

2-Phenylazo-1-alkene*

Von

J. Schantl

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Innsbruck, Innrain 52a, A-6020 Innsbruck

(Eingegangen am 30. Dezember 1971)

2-Phenylazo-1-alkenes

The reaction of the methyl ketone phenylhydrazones **1** with I_2 in pyridine yields the crystalline 2-phenylhydrazonoalkyl-pyridinium iodides (**2**). Upon alkali induced 1,4-elimination of pyridine · HI the (*E*)-2-phenylazo-1-alkenes **4** are obtained as orange liquids which are unstable when free of solvent. Spectroscopic investigations (ir, Raman, ea and 1H -nmr) reveal the *trans*-configuration at the N=N-bond and moreover assign the *s-trans* (transoid) conformation to **4 a—d** whereas **4 e** is correlated to the *s-cis* (cisoid) conformer.

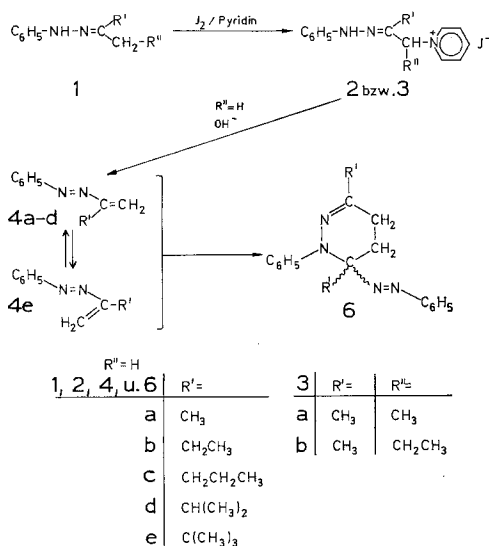
Durch Umsetzung der Methylketon-phenylhydrazone **1** mit J_2 in Pyridin werden die kristallinen 2-Phenylhydrazonoalkylpyridiniumjodide (**2**) synthetisiert und daraus mit Alkali unter 1,4-Eliminierung von Pyridin · HJ die in Substanz unbeständigen (*E*)-2-Phenylazo-1-alkene (**4**) hergestellt. Die spektroskopischen Untersuchungen (IR, Raman, EA und 1H -NMR) der orange-farbenen Öle **4** beweisen die *trans*-Konfiguration um die N=N-Bindung und außerdem, daß in Lösung **4 a—d** vorwiegend die *s-trans* (transoide) Konformation einnehmen, während **4 e** bevorzugt in der *s-cis* (cisoiden) Form vorliegt.

1-(2-Phenylhydrazonoalkyl)-pyridiniumjodide (**2**)

Phenylhydrazone aliphatischer Ketone reagieren mit J_2 in Pyridin unter Ersatz eines zur Phenylhydrazonfunktion α -ständigen H-Atoms gegen einen N-Pyridiniumsubstituenten¹. Diese Reaktion steht in naher Verwandtschaft zu dem als *Ortoleva—King*-Reaktion² bekannten Verfahren, wonach in aktivierte Methyl- und Methylengruppen durch Reaktion mit J_2 /Pyridin ein Pyridiniumsubstituent eingeführt werden kann.

* Oxidationsprodukte von Arylhydrazon-Verbindungen, 6. Mitt.; 5. Mitt.¹.

Reaktionsschema



Die Umsetzung der Phenylhydrazone der aliphatischen Methylketone **1** mit J₂/Pyridin führt zu einem Salzgemisch, aus welchem nach Entfernen des wasserlöslichen Pyridin · HJ die in H₂O schwerlöslichen, kristallinen 2-Phenylhydrazonoalkyl-pyridiniumjodide (**2**), frei von Isomeren, isoliert werden können. Bei der Reaktion der Keto-phenylhydrazone **1 b** und **1 c** mit J₂/Pyridin ist in Konkurrenz zur Einführung des Pyridiniumsubstituenten in die α-Methylgruppe (zu **2 b** und **2 c**) auch eine Substitution der α'-Methylengruppe möglich. Der Nachweis, daß die 1-(1-Alkyl-2-phenylhydrazonopropyl)-pyridiniumjodide (**3 a** bzw. **3 b**) neben den Hauptprodukten **2 b** bzw. **2 c** entstehen, ist indirekt (über die entsprechenden Phenylazo-alkene*) erbracht worden, da es nicht gelang, aus den Filtraten nach Abfiltrieren der Pyridiniumsalze **2 b** und **2 c** die isomeren Pyridiniumsalze **3 a** bzw. **3 b** kristallin zu isolieren. — In 3-Methyl-2-butanon-phenylhydrazon **1 d** reagiert nur die α-Methylgruppe mit J₂/Pyridin zu **2 d**, die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches** gestattet den Rückschluß, daß keine Substitution des α'-ständigen Methin-H-Atoms des Isopropylrestes in **1 d** stattgefunden hat.

* Die den Pyridiniumsalzen **3 a** und **3 b** entsprechenden Phenylazo-alkene werden in der nachstehenden Mitt.³ behandelt.

** In dem Filtrat nach Isolierung von 1-(3-Methyl-2-phenylhydrazonobutyl)-pyridiniumjodid **2 d** kann durch Alkalisieren kein 2-Phenylazo-3-methyl-2-buten NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Die 2-Phenylhydrazonealkyl-pyridiniumjodide (**2**) sind einheitliche, isomerenfreie Verbindungen, wie aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren hervorgeht, welche — abgesehen von den Signalen der Alkylgruppen — weitgehend ähnlich sind¹. Allerdings ermöglichen die $^1\text{H-NMR}$ -Daten keine schlüssige Aussage über die exakte räumliche Anordnung des $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH-}$ Restes relativ zu der aus der C=N -Bindung und den beiden α -C-Atomen geformten Ebene.

Die Anwendung der für Zuordnungen von Keto-arylhydrazonen zu *syn*- und *anti*-Strukturen entwickelten spektroskopischen Methoden (etwa der unterschiedliche Effekt verschiedener Lösungsmittel auf die Chemische Verschiebung der aliphatischen Protonen⁴) scheidet bei den Verbindungen **2** an ihrer geringen Löslichkeit; außerdem dürften die für die Zuordnung von Arylhydrazonen einfacher aliphat. Ketone zielführenden Überlegungen^{4, 5} nicht uneingeschränkt auf die Phenylhydrazone **2** (mit geladenem Pyridiniumsubstituenten an der α -Methylengruppe) übertragbar sein; die Chemische Verschiebung der aliphat. Protonen wird dominierend durch den Salzcharakter von **2** bestimmt und weniger von der geometrischen Anordnung der aliphat. Reste um die C=N -Bindung relativ zum $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH-}$ Rest.

Darstellung der 2-Phenylazo-1-alkene (**4**)

Die 1-(2-Phenylhydrazonealkyl)-pyridiniumjodide (**2**) eignen sich hervorragend als Ausgangsprodukte für die daraus durch Einwirkung von wäßr. Alkali in praktisch quantitativer Rohausbeute zugänglichen 2-Phenylazo-1-alkene (**4**).

Arylazo-alkene mit mehrfach alkylsubstituierter Alkengruppe sind von verschiedenen Autoren³ dargestellt worden. Kürzlich wurden auch zwei Phenylazo-alkene mit terminaler Methylengruppe⁶ synthetisiert, darunter das hier ausführlicher charakterisierte 2-Phenylazo-propen (**4a**).

Die direkte Gewinnung kristalliner und isomerenfreier 2-Phenylhydrazonealkyl-pyridiniumjodide (**2**) aus den Phenylhydrazonen aliphatischer Methylketone (**1**) sowie die darauffolgende 1,4-Eliminierung von Pyridin · HJ zu 2-Phenylazo-1-alkenen (**4**) ist ein einfacher Zugang zu dieser Verbindungs-klasse.

Die 2-Phenylazo-1-alkene (**4**) sind orangefarbene Öle, welche in Lösung mit aprotischen Lösungsmitteln unter 0°C einige Stunden, jedoch nicht über mehrere Tage aufbewahrt werden können, ohne daß merkliche Veränderungen auftreten. Im lösungsmittelfreien Zustand bleiben sie auch bei Temperaturen bis -20° nur sehr kurze Zeit dünn-schichtchromatographisch einheitlich (s. u.). Die Charakterisierung erfolgt daher spektroskopisch, wodurch auch die geometrischen Anordnungen in den 2-Phenylazo-1-alkenen **4** festgelegt werden: Außer der *trans*-Konfiguration um die N=N -Bindung in allen fünf (*E*)-2-Phenylazo-1-alkenen⁷ läßt sich bezüglich der in Lösung bevorzugten Konfor-

mation um die zentrale formale Einfachbindung des Heterodiensystems $-\text{N}=\text{N}-\text{C}=\text{C}<$ beweisen, daß die orangegelben (*E*)-2-Phenylazo-1-alkene **4 a–d** überwiegend in der *s-trans*- (transoiden) Konformation vorliegen, hingegen das orangerote (*E*)-2-Phenylazo-3,3-dimethyl-1-buten (**4 e**) die *s-cis*- (cisoide) Konformation einnimmt.

Spektroskopische Charakterisierung der 2-Phenylazo-1-alkene (**4**)

Die Schwingungsspektren (Infrarot und Raman) der 2-Phenylazo-1-alkene (**4**) gestatten die Zuordnung einiger charakteristischer Absorptionsbanden (Tab. 1):

Tabelle 1. Spezifische Daten der Schwingungsspektren der 2-Phenylazo-1-alkene **4**^a

		$\bar{\nu}$ {cm ⁻¹ } ^{b, c, d}					
		$\nu\text{C}=\text{C}$	$\delta_1=\text{CH}_2$	$\delta_a=\text{CH}_2$ ^e	$\nu\text{N}=\text{N}$	$\nu\text{N}-\text{C}=\text{}$	$\nu\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{}$
4 a ^f	IR	1634w	1441m	911s	1471m	1200w	1152w
	R	1635w	1443s		1471s	1200s	1153s
4 b	IR	1631m	1445w	913s	1472m	1200w	1151w
	R	1629w	1443s		1471s	1199s	1151s
4 c	IR	1629w	1445w	914s	1470m		1152w
	R	1626w	1443s		1470s	1198s	1151s
4 d	IR	1626m	1445w	914s	1472m	1199w	1151m
	R	1626m	1444s		1473s	1200s	1152s
4 e ^g	IR	1617m	1451m	923w 906m 884m	1483m	1206w	1139s
	R	1614m	1451m		1487s	1205m	1141s

^a Die typischen Absorptionsmerkmale des monosubst. Aromaten sowie der jeweiligen Alkylgruppen in **4** sind nicht berücksichtigt.

^b 0,5*m*-Lösung in CCl₄ (Vers. 7 c)

^c Raman-Erregerlinie 647,1 nm für **4 a**, **4 d** und **4 e**, 568,2 nm für **4 b** und **4 c** (Krypton-Ion-Laser, Model 52 der Coherent Radiation Laboratories).

^d Relative Intensitäten: w wenig, m mittel, s stark.

^e 2 $\delta_a = \text{CH}_2$ bei 1828–1823 cm⁻¹.

^f $\delta_s\text{CH}_3$ bei 1361 cm⁻¹ (IR, R: m).

^g Ramanbande bei 1494 cm⁻¹ (s), Zuordnung ungewiß.

Die Lage der Valenzschwingung der C=C-Bindung bei 1635 bis 1614 cm⁻¹ (geringe Intensität in IR und Raman) zeigt die infolge Konjugation mit der Phenylazogruppe zu erwartende Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlwerten. Der Kippschwingung der H-Atome der

terminalen Methylengruppe (ω CH₂, wagging) ist in **4 a—d** die relativ starke IR-Absorption bei 915—910 cm⁻¹ zuzuordnen; in **4 e** ist diese Bande dreifach aufgespalten. Die Verschiebung gegenüber dem Standardwert der „890-Bande“ (der CH-Deformationsschwingung terminaler Methylen-H-Atome aus der Ebene des Olefins heraus) zu höheren Wellenzahlwerten ist in Einklang mit Messungen an heterokonjugierten Vinylidenverbindungen⁸ (z. B. H₂C=C—C=O). Die entsprechende Spreizschwingung (δ CH₂, scissoring) der Vinyliden-H-Atome zeigt sich im IR als Bande geringer bis mittlerer Intensität, im Raman als intensive Bande in **4 a—d** bei 1441—1445 cm⁻¹, in **4 e** bei 1451 cm⁻¹. Diese Absorptionslage ist gegenüber dem Standardbereich⁹ (der CH-Deformationsschwingung terminaler Methylen-H-Atome in der Ebene des Olefins: 1420—1410 cm⁻¹, wenig intensiv im IR, stark im Raman) zu höheren Wellenzahlwerten verschoben.

Der Valenzschwingung der N=N-Bindung in **4 a—d** wird die starke Ramanbande bei 1470 cm⁻¹ zugeordnet; in **4 e** dürfte dieser Bindungsschwingung die Ramanbande bei 1487 cm⁻¹ entsprechen, die von einer ebenso intensiven Bande bei 1494 cm⁻¹ begleitet ist, deren Zuordnung jedoch ungewiß ist. Vergleiche mit schwingungsspektroskopischen Daten für die N=N-Bindung in den isomeren Formen von Azobenzol¹⁰ (1511 cm⁻¹ {IR-Messung} in der *cis*-, 1442 cm⁻¹ {Ramanwert} in der *trans*-Konfiguration) lassen eine *trans*-Anordnung um die N=N-Bindung der 2-Phenylazo-1-alkene (**4**) vermuten.

Für die Schwingung der N=N-Bindung in Azobenzolen und Arylazo-Verbindungen wird auch ein „zweiter“ Bereich¹¹ zwischen 1580—1560 cm⁻¹ angegeben. In den IR- und Ramanspektren von **4** fehlt eine derartige Bande (abgesehen von einer äußerst schwachen IR-Absorption bei 1551 cm⁻¹). Andererseits dürften die schwachen IR- bzw. mittelstarken Raman-Banden um 1600 cm⁻¹ und 1590 cm⁻¹ dem Phenylring zuzuordnen sein.

Der Vergleich der Lage der N=N-Streckschwingung der 2-Phenylazo-1-alkene (**4**) läßt Konformationsunterschiede erkennen (die vor allem durch die EA-Spektren [s. u.] bestätigt werden): Analog zu Carbonylschwingungen transoider und cisoider α,β -ungesättigter Ketone¹² ist der niedrige Wert (1470 cm⁻¹) der N=N-Streckschwingung in **4 a—d** auf eine *s-trans*-Anordnung um die N—C-Bindung zurückzuführen, während der höhere Wert (1487 cm⁻¹) in **4 e** ein Hinweis auf dessen *s-cis*-Konformation ist.

Die 2-Phenylazo-1-alkene **4 a—d** zeigen intensive Ramanbanden bei 1152 cm⁻¹ (im IR nur schwach bis mittelstark); **4 e** hat sowohl im Raman- als auch im IR-Spektrum eine intensive Bande bei 1141 cm⁻¹ bzw. 1139 cm⁻¹. Diese Banden werden der Valenzschwingung der C₆H₅—N-Bindung zugeordnet (vgl. die Raman-aktive symmetrische

Valenzschwingung der C_6H_5-N -Bindung in *trans*-Azobenzol¹⁰ [1152 cm^{-1}] sowie die IR-Absorption von Phenylazo-alkenen¹¹ im Bereich um 1145 cm^{-1} .

Analog dazu könnte die intensive Ramanbande von **4 a—d** bei 1200 cm^{-1} sowie die nur mittelstarke Ramanbande von **4 e** bei 1206 cm^{-1} (jeweils nur sehr geringe Intensität im IR-Spektrum) auf eine entsprechende Schwingung der zentralen formalen Einfachbindung des Heterodiensystems $-N=N-C=C$ in **4** zurückzuführen sein.

Tabelle 2. Daten der EA-Spektren der 2-Phenylazo-1-alkene (**4**);
 $\lambda_{\text{max}}^{\text{n-Hexan}}$

	$n-\pi^*$ nm log ϵ	$\pi-\pi^*$ nm log ϵ	$C_6H_5-N=N-C=C$ ^a nm log ϵ
4 a	446 (2,28)	296 (4,29) ^b	221 227 (4,07) 232
4 b	446 (2,30)	297 (4,30)	221 226 (4,02) 232
4 c	449 (2,27)	297 (4,27)	222 227 (4,08) 232
4 d	452 (2,27)	296 (4,27)	222 227 (4,42) 231 (Schulter)
4 e	452 (2,39)	301 (4,09)	221 (4,15)

^a Vgl. Ref. 17.

^b Vgl. diesbezüglich Angabe für 2-Phenylazo-propen (**4 a**) in ⁶.

Außer den in Tab. 1 angeführten spezifischen Schwingungsbanden zeigen die Schwingungsspektren von **4** die erwarteten trivialen Absorptionen. Bemerkenswert ist aber die Lage der symmetrischen Deformationsschwingung der Methylgruppe im 2-Phenylazo-propen (**4 a**) bei 1361 cm^{-1} (IR und Raman), eine Verschiebung zu niedrigen Wellenzahlwerten, wie sie ähnlich in Methylketonen zu beobachten ist.

Die Elektronenabsorptionsspektren (Tab. 2) der 2-Phenylazo-1-alkene (**4**) zeigen die für ihre orange Farbe verantwortliche langwellige $n-\pi^*$ -Anregung zwischen 446 und 452 nm. Diese stark bathochrome Verschiebung der $n-\pi^*$ -Absorptionsmaxima gegenüber vergleichbaren Phenylazo-alkanen¹³ wird nur von einer geringen Intensitätserhöhung begleitet: Der relativ niedrige Extinktionskoeffizient der $n-\pi^*$ -Anregung in **4** ($\epsilon = 185-245$) spricht in Analogie zu Befunden

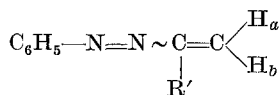
bei Phenylazoalkanen¹⁴ für das Vorliegen der *trans*-Konfiguration der N=N-Bindung in **4**.

Der π - π^* -Übergang liegt in allen fünf untersuchten 2-Phenylazo-1-alkenen (**4**) um 300 nm, zeigt jedoch augenfällige Unterschiede in den Extinktionswerten dieser Anregung zwischen **4 a—d** (ϵ um 19 000) und **4 e** ($\epsilon = 12\,300$). Der Vergleich mit den Werten der π - π^* -Anregung der beiden isomeren Azobenzole¹⁵ (*cis*: λ_{\max} 280 nm, $\epsilon = 4000$; *trans*: λ_{\max} 320 nm, $\epsilon = 21\,300$) schließt eine *cis*-Konfiguration um die N=N-Bindung in **4** — auch in **4 e** — aus: In diesem Fall sollte vor allem der Wert des Extinktionskoeffizienten der π - π^* -Anregung weit kleiner sein als in **4 e** und mehr in der Größenordnung des Wertes von *cis*-Azobenzol liegen. Der gefundene Unterschied in den Extinktionskoeffizienten der π - π^* -Anregung zwischen **4 a—d** und **4 e** — bei praktisch gleicher Anregungsenergie — dürfte vielmehr darauf zurückzuführen sein, daß **4 e** in Lösung bevorzugt in der *s-cis*-Konformation (um die formale Einfachbindung des —N=N—C=C< Systems), hingegen **4 a—d** in der *s-trans*-Form vorliegen (vgl. Reaktionsschema). Diese Zuordnung erfolgt in Analogie zur Erklärung der hohen Intensitätsunterschiede der π - π^* -Anregung cisoider und transoider α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen¹⁶ und beruht auf der qualitativen Anwendung der Proportionalitätsbeziehung zwischen Extinktionskoeffizient und dem Quadrat der Länge des Chromophors; dieser ist in der *s-cis*-Anordnung kürzer als in der *s-trans*-Form, was bei gleicher Übergangsenergie den gefundenen Unterschied der ϵ -Werte erklärt.

Der in Phenylazo-alkenen der Gruppierung $C_6H_5-N=N-C=C<$ zugeordnete Chromophor¹⁷ zeigt in **4 a—d** eine Aufspaltung in mehrere Absorptionsmaxima (intensivste Bande bei 227 nm) und tritt bei **4 e** als breite, unstrukturierte Bande (λ_{\max} 221 nm) in Erscheinung.

Auch die ¹H-NMR-Spektren (Tab. 3) der 2-Phenylazo-1-alkene **4** zeigen deutliche Unterschiede der *s-cis*- und *s-trans*-Konformationen: Die Signale beider olefinischen Protonen der transoiden 2-Phenylazo-1-alkene **4 a—d** liegen bei tieferem Feld als jene des cisoiden **4 e**. In Anlehnung an vergleichbare α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen^{18a} wird die Zuordnung der olefinischen Protonen in **4** ausgehend von der Annahme getroffen, daß das Signal des Protons am C-1 in *cis*-Stellung zur Phenylazogruppe infolge einer geringeren Abschirmung jeweils bei tieferem Feld liegt als das des *trans*-Protons am C-1-Atom. In der transoiden Reihe **4 a—d** wird dies außerdem bestätigt durch die relative Größe der Absolutwerte der Kopplungskonstanten der *cis*- und *trans*-allylischen Kopplung^{18b} der olefinischen Protonen mit den Alkylprotonen am C-3.

Diese einander ergänzenden spektroskopischen Befunde charakterisieren die Produkte der 1,4-Eliminierung von Pyridin · HJ aus

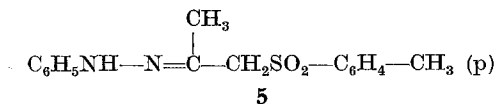
Tabelle 3. ¹H-NMR-Daten der 2-Phenylazo-1-alkene (**4**) in 10proz. CCl₄-Lösung, δ (ppm) (TMS)

	C ₆ H ₅	H _a	H _b	R'	J {Hz}
4a	7,15—7,85	6,05	5,83	CH ₃ (c) 1,98	J _{ab} : 1,2 J _{ac} : 0,6 J _{bc} : 1,2
4b	7,20—7,85	6,05	5,78	CH ₂ (c)—CH ₃ (d) 2,47 1,14	J _{ab} : 1,2 J _{ac} : 0,6 J _{bc} : 1,2 J _{cd} : 7,5
4c	7,20—7,85	6,05	5,78	CH ₂ (c)—CH ₂ (d)—CH ₃ (e) 2,45 1,53 1,02	J _{ab} : 1,5 J _{ac} : 0,4 J _{bc} : 1,0 J _{cd} : 7,0 J _{de} : 7,0
4d	7,25—7,85	5,95	5,71	CH(c)—(CH ₃) ₂ (d) 3,17 1,14	J _{ab} : 0,9 J _{ac} : 0 J _{bc} : 0,9 J _{cd} : 7,0
4e	7,25—7,85	4,93	4,45	C(CH ₃) ₃ 1,32	J _{ab} ≈ 0

1-(2-Phenylhydrazonoalkyl)-pyridiniumjodiden (**3a—e**) als (*E*)-transoid-2-Phenylazo-1-alkene **4a—d** und (*E*)-cisoid-2-Phenylazo-3,3-dimethyl-1-buten (**4e**).

Reaktionen der 2-Phenylazo-1-alkene (**4**)

Charakteristische Reaktionen des heterokonjugierten Systems in Arylazo-alkenen sind 1,4-Additionen zu α-substituierten Keto-arylhydrazonen⁶. So wurde in Analogie zur Addition von p-Toluolsulfinsäure an 1-Phenylazo-cyclohexen¹⁹ aus 2-Phenylazo-propen (**4a**) das Additionsprodukt 1-(4-Methylbenzolsulfonyl)-2-propanon-phenylhydrazon **5** dargestellt.



Arylazo-alkene reagieren weiters als Heterodien und geben mit Dienophilen im Sinne einer *Diels—Alder*-Reaktion Tetrahydropyridazine^{20, 21}. Andererseits vermögen die 2-Phenylazo-1-alkene (4) auch als Dienophil zu reagieren und dimerisieren sich — vor allem im lösungsmittelfreien Zustand — mit einem zweiten Molekül 4 als Dien zum cyclischen Dimeren 1-Phenyl-3,6-dialkyl-6-phenylazo-1,4,5,6-tetrahydropyridazin (6); über diese Reaktionsweise soll in einer gesonderten Mitteilung berichtet werden.

Die Elementaranalysen wurden von Dr. *J. Zak* im Mikroanalyt. Laboratorium des Institutes für Physikal. Chemie der Universität Wien durchgeführt. Herrn Doz. Dr. *E. Mayer* (Innsbruck) danke ich für die Aufnahme der Raman-Spektren. — Sämtliche spektroskopischen Daten wurden mit Geräten ermittelt, die vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden sind.

Experimenteller Teil

Die nach Standardverfahren²² hergestellten und unter N₂ destillierten Keto-phenylhydrazone **1** sind nur unter Luftausschluß haltbar. Die Schmelzpunkte wurden mit einem *Kofler*-Schmelzpunktmikroskop (Reichert) bestimmt und sind unkorrigiert. Die chromatographischen Trennungen werden an Al₂O₃ neutral, Aktivitätsstufe I (nach Brockmann) (Merck) bzw. an 0,25 mm SiO₂-Dünnschichtplatten (Polygram SIL G/UV₂₅₄, Macherey-Nagel) durchgeführt unter Verwendung trockener und destillierter Lösungsmittel (Petroläther 40—60° = *PÄ*, Äther). Die Lösungen für die spektroskopischen Untersuchungen werden mit „Uvasol“-Lösungsmitteln (Merck) bereitet. Die Spektraldaten wurden ermittelt an den Geräten: Hilger & Watts H 900 „Infrasean“, Coderg Laser-Raman PHO, Perkin-Elmer 137 UV und JEOL C-60-HL (60 MHz).

Vers. 1: Umsetzung der Keto-phenylhydrazone **1** mit J₂/Pyridin

Zu einer Lösung von 5,08 g (20 mMol) J₂ in 30 ml absol. Pyridin wird (bei 25° unter N₂ und unter magnet. Rühren) eine Lösung von 20 mMol Keto-phenylhydrazon **1** während 10—15 Min. zugegossen. Das dunkle Reaktionsgemisch geht nach 12—18 Stdn. in eine rot-braune, klar durchsichtige Lösung über. Nach weitgehendem Abdestillieren des Lösungsmittels (Rotationsverdampfer, 30°, 15 mm) verbleibt ein meist von Kristallen (Pyridin · HJ) durchsetzter, ölig, dunkel gefärbter Rückstand.

Vers. 2: 1-(2-Phenylhydrazonopropyl)-pyridiniumjodid (**2 a**)

Der aus **1 a** nach Vers. 1 erhaltene Reaktionsrückstand wird mit 100 ml H₂O versetzt und angerieben; die Kristalle werden abfiltriert, mit H₂O gewaschen und das gelbliche Rohprodukt im Vakuumexsikkator (über P₂O₅) getrocknet: 4,4 g (62%) **2 a**¹. Zur weiteren Reinigung wird aus H₂O um-

kristallisiert: Schmp. (Zers.): 169—170°. (Das durch Kristallisation aus Methanol analysenrein erhaltene Produkt¹ schmilzt im Intervall von 150—155°.)

Vers. 3: *1-(2-Phenylhydrazonobutyl)-pyridiniumjodid (2 b)*

Das aus **1 b** nach Vers. 1 erhaltene Öl wird in 20 ml H₂O gelöst und auf 0° gekühlt. Die Kristalle werden abfiltriert, mit wenig H₂O gewaschen und im Vakuumexsikkator über P₂O₅ getrocknet: 2,6 g (35%) rohes **2 b**¹. Zur Reinigung wird aus H₂O umkristallisiert; Schmp. (Zers.): 142—145°.

Das wäßr. Filtrat enthält neben **2 b** auch 1-(1-Methyl-2-phenylhydrazonopropyl)-pyridiniumjodid (**3 a**), welches nicht kristallin isoliert wird³.

Vers. 4: *1-(2-Phenylhydrazonopentyl)-pyridiniumjodid (2 c)*

Der Rückstand aus der Umsetzung von **1 c** nach Vers. 1 wird mit 20 ml Aceton versetzt und der dabei erhaltene Kristallbrei von **2 c** und Pyridin · HJ abfiltriert. Durch Digerieren mit 30 ml H₂O wird Pyridin · HJ weggelöst; die unlösl. Kristalle werden abfiltriert, mit wenig H₂O gewaschen und im Vakuumexsikkator über CaCl₂ getrocknet: 2,92 g (38%) hellgelbe Kristalle **2 c**¹. Schmp. (Zers.) nach Umkristallisation aus Methanol: 155—158°.

Das Filtrat enthält (neben **2 c**) 1-(1-Äthyl-2-phenylhydrazonopropyl)-pyridiniumjodid (**3 b**; nicht kristallin isoliert³).

Vers. 5: *1-(3-Methyl-2-phenylhydrazonobutyl)-pyridiniumjodid (2 d)*

Der aus **1 d** nach Vers. 1 erhaltene, ölige Brei wird 2mal mit je 50 ml Äther digeriert; der in Äther nicht gelöste zähe Rückstand wird im Vak. von Ätherresten befreit und mit 50 ml H₂O durchmischt. Die entstehenden Kristalle werden abfiltriert, mehrmals mit wenig H₂O und anschließend mit Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator über P₂O₅ getrocknet: 6,07 g (80%) rohes **2 d**; Schmp. (aus Äthanol) 150—152° (Zers.).

C₁₆H₂₀N₃. Ber. C 50,40, H 5,29, N 11,01.

Gef. C 50,34, H 5,26, N 10,97.

¹H-NMR: (CD₃)₂SO (TMS)

δ = 1,20 ppm d (*J* = 7,5 Hz) 6 H: (CH₃)₂CH—

δ = 3,36 ppm sept (*J* = 7,5 Hz) 1 H: —CH(CH₃)₂

δ = 5,64 ppm s 2 H: —CH₂—N⁺

δ = 6,4—7,2 ppm m 5 H: C₆H₅—

δ = 8,0—9,4 ppm mehrere m 6 H: ⁺NC₅H₅ und —NH— (1 H gegen D austauschbar).

Vers. 6: *1-(3,3-Dimethyl-2-phenylhydrazonobutyl)-pyridiniumjodid (2 e)*

Der aus **1 e** nach Vers. 1 erhaltene Rückstand wird mit 50 ml Äther versetzt. Die Kristalle werden abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Anschließend wird Pyridin · HJ in 50 ml H₂O in Lösung gebracht, das unlösl. Salz **2 e** abfiltriert, mit H₂O, anschließend mit Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator über P₂O₅ getrocknet: 7,12 g (90%) rohes **2 e**; Schmp. (aus Methanol): 157—160° (Zers.).

C₁₇H₂₂N₃. Ber. C 51,65, H 5,61, N 10,63.

Gef. C 51,70, H 5,58, N 10,53.

$^1\text{H-NMR}$: $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (*TMS*)

$\delta = 1,23$ ppm s 9 H: $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ —

$\delta = 5,75$ ppm s 2 H: — CH_2 — N^+

$\delta = 6,5$ — $7,4$ ppm m 5 H: C_6H_5 —

$\delta = 8,0$ — $9,0$ ppm mehrere m 5 H: $^+\text{NC}_5\text{H}_5$ —

$\delta = 9,61$ ppm s 1 H: — NH — (gegen D austauschbar).

Vers. 7: 2-Phenylazo-1-alkene (**4**)

a) Umsetzung von 1-(2-Phenylhydrazonoalkyl)-pyridiniumjodiden (**2**) mit Alkali zu 2-Phenylazo-1-alkenen (**4**)

Eine Lösung von 10 mMol 2-Phenylhydrazonoalkyl-pyridiniumjodid (**2**) in 15 ml *DMSO* wird in einem Scheidetrichter mit 75 ml H_2O und 75 ml *PÄ* geschüttelt; anschließend werden 8 ml 2*n*- NaOH zugegeben, wodurch das entsprechende 2-Phenylazo-1-alken (**4**) gebildet wird. Durch kräftiges Schütteln wird es der wäßr. Phase entzogen; die klare wäßr. Phase wird ein zweites Mal mit 25 ml *PÄ* extrahiert. Die vereinigten orange gefärbten *PÄ*-Extrakte werden 2mal mit je 50 ml H_2O , einmal mit 50 ml 0,5*n*- HCl und abschließend mit H_2O neutral gewaschen und über MgSO_4 getrocknet.

Ausgehend von reinen Pyridiniumsalzen **2** erhält man so dünnschichtchromatographisch* einheitliche *PÄ*-Lösungen der 2-Phenylazo-1-alkene **4**, welche bei 0° einige Stunden beständig sind. Nur langsam, rascher bei Raumtemp., bilden sich Folgeprodukte, welche bei dünnschichtchromatographischer Überprüfung* der *PÄ*-Lösungen gegenüber den reinen 2-Phenylazo-1-alkenen (**4**) niedrigere *R_f*-Werte aufweisen.

Nach Abziehen des Lösungsmittels [2-Phenylazo-propen, **4 a**, destilliert am Rotationsverdampfer (30°, 15 mm) teilweise mit dem Lösungsmittel über!] verbleiben die 2-Phenylazo-1-alkene **4** als orange Öle in praktisch quantit. Ausbeute. Sie bleiben im lösungsmittelfreien Zustand auch bei Temperaturen zwischen 0 und — 20 °C nicht über mehrere Stunden einheitlich; eine destillative Reinigung der 2-Phenylazo-1-alkene (**4**) gelingt daher nicht.

b) Säulenchromatographische Reinigung von 2-Phenylazo-1-alkenen (**4**)

Zur Abtrennung von Verunreinigungen, welche bei längerem Stehen oder beim Einengen von 2-Phenylazo-1-alken-Lösungen auftreten, werden etwa 10 mMol 2-Phenylazo-1-alken (**4**) in 2—3 ml *PÄ* gelöst und auf eine Al_2O_3 -Säule (50 g, aufgeschlämmt in *PÄ*/Äther 8 : 2, Säule 55 mm × 35 mm) aufgetragen und mit *PÄ*/Äther 8 : 2 eluiert. Die ersten Fraktionen des gelben Eluates enthalten *DC*-einheitliches* 2-Phenylazo-1-alken (**4**).

c) Bereitung von CCl_4 -Lösungen der 2-Phenylazo-1-alkene **4** für schwingungs- und *NMR*-spektroskopische Messungen

Bei der Herstellung von 2-Phenylazo-1-alkenen (**4**) nach Vers. 7a wird CCl_4 an Stelle von *PÄ* verwendet; die gewaschenen und getrockneten CCl_4 -Extrakte werden eingengt und auf eine 0,5*m*-Konzentration (für IR und Raman) bzw. etwa 10proz. Konzentration (für *NMR*) gebracht.

* Infolge der Unbeständigkeit der lösungsmittelfreien 2-Phenylazo-1-alkene **4** ist bei der *DC*-Kontrolle der Reinheit von Lösungen derselben ein völliges Eintrocknen der auf die *DC*-Platte aufgetragenen Tropfen zu vermeiden und eine sofortige Entwicklung (*PÄ*/Diäthyläther 95 : 5) angebracht.

d) *Bereitung von n-Hexan-Lösungen der 2-Phenylazo-1-alkene (4) für EA-Messungen*

Etwa 5 mMol 2-Phenylazo-1-alken (4) werden in 1—2 ml n-Hexan gelöst und auf eine Al₂O₃-Säule (10 g, aufgeschlämmt in n-Hexan, Säule 10 mm × 35 mm) aufgetragen und mit n-Hexan eluiert (sehr verlustreich). Das Eluat wird nach DC-Prüfung* für EA-Messungen verwendet und an einem aliquoten Teil durch vorsichtiges Abdestillieren des Lösungsmittels die Konzentration an 4 bestimmt (die Lösungsmittelfreiheit des Rückstandes wird anschließend NMR-spektroskopisch überprüft).

Vers. 8: *1-(4-Methylbenzolsulfonyl)-2-propanon-phenylhydrazon (5)*

Eine Lösung von 0,53 g (3,6 mMol) 2-Phenylazo-propen (4 a) in 20 ml absol. Methanol wird mit einer Lösung von 0,57 g (3,6 mMol) frisch bereiteter p-Toluolsulfinsäure (aus Na-Salz) in 20 ml absol. Methanol vereinigt. Sofort nach dem Zusammen gießen der beiden Lösungen kann 4 a nicht mehr nachgewiesen (DC) werden. Nach 10 Min. wird auf 2—3 ml eingengt (Rotationsverdampfer 30°, 15 mm) und der Rückstand mit wenigen ml H₂O angerieben; 1 g (91%) rohes 1-(4-Methylbenzolsulfonyl)-2-propanon-phenylhydrazon (5). Zur Analyse wurde 2mal aus Isopropylalkohol umkristallisiert: Schmp. 115—117°.

C₁₆H₁₈N₂O₂S. Ber. C 63,56, H 6,00, N 9,27, S 10,60.
Gef. C 63,51, H 6,06, N 9,31, S 10,48.

IR (KBr): 3320 cm⁻¹ (ν NH), 1300 cm⁻¹ (ν_{as}SO₂), 1140 cm⁻¹ (ν_sSO₂).

¹H-NMR: (CDCl₃/CCl₄ 1 : 1) (TMS)

δ = 1,98 ppm s 3 H: CH₃—C=

δ = 2,33 ppm s 3 H: CH₃—C₆H₄—

δ = 3,94 ppm s 2 H: —CH₂—SO₂

δ = 6,4—7,7 ppm m 10 H: C₆H₅, —C₆H₄— und —NH— (1 H gegen D austauschbar).

Literatur

- ¹ J. Schantl, Tetrahedron Letters (1971), 153.
- ² F. Kröhnke, Angew. Chemie 75, 181 (1963); H. Krauch und W. Kunz, Reaktionen der Organischen Chemie, S. 433 und dort angegebene Literatur. Heidelberg: Hüthig, 1969.
- ³ J. Schantl, Mh. Chem. 103, 1718 (1972).
- ⁴ G. J. Karabatsos und R. A. Taller, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3624 (1963).
- ⁵ F. Ramirez und A. F. Kirby, J. Amer. Chem. Soc. 76, 1037 (1954).
- ⁶ S. Brodka und H. Simon, Ann. Chem. 745, 193 (1971).
- ⁷ E,Z-Nomenklatur: J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. L. Leoning, A. F. Petrarca und J. E. Rush, J. Amer. Chem. Soc. 90, 509 (1968); J. E. Blackwood, C. L. Gladys, A. E. Petrarca, W. H. Powell und J. E. Rush, J. Chem. Doc. 8, 30 (1968); IUPAC, J. org. Chem. 35, 2849 (1970).
- ⁸ L. J. Bellamy, Adv. in Infrared Group Frequencies, S. 46. New York: Wiley, 1968.
- ⁹ N. Sheppard und D. M. Simpson, Quart. Rev. Chem. Soc. 6, 1 (1952).

* Siehe Fußnote Seite 1715.

- ¹⁰ R. Kübler, W. Lüttke und S. Weckerlin, Z. Elektrochem. **64**, 650 (1960).
- ¹¹ A. J. Fatiadi, J. Res. Nat. Bur. Stand. A **71**, 277 (1967).
- ¹² K. Nakamishi, Infrared Absorption Spectroscopy, S. 165. San Francisco: Holden-Day; Tokyo: Nankodo. 1964.
- ¹³ A. J. Bellamy und R. D. Guthrie, J. Chem. Soc. **1965**, 2788.
- ¹⁴ J. Buckingham und R. D. Guthrie, Chem. Comm. **1967**, 1241.
- ¹⁵ P. P. Birnbaum, J. H. Linford und D. W. G. Style, Trans. Farad. Soc. **49**, 735 (1953).
- ¹⁶ R. B. Turner und D. M. Voitle, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1403 (1951).
- ¹⁷ A. J. Fatiadi, J. Org. Chem. **35**, 831 (1970); Carbohyd. Res. **7**, 89 (1968); A. J. Fatiadi und H. S. Isbell, Carbohyd. Res. **5**, 302 (1967).
- ¹⁸ L. M. Jackman und S. Sternhell, Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Org. Chem.: a) S. 91, b) S. 316ff., Oxford: Pergamon. 1969.
- ¹⁹ L. Caglioti, A. Dondoni und G. Rosini, La Chimica e l'Ind. [Milano] **50**, 122 (1968).
- ²⁰ L. Caglioti, G. Rosini, P. Tundo und A. Vigevani, Tetrahedron Letters **1970**, 2349.
- ²¹ P. M. Collins, D. Gardiner, S. Kumar und W. G. Overend, Chem. Comm. **1970**, 1433.
- ²² G. Hilgetag und A. Martin, Organisch-Chemische Experimentierkunst, S. 576. Leipzig: Barth. 1964.