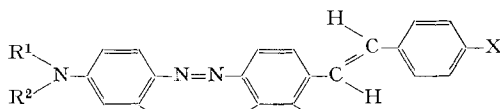
Einfluss der Substituenten R^1 , R^2 und R^3 auf die Elektronen-Anregung (λ_{\max} in nm)



R^1	R^2	R^3	$X =$			
			H	Cl	C_6H_5	OCH_3
H	H	H	376	374	386	390
F	H	H	377	378	386	394
H	CH_3	H	378	376	387	391
H	Cl	H	383	387	393	403
Cl	H	H	384	382	392	400
C_6H_5O	H	H	384	383	395	397
H_5C_2O	H	H	385	387	393	395
H_3CO	H	H	386	384	394	395
H	H	Cl	386	384	396	406
C_6H_5	H	H	390	392	398	404
H_3CS	H	H	398	401	405	409

Tabelle IV

Einfluss der Substituenten R^1 – R^5 auf die Elektronen-Anregung (λ_{\max} in nm)

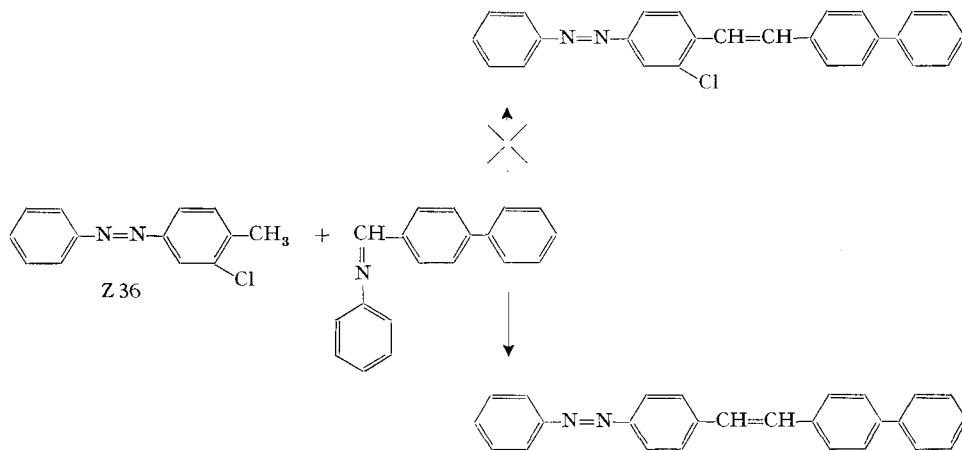


R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	$X =$			
					H	Cl	OCH_3	C_6H_5
CH_3	CH_3	H	H	CH_3	444	445	447	448
CH_3	CH_3	H	H	H	445	448	449	453
CH_3	CH_3	H	CH_3	H	447	445	450	450
CH_3	CH_3	CH_3	H	H	453	454	468	470
CH_3	CH_3	H	H	OCH_3	459	462	465	466
C_2H_5	C_2H_5	H	H	H	464	464	465	468
$N-C_3H_7$	$N-C_3H_7$	H	H	H	466	469	468	472
CH_3	CH_3	H	H	Cl	466	470	470	472
C_2H_5	C_2H_5	H	H	Cl	478	475	480	481

1.3. Spezialfälle. – 1.3.1. Substrate mit phenolischer OH-Gruppe. Bisher hatte die Anil-Synthese bei Substraten, die mit den verwendeten Basen Salze bilden, versagt [2]. Umso überraschender war es, dass 1-(*p*-Tolylazo)-2-naphthol in Gegenwart von Kalium-*t*-butylat oder Kaliumhydroxid zu den entsprechenden Styrylderivaten umgesetzt werden konnte (Tabelle 21).

Da dies aber weder beim 1-(*p*-Tolylazo)-4-naphthol noch beim 4-Methoxy-2'-hydroxy-4'-methyl-azobenzol gelang, muss angenommen werden, dass das Reaktionsvermögen der Methylgruppe durch die phenolische OH-Gruppe nicht unterdrückt wird, falls diese nicht am gleichen Kern wie die Methylgruppe sitzt und zusätzlich noch in eine Wasserstoffbrückenbindung einbezogen ist.

1.3.2. *Austausch von Chlor gegen Wasserstoff.* Bei der Reaktion von 3-Chlor-4-methyl-azobenzol (Z 36) mit dem Anil aus Biphenyl-4-carbaldehyd bei 90–95° wurde nicht, wie erwartet, das 3-Chlor-4-(*p*-phenylstyryl)-azobenzol, sondern das halogenfreie Analoge erhalten.



Diese Verbindung wurde schon früher, ausgehend von 4-Methylazobenzol (s. Tab. 15) erhalten; der Smp. von 260,5–263° und die übereinstimmenden Massenspektren bewiesen die Identität.

Als weiteres Beispiel für den Austausch von Chlor gegen Wasserstoff wurde das 4-Dimethylamino-3'-chlor-4'-methyl-azobenzol bei 90–95° mit Benzalanilin zur Reaktion gebracht. Dabei wurde das chlorfreie Derivat erhalten, obwohl bei 40–45° das halogenhaltige Produkt in guter Ausbeute dargestellt werden kann (s. Tab. 5).

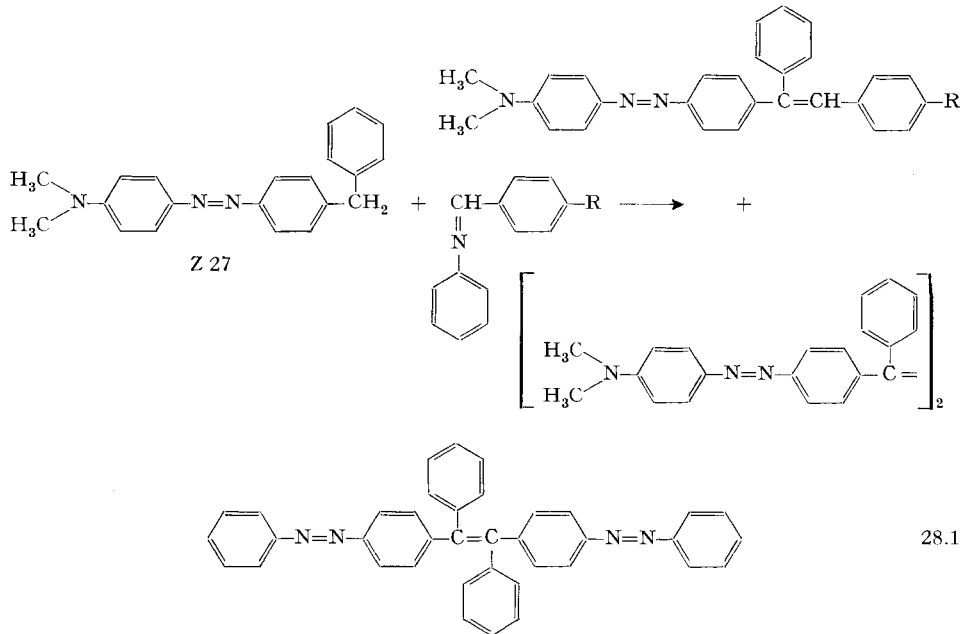
1.3.3. *Reaktionsvermögen der Benzylgruppen.* Bei den Arbeiten auf dem Gebiet der Anil-Synthese wurden bislang ausschliesslich Derivate mit Methylgruppen an aromatischen Ringen eingesetzt. Es war naheliegend, auch das Reaktionsverhalten von Benzylgruppen an aromatischen Ringen zu untersuchen.

Zunächst wurde 4-Dimethylamino-4'-benzyl-azobenzol (Z 27) mit verschiedenen Benzalanilinen zu den Styrylderivaten umgesetzt (s. Tab. 27). Hierbei entstehen neben den Styrylderivaten aber auch durch Oxydation die zugehörigen Stilben-derivate in geringer Ausbeute (s. Tab. 28).

In Abwesenheit der Dimethylaminogruppe, welche die Anil-Synthese begünstigt, tritt nur Oxydation ein. So wurde im Fall des 4-Benzylazobenzols (Z 28) einzig das Oxydationsprodukt 28.1 isoliert (s. Tab. 28). Seine Struktur ist belegt durch die Elementaranalyse (s. Tab. 28) und das Massenspektrum mit dem Molekel-Ion

M^{\oplus} 540 und den Fragmenten (in Klammern die versuchsweise Zurodnung) m/e : 435 ($M^{\oplus} - \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 105 ($\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5^{\oplus}$), 91 ($\text{NC}_6\text{H}_5^{\oplus}$) und 77 ($\text{C}_6\text{H}_5^{\oplus}$).

Das Reaktionsvermögen der Benzylgruppe scheint einen Übergang zwischen der Anil-Synthese und den Oxydationsreaktionen darzustellen.



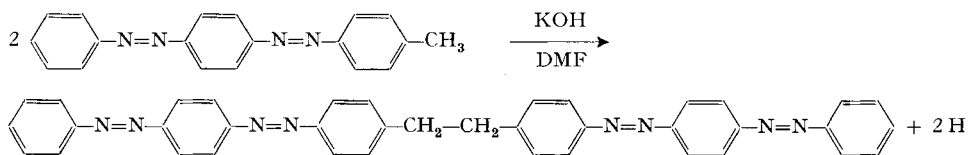
2. Oxydationsprozesse. – Bei der Umsetzung von aromatischen Aldehydanilen mit 4-Methylazobenzol-Derivaten, die mit elektronen-anziehenden Gruppen substituiert sind, unterbleibt die Anil-Synthese in Dimethylformamid in Gegenwart von Kaliumhydroxid und es entstehen Oxydationsprodukte des Methylazobenzol-Derivates. Derartige Reaktionen von Carbanionen, im speziellen von geeignet substituierten Benzyl-Anionen zu Bibenzyl- bzw. Stilben-Derivaten, sind beschrieben [4].

Bei 4-Methylazobenzol-Derivaten der Tabelle V haben wir Oxydationsreaktionen festgestellt.

Tabelle V. 4-Methylazobenzol-Derivate, die oxydiert werden

Grundformel	Nr.	R ¹	R ²	R ³
	Z 29	H	–	–
	Z 30	N(CH ₃) ₂	–	–
	Z 31	CN	H	H
	Z 32	CN	H	Cl
	Z 33	H	NO ₂	H
	Z 34	H	NO ₂	Cl
	Z 35	H	NO ₂	SO ₂ C ₆ H ₅

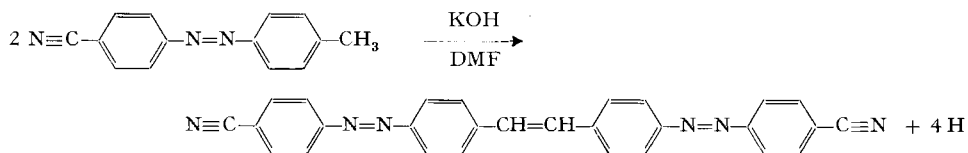
2.1. *Oxydation zum Bibenzyl-Derivat.* Im Fall des 4-(*p*-Tolylazo)-azobenzols ging die Oxydation nur bis zum Bibenzylderivat (s. Tabelle 29):



Die Struktur des Oxydationsproduktes wird gestützt durch die Elementaranalyse (s. Tab. 29) und das Massenspektrum mit dem Molekel-Ion M^\oplus 598 und der Basispitze m/e : 299 ($M^\oplus/2$).

Die Azogruppe in der 4'-Stellung wirkt auf das 4-Methylazobenzol als schwacher Elektronenakzeptor. Dieser Einfluss der Azogruppe kann selbst durch eine zusätzliche Dimethylaminogruppe, wie dies am Beispiel von 4-Dimethyl-amino-4'-(*p*-tolylazo)-azobenzol gezeigt wurde, nicht kompensiert werden (s. Tab. 29).

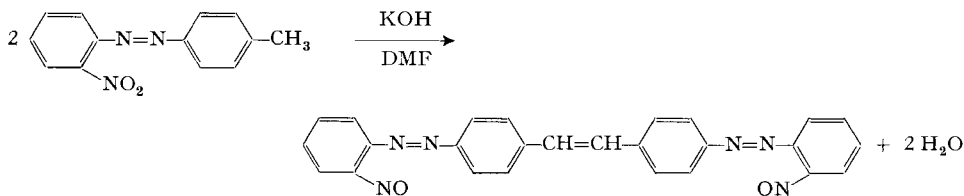
2.2. *Oxydation zum Stilben-Derivat.* Wird in das 4-Methylazobenzol ein stärkerer Elektronenakzeptor als die Phenylazogruppierung eingeführt, so tritt Oxydation bis zur Stilbenverbindung ein (s. Tab. 30). Dies konnte bei 4-Cyano-4'-methyl-azobenzolen gezeigt werden:



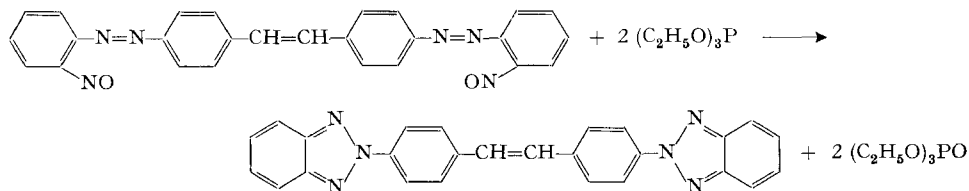
Die Struktur obiger Verbindung ist gesichert durch die Elementaranalyse (s. Tab. 30) und das Massenspektrum mit dem Molekel-Ion M^\oplus 438 und den Fragmenten (in Klammern die versuchsweise Zuordnung) m/e : 412 ($M^\oplus - \text{CN}$), 308 ($M^\oplus - \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$), 178 ($M^\oplus - 2 \text{ N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$) und 102 ($\text{NCC}_6\text{H}_4^\oplus = \text{Basisspitze}$).

Was das Oxydationsmittel betrifft, so ist bekannt [5], dass Aldehydanile als Oxydationsmittel, unter Reduktion zum entsprechenden Benzylanilin, wirken können. Doch finden die hier erwähnten Oxydationsprozesse auch in Abwesenheit von Aldehydanil und Luft (Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre) statt. In diesem Fall wirkt wohl das Azobenzol als Oxydationsmittel.

2.3. *Stilbenbildung unter Reduktion der Nitrogruppe.* In Bezug auf das Oxydationsmittel haben wir bei 2-Nitro-4'-methyl-azobenzol und seinen Derivaten eine spezielle Situation. Hier wirkt die Nitrogruppe intra- oder intermolekular oxydierend unter Reduktion zur Nitrosogruppe (Tab. 31).



Die Struktur der Nitrosoverbindung wird gestützt durch die Elementaranalyse (s. Tab. 31) und folgende Beobachtungen. Das Massenspektrum zeigt eindeutig das Molekel-Ion $M^{\oplus} 446$. Daneben treten allerdings auch nicht eindeutig zuzuordnende Fragmente auf. Dies überrascht aber bei einer aromatischen Nitrosoverbindung nicht sehr. Die Nitrosoverbindung liess sich durch reduzierenden Ringschluss mit Triäthylphosphit nach *Cadogan* [6] zum 4,4'-Bis-(benztriazol-2-yl)-stilben umsetzen (s. Tab. 32).



Ganz allgemein kann gesagt werden, dass die Oxydationsprozesse gegenüber der Anil-Synthese begünstigt sind, wenn das primär gebildete Carbanion durch induktive oder mesomere Effekte stabilisiert wird.

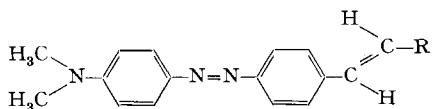
3. Tabellarische Übersicht der dargestellten Verbindungen

In den Tabellen 1 bis 32 und Z 1 bis Z 6 bedeuten:

Spalte I	obere Zeile	Formel-Nummer	
	untere Zeile:	Darstellungs-Vorschrift	
Spalte II		Strukturelemente	
Spalte III	obere Zeile:	Roh-Ausbeute in %	
	untere Zeile:	Ausbeute an analysenreiner Verbindung in %	
Spalte IV	obere Zeile:	Farbe:	
		1 hellgelb	9 scharlach-rot
		2 gelb	10 rot
		3 braunstichig-gelb	11 blautichig-rot
		4 gelb-orange	12 braunstichig-rot
		5 hellorange	13 rubin-rot
		6 orange	14 rot-violett
		7 braun-orange	15 rotstichig-braun
		8 orange-rot	
	untere Zeile:	Kristallform:	
		B Blättchen	N Nadelchen
		K feine Kristalle	S Spiesse
Spalte V	obere Zeile:	Smp. (unkorr.) in °C	
	untere Zeile:	Umkristallisationsmedium, in Klammern Lösungsmittel für die Säulenchromatographie:	
		1 Wasser	7 Tetrachloräthylen
		2 Methanol	8 Hexan
		3 Äthanol	9 Cyclohexan
		4 Dioxan	10 Toluol
		5 Dimethylformamid	11 Xylol
		6 Chloroform	12 <i>o</i> -Dichlorbenzol
Spalte VI		Summenformel, Molekulargewicht und (für neue Verbindungen) Analysendaten	
	obere Zeile:	berechnet; untere Zeile: gefunden	
Spalte VII		Absorptions-Maxima (in DMF):	
	links:	λ_{\max} in nm; rechts: mol. Extinktion	
Spalte VIII		Literatur-Smp. oder Hinweise darauf.	

Tabelle 1

4-Dimethylamino-4'-styryl-azobenzol-Derivate
(aus 4-Dimethylamino-4'-methyl-azobenzol
(Z 1)-KOH)



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
1.1 D	C ₆ H ₅	81,5 58,0	8 K	246,5-247,5 11	C ₂₂ H ₂₁ N ₃ (327,41) Analyse stimmend	334 445	1,50 4,20	205° [7]
1.2 A	<i>m</i> -C ₆ H ₄ CH ₃	85,8 54,1	6 K	199-199,5 3+10	C ₂₈ H ₂₃ N ₃ (341,44) C 80,90 H 6,79 N 12,31 C 80,81 H 6,87 N 12,25	335 447	1,66 4,20	
1.3 D	<i>p</i> -C ₆ H ₄ CH(CH ₃) ₂	75,0 41,3	8 K	238,5-240 11	C ₂₅ H ₂₇ N ₃ (369,49) C 81,28 H 7,37 N 11,37 C 81,37 H 7,40 N 11,62	336 446	1,50 4,35	
1.4 C	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃	83,3 69,8	8 N	248-249 11	C ₂₆ H ₂₉ N ₃ (383,52) C 81,42 H 7,62 N 10,96 C 81,65 H 7,72 N 10,94	336 447	1,64 4,20	
1.5 C	2,4-C ₆ H ₃ (C ₂ H ₅) ₂	36,5 27,2	6 K	141-141,5 3	C ₂₆ H ₂₉ N ₃ (383,52) C 81,42 H 7,62 N 10,96 C 81,31 H 7,62 N 10,76	333 445	1,30 3,98	
1.6 D	<i>p</i> -C ₆ H ₄ C ₆ H ₅	92,9 74,0	8 K	293-294 12	C ₂₈ H ₂₅ N ₃ (403,50) C 83,34 H 6,25 N 10,41 C 83,04 H 6,41 N 10,38	345 453	2,20 4,80	
1.7 B	<i>o</i> -C ₆ H ₄ Cl	74,4 66,2	8 B	180-180,5 3+10	C ₂₂ H ₂₀ ClN ₃ (361,88) C 73,02 H 5,57 N 11,61 C 73,22 H 5,63 N 11,42	330 450	1,80 3,90	
1.8 A	<i>m</i> -C ₆ H ₄ Cl	72,8 63,4	6 B	196,5-197 3+10	C ₂₂ H ₂₀ ClN ₃ (361,88) C 73,02 H 5,57 N 11,61 C 72,67 H 5,64 N 11,67	335 449	2,10 3,80	
1.9 D	<i>p</i> -C ₆ H ₄ Cl	78,6 61,9	6 B	264,5-265,5 11	C ₂₂ H ₂₀ ClN ₃ (361,88) C 73,02 H 5,57 N 11,61 C 73,28 H 5,61 N 11,64	336 448	1,65 4,05	
1.10 B	2,4-C ₆ H ₃ Cl ₂	51,5 38,1	8 B+N	194-194,5 3+10	C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ N ₃ (396,32) C 66,67 H 4,83 N 10,60 C 66,73 H 4,87 N 10,89	333 455	1,94 3,70	
1.11 B	3,4-C ₆ H ₃ Cl ₂	30,8 21,1	6 B	235-236 10	C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ N ₃ (396,32) C 66,67 H 4,83 N 10,60 C 66,69 H 4,81 N 10,54	336 450	2,08 3,90	
1.12 A	<i>o</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	78,7 49,5	8 N+B	188-188,5 11	C ₂₃ H ₂₃ N ₃ O (357,44) C 77,28 H 6,49 N 11,76 C 77,30 H 6,61 N 11,73	336 448	1,28 4,20	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

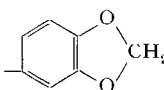
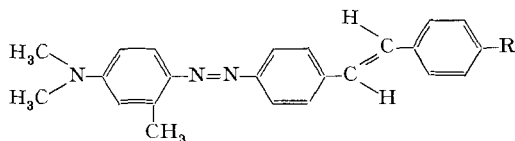
I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
1.13 A	<i>m</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	75,3 52,8	8 K	144-144,5 3+10	C ₂₃ H ₂₃ N ₃ O (357,44) C 77,28 H 6,49 N 11,76 C 77,55 H 6,60 N 12,00	330 449	1,62 4,34
1.14 D	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃	83,2 61,8	8 N	248-249 11	C ₂₃ H ₂₃ N ₃ O (357,44) C 77,28 H 6,49 N 11,76 C 77,40 H 6,54 N 11,83	335 449	1,25 4,60
1.15 A	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OC ₂ H ₅	94,6 86,6	11 N	241-242 10	C ₂₄ H ₂₅ N ₃ O (371,46) C 77,60 H 6,78 N 11,31 C 77,53 H 6,68 N 11,45	337 450	1,45 4,70
1.16 E	<i>p</i> -C ₆ H ₄ OC ₆ H ₅	74,5 58,3	7 B	187,5-188 10	C ₂₈ H ₂₅ N ₃ O (419,50) C 80,16 H 6,01 N 10,02 C 80,06 H 6,09 N 9,86	335 449	2,10 3,60
1.17 A	2,3-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	83,6 64,9	6 N	172-172,5 3+11	C ₂₄ H ₂₅ N ₃ O ₂ (387,46) C 74,39 H 6,50 N 10,85 C 74,64 H 6,49 N 10,77	332 448	1,64 4,06
1.18 A	2,4-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	90,8 68,1	9 B	190,5-191 3+10	C ₂₄ H ₂₅ N ₃ O ₂ (387,46) C 74,39 H 6,50 N 10,85 C 74,60 H 6,57 N 10,77	341 457	1,14 4,62
1.19 A	2,5-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	88,7 69,1	8 N	187,5 3+11	C ₂₄ H ₂₅ N ₃ O ₂ (387,46) C 74,39 H 6,50 N 10,85 C 74,45 H 6,61 N 10,80	319 452	1,20 4,36
1.20 A	3,4-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	93,8 86,6	8 K	212-213 3+10	C ₂₄ H ₂₅ N ₃ O ₂ (387,46) C 74,39 H 6,50 N 10,85 C 74,43 H 6,55 N 10,87	337 453	1,25 4,40
1.21 A	3,5-C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	77,3 48,5	8 N+B	146-146,5 3+10	C ₂₄ H ₂₅ N ₂ O ₂ (387,46) C 74,39 H 6,50 N 10,85 C 74,71 H 6,50 N 10,85	333 445	1,74 3,76
1.22 C	2,3,4-C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃	82,7 71,2	12 B+N	230,5-231,5 11	C ₂₅ H ₂₇ N ₃ O ₃ (417,49) C 71,92 H 6,52 N 10,07 C 71,87 H 6,46 N 9,92	335 450	1,32 3,78
1.23 C	2,4,5-C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃	60,6 34,6	11 B	203-204 11	C ₂₅ H ₂₇ N ₃ O ₃ (417,49) C 71,92 H 6,52 N 10,07 C 72,17 H 6,53 N 10,04	309 463	0,82 4,68
1.24 E	3,4,5-C ₆ H ₂ (OCH ₃) ₃	76,0 48,6	8 B	214-215 3+10	C ₂₅ H ₂₇ N ₃ O ₃ (417,49) C 71,92 H 6,52 N 10,07 C 71,93 H 6,40 N 9,87	334 451	1,45 4,30
1.25 D		74,3 54,9	8 K	243-244 3+4/11	C ₂₃ H ₂₁ N ₃ O ₂ (371,42) C 74,37 H 5,70 N 11,31 C 74,19 H 5,53 N 11,36	346 452	1,10 4,60

Tabelle 1 (Schluss)

I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
1.26 A	<i>p</i> -C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂	97,3 72,8	13 N	307–308 12/11	C ₂₄ H ₂₆ N ₄ (370,48) C 77,80 H 7,07 N 15,12 C 77,68 H 6,87 N 14,98	302 474	1,40 4,90
1.27 F	<i>p</i> -C ₆ H ₄ N(C ₂ H ₅) ₂	87,9 65,2	11 K	262–263 11	C ₂₆ H ₃₀ N ₄ (398,53) C 78,35 H 7,59 N 14,06 C 78,47 H 7,56 N 13,96	321 480	1,15 5,65
1.28 D	Naphthyl-(1)	83,0 29,8	8 B + N	179–180 11	C ₂₆ H ₂₃ N ₃ (377,47) C 82,72 H 6,14 N 11,13 C 82,67 H 6,22 N 11,30	336 450	1,20 4,35
1.29 D	Naphthyl-(2)	83,0 64,9	8 K	259–260 11	C ₂₆ H ₂₃ N ₃ (377,47) C 82,72 H 6,14 N 11,13 C 82,75 H 6,15 N 11,35	341 451	1,90 4,65
1.30 F	α -Thienyl	68,7 45,2	15 B	241,5–243 3 + 4	C ₂₀ H ₁₉ N ₃ S (333,46) C 72,04 H 5,74 N 12,60 C 71,90 H 5,85 N 12,66	344 455	1,15 4,35

Tabelle 2

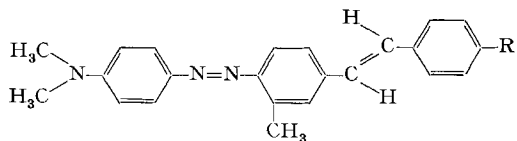
4-Dimethylamino-2-methyl-4'-styryl-azobenzol-Derivate
(aus 4-Dimethylamino-2,4'-dimethyl-azobenzol (Z 2)-KOH)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-3}$
2.1 A	H	74,1 6,5	11 N	164,5–165,5 3 (7)	C ₂₃ H ₂₃ N ₃ (341,44) C 80,90 H 6,79 N 12,31 C 80,89 H 6,88 N 12,24	334 453	1,52 3,96
2.2 A	Cl	30,4 5,9	12 N	171,5–172,5 3 + 10 (7)	C ₂₃ H ₂₂ ClN ₃ (375,91) C 73,49 H 5,90 N 11,18 C 73,52 H 5,99 N 11,10	338 454	1,72 3,80
2.3 A	OCH ₃	70,9 52,1	12 K	191,5–192,5 3 + 10	C ₂₄ H ₂₅ N ₃ O (371,46) C 77,60 H 6,78 N 11,31 C 77,78 H 6,81 N 11,16	340 468	1,48 3,98
2.4 A	C ₆ H ₅	96,7 52,7	7 K	228,5–229,5 10	C ₂₉ H ₂₇ N ₃ (417,53) C 83,42 H 6,52 N 10,06 C 83,49 H 6,59 N 9,95	346 470	2,32 4,60

Tabelle 3

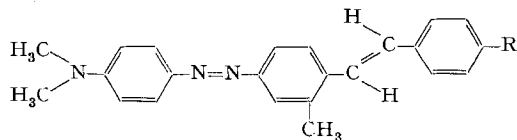
4-Dimethylamino-2'-methyl-4'-styryl-azobenzol-Derivate
(aus 4-Dimethylamino-2', 4'-dimethyl-azobenzol (Z 3)-KOH)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
3.1 A	H	65,3	10	170–170,5	$C_{23}H_{23}N_3$ (341,44)	330	1,74
		17,7	N	3	C 80,90 H 6,79 N 12,31	447	3,84
					C 80,85 H 7,03 N 12,56		
3.2 A	Cl	53,7	13	196,5–197,5	$C_{23}H_{22}ClN_3$ (375,91)	335	2,34
		25,0	K	3+10	C 73,49 H 5,90 N 11,18	445	3,54
					C 73,77 H 6,02 N 11,14		
3.3 A	OCH ₃	64,5	11	205,5–206,5	$C_{24}H_{25}N_3O$ (371,46)	335	1,58
		45,1	N	3+10/10	C 77,60 H 6,78 N 11,31	450	4,05
					C 77,89 H 6,81 N 11,28		
3.4 A	C ₆ H ₅	81,3	11	218–219,5	$C_{29}H_{27}N_3$ (417,53)	344	2,25
		52,3	N	10	C 83,42 H 6,52 N 10,06	450	4,05
					C 83,43 H 6,56 N 10,03		

Tabelle 4

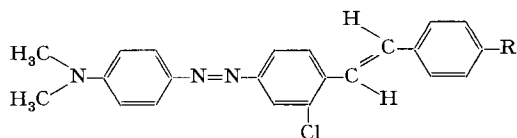
4-Dimethylamino-3'-methyl-4'-styryl-azobenzol-Derivate
(aus 4-Dimethylamino-3', 4'-dimethyl-azobenzol (Z 4)-KOH)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
4.1 A	H	70,0	9	154–155	$C_{23}H_{23}N_3$ (341,44)	324	1,50
		17,7	N	3	C 80,90 H 6,79 N 12,31	444	3,96
					C 81,26 H 6,80 N 12,03		
4.2 A	Cl	60,7	9	206–207	$C_{23}H_{22}ClN_3$ (375,91)	330	1,72
		22,3	N	9/3+10	C 73,49 H 5,90 N 11,18	445	4,40
					C 73,64 H 5,99 N 11,24		
4.3 A	OCH ₃	76,2	11	189–189,5	$C_{24}H_{25}N_3O$ (371,46)	334	1,10
		57,0	S	3+10	C 77,60 H 6,78 N 11,31	447	4,30
					C 77,84 H 6,85 N 11,19		
4.4 A	C ₆ H ₅	78,8	11	223–224	$C_{29}H_{27}N_3$ (417,53)	338	2,15
		56,8	K	10	C 83,42 H 6,52 N 10,06	448	4,50
					C 83,23 H 6,41 N 10,18		

Tabelle 5

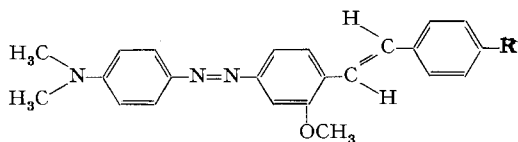
4-Dimethylamino-3'-chlor-4'-styryl-azobenzol-Derivate
(aus 4-Dimethylamino-3'-chlor-4'-methyl-azobenzol (Z 5)-KOH)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
5.1 A	H	62,0	11	174,5–175,5	C ₂₂ H ₂₀ ClN ₃ (361,88)	326	1,55
		12,7	B	10	C 73,02 H 5,57 N 11,61 C 73,11 H 5,67 N 11,61	466	3,65
5.2 A	Cl	66,7	8	197,5–198	C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ N ₃ (396,32)	332	1,86
		46,6	N	10	C 66,67 H 4,83 N 10,60 C 66,77 H 4,85 N 10,87	470	3,44
5.3 A	OCH ₃	66,2	11	201–202	C ₂₃ H ₂₂ ClN ₃ O (391,90)	335	1,50
		50,0	N	10	C 70,49 H 5,66 N 10,72 C 70,70 H 5,57 N 10,52	470	4,30
5.4 A	C ₆ H ₅	84,8	13	243–244	C ₂₈ H ₂₄ ClN ₃ (437,97)	342	2,30
		68,0	N	10	C 76,79 H 5,52 N 9,59 C 76,88 H 5,43 N 9,49	472	4,60

Tabelle 6

4-Dimethylamino-3'-methoxy-4'-styryl-azobenzol-Derivate
(aus 4-Dimethylamino-3'-methoxy-4'-methyl-azobenzol (Z 6)-KOH)

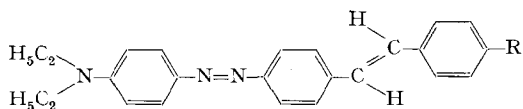


I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
6.1 A	H	52,6	11	154,5–155	C ₂₃ H ₂₃ N ₃ O (357,44)	321	1,30
		32,4	K	3	C 77,28 H 6,49 N 11,76 C 77,17 H 6,50 N 11,89	459	4,20
6.2 A	Cl	87,3	9	186,5–187	C ₂₃ H ₂₂ ClN ₃ O (391,90)	324	1,54
		64,3	S	3+10	C 70,49 H 5,66 N 10,72 C 70,75 H 5,75 N 10,67	462	4,14
6.3 A	OCH ₃	85,5	11	194–194,5	C ₂₄ H ₂₅ N ₃ O ₂ (387,46)	326	1,20
		53,6	K	3+10	C 74,39 H 6,50 N 10,85 C 74,45 H 6,42 N 10,95	465	4,30
6.4 A	C ₆ H ₅	83,4	11	224,5–225,5	C ₂₉ H ₂₇ N ₃ O (433,53)	333	2,00
		67,1	K	10	C 80,34 H 6,28 N 9,69 C 80,30 H 6,27 N 9,78	466	4,60

Tabelle 7

4-Diäthylamino-4'-styryl-azobenzol-Derivate

(aus 4-Diäthylamino-4'-methyl-azobenzol (Z 7)-KOH)

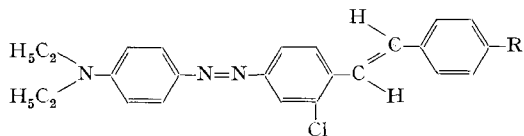


I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
7.1 D	H	79,6	9	201–202	C ₂₄ H ₂₅ N ₃ (355,46)	337	2,00
		59,1	S	11	C 81,09 H 7,09 N 11,82	464	3,80
					C 81,08 H 7,03 N 12,05		
7.2 A	Cl	86,6	8	222,5–223	C ₂₄ H ₂₄ ClN ₃ (389,93)	337	2,45
		52,6	N + S	11	C 73,93 H 6,20 N 10,78	464	4,40
					C 73,98 H 6,22 N 10,71		
7.3 D	OCH ₃	85,5	12	212–213	C ₂₅ H ₂₇ N ₃ O (385,49)	339	1,70
		72,5	N	11	C 77,89 H 7,06 N 10,90	465	4,25
					C 78,18 H 7,28 N 11,03		
7.4 D	C ₆ H ₅	94,4	9	288–289	C ₃₀ H ₂₉ N ₃ (431,56)	347	2,55
		82,4	N	12	C 83,49 H 6,77 N 9,74	468	4,60
					C 83,20 H 6,95 N 9,67		

Tabelle 8

4-Diäthylamino-3'-chlor-4'-styryl-azobenzol-Derivate

(aus 4-Diäthylamino-3'-chlor-4'-methyl-azobenzol (Z 8)-KOH)

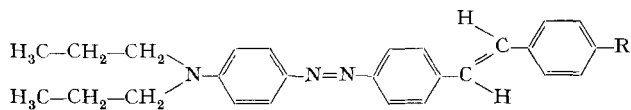


I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
8.1 A	H	61,5	9	129–129,5	C ₂₄ H ₂₄ ClN ₃ (389,93)	324	1,70
		10,3	N	3	C 73,93 H 6,20 N 10,78	478	4,20
					C 73,69 H 6,01 N 10,73		
8.2 A	Cl	50,9	8	166,5–167,5	C ₂₄ H ₂₃ Cl ₂ N ₃ (424,38)	332	1,88
		15,1	B	3 + 10 (7)	C 67,93 H 5,46 N 9,90	475	3,84
					C 68,41 H 5,57 N 9,85		
8.3 B	OCH ₃	71,4	13	161–162	C ₂₅ H ₂₆ ClN ₃ O (419,96)	338	1,45
		48,7	N	3 + 10	C 71,50 H 6,24 N 10,01	480	4,80
					C 71,37 H 6,19 N 9,96		
8.4 B	C ₆ H ₅	82,8	13	196–197	C ₃₀ H ₂₈ ClN ₃ (466,03)	342	2,70
		58,4	B	10	C 77,32 H 6,06 N 9,02	481	4,05
					C 77,46 H 6,20 N 8,88		

Tabelle 9

4-Di-(n-propyl)-amino-4'-styryl-azobenzol-Derivate

(aus 4-[Di-(n-propyl)-amino]-4'-methyl-azobenzol (Z 9)-KOH)

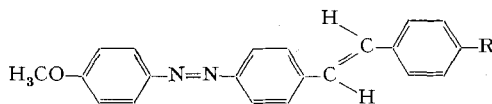


I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
9.1 A	H	67,7 57,4	6 K	120,5–121 3	C ₂₆ H ₂₉ N ₃ (383,52) C 81,42 H 7,62 N 10,96 C 81,54 H 7,73 N 10,93	337 466	1,78 4,58
9.2 A	Cl	80,6 56,8	6 K	209–210 3+10	C ₂₆ H ₂₈ ClN ₃ (418,99) C 74,53 H 6,98 N 10,03 C 74,68 H 6,78 N 10,03	339 469	2,06 4,60
9.3 A	OCH ₃	95,0 79,8	8 K	167–168 3+10	C ₂₇ H ₃₁ N ₃ O (413,54) C 78,41 H 7,56 N 10,16 C 78,42 H 7,58 N 10,14	338 468	1,52 4,58
9.4 A	C ₆ H ₅	89,2 76,5	6 K	199–200 10	C ₃₀ H ₃₃ N ₃ (459,61) C 83,62 H 7,24 N 9,14 C 83,85 H 7,37 N 9,11	347 472	2,52 5,18

Tabelle 10

4-Methoxy-4'-styryl-azobenzol-Derivate

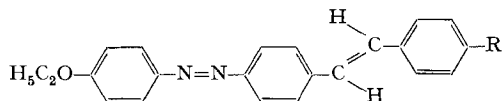
(aus 4-Methoxy-4'-methyl-azobenzol (Z 10)-KOH)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
10.1 E	H	71,2 64,5	4 N	204–205 11	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ O (314,37) C 80,23 H 5,77 N 8,91 C 80,16 H 5,80 N 8,64	386	4,10
10.2 A	Cl	86,3 67,8	4 B	258–259 11	C ₂₁ H ₁₇ ClN ₂ O (348,84) C 72,31 H 4,91 N 8,03 C 72,32 H 4,89 N 8,24	348	4,85
10.3 E	OCH ₃	79,0 72,0	4 K	248–249 11	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₂ (344,40) C 76,72 H 5,85 N 8,13 C 76,63 H 5,89 N 8,07	395	3,60
10.4 E	C ₆ H ₅	85,0 79,9	4 N+B	264–265 11	C ₂₇ H ₂₂ N ₂ O (390,46) C 83,05 H 5,68 N 7,18 C 83,12 H 5,72 N 7,23	394	5,10

Tabelle 11

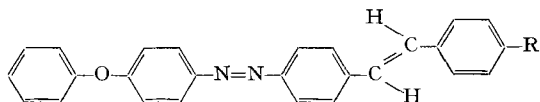
4-Äthoxy-4'-styryl-azobenzol-Derivate
(aus 4-Äthoxy-4'-methyl-azobenzol
(Z 11)-KOH)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
11.1 A	H	80,4 69,6	6 B	188,5–189 11	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O (328,40) C 80,46 H 6,14 N 8,53 C 80,50 H 6,13 N 8,64	385	4,65
11.2 A	Cl	85,9 75,8	4 B	248–249 11	C ₂₂ H ₁₉ ClN ₂ O (362,87) C 72,82 H 5,28 N 7,72 C 72,60 H 5,32 N 7,85	387	4,72
11.3 A	OCH ₃	94,5 89,4	6 B	230–231 11	C ₂₃ H ₂₂ N ₂ O ₂ (358,42) C 77,07 H 6,19 N 7,82 C 76,81 H 6,11 N 7,97	395	3,55
11.4 A	C ₆ H ₅	93,5 91,6	4 B	269–270 11	C ₂₈ H ₂₄ N ₂ O (404,49) C 83,14 H 5,98 N 6,93 C 82,88 H 5,68 N 7,08	393	5,00

Tabelle 12

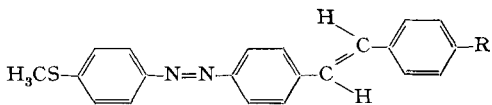
4-Phenoxy-4'-styryl-azobenzol-Derivate
(aus 4-Phenoxy-4'-methyl-azobenzol
(Z 12)-KOH)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
12.1 A	H	81,4 66,5	6 B	203–204 10	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O (376,44) C 82,95 H 5,36 N 7,44 C 82,68 H 5,43 N 7,72	384	3,46
12.2 A	Cl	78,7 46,6	6 K	225–226 10	C ₂₆ H ₁₉ ClN ₂ O (410,90) C 76,00 H 4,66 N 6,82 C 76,01 H 4,71 N 6,80	383	4,85
12.3 A	OCH ₃	85,6 51,1	6 B+N	226–227 10	C ₂₇ H ₂₂ N ₂ O (406,46) C 79,78 H 5,46 N 6,89 C 79,95 H 5,62 N 6,95	397	4,26
12.4 A	C ₆ H ₅	82,4 40,7	6 B	262–263 11	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ O (452,53) C 84,93 H 5,35 N 6,19 C 84,84 H 5,46 N 6,24	395	3,88

Tabelle 13

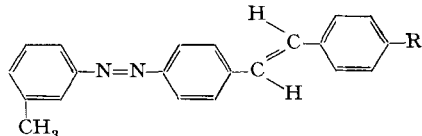
4-Methylthio-4'-styryl-azobenzol-Derivate
(aus 4-Methylthio-4'-methyl-azobenzol
(Z 13)-KOH)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
13.1 A	H	58,5 37,8	5 K	219–220 11	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ S (330,45) C 76,33 H 5,49 N 8,48 C 76,59 H 5,67 N 8,43	398	4,65
13.2 A	Cl	67,9 54,8	4 K	266–267 11	C ₂₁ H ₁₇ ClN ₂ S (364,90) C 69,12 H 4,70 N 7,68 C 69,37 H 4,77 N 7,49	401	4,60
13.3 A	OCH ₃	68,9 52,3	6 K	248–249 12/11	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ OS (360,48) C 73,30 H 5,59 N 7,77 C 73,00 H 5,48 N 7,77	409	3,90
13.4 A	C ₆ H ₅	77,3 61,4	6 K	290–291 12/11	C ₂₇ H ₂₂ N ₂ S (406,55) C 79,77 H 5,45 N 6,89 C 79,79 H 5,25 N 6,86	405	5,40

Tabelle 14

3-Methyl-4'-styryl-azobenzol-Derivate
(aus 3,4'-Dimethylazobenzol (Z 14)-KOH)

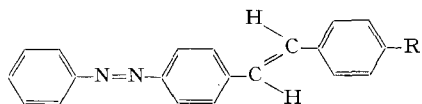


I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
14.1 A	H	67,6 17,4	4 K	131–132 9	C ₂₁ H ₁₈ N ₂ (298,37) C 84,53 H 6,08 N 9,39 C 84,33 H 5,98 N 9,48	378	3,80
14.2 A	Cl	62,7 34,7	8 B	186,5–187 10 (7)	C ₂₁ H ₁₇ ClN ₂ (332,84) C 75,78 H 5,15 N 8,42 C 75,90 H 5,10 N 8,44	376	3,75
14.3 A	OCH ₃	53,6 26,8	6 K	158,5–159,5 3+10	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O (328,40) C 80,46 H 6,14 N 8,53 C 80,75 H 6,11 N 8,75	391	3,10
14.4 A	C ₆ H ₅	67,2 40,2	4 K	222–223 10	C ₂₇ H ₂₂ N ₂ (374,46) C 86,60 H 5,92 N 7,48 C 86,45 H 5,74 N 7,59	387	4,50

Tabelle 15

4-Styrylazobenzol-Derivate

(aus 4-Methylazobenzol (Z 15)-KOH)

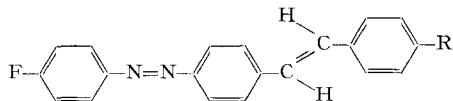


I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
15.1 A	H	50,6 19,7	5 K	199–200,5 2+10	$C_{20}H_{16}N_2$ (284,36) Analyse stimmend	376	3,60	191° [8]
15.2 A	Cl	60,0 40,2	5 B	226,5–227,5 10 (7)	$C_{20}H_{15}ClN_2$ (318,81) C 75,35 H 4,74 N 8,79 C 75,31 H 4,71 N 8,85	374	3,82	
15.3 F	OCH_3	37,7 10,7	4 K	193,5–195,5 10	$C_{21}H_{18}N_2O$ (314,39) C 80,23 H 5,77 N 8,91 C 80,13 H 5,77 N 8,99	390	3,10	
15.4 F	C_6H_5	55,4 28,8	6 K	260,5–263 10	$C_{28}H_{20}N_2$ (360,46) C 86,63 H 5,59 N 7,77 C 86,56 H 5,53 N 7,86	386	4,30	

Tabelle 16

4-Fluor-4'-styryl-azobenzol-Derivate

(aus 4-Fluor-4'-methyl-azobenzol (Z 16)-KOH)

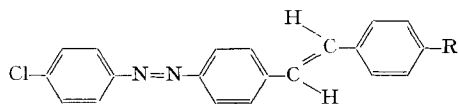


I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
16.1 B	H	64,8 35,7	6 K	224,5–225,5 10	$C_{20}H_{15}FN_2$ (302,35) C 79,45 H 5,00 N 9,27 C 79,51 H 4,97 N 9,26	377	3,80	
16.2 B	Cl	65,5 53,6	6 K	229–230 11	$C_{20}H_{14}ClFN_2$ (336,80) C 71,32 H 4,19 N 8,32 C 71,53 H 4,49 N 8,23	378	4,01	
16.3 B	OCH_3	83,8 67,5	7 K	213–214 11	$C_{21}H_{17}FN_2O$ (332,38) C 75,89 H 5,16 N 8,43 C 75,76 H 5,21 N 8,51	394	3,20	
16.4 B	C_6H_5	87,5 74,1	6 K	276–277 11	$C_{26}H_{19}FN_2$ (378,45) C 82,52 H 5,06 N 7,40 C 82,48 H 5,26 N 7,56	386	4,35	

Tabelle 17

4-Chlor-4'-styryl-azobenzol-Derivate

(aus 4-Chlor-4'-methyl-azobenzol (Z 17)-KOH)

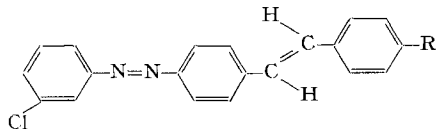


I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
17.1 B	H	34,8 19,5	4 K	228,5–229,5 10	C ₂₀ H ₁₅ ClN ₂ (318,81) C 75,35 H 4,74 N 8,79 C 75,18 H 4,81 N 9,03	384	3,75
17.2 A	Cl	53,3 38,6	4 K	257–258 11	C ₂₀ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ (353,25) C 68,00 H 3,99 N 7,93 C 68,30 H 4,07 N 7,82	382	3,50
17.3 B	OCH ₃	36,2 24,7	4 K	245–246 10	C ₂₁ H ₁₇ ClN ₂ O (348,84) C 72,31 H 4,91 N 8,03 C 72,45 H 5,02 N 8,19	400	3,45
17.4 F	C ₆ H ₅	42,0 28,0	6 K	281,5–284 10	C ₂₆ H ₁₉ ClN ₂ (394,91) C 79,08 H 4,85 N 7,09 C 79,32 H 4,94 N 7,19	392	3,70

Tabelle 18

3-Chlor-4'-styryl-azobenzol-Derivate

(aus 3-Chlor-4'-methyl-azobenzol (Z 18)-KOH)

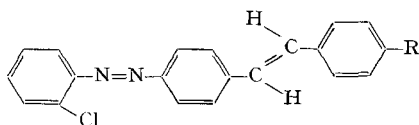


I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
18.1 A	H	42,6 15,1	6 K	162,5–163,5 3+10	C ₂₀ H ₁₅ ClN ₂ (318,81) C 75,35 H 4,74 N 8,79 C 75,22 H 4,82 N 8,88	383	3,40
18.2 A	Cl	36,6 20,4	6 B	173–173,5 10	C ₂₀ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ (353,25) C 68,00 H 3,99 N 7,93 C 68,07 H 4,10 N 7,81	381	3,64
18.3 A	OCH ₃	33,2 14,3	6 B	174,5–175,5 3+10	C ₂₁ H ₁₇ ClN ₂ O (348,84) C 72,31 H 4,91 N 8,03 C 72,06 H 5,04 N 8,30	403	3,38
18.4 A	C ₆ H ₅	36,9 27,3	5 K	230,5–232 11	C ₂₆ H ₁₉ ClN ₂ (394,91) C 79,08 H 4,85 N 7,09 C 79,32 H 4,75 N 7,16	393	4,20

Tabelle 19

2-Chlor-4'-styryl-azobenzol-Derivate

(aus 2-Chlor-4'-methyl-azobenzol (Z 19)-KOH)

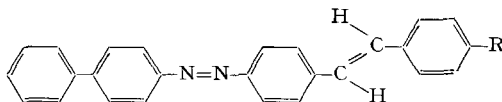


I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
19.1 B	H	61,5 5,8	6 B	152,5–153,5 1+3/8	C ₂₀ H ₁₅ ClN ₂ (318,81) C 75,35 H 4,74 N 8,79 C 75,01 H 4,74 N 9,00	386	4,00
19.2 A	Cl	31,7 18,2	6 B	171,5–172 10 (7)	C ₂₀ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ (353,25) C 68,00 H 3,99 N 7,93 C 67,91 H 3,83 N 8,01	384	3,28
19.3 A	OCH ₃	37,7 9,2	6 K	180,5–181 3+10 (7)	C ₂₁ H ₁₇ ClN ₂ O (348,84) C 72,31 H 4,91 N 8,03 C 72,37 H 4,96 N 8,27	406	3,76
19.4 A	C ₆ H ₅	42,6 23,3	6 B	212–213 3+10 (7)	C ₂₆ H ₁₉ ClN ₂ (394,91) C 79,08 H 4,85 N 7,09 C 78,84 H 4,88 N 7,27	396	3,90

Tabelle 20

4-Phenyl-4'-styryl-azobenzol-Derivate

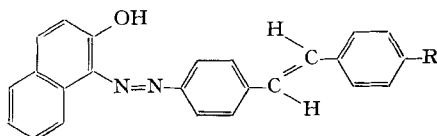
(aus 4-Phenyl-4'-methyl-azobenzol (Z 20)-KOH)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
20.1 A	H	78,8 64,0	6 B	260,5–261,5 11	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ (360,44) C 86,63 H 5,59 N 7,77 C 86,43 H 5,65 N 7,87	390	4,50
20.2 A	Cl	61,3 55,1	6 K	278–279 11	C ₂₆ H ₁₉ ClN ₂ (394,91) C 79,08 H 4,85 N 7,09 C 79,14 H 4,87 N 6,98	392	5,08
20.3 E	OCH ₃	41,9 19,9	6 K	256–257 11	C ₂₇ H ₂₂ N ₂ O (390,46) C 83,05 H 5,68 N 7,18 C 83,09 H 5,61 N 7,38	404	4,60
20.4 E	C ₆ H ₅	57,8 30,3	6 K	322–324 11	C ₃₂ H ₂₄ N ₂ (436,53) C 88,04 H 5,54 N 6,42 C 88,11 H 5,73 N 6,58	398	5,40

Tabelle 21

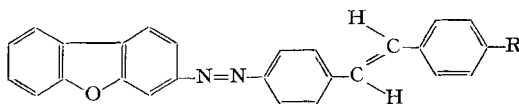
1-[(p-Styrylphenyl)-azo]-2-naphthol-Derivate
 (aus 1-(p-Tolylazo)-2-naphthol (Z 21)-KTB/KOH)



I	II R	III	IV	V	VI	VII			VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$		
21.1 H	H	45,6 31,4	14 N	156–156,5 3+10	C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O (350,40) Analyse stimmend	340 498	1,85 2,80	129° [9]	
21.2 A	Cl	75,0 22,9	14 K	187,5–188,5 3+10	C ₂₅ H ₁₇ ClN ₂ O (384,87) C 74,90 H 4,45 N 7,28 C 74,92 H 4,61 N 7,20	343 499	1,94 2,74		
21.3 H	OCH ₃	49,4 21,1	14 K	203–204 3+4	C ₂₅ H ₂₀ N ₂ O ₂ (380,43) C 78,92 H 5,30 N 7,36 C 79,15 H 5,43 N 7,39	503	3,00		
21.4 H	C ₆ H ₅	63,0 37,1	14 K	233,5–234,5 10	C ₃₀ H ₂₂ N ₂ O (426,49) C 84,48 H 5,20 N 6,57 C 84,65 H 5,39 N 6,68	337 502	3,00 2,20		

Tabelle 22

3-[(p-Styrylphenyl)-azo]-dibenzofuran-Derivate
 (aus 3-(p-Tolylazo)-dibenzofuran
 (Z 22)-KOH)

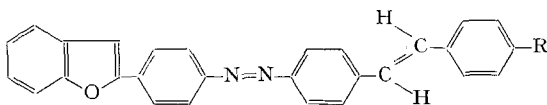


I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
22.1 A	H	63,9 53,2	6 B	241,5–242,5 11	C ₂₆ H ₁₈ N ₂ O (374,42) C 83,40 H 4,85 N 7,48 C 83,42 H 4,96 N 7,52	398	3,80	
22.2 A	OCH ₃	82,9 29,6	5 B	253,5–254,5 11	C ₂₇ H ₂₀ N ₂ O ₂ (404,45) C 80,18 H 4,98 N 6,92 C 79,92 H 4,97 N 7,08	410	3,36	
22.3 A	CH(CH ₃) ₂	54,9 37,5	8 N	229–230 10	C ₂₉ H ₂₄ N ₂ O (416,50) C 83,63 H 5,80 N 6,73 C 83,42 H 5,83 N 6,77	403	4,86	

Tabelle 23

4-(Benzo[b]furan-2-yl)-4'-styryl-
azobenzol-Derivate

(aus 4-(Benzo[b]furan-2-yl)-4'-methyl-
azobenzol (Z 23)-KOH)

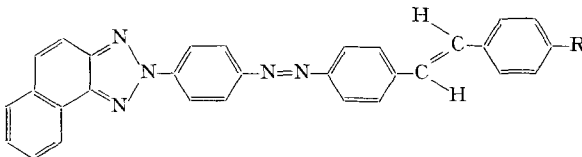


I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
23.1 A	H	64,0 34,0	6 K	316,5–318 12/11	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ O (400,46) C 83,97 H 5,03 N 7,00 C 83,81 H 4,95 N 7,11	410	4,75
23.2 A	OCH ₃	70,7 27,9	6 K	300,5–302 12/5	C ₂₉ H ₂₂ N ₂ O ₂ (430,48) C 80,90 H 5,15 N 6,51 C 81,06 H 5,22 N 6,71	420	4,75
23.3 A	CH(CH ₃) ₂	54,5 20,0	7 K	299–300 11	C ₃₁ H ₂₆ N ₂ O (442,53) C 84,13 H 5,92 N 6,33 C 84,06 H 5,95 N 6,41	414	5,36

Tabelle 24

4-(Naphtho[1,2-d]triazol-2-yl)-4'-
styryl-azobenzol-Derivate

(aus 4-(Naphtho[1,2-d]triazol-
2-yl)-4'-methyl-azobenzol
(Z 24)-KOH)

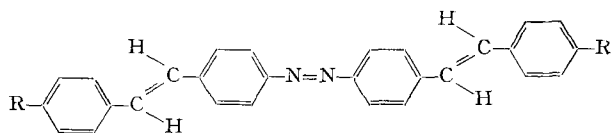


I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
24.1 A	H	81,5 11,3	6 K	242,5–243,5 11	C ₃₀ H ₂₁ N ₅ (451,51) C 79,80 H 4,69 N 15,51 C 79,86 H 4,71 N 15,50	403	5,75
24.2 A	OCH ₃	77,2 17,8	6 B	252,5–253,5 12/11	C ₃₁ H ₂₃ N ₅ O (481,56) C 77,32 H 4,81 N 14,54 C 77,32 H 4,92 N 14,62	410	4,60
24.3 A	CH(CH ₃) ₂	91,5 17,8	6 N	237–238 11	C ₃₃ H ₂₇ N ₅ (493,59) C 80,30 H 5,51 N 14,19 C 80,14 H 5,60 N 14,09	407	5,60

Tabelle 25

4,4'-Distyrylazobenzol-Derivate

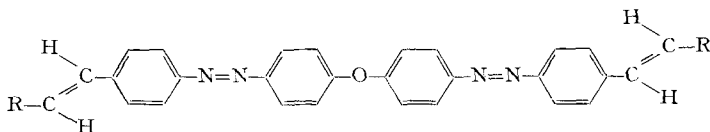
(aus 4,4'-Dimethylazobenzol (Z 25)-KOH)



I	II R	III	IV	V	VI	VII		VIII
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	
25.1 G	H	91,6 43,5	6 K	308-309 12	$C_{28}H_{22}N_2$ (386,47) Analyse stimmend	408	5,50	299° [10]
25.2 K	Cl	58,8 35,3	6 B	318-319 12	$C_{28}H_{20}Cl_2N_2$ (455,39) C 73,85 H 4,43 N 6,15 C 73,99 H 4,29 N 5,98	280 407	1,90 5,80	
25.3 G	OCH_3	76,6 44,1	6 N	318-319 12	$C_{30}H_{26}N_2O_2$ (446,52) C 80,69 H 5,87 N 6,27 C 80,82 H 6,03 N 6,06	427	5,75	
25.4 G	$CH(CH_3)_2$	80,0 42,6	6 N	298-299 12/11	$C_{34}H_{34}N_2$ (470,63) C 86,77 H 7,28 N 5,95 C 86,65 H 7,21 N 6,12	283 414	2,15 5,80	

Tabelle 26

 4,4'-Bis-(p-styrylphenyl-
azo)-diphenyläther-
Derivate

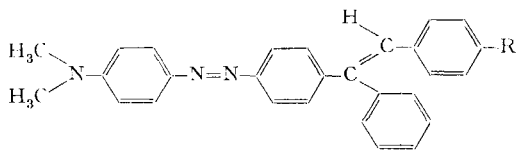
 (aus 4,4'-Bis-(p-tolyl-
azo)-diphenyläther
(Z 26)-KOH)


I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
26.1 K	C_6H_5	95,2 6,6	4 K	349-351 12/5/11	$C_{40}H_{30}N_4O$ (582,67) C 82,45 H 5,19 N 9,62 C 81,96 H 5,27 N 9,87		unlöslich
26.2 J	$m-C_6H_4OCH_3$	83,1 47,1	4 K	255-256 11	$C_{42}H_{34}N_4O_3$ (642,72) C 78,48 H 5,33 N 8,72 C 78,21 H 5,41 N 8,94	392	7,44
26.3 J	$p-C_6H_4CH$ $(CH_3)_2$	86,7 52,0	1 K	325-326 11	$C_{40}H_{42}N_4O$ (666,83) C 82,85 H 6,35 N 8,40 C 82,77 H 6,28 N 8,47	396	8,00

Tabelle 27

4-Dimethylamino-4'-(1,2-diphenyläthylen)-
azobenzol-Derivate

(aus 4-Dimethylamino-4'-benzyl-
azobenzol (Z 27)-KOH)

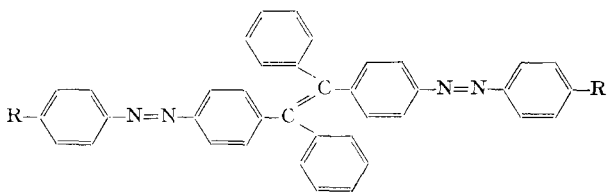


I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
27.1	H	50,5	8	161,5-162	$C_{28}H_{25}N_3$ (403,50)	325	1,36
A		17,8	S+B	3 (6+7)	C 83,34 H 6,25 N 10,41 C 83,39 H 6,43 N 10,64	440	3,82
27.2	Cl	65,0	8	202,5-203,5	$C_{28}H_{24}ClN_3$ (437,97)	330	1,60
A		24,8	B	3+10 (6+7)	C 76,79 H 5,52 N 9,59 C 76,80 H 5,56 N 9,55	442	3,84
27.3	OCH ₃	76,8	8	192-193	$C_{29}H_{27}N_3O$ (433,53)	331	1,20
A		34,2	N	3+10 (6+7)	C 80,34 H 6,28 N 9,69 C 80,68 H 6,33 N 9,43	441	4,00
27.4	C ₆ H ₅	64,1	9	222,5-223,5	$C_{34}H_{29}N_3$ (479,60)	336	2,00
A		32,5	N	3+10 (7)	C 85,14 H 6,10 N 8,76 C 85,11 H 6,12 N 8,91	443	3,96

Tabelle 28

4,4'-Bis-(phenylazo)- α - β -diphenyl-
stilben-Derivate

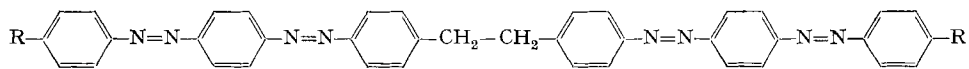
(aus 4-Benzylazobenzol (Z 28)-
KOH, bzw. 4-Benzyl-4'-dimethyl-
amino-azobenzol (Z 27)-KOH)



I	II R	III	IV	V	VI
28.1	H	51,0	6	257-258	$C_{38}H_{28}N_4$ (540,66)
A		8,9	N	3+10	C 84,43 H 5,22 N 10,36 C 84,50 H 5,47 N 10,08
28.2	N(CH ₃) ₂	-	12	321-322	$C_{42}H_{38}N_6$ (626,77)
A		1,4	S	12/11	C 80,48 H 6,11 N 13,41 C 80,26 H 6,16 N 13,12

Tabelle 29. 4,4'-Bis-[(4-azobenzol)-azo]-bibenzyl-Derivate

(aus 4-(p-Tolylazo)-azobenzol (Z 29)-KOH, bzw. 4-Dimethylamino-4'-(p-tolylazo)-azobenzol (Z 30)-KOH)



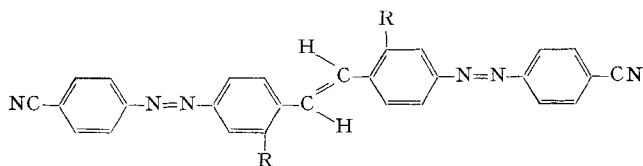
I	II R	III	IV	V	VI
29.1 Q	H	80,2 45,1	7 B	340-341 ^{a)} 12	C ₃₈ H ₃₀ N ₈ (598,68) C 76,23 H 5,05 N 18,72 C 76,39 H 4,87 N 18,78
29.2 M	H	78,5 59,5	6 B	265,5-267,0 ^{a)} 12	C ₃₈ H ₃₀ N ₈ (598,68) C 76,23 H 5,05 N 18,72 C 76,32 H 4,80 N 18,93
29.3 O	H	70,4 50,3	6 B	265-266,5 ^{a)} 12/11	C ₃₈ H ₃₀ N ₈ (598,68) C 76,23 H 5,05 N 18,72 C 76,25 H 5,02 N 18,93
29.4 L	N(CH ₃) ₂	99,3 37,5	15 K	326-327 12	C ₄₂ H ₄₀ N ₁₀ (684,81) C 73,66 H 5,89 N 20,45 C 73,50 H 5,86 N 20,57

a) Für die unterschiedlichen Smp. von 29.1 und 29.2 bzw. 29.3 können entweder verschiedene Kristallmodifikationen oder stereochemische Gründe verantwortlich sein.

Tabelle 30

4,4'-Bis-(p-cyanophenylazo)-stilben-Derivate

(aus 4-Cyano-4'-methyl-azobenzol (Z 31)-KOH, bzw. 4-Cyano-3'-chlor-4'-methyl-azobenzol (Z 32)-KOH)

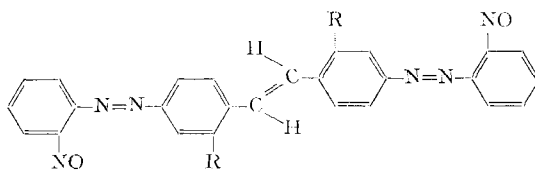


I	II R	III	IV	V	VI
30.1 B	H	29,6 7,3	6 K	259-261 12/11	C ₂₈ H ₁₈ N ₆ (438,47) C 76,69 H 4,14 N 19,17 C 76,73 H 4,18 N 18,97
30.2 B	Cl	37,1 17,3	8 K	321-323 12/11	C ₂₈ H ₁₆ Cl ₂ N ₆ (507,38) C 66,28 H 3,18 Cl 13,97 C 66,26 H 3,32 Cl 13,74
<i>id.</i> N	<i>id.</i>	41,0 19,9	8 K	321-323 12/11	C 66,28 H 3,18 N 16,56 C 66,53 H 3,37 N 16,34

Tabelle 31

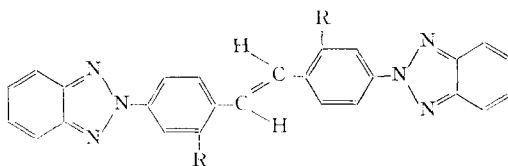
4,4'-Bis-(o-nitrosophenylazo)-stilben-Derivate

(aus 2-Nitro-4'-methyl-azobenzol (Z 33)-KOH, bzw. 2-Nitro-3'-chlor-4'-methyl-azobenzol (Z 34)-KOH, bzw. 2-Nitro-3'-phenylsulfonyl-4'-methylazobenzol (Z 35)-KOH)



I	II R	III	IV	V	VI
31.1 B	H	25,1 16,1	1 K	317 320 12	C ₂₆ H ₁₈ N ₆ O ₂ (446,45) C 69,94 H 4,06 N 18,83 C 69,79 H 4,08 N 18,76
id. P	id.	35,8 13,0	2 K	320 323 12	C 69,94 H 4,06 N 18,83 O 7,17 C 70,21 H 4,14 N 18,91 O 6,88
31.2 B	Cl	44,6 28,0	2 K	295-297 12	C ₂₆ H ₁₆ Cl ₂ N ₆ O ₂ (515,36) C 60,60 H 3,13 N 16,31 C 60,96 H 3,12 N 16,16
31.3 B	SO ₂ C ₆ H ₅	72,6 33,4	4 K	321-322 12/11	C ₃₆ H ₂₆ N ₆ O ₆ S ₂ (726,79) C 62,80 H 3,64 N 11,56 C 62,94 H 3,86 N 11,52

Tabelle 32

4,4'-Bis-(benztriazol-2-yl)-stilben-Derivate
(aus 4,4'-Bis-(o-nitrosophenylazo)-stilben (31.1), bzw. 2,2'-Dichlor-4,4'-bis-(o-nitrosophenylazo)-stilben (31.2))

I	II R	III	IV	V	VI	VIII
32.1 R	H	84,3 72,2	2 K	374-376 12	C ₂₆ H ₁₈ N ₆ (414,45) Analyse stimmend	374-375 ^o [11]
32.2 R	Cl	96,0 20,8	2 K	326-327 12/11	C ₂₆ H ₁₆ Cl ₂ N ₆ (483,36) C 64,16 H 3,34 N 17,39 C 64,34 H 3,35 N 17,14	

Experimenteller Teil

Allgemeines: Die Smp. (nicht korrigiert) wurden in offenen Glaskapillaren bestimmt. Die Absorptionsspektren wurden auf einem Cary-Recording-Spektrophotometer, Modell 14M, in Dimethylformamid-Lösungen (unter Ausschluss von Licht hergestellt) aufgenommen. Für die Ermittlung der Massenspektren dienten Varian Massenspektrometer CH4 und CH7.

Alle Basen-katalysierten Reaktionen wurden unter Stickstoff in Dimethylformamid «zur Synthese» von Merck ausgeführt; das Kaliumhydroxidpulver hatte einen Wassergehalt von etwa 10%. Als Bleicherde wurde Tonsil optimum NFF und als Aktivkohle Norit eingesetzt. Die Säulen-chromatographie wurde mit Aluminiumoxid, Aktivität I nach Brockmann, ausgeführt.

1. Styryl-Derivate (Tab. 1-27). - Mit den Herstellungsvorschriften A bis K werden typische Beispiele gegeben.

Vorschrift A: 4-Dimethylamino-2-methyl-4'-(*p*-methoxystyryl)-azobenzol (2.3): Eine Suspension von 6,33 g (0,025 Mol) 4-Dimethylamino-2,4'-dimethyl-azobenzol (Z 2), 6,14 g (0,025 Mol) Anil aus *p*-Methoxybenzaldehyd und *p*-Chloranilin und 6,25 g (~0,1 Mol) Kaliumhydroxidpulver in 150 ml Dimethylformamid wird unter stetigem Rühren im Verlaufe von 30 Min. auf 60° erwärmt und eine Std. bei 60-65° gerührt. Das anfänglich rotbraune Gemisch wird allmählich oliv. Nach Zugabe von 450 ml Methanol wird auf 3° gekühlt, das ausgefallene Produkt abgenutscht, mit 300 ml Methanol gewaschen und getrocknet: 6,6 g (70,9% d. Th.) Verbindung 2.3 als braunstichig-rotes Pulver vom Smp. 179-182°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol-Äthanol 7:3 (Bleicherde): 4,85 g (52,1% d. Th.) braunstichig-rote, feine Kristalle vom Smp. 191,5-192,5°. Analytische Daten und Absorptions-Maxima: s. Tab. 2.

Vorschrift B: 4-Dimethylamino-3'-chlor-4'-(*p*-phenylstyryl)-azobenzol (5.4): 6,85 g (0,025 Mol) 4-Dimethylamino-3'-chlor-4'-methyl-azobenzol (Z 5), 7,3 g des Anils aus Biphenyl-4-carbaldehyd und *p*-Chloranilin und 6,25 g (~0,1 Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 150 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlauf von 30 Min. auf 40° erwärmt und eine Std. bei 40-45° nachgerührt. Aufarbeitung analog Vorschrift A: 9,3 g (84,8%) Verbindung 5.4 als rotes Pulver vom Smp. 228-234°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol: 7,45 g (68,0%) rubin-rote, glänzende Nadelchen vom Smp. 243-244°. Analytische Daten und Absorptions-Maxima: s. Tab. 5.

Vorschrift C: 4-Dimethylamino-4'-(*p*-*t*-butylstyryl)-azobenzol (1.4): 4,1 g (0,025 Mol) *p*-*t*-Butylbenzaldehyd und 3,2 g (0,025 Mol) *p*-Chloranilin werden in 100 ml Dimethylformamid eine Std. bei 60-65° gerührt und danach auf Raumtemperatur gekühlt. Man gibt nacheinander 5,98 g (0,025 Mol) 4-Dimethylamino-4'-methyl-azobenzol (Z 1) und 6,25 g (~0,1 Mol) Kaliumhydroxidpulver zu, erwärmt im Verlaufe von 30 Min. auf 60°, rührt noch eine Std. bei 60-65° und arbeitet analog Vorschrift A auf: 8,0 g (83,3%) Verbindung 1.4 als oranges Pulver vom Smp. 244,5-246°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 6,7 g (69,8%) orange-rote, glänzende Nadelchen vom Smp. 248-249°. Analytische Daten und Absorptions-Maxima: s. Tab. 1.

Vorschrift D: 4-Dimethylamino-4'-(*p*-chlorstyryl)-azobenzol (1.9): 5,98 g (0,025 Mol) 4-Dimethylamino-4'-methyl-azobenzol (Z 1), 5,39 g (0,025 Mol) *p*-Chlorbenzalanilin und 12,5 g (~0,2 Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 150 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 90° erwärmt und eine Std. bei 90-95° nachgerührt. Man kühlt das Gemisch auf Raumtemperatur ab, tropft nacheinander 100 ml Wasser und 130 ml 10-proz. wässrige Salzsäure zu und kühlt auf 2°. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, mit Wasser neutral gewaschen, danach mehrmals mit insgesamt 300 ml Methanol überdeckt und getrocknet: 7,1 g (78,6%) Verbindung 1.9 als orange-braunes Pulver vom Smp. 257-258°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Xylol (Aktivkohle): 5,6 g (61,9%) orange, feine Blättchen vom Smp. 264,5-265,5°. Analytische Daten und Absorptions-Maxima: s. Tab. 1.

Vorschrift E: 4-Methoxy-4'-(*p*-phenylstyryl)-azobenzol (10.4): 5,66 g (0,025 Mol) 4-Methoxy-4'-methyl-azobenzol (Z 10), 6,43 g (0,025 Mol) *p*-Phenylbenzalanilin und 6,25 g (~0,1 Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 100 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 90° erwärmt und eine Std. bei 90-95° nachgerührt. Aufarbeitung analog Vorschrift A: 8,3 g (85,0%) Verbindung 10.4 als gelb-oranges Pulver vom Smp. 262-270°. Nach zweimaligem Umkri-

stallisieren aus Xylol (Bleicherde): 7,8 g (79,9%) gelb-orange, glänzende Nadelchen und Blättchen vom Smp. 264–265°. Analytische Daten und Absorptions-Maximum: s. Tab. 10.

Vorschrift F: 4-(*p*-Phenylstyryl)-azobenzol (15.4): 2,45 g (0,0125 Mol) 4-Methylazobenzol (Z 15), 3,65 g (0,0125 Mol) des Anils aus Biphenyl-4-carbaldehyd und *p*-Chloranilin und 3,15 g (~0,05 Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 100 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 90° erwärmt und eine Std. bei 90–95° nachgerührt. Aufarbeitung analog Vorschrift A: 2,5 g (55,4%) Verbindung 15.4 als hellbraunes Pulver vom Smp. 256–263°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol: 1,3 g (28,8%) orange, feine Kristalle vom Smp. 260,5–263°. Analytische Daten und Absorptions-Maximum: s. Tab. 15.

Vorschrift G: 4,4'-Di-(*p*-isopropylstyryl)-azobenzol (25.4): 5,26 g (0,025 Mol) 4,4'-Dimethylazobenzol (Z 25), 16,8 g (0,075 Mol) *p*-Isopropylbenzalanilin und 12,5 g (~0,2 Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 300 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 90° erwärmt und eine Std. bei 90–95° nachgerührt. Aufarbeitung analog Vorschrift D: 9,4 g (80,0%) Verbindung 25.4 als braun-rotes Pulver vom Smp. 289,5–292°. Zweimaliges Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Aktivkohle) und danach aus Xylol ergibt 5,0 g (42,6%) orange, feine glänzende Nadelchen vom Smp. 298–299°. Analytische Daten und Absorptions-Maxima: s. Tab. 25.

Vorschrift H: 1-(*p*-Styrylphenylazo)-2-naphthol (21.1): 6,55 g (0,025 Mol) 1-(*p*-Tolylazo)-2-naphthol (Z 21), 4,55 g (0,025 Mol) Benzalanilin und 5,6 g (0,05 Mol) Kalium-*t*-butylat werden in 100 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 90° erwärmt und eine Stunde bei 90–95° nachgerührt. Aufarbeitung analog Vorschrift A: 4,0 g (45,6%) Verbindung 21.1 als rot-violettes Pulver vom Smp. 153–155°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol-Äthanol 1:4 (Bleicherde): 2,75 g (31,4%) rot-violette, glänzende verfilzte Nadelchen vom Smp. 156–156,5°. Analytische Daten und Absorptions-Maxima: s. Tab. 21.

Vorschrift J: 4,4'-Bis-[*p*-(3-methoxystyryl)-phenylazo]-diphenyläther (26.2): 5,1 g (0,0125 Mol) 4,4'-Bis-(*p*-tolylazo)-diphenyläther (Z 26), 9,21 g (0,0375 Mol) des Anils aus *m*-Methoxybenzaldehyd und *p*-Chloranilin und 6,25 g (~0,1 Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 150 ml Dimethylformamid nach Vorschrift A umgesetzt: 6,65 g (83,1%) Verbindung 26.2 als braunstichig-oranges Pulver vom Smp. 243–248°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde): 3,76 g (47,1%) gelb-orange, feine Kristalle vom Smp. 255–256°. Analytische Daten und Absorptions-Maximum: s. Tab. 26.

Vorschrift K: 4,4'-Di-(*p*-chlorstyryl)-azobenzol (25.2): 5,26 g (0,025 Mol) 4,4'-Dimethylazobenzol (Z 25), 18,75 g (0,075 Mol) des Anils aus *p*-Chlorbenzaldehyd und *p*-Chloranilin und 12,5 g (~0,2 Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 150 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 90° erwärmt und eine Std. bei 90–95° nachgerührt. Aufarbeitung analog Vorschrift A: 6,7 g (58,8%) Verbindung 25.2 als oranges Pulver vom Smp. 297–302°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol: 4,05 g (35,3%) orange, glänzende Blättchen vom Smp. 318–319°. Analytische Daten und Absorptions-Maxima: s. Tab. 25.

2. Oxydationsprodukte (Tab. 28–32). – Es werden für die Oxydationsreaktionen typische Vorschriften (L bis R) gegeben, soweit diese nicht schon bei der Darstellung der Styryl-Derivate erwähnt sind.

Vorschrift L: 4,4'-Bis-[(*p*-dimethylamino-4-azobenzol)-azo]-bibenzyl (29.4): 4,29 g (0,0125 Mol) 4-Dimethylamino-4'-(*p*-tolylazo)-azobenzol (Z 30), 2,28 g (0,0125 Mol) Benzalanilin und 3,15 g (~0,05 Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 100 ml Dimethylformamid nach Vorschrift A umgesetzt: 4,25 g (99,3%) Verbindung 29.4 als rotstichig-braunes Pulver vom Smp. 324–326°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol: 1,6 g (37,5%) rotstichig-braune, feine Kristalle vom Smp. 326–327°. Analytische Daten: s. Tab. 29.

Vorschrift M: 4,4'-Bis-[(4-azobenzol)-azo]-bibenzyl (29.2): 7,51 g (0,025 Mol) 4-(*p*-Tolylazo)-azobenzol (Z 29), 4,55 g (0,025 Mol) Benzalanilin und 12,5 g (~0,2 Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 150 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 40° erwärmt und eine Std. bei 40–45° nachgerührt. Aufarbeitung analog Vorschrift A: 5,85 g (78,5%) Verbindung 29.2 als

oranges Pulver vom Smp. 246–249°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol: 4,45 g (59,5%) orange, glänzende Blättchen vom Smp. 265,5–267°. Analytische Daten: s. Tab. 29.

Vorschrift N: 2,2'-Dichlor-4,4'-bis-(*p*-cyanophenylazo)-stilben (30.2): 6,4 g (0,025 Mol) 4-Cyano-3'-chlor-4'-methyl-azobenzol (Z 32) und 6,25 g (~0,1 Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 150 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 40° erwärmt und eine Std. bei 40–45° nachgerührt. Aufarbeitung analog *Vorschrift A*: 2,6 g (41,0%) Verbindung 30.2 als oranges Pulver vom Smp. 311–315°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol und nachfolgend aus Xylol: 1,26 g (19,9%) orangefarbene, feine Kristalle vom Smp. 321–323°. Analytische Daten: s. Tab. 30.

Vorschrift O: 4,4'-Bis-[(4-azobenzol)-azo]-bibenzyl (29.3): 7,51 g (0,025 Mol) 4-(*p*-Tolylazo)-azobenzol (Z 29) und 12,5 g (~0,2 Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 150 ml Dimethylformamid nach *Vorschrift N* umgesetzt: 5,25 g (70,4%) Verbindung 29.3 als oranges Pulver vom Smp. 251–254. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol und nachfolgend aus Xylol: 3,75 g (50,3%) orange, glänzende Blättchen vom Smp. 265–266,5°. Analytische Daten: s. Tab. 29.

Vorschrift P: 4,4'-Bis-(*o*-nitrosophenylazo)-stilben (31.1): 12,06 g (0,05 Mol) 2-Nitro-4'-methyl-azobenzol (Z 33) und 12,5 g (~0,2 Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 150 ml Dimethylformamid 16 Std. bei 40–45° gerührt. Aufarbeitung analog *Vorschrift A*: 4,0 g (35,8%) Verbindung 31.1 als braunes Pulver vom Smp. 325–330°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol: 1,45 g (13,0%) gelbe, feine Kristalle vom Smp. 320–323°. Analytische Daten: s. Tab. 31.

Vorschrift Q: 4,4'-Bis-[(4-azobenzol)-azo]-bibenzyl (29.1): 6,0 g (0,02 Mol) 4-(*p*-Tolylazo)-azobenzol (Z 29), 3,62 g (0,02 Mol) Benzalanilin und 10,0 g (~0,16 Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 150 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 90° erwärmt und eine Std. bei 90–95° nachgerührt. Aufarbeitung analog *Vorschrift A*: 4,8 g (80,2%) Verbindung 29.1 als braunes Pulver vom Smp. 279–280°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde): 2,7 g (45,1%) braun-orange Blättchen vom Smp. 340–341°. Analytische Daten: s. Tab. 29.

Vorschrift R: 4,4'-Bis-(benztriazol-2-yl)-stilben (32.1): 0,45 g (0,001 Mol) 4,4'-Bis-(*o*-nitrosophenylazo)-stilben (31.1) werden mit 50 ml Triäthylphosphit 21 Std. unter Rühren unter Rückfluss erwärmt, auf 3° abgekühlt und genutscht. Der Rückstand wird mit 250 ml Methanol gewaschen und getrocknet: 0,35 g (84,3%) Verbindung 32.1 als gelbe, feine Kristalle vom Smp. 373–375°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol: 0,3 g (72,2%) gelbe, feine Kristalle vom Smp. 374–376°. Analytische Daten: s. Tab. 32.

3. Zwischenprodukte Z 1–Z 36. Diese Azobenzol-Derivate wurden, soweit möglich, durch Kupplung der diazotierten Amine hergestellt (*Vorschriften a, b*). Wo dies nicht möglich war, wurden Nitrosoverbindungen mit den entsprechenden Aminen kondensiert (*Vorschriften c, e*). 4,4'-Dimethylazobenzol wurde durch Oxydation von *p*-Toluidin erhalten (*Vorschrift d*). Die Zwischenprodukte werden nachfolgend tabellarisch wiedergegeben, die neuen Verbindungen mit Angabe einer Herstellungsverfahren.

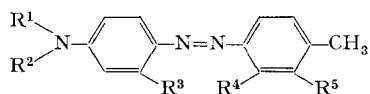
Vorschrift a: 4-[Di-(*n*-propyl)-amino]-4'-methyl-azobenzol (Z 9):

Diazotierung: 53,6 g (0,5 Mol) *p*-Toluidin werden in einer 2,5 Äquivalente Salzsäure enthaltenden wässrigen Lösung mit einer 4*N* Natriumnitrit-Lösung bei 0–5° innerhalb von 30 Min. versetzt. Nach weiteren 30 Min. Rühren bei 0–5° wird der Überschuss an salpetriger Säure mit Sulfaminsäure entfernt.

Kupplung: Zu einer Lösung von 88,7 g (0,5 Mol) *N,N*-Dipropylanilin in 21 Methanol wird im Verlaufe von 30 Min. die Lösung des Diazoniumsalzes bei 0–5° getropft. Das Gemisch wird durch Zugabe von Natriumacetat auf pH 4–5 gehalten. Es wird, unter allmählichem Temperaturanstieg auf Raumtemperatur, bis zur Beendigung der Kupplung gerührt. Dann wird der Farbstoff abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 140 g (94,8%) oranges Pulver vom Smp. 59–60°; nach Umkristallisieren aus Methanol, dann aus Äthanol, werden 69,6% orange-rote Spiesse vom Smp. 60,5–61° erhalten. Analytische Daten: s. Tab. Z 1.

Tabelle Z 1

4-Dialkylamino-4'-methyl-azobenzol-Derivate
nach Vorschrift a dargestellt



I	II					III	IV	V	VI	VIII
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵					
Z1	CH ₃	CH ₃	H	H	H	75,2 52,6	7 S + N	170–170,5 3	C ₁₅ H ₁₇ N ₃ (239,31) Analyse stimmend	a)
Z2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	96,0 86,0	6 K	126,5–127 3	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ (253,34) Analyse stimmend	b)
Z3	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	83,6 25,1	7 K	135–136 3	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ (253,34) C 75,85 H 7,56 N 16,59 C 75,93 H 7,58 N 16,69	
Z4	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	85,2 44,3	4 B	180,5–181 3	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ (253,34) Analyse stimmend	c)
Z5	CH ₃	CH ₃	H	H	Cl	95,5 55,4	4 B	167–167,5 3	C ₁₅ H ₁₆ ClN ₃ (273,77) Analyse stimmend	165– 166° [18]
Z6	CH ₃	CH ₃	H	H	OCH ₃	91,5 69,0	7 B	108–109 3	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O (269,34) C 71,34 H 7,11 N 15,60 C 71,42 H 7,15 N 15,71	
Z7	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	H	71,9 56,7	6 S + B	112,5–113 3	C ₁₇ H ₂₁ N ₃ (267,36) Analyse stimmend	113° [19]
Z8	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H	Cl	98,0 39,2	6 S	85–86 3	C ₁₇ H ₂₀ ClN ₃ (301,83) C 67,65 H 6,68 N 13,92 C 67,54 H 6,61 N 13,82	
Z9	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	H	H	H	94,8 69,6	8 S	60,5–61 2/3	C ₁₉ H ₂₅ N ₃ (295,41) C 77,24 H 8,53 N 14,23 C 77,08 H 8,62 N 14,10	

a) Smp. 168–168,5° [12], 169° [13], 168–169° [14].

b) Smp. 121° [15], 127–128° [16].

c) Smp. 182–183° [17], 182–183° [18].

Vorschrift b: 1-(*p*-Tolylazo)-2-naphthol (Z 21):

Diazotierung: nach Vorschrift a.

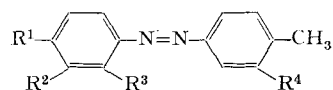
Kupplung: Zu einer Lösung von 72 g (0,5 Mol) β -Naphthol in 1 l Wasser und 250 g 30-proz. wässriger Natriumhydroxidlösung wird die Lösung des Diazoniumsalzes im Verlaufe von 1½ Std. bei 0–5° getropft. Nach 8 Std. Rühren wird der Farbstoff abgenutscht, mit Wasser gewaschen und feucht aus 1,5 l Äthanol umkristallisiert: 97,7 g (74,5%) rot-braune Nadeln vom Smp. 133–133,5°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol werden 50% rotbraune Nadelchen vom Smp. 133–134° (Lit.: Smp. [20] 134–135°, [21] 133–134°, [22] 130–132°) erhalten. Analyse stimmend.

Vorschrift c: 4-Methyl-4'-phenyl-azobenzol (Z 20): 25,4 g (0,15 Mol) *p*-Aminobiphenyl werden in 100 ml Eisessig bei 45° gelöst und mit einer Lösung von 18,2 g (0,15 Mol) Nitrosotoluol in 100 ml Eisessig versetzt. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wird eine Std. bei 60–65° gerührt,

dann mit 300 ml Methanol versetzt, auf 3° abgekühlt und abgenutscht. Der Rückstand wird mit 500 ml Methanol gewaschen und getrocknet: 35,8 g (87,8%) Verbindung (Z 20) als orange, glänzende Blättchen vom Smp. 142–143°. Zweimaliges Umkristallisieren aus Äthanol ergibt 52,6% hellorange, glänzende Blättchen vom Smp. 142–143°. Analytische Daten: s. Tab. Z 2.

Tabelle Z 2

4-Methylazobenzol-Derivate nach Vorschrift c dargestellt



I	II				III	IV	V	VI	VIII
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴					
Z10	OCH ₃	H	H	H	77,4 28,4	6 N	111–111,5 3	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O (226,27) Analyse stimmend	a)
Z11	OC ₂ H ₅	H	H	H	90,9 80,2	4 B	119,5–120 3	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O (240,29) C 74,97 H 6,71 N 11,66 C 74,79 H 6,72 N 11,75	
Z12	OC ₆ H ₅	H	H	H	83,3 68,5	4 B	87–88 3	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O (288,33) C 79,14 H 5,59 N 9,72 C 78,95 H 5,76 N 9,82	
Z13	SCH ₃	H	H	H	68,8 53,7	6 K	101,5–102 3	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ S (242,34) C 69,39 H 5,82 N 11,56 C 69,23 H 5,80 N 11,48	
Z14	H	CH ₃	H	H	47,1 34,8	3 K	51,5–52,5 2	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ (210,27) Analyse stimmend	b)
Z15	H	H	H	H	25,5 13,6	4 B	68–68,5 1+3	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ (196,24) Analyse stimmend	c)
Z16	F	H	H	H	84,2 33,7	4 N	104–105 3	C ₁₃ H ₁₁ FN ₂ (214,24) C 72,88 H 5,18 N 13,08 C 72,60 H 5,13 N 13,11	
Z17	Cl	H	H	H	35,4 23,6	6 N	152,5–153,5 3	C ₁₃ H ₁₁ ClN ₂ (230,70) Analyse stimmend	d)
Z18	H	Cl	H	H	85,5 56,6	6 N	111–111,5 3	C ₁₃ H ₁₁ ClN ₂ (230,70) C 67,68 H 4,81 N 12,14 C 67,62 H 4,85 N 12,07	
Z19	H	H	Cl	H	78,4 24,6	7 K	45–45,5 2	C ₁₃ H ₁₁ ClN ₂ (230,70) C 67,68 H 4,81 N 12,14 C 67,51 H 4,80 N 12,18	
Z20	C ₆ H ₅	H	H	H	87,8 52,6	5 B	143–144 3	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ (272,33) C 83,79 H 5,92 N 10,29 C 83,64 H 5,89 N 10,43	
Z36	H	H	H	Cl	77,1 56,5	3 N	75,5–76 2	C ₁₃ H ₁₁ ClN ₂ (230,70) C 67,68 H 4,81 N 12,14 C 67,60 H 4,60 N 12,03	

a) Smp. 110–111° [23], 112–113° [24], 109–110° [25].

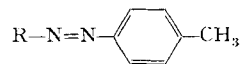
b) Smp. 55° [26], 56–58° [27].

c) Smp. 71–72° [28], 66–67° [29], 70–71° [30], 69,5–70,5° [31], 70–71,5° [32].

d) Smp. 149–150° [33], 153° [34].

Tabelle Z 3

Heterocyclisch substituierte oder kondensierte Azoderivate
nach Vorschrift c dargestellt



I	II R	III	IV	V	VI
Z 22		72,2 51,6	4 N	193,5–194 3+4	C ₁₉ H ₁₄ N ₂ O (286,32) C 79,70 H 4,93 N 9,78 C 79,57 H 5,03 N 9,96
Z 23		73,5 53,3	3 B	224–225 11	C ₂₁ H ₁₆ N ₂ O (312,35) C 80,75 H 5,16 N 8,97 C 80,60 H 5,26 N 9,12
Z 24		68,1 58,1	6 B	213–214 10	C ₂₃ H ₁₇ N ₅ (363,41) C 76,01 H 4,72 N 19,27 C 75,78 H 4,73 N 19,38

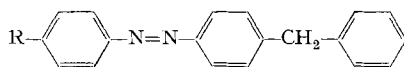
Vorschrift d: 4,4'-Dimethylazobenzol (Z 25): In eine Lösung von 125 g (1,16 Mol) *p*-Toluidin in 200 ml Pyridin wird nach Zugabe von 12,5 g Kupfer(I)-chlorid während 2 Std. Sauerstoff eingeleitet (Ende der exothermen Reaktion). Das Gemisch wird auf 10° abgekühlt. Das ausgefallene Produkt wird abgenutzt, mit Pyridin, dann mit Äthanol gewaschen und aus 3,5 l Äthanol umkristallisiert: 49,8% Verbindung Z 25 als gelb-orange Nadelchen vom Smp. 143–143,5° (Lit.: Smp. [35] 144–145°, [36] 143°, [37] 143–144°, [38] 142–143°, [39] 141–142°) erhalten. Analyse stimmend.

Vorschrift e: 4,4'-Bis-(*p*-tolylazo)-diphenyläther (Z 26): Durch Kondensation von 1 Mol 4,4'-Diaminodiphenyläther mit zwei Mol Nitrosotoluol analog Vorschrift c erhält man 98,0% Verbindung Z 26 als braunstichig-gelbe Kristalle vom Smp. 210–211°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Xylol: 78,3% braunstichig-gelbe Blättchen vom Smp. 212–213°.

C₂₆H₂₂N₄O (406,47) Ber. C 76,82 H 5,46 N 13,79% Gef. C 76,87 H 5,47 N 13,70%

Tabelle Z 4

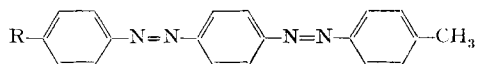
4-Benzylazobenzol-Derivate



I	II R	III	IV	V	VI
Z 28 c	H	76,0 59,0	7 N	80–80,5 3	C ₁₉ H ₁₆ N ₂ (272,33) C 83,79 H 5,92 N 10,29 C 84,01 H 5,97 N 10,29
Z 27 a	N(CH ₃) ₂	67,7 48,5	7 N	136,5–137 3	C ₂₁ H ₂₁ N ₃ (315,40) C 79,96 H 6,71 N 13,32 C 79,93 H 6,72 N 13,22

Tabelle Z5

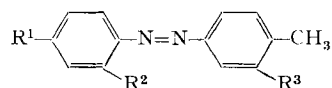
4-substituierte 4'-(p-Tolylazo)-azobenzole
nach Vorschrift c dargestellt



I	II R	III	IV	V	VI	VIII
Z 29	H	75,5 49,0	7 K	166-166,5 3	C ₁₉ H ₁₆ N ₄ (300,35) Analyse stimmend	168-169° [40]
Z 30	N(CH ₃) ₂	54,0 38,6	15 K	221-222 10	C ₂₁ H ₂₁ N ₅ (343,42) C 73,44 H 6,16 N 20,39 C 73,54 H 6,13 N 20,21	

Tabelle Z6

Verschieden substituierte 4-Methylazobenzole
nach Vorschrift c dargestellt



I	II			III	IV	V	VI
	R ¹	R ²	R ³				
Z 31	CN	H	H	82,6 53,7	5 N	170-170,5 3	C ₁₄ H ₁₁ N ₃ (221,25) C 75,99 H 5,01 N 18,99 C 76,03 H 5,31 N 19,08
Z 32	CN	H	Cl	83,4 58,4	6 N	132-133 3	C ₁₄ H ₁₀ ClN ₃ (255,72) C 65,76 H 3,94 N 16,43 C 65,68 H 3,91 N 16,74
Z 33	H	NO ₂	H	83,5 20,2	7 N + B	85,5-86 3	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O ₂ (241,24) C 64,72 H 4,60 N 17,42 C 64,66 H 4,59 N 17,59
Z 34	H	NO ₂	Cl	79,8 61,3	6 N	135-136 3	C ₁₃ H ₁₀ ClN ₃ O ₂ (275,70) C 56,64 H 3,66 N 15,24 C 56,64 H 3,83 N 15,31
Z 35	H	NO ₂	SO ₂ C ₆ H ₅	86,0 76,0	7 N	162,5-163 3	C ₁₉ H ₁₅ N ₅ O ₄ S (381,41) C 59,83 H 3,96 N 11,02 C 60,12 H 3,84 N 10,76

Wir danken den Herren Dres. W. Padowetz, H. Fuhrer und H. Hürzeler, sowie Frau H. Schneider und Frl. R. Menzi für die Elementar- und Instrumental-Analysen, welche in den mikroanalytischen und physikalischen Laboratorien der CIBA-GEIGY AG durchgeführt wurden. Der Dr.-Gadiant-ENGI-Stiftung sowie der CIBA-GEIGY AG sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *A. E. Siegrist, P. Liechti, H. R. Meyer & K. Weber*, *Helv.* **52**, 2521 (1969).
[2] *A. E. Siegrist*, *Helv.* **50**, 906 (1967).
[3] *H.-D. Becker*, *J. org. Chemistry* **29**, 2891 (1964).
[4] *G. A. Russell, A. J. Moye, E. G. Janzen, S. Mak & E. R. Talaty*, *J. org. Chemistry* **32**, 137 (1967).
[5] *Y. Ogata, A. Kawasaki & S. Suyama*, *Tetrahedron* **25**, 1361 (1969); *H.-D. Becker*, *J. org. Chemistry* **34**, 4162 (1969).
[6] *J. I. G. Cadogan, M. Cameron-Wood, R. K. Macky & R. J. G. Searle*, *J. chem. Soc.* **1965**, 4831.
[7] *K. Teramura, J. Okada & S. Imahori*, *J.A.P.A.* 1026/67 (1963), [Ube Nitto Chemical Industry Co., Ltd. & Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd.].
[8] *K. Ueno & S. Akiyoshi*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 3667 (1954).
[9] *K. Teramura, J. Okada & S. Imahori*, *J.A.P.A.* 19982/66 (1963) [Ube Nitto Chemical Industry Co., Ltd. & Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd.].
[10] *G. Drefahl, O. Henning & G. Rudakoff*, *Chem. Ber.* **91**, 286 (1958).
[11] *A. E. Siegrist, P. Liechti, E. Maeder & L. Guglielmetti*, *CIBA BE.P.* 672956 (Schwz. Prior. 30. 11. 1964).
[12] *R. Möhlau*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **17**, 1492 (1884).
[13] *D. R. Boyd*, *J. chem. Soc.* **65**, 880 (1894).
[14] *L. von Mechel & H. Stauffer*, *Helv.* **24**, 151 (1941).
[15] *S. Samelson*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 3481 (1901).
[16] *E. Sawicki & F. E. Ray*, *J. org. Chemistry* **19**, 1686 (1954).
[17] *J. A. Miller, E. C. Miller & G. C. Finger*, *Cancer Research* **17**, 387 (1957).
[18] *G. M. Bebaui & J. P. Lambooy*, *J. med. Chemistry* **11**, 580 (1968).
[19] *R. Gnehm & L. Bauer*, *J. prakt. Chem.* [2] **72**, 251 (1905).
[20] *Th. Zincke & F. Rathgen*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19**, 2490 (1886).
[21] *R. J. W. LeFèvre & T. H. Liddicoat*, *J. chem. Soc.* **1951**, 2743.
[22] *P. F. Holl, B. I. Hopson-Hill & C. J. McNae*, *J. chem. Soc.* **1960**, 2245.
[23] *H. Wieland*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **48**, 1107 (1915).
[24] *L. Horner & J. Dehnert*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **96**, 786 (1963).
[25] *Y. Nomura, H. Anzai, R. Tarao & K. Shoimi*, *Bull. Soc. chem. Japan* **37**, 967 (1964).
[26] *P. Jacobson*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **28**, 2557 (1895).
[27] *Th. Zincke & A. Th. Lawson*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19**, 1459 (1886).
[28] *C. Mills*, *J. chem. Soc.* **67**, 930 (1895).
[29] *P. Jacobson, W. Lischke & P. Askenasy*, *Liebigs Ann. Chem.* **303**, 368 (1898).
[30] *A. Michaelis & M. Petou*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31**, 991 (1898).
[31] *E. Bamberger*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 1426 (1902).
[32] *G. E. Lewis & M. A. G. Osman*, *Australian J. Chemistry* **17**, 498 (1964).
[33] *R. Paganini*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 365 (1891).
[34] *H. Wieland*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **48**, 1110 (1915).
[35] *H. Petrijew*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **6**, 556 (1873).
[36] *W. H. Perkin*, *J. chem. Soc.* **37**, 553 (1880).
[37] *I. A. Pearl*, *J. org. Chemistry* **9**, 429 (1944).
[38] *R. Meier*, *Chem. Ber.* **86**, 1483 (1953).
[39] *J. T. Edward*, *J. chem. Soc.* **1956**, 222.
[40] *Y. Nagai & M. Matsuo*, *Chem. Abstr.* **67**, 100982y (1967).
-