

Versuche zur Isomerisierung von *o*-Hydroxyazobenzolen durch UV-Strahlen

Von

H. Sterk, Helga Wittmann und E. Ziegler

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

(Eingegangen am 8. September 1967)

Es wird der Versuch einer *cis*—*trans*-Isomerisierung an *o*-Hydroxyazobenzolen mittels UV-Licht beschrieben.

The attempted *cis*—*trans*-isomerisation of *o*-hydroxyazobenzenes with UV-light has been described.

Über die *cis*—*trans*-Isomerisierung von Doppelbindungen mittels Temperaturerhöhung oder UV-Licht haben bereits mehrere Autoren^{1, 2} berichtet. Letztere Methode hat vor allem in der Reihe der Azokörper^{3, 4} Anwendung gefunden.

Da ein Zusammenhang zwischen der OH-Streckschwingungsabsorption und der Wasserstoffbrückenstärke in *o*-Hydroxyazobenzolen zu erwarten wäre, ist nunmehr der Versuch unternommen worden, beim 2-Hydroxyazobenzol eine *cis*—*trans*-Isomerisierung durch Einstrahlen von UV-Licht zu erreichen und IR-spektroskopisch nachzuweisen. Dazu sind die in der Literatur^{3, 4} beschriebenen Methoden zur Anwendung gekommen und ihre Wirksamkeit ist mit Hilfe der UV- und IR-Spektroskopie sowie der Dünnschichtchromatographie verfolgt worden. Die Auswertung dieser spektroskopischen Befunde für das 2-Hydroxy-3,5-dimethylazobenzol hat

¹ G. B. Kistiakowsky und W. R. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 638 (1934); **57**, 269 (1935).

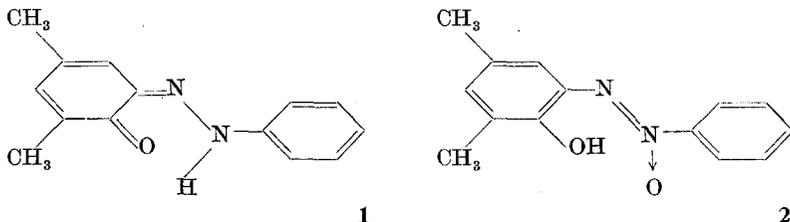
² B. M. Calvin und H. W. Alter, J. Chem. Physics **19**, 768 (1951).

³ G. M. Badger, C. P. Joshua und G. E. Lewis, Austral. J. Chem. **18**, 1639 (1965).

⁴ G. E. Lewis, Tetrahedron Letters **9**, 12 (1960); J. Org. Chem. **25**, 2193 (1960).

ergeben, daß unter den hier angewendeten Bedingungen keine Umlagerung in die *Cis*form stattgefunden hat; vielmehr haben sich — wie dünn-schicht-chromatographisch feststellbar war — in geringen Mengen neue Produkte gebildet, deren Trennung über die Säule, besser noch durch zweimalige präparative Dünn-schichtchromatographie, zu folgenden Ergebnissen geführt hat:

Neben einem Hauptanteil an unverändertem Produkt tritt in Spuren das 2-Phenylhydrazono-4,6-dimethyl-3,5-dien-1-on (1) auf.



Die Identifizierung dieser Verbindung ist IR-spektroskopisch durch Banden bei 1680 K, 1600 K und 1500 K sowie durch den dünn-schicht-chromatographischen Vergleich mit einem aus *o*-Benzochinon und 2,4-Dinitrophenylhydrazin dargestellten Körper erfolgt. (Eine Umsetzung des gebildeten Chinons mit einem weiteren Molekül Dinitrophenylhydrazin zur analytischen Charakterisierung desselben führt wegen der starken H-Brücken zu keinem Effekt.) Des weiteren ist das Auftreten der Azoxyverbindung (2) zu beobachten. Auch diese ist durch den Vergleich mit einem synthetisch dargestellten Produkt und auf Grund ihrer IR-Absorption identifiziert worden. Das IR-Spektrum einer weiteren Fraktion spricht für das Auftreten der chinoiden Form der Azoxyverbindung (2). Die Darstellung dieser Substanz nach der von *Bamberger*⁵ beschriebenen Methode ist jedoch nicht gelungen. Sowohl von der präparativen Dünn-schichtplatte als auch von der Säule lassen sich noch weitere Verbindungen isolieren. Einige davon scheinen chinoiden Strukturen aufzuweisen (IR-Spektrum), genaue Strukturformeln können nicht festgelegt werden.

Zum Nachweis, daß die eingestrahlte Energiemenge und die gewählten Versuchsbedingungen zur *cis*—*trans*-Isomerisierung ausreichend gewesen sein müssen, ist 4-Hydroxy-2,6-dimethylazobenzol den gleichen Bedingungen ausgesetzt worden. Dabei ist es zu einer mehr als 50proz. Umlagerung in die *Cis*form gekommen, welche anschließend chromatographisch isoliert werden konnte. Die charakteristischen Banden sind in Tab. 1 angeführt.

Wie Tab. 2 zeigt, weisen die 2-Hydroxyazoverbindungen bei UV-Bestrahlung keine Isomerisierung auf, vielmehr ist eine geringfügige Umlagerung in die chinoiden Form zu beobachten. Die *Cis*form konnte in

⁵ *E. Bamberger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 1952 (1900).

keinem Fall dargestellt werden. Die Isolierung der chinoiden Phenylhydrazonform hat sich bei allen Substanzen nur durch zweimalige Anwendung der präparativen Dünnschichtchromatographie bewerkstelligen lassen. Wegen der kleinen Ausbeute konnte die Identifizierung dieser Umlagerungsprodukte nur mittels spektroskopischer Methoden vorgenommen werden.

Tabelle 1. IR-Absorptionen des 4-Hydroxy-2,6-dimethylazobenzols

	<i>cis</i>	<i>trans</i>
OH str.	3580	3580
OH assoz.	3220	3200
C=C str.	1590	1590
N=N str.	1565	
C=C str.	1500	1490
C—N str.	1330	1320
C—N str.	1230	1250

Tabelle 2. Isomerisierte Verbindungen

	<i>Cis</i> produkt	Chinon (1)
2-OH-4,6-dimethylazobenzol	—	0,5%
2-OH-4-methylazobenzol	—	0,1%
2-OH-naphthylazobenzol	—	0,1%
1-OH-naphthylazobenzol	—	—
4-OH-2,6-dimethylazobenzol	55%	—
4-OH-2-methylazobenzol	50%	—

Eine Beeinflussung der *cis*—*trans*-Isomerisierung durch den pH-Wert oder durch die Polarität des Lösungsmittels ist nicht beobachtbar.

Die Isomerisierungen sind mittels einer Tauchlampe der Fa. Hanau, Quarzlampen Ges. m. b. H., Type TQ 81 (70 W) durchgeführt worden. Als Lösungsmittel sind Methanol, CCl₄, Cyclohexan, Petroläther und Benzol zur Verwendung gekommen. Die Bestrahlungsdauer hat bei den 2-Hydroxyazobenzolen 15—18 Stdn., bei den 4-Hydroxyazobenzolen 5 Stdn. betragen. Die Temp. der Reaktionslösungen wurde in allen Fällen durch Kühlen auf 60° eingestellt.

Sämtliche IR-Aufnahmen sind auf einem Perkin-Elmer 421-Spektralphotometer, die UV-Spektren auf einen Zeiss PMQ 2 aufgenommen worden. Die Darstellung der Verbindungen ist nach den in der Literatur angegebenen Vorschriften erfolgt. Zur Säulenchromatographie ist Kieselgel nach *Ramsay*, zur präparativen Dünnschichtchromatographie Kieselgel HF 135 herangezogen worden.