

## Enazide, 2. Mitt.:

Synthese von 1,3-Diaryl-2-azido-propenenon ( $\alpha$ -Azido-chalkonen)

Von

**D. Knittel, H. Hemetsberger und H. Weidmann**

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie  
der Technischen Hochschule in Graz

(Eingegangen am 3. September 1969)

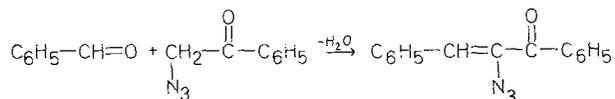
Durch Kondensation von verschiedenen  $\omega$ -Azidoacetophenonen mit aromatischen Aldehyden wurde eine Reihe von  $\alpha$ -Azidochalkonen erhalten.

*Synthesis of 1,3-Diaryl-2-azido-propenones ( $\alpha$ -Azido-chalcones)*

Some  $\alpha$ -azido-chalcones are prepared by condensation of  $\omega$ -azido-acetophenones with aromatic aldehydes.

$\alpha$ -Azidozimtsäureester sind durch Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Azidoessigester in Gegenwart von Äthylat darstellbar. Auf diese Weise wurde eine Reihe von  $\alpha$ -Azidozimtsäureestern erhalten<sup>1</sup>.

In vorliegender Arbeit wird über eine neue Klasse von  $\alpha$ -Azido-carbonylverbindungen, die 1,3-Diaryl-2-azidopropenone ( $\alpha$ -Azidochalkone) berichtet, die durch Kondensation von  $\omega$ -Azidoacetophenonen mit aromatischen Aldehyden unter *Knoevenagel*-Bedingungen erhalten werden können.



In der Tabelle sind alle auf diesem Weg erhaltenen  $\alpha$ -Azidochalkone mit Ausbeuten, Schmelzpunkt und Elementaranalyse angeführt. Es sind gelb gefärbte licht- und wärmeempfindliche Verbindungen, die jedoch stabiler sind als die  $\alpha$ -Azidozimtsäureester.

<sup>1</sup> 1. Mitt.: H. Hemetsberger, D. Knittel und H. Weidmann, Mh. Chem., **100**, 1599 (1969).



Tabelle 1. 1-(Aryl)-2-azido-3-(aryl'-)-2-propen-1-one

Nr.	Aryl	Aryl'	Ausb., % d. Th.	Schmp., (korr.) °C	Summenformel	Analysen N
1	Phenyl	Phenyl	91	66—67	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O	ber. 16,86 gef. 16,75
2	Phenyl	p-Tolyl	81	liqu.	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O	ber. 15,96 gef. 16,10
3	Phenyl	p-Methoxyphenyl	83	84	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	ber. 15,05 gef. 15,87
4	Phenyl	p-Chlorphenyl	83	84—85	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub> O	ber. 14,82 gef. 14,92
5	Phenyl	p-Nitrophenyl	43	112,5	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	ber. 19,04 gef. 19,00
6	p-Tolyl	Phenyl	79	90—91	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O	ber. 15,96 gef. 15,91
7	p-Tolyl	p-Tolyl	33	43—44	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O	ber. 15,15 gef. 15,20
8	p-Tolyl	p-Methoxyphenyl	43	79—80	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	ber. 14,32 gef. 14,19
9	p-Tolyl	p-Chlorphenyl	50	70—71	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub> O	ber. 14,12 gef. 13,87
10	p-Tolyl	p-Nitrophenyl	28	126—126,5	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	ber. 18,17 gef. 18,36
11	p-Tolyl	p-Bromphenyl	60	73—75	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> BrN <sub>3</sub> O	ber. 12,28 gef. 12,33
12	p-Chlorphenyl	Phenyl	47	61—62	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> ClN <sub>3</sub> O	ber. 14,82 gef. 14,78
13	p-Chlorphenyl	p-Tolyl	85	99—100	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub> O	ber. 14,12 gef. 14,12
14	p-Chlorphenyl	p-Methoxyphenyl	94	117—118	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	ber. 13,41 gef. 13,69
15	p-Chlorphenyl	p-Chlorphenyl	69	104,5	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	ber. 13,21 gef. 13,05
16	p-Chlorphenyl	p-Nitrophenyl	62	126—128	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	ber. 17,06 gef. 16,97
17	p-Chlorphenyl	2,6-Dichlorphenyl	74	87,5—89,5	C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	ber. 11,92 gef. 12,10
18	p-Bromphenyl	p-Bromphenyl	74	104—106	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	ber. 10,59 gef. 10,06
19	p-Bromphenyl	2,4,6-Trimethyl- phenyl	72	126—129	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> BrN <sub>3</sub> O	ber. 11,22 gef. 11,35
20	p-Nitrophenyl	p-Chlorphenyl	56	133—135	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	ber. 17,05 gef. 17,13

(Lit. 58—60<sup>4</sup>), p-Chlor- $\omega$ -azidoacetophenon, Schmp. 73°, p-Nitro- $\omega$ -azidoacetophenon, Schmp. 89—92° (Reaktionstemp. — 10 bis 0°, -dauer 10 bis 15 Min.).

*Synthese der  $\alpha$ -Azidochalkone:* Die in der Tab. angegebenen Ausb. beziehen sich auf eingesetztes Azidoacetophenon; Schmp. über 80° sind Zersetzungspunkte.

Zur Mischung aus 20—40 ml absol. Äthanol, 0,01 Mol Piperidinacetat und 0,025 Mol Aldehyd werden 0,02 Mol  $\omega$ -Azidoacetophenon gegeben. Man läßt 20—40 Stdn. lichtgeschützt bei Raumtemp. stehen, bis chromatographisch kein Azidoketon nachweisbar ist (Laufmittel Benzol oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>—Benzin—Aceton 50 : 50 : 1).

a) Falls das Produkt kristallin anfällt, wird filtriert, mit eiskaltem Äthanol nachgewaschen und aus Äthanol bzw. Benzol—Benzin bei 60—65° umkristallisiert (Verbindungen **6**, **11**, **13**, **14**, **15**, **18**).

b) Falls kein oder nur wenig Niederschlag auftritt, wird bei 30° eingedampft, der Rückstand durch Kühlen und Anreiben mit Äthanol zum Kristallisieren gebracht und durch Kristallisation aus Äthanol, bzw. Benzin—Benzol-Gemischen gereinigt (Verbindungen **3**, **4**, **5**, **8**, **10**).

c) Nichtkristallisierende Rückstände werden in Benzol oder Äther aufgenommen, mit verd. HCl, verd. NaHSO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O gewaschen und über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Nach dem Einengen werden die Verbindungen **16**, **19**, **20**, gelöst in Petroläther bzw. Petroläther—Benzol-Gemischen über eine Schicht von 2 cm Kieselgel filtriert, und nach dem Einengen aus Äthanol bzw. Benzol—Benzin-Gemischen umkristallisiert.

Die Verbindungen **1**, **2**, **7**, **9**, **12** werden durch Säulenchromatographie an Kieselgel Merck 0,02—0,5 mm (Benzin—Benzol 1 : 1) gereinigt und anschließend umkristallisiert.

Die Synthese der Verbindung **20** wird in 30 ml absol. Äthanol + 30 ml absol. CHCl<sub>3</sub> durchgeführt. Aufarbeitung nach c).

*Synthese von **17** und **19*** in 20 ml absol. Methanol + 20 ml absol. Cyclohexan mit 0,10 Mol Piperidinacetat, Aufarbeitung nach c).

<sup>4</sup> H. Behringer und U. Tuerck, Chem. Ber. **99**, 1815 (1966).