

20. Anil-Synthese

5. Mitteilung¹⁾

Über eine neue Basen-katalysierte Umlagerung von 4-(Benzyl-alkyl-amino)-4'-styryl-azobenzolen zu 4-Benzoyl-4'-styryl-azobenzolen

von B. Weickhardt²⁾ und A. E. Siegrist

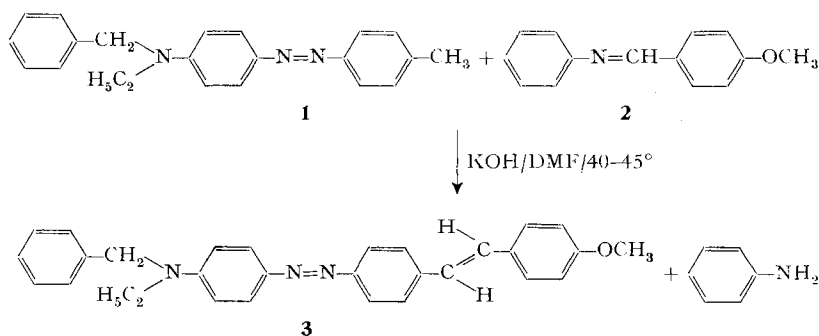
Organisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg (Schweiz)

(24. XI. 71)

Zusammenfassung. 4-(Benzyl-alkyl-amino)-4'-methyl-azobenzole ergeben mit Anilen aromatischer Aldehyde in Dimethylformamid in Gegenwart von Kaliumhydroxid bei 40–45° Styryl-derivate; bei höheren Temperaturen kann als Folge-Reaktion deren Benzylalkylaminogruppe sich unter Oxydation zu einer N-Alkyl-benzimidoyl-Gruppe umlagern, die durch anschliessende saure Hydrolyse in den Benzoylrest übergeht.

In der vorangehenden Veröffentlichung [1] wurde über die Umsetzung von 4-methylsubstituierten Azobenzol-Derivaten mit aromatischen Aldehydanilen in Dimethylformamid in Gegenwart von Kaliumhydroxid (Anil-Synthese [2]) zu Styryl-derivaten berichtet. Bei der Anwendung der Anil-Synthese auf 4-(Benzyl-alkyl-amino)-4'-methyl-azobenzol sind wir auf eine unerwartete Umlagerungsreaktion der zuerst gebildeten Styryle bei erhöhter Temperatur gestossen.

So entsteht zum Beispiel aus 4-(Benzyl-äthyl-amino)-4'-methyl-azobenzol (**1**) mit *p*-Methoxybenzalanilin (**2**) in Dimethylformamid (DMF) in Gegenwart von Kaliumhydroxid bei 40–45° zunächst das erwartete 4-(Benzyl-äthyl-amino)-4'-(*p*-methoxy styryl)-azobenzol (**3**) (Vorschrift B):



Wird diese Reaktion jedoch bei 90–95° durchgeführt (Vorschrift D) oder wird das 4-(Benzyl-äthyl-amino)-4'-(*p*-methoxystyryl)-azobenzol (**3**) in Dimethylformamid in Gegenwart von Kaliumhydroxid auf 90–95° erwärmt (Vorschrift F), so erhält man

¹⁾ 4. Mitteilung s. [1].

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

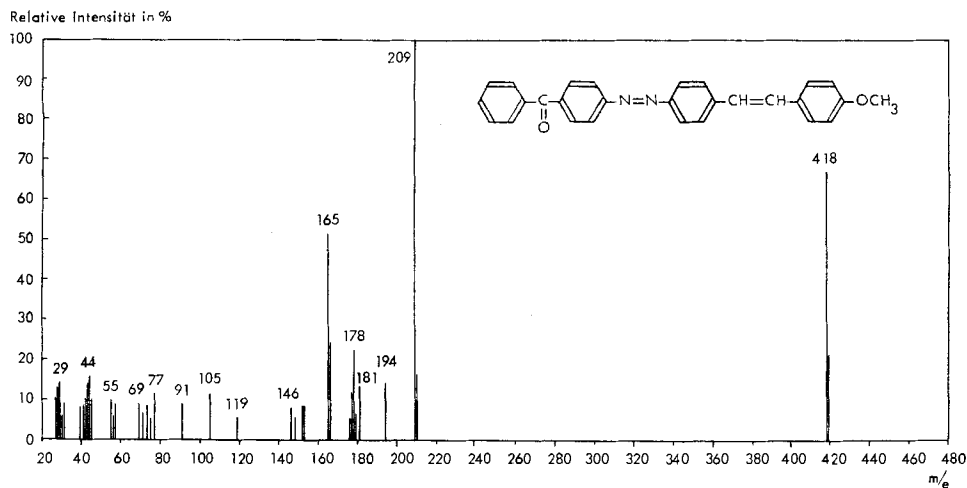


Fig. 2. Massenspektrum von 4-Benzoyl-4'-(*p*-methoxystyryl)-azobenzol (5)

Molekel-Ion M^{\oplus} 418 und Fragmente (versuchsweise Zuordnung in Klammern) m/e :
 209 ($C_6H_4-CH=CH-C_6H_4-OCH_3^{\oplus}$), 194 ($209 - CH_3$), 181 ($C_6H_5COC_6H_4^{\oplus}$), 178 ($209 - CH_3O$),
 165 ($194 - CHO$) und 105 ($C_6H_5CO^{\oplus}$)

Schliesslich erweist sich das Elektronenspektrum von 4-(Benzyl-äthyl-amino)-4'-(*p*-methoxystyryl)-azobenzol (3) gegenüber demjenigen von 4-Benzoyl-4'-(*p*-methoxystyryl)-azobenzol (5) markant bathochrom verschoben (s. Fig. 3).

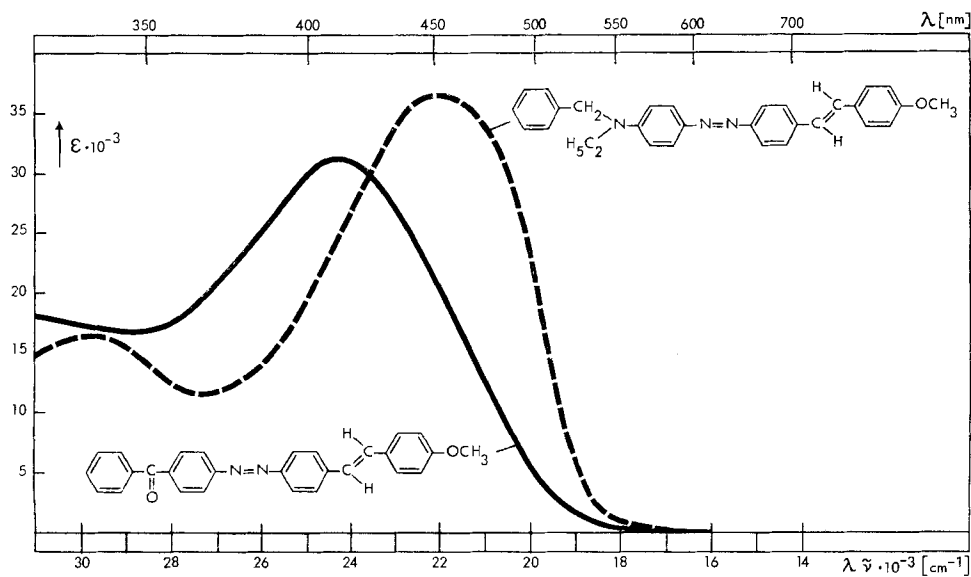
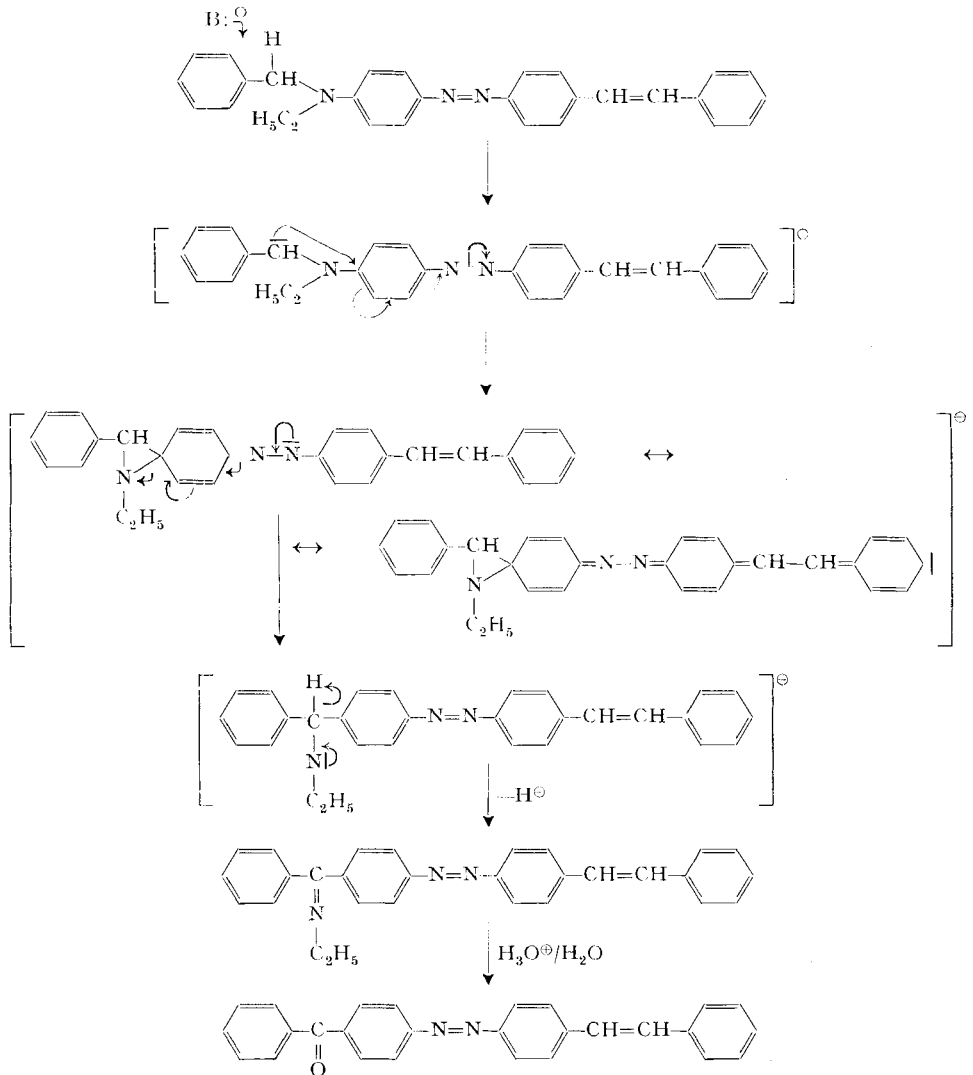


Fig. 3. Elektronenspektren von 4-(Benzyl-äthyl-amino)-4'-(*p*-methoxystyryl)-azobenzol (3) und 4-Benzoyl-4'-(*p*-methoxystyryl)-azobenzol (5), in DMF aufgenommen

Zum Mechanismus der Umlagerung. Für diese von einer Oxydation begleitete Umlagerungsreaktion erscheint uns unter Annahme eines ionischen Ablaufs folgender Weg als wahrscheinlich. Nach Deprotonierung an der Benzylgruppe greift das gebildete Carbanion den Phenylkern unter Ausbildung eines Aziridinringes an, wobei zur Delokalisation der negativen Ladung ein Resonanzsystem von genügendem Umfang erforderlich ist. Unter Öffnung des Aziridinringes und Abspaltung eines Hydrid-Ions entsteht das Ketimin; als Akzeptor des Hydrid-Ions kann dabei das Aldehydanil [3] oder Azobenzol wirken. Saure Hydrolyse des Ketimins führt schliesslich zum Keton.

Diese Umlagerung gehört zur Klasse der nicht sehr zahlreichen 1,2-Verschiebungen zu einem Atom mit freiem Elektronenpaar (Zusammenstellung s. [4]). Ähnlich

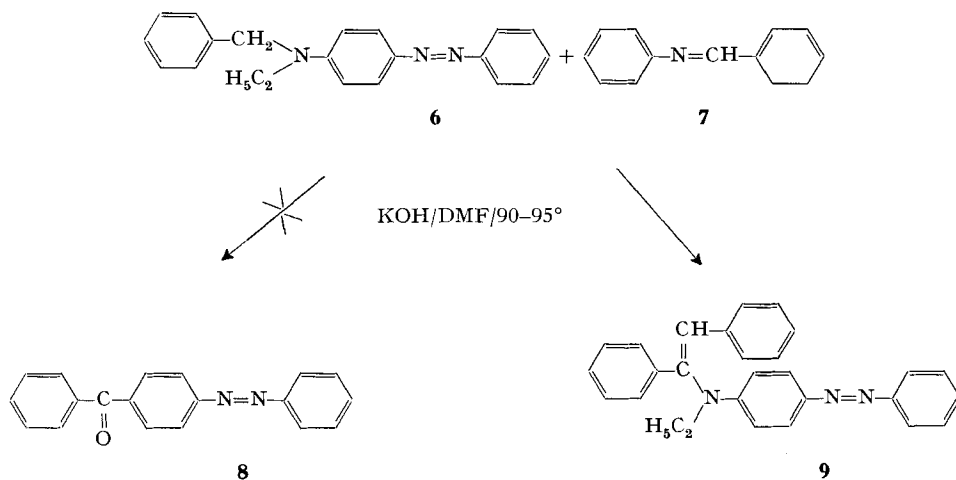


wie bei der *Grovenstein-Zimmermann-Umlagerung* [5] ist sie auf das Bestreben eines anionisierten Kohlenstoffatoms zurückzuführen, seine negative Ladung auf ein anderes C-Atom zu übertragen, falls bei letzterem die Möglichkeit zur wirksameren Mesomeriestabilisierung besteht.

Zum Eintreten dieser Umlagerung scheint ein Resonanzsystem von genügendem Umfang in 4'-Stellung des Azobenzols nötig zu sein, denn ohne dieses unterbleibt sie. Diese Annahme stützt sich auf folgende zwei Befunde:

Erwärmt man 4-(Benzyl-äthyl-amino)-4'-methyl-azobenzol (**1**) 1 Std. auf 90–95° in Dimethylformamid in Gegenwart von Kaliumhydroxid unter Ausschluss von Luft, so tritt keine Umlagerung ein.

Um die Umlagerungsreaktion von der eigentlichen Anil-Synthese getrennt zu verfolgen, wurde 4-(Benzyl-äthyl-amino)-azobenzol (**6**) mit Benzalanilin (**7**) in Dimethylformamid in Gegenwart von Kaliumhydroxid 1 Std. auf 90–95° erwärmt. Anstelle des erwarteten 4-Benzoylazobenzols (**8**) erhält man in mässiger Ausbeute 4-[N-(Stilben- α -yl)-N-äthyl-amino]-azobenzol (**9**) (Tab. 6). Die Entstehung dieses Produktes kann so erklärt werden, dass das durch Deprotonierung an der Benzylgruppe gebildete Carbanion hier mit dem Benzalanilin im Sinne einer Anil-Synthese an Benzylgruppen zum Stilbenderivat weiterreagiert.

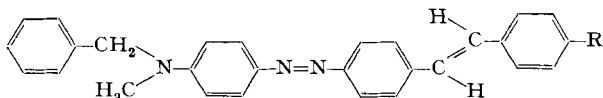


Die Struktur der Verbindung **9** erhellt aus: Elementaranalyse (s. Tab. 6), Massenspektrum [m/e (in Klammern mögliche Zuordnung): 403 (M^\oplus), 132 ($C_6H_5-CN^\ominus-C_2H_5$) und 104 ($132 - C_2H_4$), beide durch Hochauflösung bestätigt, 77 ($C_6H_5^+$)], und NMR.-Spektrum (s. Fig. 4).

In letzterem erscheinen die Signale der drei endständigen Protonen des Äthylrestes bei $\delta = 1,1\text{--}1,4$ ppm als Triplett; die verbleibenden zwei Äthylprotonen bei $\delta = 3,4\text{--}3,8$ ppm als Quadruplett; das Signal des Vinylprotons kommt bei $\delta = 6,95$ ppm als Singulett und die restlichen aromatischen Protonen als Signalkomplex $\delta = 6,8\text{--}8,0$ ppm.

Tabelle 1

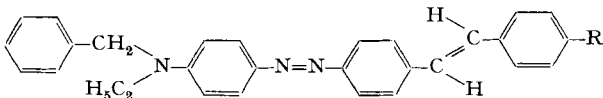
4-(Benzyl-methyl-amino)-
4'-styryl-azobenzol-Derivate
(aus 4-(Benzyl-methyl-amino)-
4'-methyl-azobenzol (Z1)-KOH)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
1.1 A	H	77,1 43,6	3 N	190,5-191,5 3+1	C ₂₈ H ₂₅ N ₃ (403,50) C 83,34 H 6,25 N 10,41 C 83,08 H 6,31 N 10,42	333 443	1,82 3,60
1.2 A	Cl	76,6 49,6	1 K	212-213 3	C ₂₈ H ₂₄ ClN ₃ (437,97) C 76,79 H 5,52 N 9,59 C 76,58 H 5,60 N 9,82	334 446	2,24 3,30
1.3 A	OCH ₃	86,5 56,0	1 K	188-189 3	C ₂₈ H ₂₇ N ₃ O (433,53) C 80,34 H 6,28 N 9,69 C 80,25 H 6,38 N 9,86	335 448	1,78 3,34
1.4 A	C ₆ H ₅	88,4 66,8	2 B	236,5-237,5 3	C ₃₄ H ₂₉ N ₃ (479,60) C 85,14 H 6,10 N 8,76 C 85,31 H 6,19 N 8,78	343 449	2,55 3,60

Tabelle 2

4-(Äthyl-benzyl-amino)-4'-styryl-
azobenzol-Derivate
(aus 4-(Äthyl-benzyl-amino)-
4'-methyl-azobenzol (Z2)-KOH)

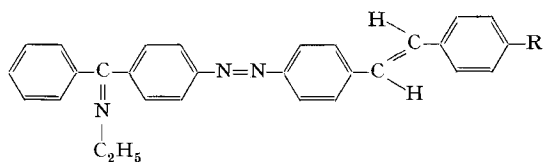


I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
2.1 A	H	73,1 36,5	2 B	180,5-181,5 3+1	C ₂₈ H ₂₇ N ₃ (417,53) C 83,42 H 6,52 N 10,06 C 83,21 H 6,71 N 10,01	333 450	1,84 3,66
2.2 A	Cl	85,0 58,8	2 K	205-206 3	C ₂₈ H ₂₆ ClN ₃ (452,00) C 77,06 H 5,80 N 9,30 C 76,98 H 5,99 N 9,41	336 453	2,08 3,80
2.3 B	OCH ₃	62,5 46,9	2 N	211-212 3	C ₃₀ H ₂₉ N ₃ O (447,56) C 80,50 H 6,53 N 9,39 C 80,76 H 6,62 N 9,27	335 454	1,64 3,66
2.4 A	C ₆ H ₅	86,2 59,3	2 K	218,5-219,5 3	C ₃₅ H ₃₁ N ₃ (493,62) C 85,16 H 6,33 N 8,51 C 84,90 H 6,47 N 8,74	343 456	2,60 3,56

Tabelle 3

4-(*N*-Äthyl-benzimidoyl)-4'-styryl-azobenzol-Derivate

(aus 4-(Äthyl-benzyl-amino)-4'-methyl-azobenzol (Z2)-KOH)

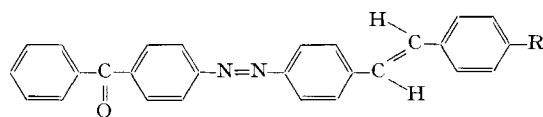


I	II R	III	IV	V	VI
3.1 C	OCH ₃	75,1 29,7	3 K	207,5–209 5	C ₃₀ H ₂₇ N ₃ O (445,56) C 80,87 H 6,11 N 9,43 O 3,59 C 80,82 H 6,08 N 9,31 O 3,80
3.2 C	C ₆ H ₅	67,5 35,4	2 K	253,5–255 4	C ₃₅ H ₂₉ N ₃ (491,61) C 85,50 H 5,95 N 8,55 C 85,31 H 5,88 N 8,42

Tabelle 4

4-Benzoyl-4'-styryl-azobenzol-Derivate

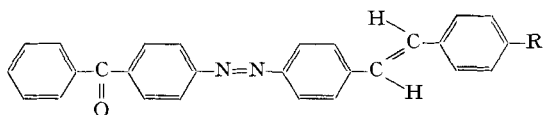
(aus 4-(Äthyl-benzyl-amino)-4'-methyl-azobenzol (Z2)-KOH)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	ε · 10 ⁻⁴
4.1 D	H	28,9 21,7	4 B	228–229 4	C ₂₇ H ₂₀ N ₂ O (388,45) C 83,48 H 5,19 N 7,21 O 4,12 C 83,47 H 5,21 N 7,23 O 3,98	393	3,55
4.2 D	Cl	50,0 13,9	3 B	242,5–243,5 4	C ₂₇ H ₁₉ ClN ₂ O (422,91) C 76,68 H 4,53 N 6,62 C 77,05 H 4,66 N 6,81	393	3,72
4.3 D	OCH ₃	53,8 26,9	4 B+N	253–254 5	C ₂₈ H ₂₂ N ₂ O ₂ (418,47) C 80,36 H 5,30 N 6,69 O 7,65 C 80,35 H 5,28 N 6,88 O 7,37	412	3,15
4.4 D	C ₆ H ₅	66,4 33,6	4 B+N	288–289 5	C ₃₃ H ₂₄ N ₂ O (464,54) C 85,32 H 5,21 N 6,03 O 3,44 C 85,19 H 5,22 N 6,01 O 3,34	403	3,90

Tabelle 5

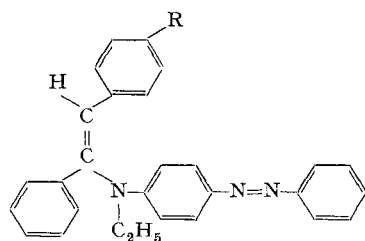
4-Benzoyl-4'-styryl-azobenzol-Derivate
(aus 4-(Benzyl-methyl-amino)-
-4'-methyl-azobenzol (Z1)-KOH)



I	II R	III	IV	V	VI
5.1 D	OCH ₃	61,0 9,3	4 B	253,5–254,5 5/3	C ₂₈ H ₂₂ N ₂ O ₂ (418,47) C 80,36 H 5,30 N 6,69 C 80,38 H 5,41 N 6,65
5.2 D	C ₆ H ₅	81,2 20,7	4 B	283–284 5	C ₃₃ H ₂₄ N ₂ O (464,54) C 85,32 H 5,21 N 6,03 C 85,08 H 5,28 N 5,93

Tabelle 6

N-Äthyl-N-(stilben-α-yl)-4-aminoazobenzol-Derivate
(aus 4-(Äthyl-benzyl-amino)-azobenzol (Z3) KtB/KOH)



I	II R	III	IV	V	VI	VII	
						λ	ε · 10 ⁻⁴
6.1 D	H	14,8 9,9	2 N	155,5–156,5 1	C ₂₈ H ₂₅ N ₃ (403,50) C 83,34 H 6,25 N 10,41 C 83,07 H 6,33 N 10,50	–	–
6.2 E	H	32,2 26,2	2 N	156–156,5 1	C ₂₈ H ₂₅ N ₃ (403,50) C 83,34 H 6,25 N 10,41 C 83,46 H 6,09 N 10,62	283 417	2,55 2,30
6.3 E	OCH ₃	7,4 4,0	2 N	149–150 1	C ₂₉ H ₂₇ N ₃ O (433,53) C 80,34 H 6,28 N 9,69 C 80,39 H 6,18 N 9,78	300 418	2,70 2,20
6.4 E	C ₆ H ₅	12,9 1,7	2 N	155,5–157 1/2	C ₃₄ H ₂₉ N ₃ (479,60) C 85,14 H 6,10 N 8,76 C 85,26 H 6,29 N 8,72	314 415	3,55 2,00

Experimenteller Teil

Allgemeines: Die Smp. (nicht korrigiert) wurden in offenen Glaskapillaren bestimmt. Für die Ermittlung der Spektren dienten folgende Geräte: Absorptionsspektren: *Cary*-Recording-Spektrophotometer, Modell 14M, in Dimethylformamid-Lösungen (unter Ausschluss von Licht hergestellt). Massenspektren: *Varian* Massenspektrometer CH4 und CH7. NMR-Spektren: *Varian* HA-60. IR-Spektren: *Perkin-Elmer* 221.

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

1. Styryl-Derivate (Tab. 1–6). – Mit den Herstellungsvorschriften A bis F werden typische Beispiele gegeben.

Vorschrift A: 4-(Benzyl-methyl-amino)-4'-styryl-azobenzol (1.1): Eine Suspension von 7,9 g (0,025 Mol) 4-(Benzyl-methyl-amino)-4'-methyl-azobenzol (Z1), 5,34 g (0,025 Mol) Anil aus Benzaldehyd und *p*-Chloranilin und 12,5 g (\sim 0,2 Mol) Kaliumhydroxidpulver in 150 ml Dimethylformamid wird unter ständigem Rühren im Verlaufe von 30 Min. auf 40° erwärmt, eine Std. bei 40–45° gerührt, dann mit 450 ml Methanol versetzt und auf 2° gekühlt. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht, mit 300 ml Methanol gewaschen und getrocknet: 7,8 g (77,1% d.Th.) Verbindung 1.1 als braunstichig-rotes Pulver vom Smp. 180–188°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol-Äthanol 1:1 (Bleicherde): 4,4 g (43,6%) braunstichig-orange, glänzende Nadelchen vom Smp. 190,5–191,5°. Analytische Daten und Absorptions-Maxima: s. Tab. 1.

Vorschrift B: 4-(Äthyl-benzyl-amino)-4'-(*p*-methoxystyryl)-azobenzol (2.3): 8,23 g (0,025 Mol) 4-(Äthyl-benzyl-amino)-4'-methyl-azobenzol (Z2), 5,28 g (0,025 Mol) *p*-Methoxybenzalanilin und 6,25 g (\sim 0,1 Mol) Kaliumhydroxidpulver werden in 100 ml Dimethylformamid nach Vorschrift A umgesetzt; 7,0 g (62,5%) Verbindung 2.3 als oranges Pulver vom Smp. 206–208°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol (Bleicherde): 5,25 g (46,9%) orange, feine glänzende Nadelchen vom Smp. 211–212°. Analytische Daten und Absorptions-Maxima: s. Tab. 2.

Vorschrift C: 4-(*N*-Äthyl-benzimidoyl)-4'-(*p*-phenylstyryl)-azobenzol (3.2): 8,23 g (0,025 Mol) 4-(Äthyl-benzyl-amino)-4'-methyl-azobenzol (Z2), 7,29 g (0,025 Mol) des Anils aus Biphenyl-4-carbaldehyd und *p*-Chloranilin und 12,5 g (\sim 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. Nach Zugabe von 300 ml Methanol wird auf 2° gekühlt, das ausgefallene Produkt abgenutscht, mit 300 ml Methanol gewaschen und getrocknet: 8,3 g (67,5%) Verbindung 3.2 als oranges Pulver vom Smp. 237–240°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Xylol (Bleicherde) 4,35 g (35,4%) orange, feine Kristalle vom Smp. 253,5–255°. Analytische Daten: s. Tab. 3.

Vorschrift D: 4-Benzoyl-4'-(*p*-phenylstyryl)-azobenzol (4.4): 8,23 g (0,025 Mol) 4-(Äthyl-benzyl-amino)-4'-methyl-azobenzol, 6,43 g (0,025 Mol) *p*-Phenylbenzalanilin und 12,5 g (\sim 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 600 ml Methanol überdeckt und getrocknet: 7,7 g (66,4%) Verbindung 4.4 als braunstichig-oranges Pulver vom Smp. 262–263°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Aktivkohle): 3,9 g (33,6%) orange-rote glänzende Blättchen und Nadelchen vom Smp. 288–289°. Analytische Daten und Absorptions-Maximum: s. Tab. 4.

Vorschrift E: *N*-Äthyl-*N*-(stilben- α -yl)-4-aminoazobenzol (6.2): 7,9 g (0,025 Mol) 4-(Äthyl-benzyl-amino)-azobenzol (Z3), 4,55 g (0,025 Mol) Benzalanilin und 5,6 g (0,05 Mol) Kalium-*t*-butylat werden in 150 ml Dimethylformamid verrührt, im Verlaufe von 30 Min. auf 60° erwärmt und eine Std. bei 60–65° nachgerührt. Man kühlt das Gemisch auf Raumtemperatur ab und tropft 350 ml Wasser zu. Das ausgefallene rot-braune Harz wird isoliert und mit 250 ml Methanol erwärmt, wobei orange Kristalle entstehen. Man kühlt auf -10° , nutscht und trocknet: 3,25 g (32,2%) Verbindung 6.2 als orange Kristalle vom Smp. 150–153,5°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol: 2,65 g (26,2%) orange, glänzende Nadelchen vom Smp. 156–156,5°. Analytische Daten und Absorptions-Maxima: s. Tab. 6.

Vorschrift F: 4-Benzoyl-4'-(*p*-phenylstyryl)-azobenzol: 6,17 g (0,0125 Mol) 4-(Äthyl-benzyl-amino)-4'-(*p*-phenylstyryl)-azobenzol (2.4) 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. Nach Zugabe von 300 ml Methanol wird auf 3° gekühlt, das ausgefallene Produkt abgentscht und getrocknet. Das rohe 4-(N-Äthyl-benzimidoyl)-4'-(*p*-phenylstyryl)-azobenzol wird in 100 ml Dimethylformamid bei 100° gelöst und bei dieser Temperatur mit 30 ml Wasser und 30 ml konz. Salzsäure hydrolysiert. Man kühlt auf Raumtemperatur ab, wäscht mit Wasser neutral und trocknet: 3,6 g (62,1%) 4-Benzoyl-4'-(*p*-phenylstyryl)-azobenzol als hellbraunes Pulver vom Smp. 247–250°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus *o*-Dichlorbenzol (Bleicherde): 1,6 g (27,6%) braunstichig-orange, glänzende Blättchen vom Smp. 285–286°.

C₃₃H₂₄N₂O (464,54) Ber. C 85,32 H 5,21 N 6,03% Gef. C 85,09 H 5,32 N 5,94%

2. Abbau-Reaktionen. – *Vorschrift G:* Reduktive Spaltung von 4-Benzoyl-4'-styryl-azobenzol (4.1): 1,95 g (0,005 Mol) 4-Benzoyl-4'-styryl-azobenzol (4.1) werden in 100 ml Eisessig mit 5 g Zinn(II)-chlorid und 10 ml Wasser 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 100 ml Wasser aufgenommen. Die Lösung wird mit Kalilauge alkalisch gestellt und mit Benzol extrahiert. Die benzolische Lösung wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und der Säulenchromatographie unterworfen. Eine erste Fraktion ergibt 0,58 g 4-Aminostilben vom Smp. 146–146,5°. Nach Umkristallisieren aus Äthanol-Wasser 1:1 (Aktivkohle) werden 0,18 g weisse Nadeln vom Smp. 149,5–150° erhalten. Smp. [6]: 151–152°.

C₁₄H₁₃N (196,26) Ber. C 86,11 H 6,71 N 7,17% Gef. C 85,97 H 6,83 N 7,18%

Eine zweite Fraktion vom Smp. 95–106° wird im Kugelrohr bei 213–220°/0,2 Torr destilliert und zweimal aus Äthanol (Aktivkohle) umkristallisiert: 30 mg 4-Aminobenzophenon als weisse Nadelchen vom Smp. 120,5–121°. Smp. [7] 122,8°; [8] 123°; [9] 124°.

C₁₃H₁₁NO (197,24) Ber. C 79,16 H 5,62 N 7,10% Gef. C 78,81 H 5,61 N 7,08%

Die reduktive Spaltung von 4-Benzoyl-4'-(*p*-methoxystyryl)-azobenzol (4.3) nach dieser Vorschrift ergibt 4-Aminobenzophenon vom Smp. 121,5–122° und 4-Amino-4'-methoxy-stilben vom Smp. 172,5–173,5° (Smp. [10] 173–174°).

C₁₅H₁₅NO (225,28) Ber. C 79,97 H 6,71 N 6,22% Gef. C 79,74 H 6,69 N 6,19%

3. Zwischenprodukte. – 4-(Benzyl-methyl-amino)-4'-methyl-azobenzol (Z1): Durch Kupplung von diazotiertem *p*-Toluidin auf N-Benzyl-N-methyl-anilin dargestellt. Rohausbeute 41,6%, Smp. 106–108°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol-Äthanol 1:3: 31,0% orange, glänzende feine Kristalle vom Smp. 105–106°.

C₂₁H₂₁N₃ (315,40) Ber. C 79,96 H 6,71 N 13,32% Gef. C 79,78 H 6,73 N 13,43%

4-(Äthyl-benzyl-amino)-4'-methyl-azobenzol (Z2): Durch Kupplung von diazotiertem *p*-Toluidin auf N-Äthyl-N-benzyl-anilin dargestellt. Rohausbeute 22,6%, Smp. 99–99,5°. Nach Umkristallisation aus Äthanol: 16,7% orange-rote, glänzende Spiesse vom Smp. 104–104,5°.

C₂₂H₂₃N₃ (329,43) Ber. C 80,21 H 7,04 N 12,76% Gef. C 80,04 H 7,12 N 12,78%

4-(Äthyl-benzyl-amino)-azobenzol (Z3): Durch Kupplung von diazotiertem Anilin auf N-Äthyl-N-benzyl-anilin dargestellt. Rohausbeute 29,1%, Smp. 102,5–103°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol: 19,2% orange, glänzende Blättchen vom Smp. 103–103,5°.

C₂₁H₂₁N₃ (315,40) Ber. C 79,96 H 6,71 N 13,32% Gef. C 79,97 H 6,84 N 13,42%

Wir danken den Herren Dres. *W. Padowetz*, *H. Fuhrer* und *H. Hürzeler*, sowie Frau *H. Schmeider* und Frl. *R. Menzi* für die Elementar- und Instrumental-Analysen, welche in den mikroanalytischen und physikalischen Laboratorien der CIBA-GEIGY AG durchgeführt wurden. Den Herren Dr. *K. Heusler* und *H. Hürzeler* sind wir für wertvolle Anregungen und Diskussionen, der *Dr.-Gadient-ENGI-Stiftung* sowie der CIBA-GEIGY AG für die Unterstützung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 4. Mitteilung: *B. Weickhardt & A. E. Siegrist*, *Helv. 55*, 138 (1972).
 [2] *A. E. Siegrist*, *Helv. 50*, 906 (1967).
 [3] *Y. Ogata, A. Kawasaki & S. Sugama*, *Tetrahedron 25*, 1361 (1969); *H.-D. Becker*, *J. org. Chemistry 34*, 4162 (1969).

- [4] *U. Schöllkopf*, *Angew. Chem.* **82**, 796 (1970).
 [5] *E. Grovenstein*, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 4985 (1957); *E. Grovenstein & L. P. Williams*, *ibid.* **83**, 412, 2537 (1961); *E. Grovenstein & G. Wentworth*, *ibid.* **85**, 3305 (1963); *H. E. Zimmermann & F. J. Smentowski*, *ibid.* **79**, 5455 (1957); *H. E. Zimmerman & A. Zweig*, *ibid.* **83**, 1196 (1961).
 [6] *P. Pfeiffer & S. Sergiewskaja*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **44**, 1110 (1911); *C. Weygand & R. Gabler*, *ibid.* **71**, 2476 (1938).
 [7] *P. J. Montagne*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **42**, 506 (1923).
 [8] *A. Higgin*, *J. chem. Soc.* **41**, 133 (1882).
 [9] *O. Doebner*, *Liebigs Ann. Chem.* **210**, 267 (1881).
 [10] *P. Pfeiffer*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **48**, 1794 (1915).

21. Darstellung und spektroskopische Untersuchungen von Platinkomplexen, I

Interpretation der Spektren inverser Elektronentransfer- und Ligandenfeldübergänge von Platin (II)-Komplexen mit Halogenid- und Stickstoffliganden

von **M. Textor** und **W. Ludwig**

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(1. XII. 71)

Zusammenfassung. Das Auftreten von inversen Elektronentransfer-Übergängen vom Typ $d(M) \rightarrow \pi^*(L)$ in PtL_2X_2 -Komplexen mit Liganden, die ein L-internes π -Elektronensystem haben, wird nachgewiesen. Eine Unterscheidung von den normalen Elektronentransferübergängen aus dem Halogenidsystem $X \rightarrow M$ ist bei diesen Komplexen sowohl bei D_{2h} - wie bei C_{2v} -Symmetrie ausnahmslos möglich. Insbesondere wird gezeigt, dass bei dieser Verbindungsreihe eine quantitative Korrelierung der Energien von Ligandenfeld- und inversen Elektronentransferübergängen möglich ist, die eine Zuordnung der einzelnen Banden mit hohem Wahrscheinlichkeitsgrad erlaubt. Die weitaus besten Resultate der Korrelation werden erhalten für eine Zufallsentartung der $\langle d \rangle$ -Orbitale xy , xz und yz bei D_{2h} - bzw. $2z^2-x^2-y^2$, xz und xy bei C_{2v} -Symmetrie. Nur ein einziges der in den d^8 -Systemen besetzten $\langle d \rangle$ -Orbitale ist demnach deutlich stabiler, $2z^2-x^2-y^2$ in D_{2h} und x^2-y^2 in C_{2v} , so dass jeweils nur zwei spinerlaubte Ligandenfeldbanden beobachtet werden können.

1. Einleitung. – Die Spektren planarer Platin(II)-Komplexe wurden unter anderem von *Chatt et al.*, *Day et al.*, *Martin et al.* und *Mason & Gray* [1] eingehend untersucht. Eine zuverlässige Interpretation der Banden ist aber als Folge beschränkter experimenteller Hinweise problematisch. Insbesondere war es bisher unmöglich, eine eindeutige Indizierung der Ligandenfeld(LF.)-Banden vorzunehmen.

Bereits *König & Schläfer* [2] wiesen darauf hin, dass Komplexe von Pt^{II} mit organischen Stickstoffliganden (L), die ein internes π -Elektronensystem besitzen, inverse Elektronentransfer(ET.)-Übergänge des Typs $5d(Pt) \rightarrow \pi^*(L)$ zeigen. In der vorliegenden Arbeit versuchten wir, gleichzeitig eine konsistente Interpretation der LF.- und der ET.-Banden zu erhalten und dieser in einem einfachen Modell auch eine quantitative Grundlage zu geben. Wir untersuchten dabei Komplexe des Typs *cis*- und *trans*- PtL_2X_2 , wobei L für Ammoniak, Piperidin, Pyridin und substituiertes Pyridin und X für die Halogenide Cl, Br und J stehen. Neben den inversen ET.- treten