

## *Cis-* und *trans*- $\alpha,\beta$ -dialkylsubstituierte Phenylazo-alkene\*

Von

J. Schantl

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

(Eingegangen am 1. März 1972)

### *Cis- and trans*- $\alpha,\beta$ -dialkylated Phenylazo-alkenes

Phenylhydrazones of aliphatic ketones **1** react with  $I_2$  in pyridine replacing one hydrogen atom of a methyl or methylene group at the  $\alpha$ -position of the functional group by the N-pyridinium substituent to give 1-(2-phenylhydrazonoalkyl)-pyridinium iodides **2** and **3** respectively. Upon alkali induced 1,4-elimination of pyridine  $\cdot HI$  from **3** the orange *s-trans*(*E,E*)-phenylazo-alkenes **5** and—in the acyclic series—*s-trans*(*E,Z*)-phenylazo-alkenes **6** are obtained. Their structures are derived from their spectroscopic properties (ea and  $^1H$ -nmr).

Bei der Umsetzung aliphatischer Keto-phenylhydrazone (**1**) mit  $J_2$  in Pyridin wird ein H-Atom einer  $\alpha$ -ständigen Methyl- oder Methylengruppe durch den Pyridinium-Substituenten ersetzt, so daß die  $\alpha$ -Phenylhydrazonoalkyl-pyridiniumjodide **2** bzw. **3** entstehen. Aus **3** werden durch Alkalieinwirkung unter 1,4-Eliminierung von Pyridin  $\cdot HJ$  die orangefarbenen *s-trans*(*E,E*)-Phenylazo-alkene **5** und — in der offenkettigen Reihe — die *s-trans*(*E,Z*)-Phenylazo-alkene **6** erhalten. Die Strukturen von **5** und **6** werden durch spektroskopische Daten (EA,  $^1H$ -NMR) gestützt.

Die Reaktion aliphatischer Ketophenylhydrazone mit  $J_2$  und Pyridin<sup>1,2</sup> führt unter Ersatz eines H-Atoms in einer zur Phenylhydrazonfunktion  $\alpha$ -ständigen Methyl- oder Methylengruppe gegen einen Pyridinium-Substituenten zu  $\alpha$ -Phenylhydrazonoalkyl-pyridiniumjodiden. (Die entsprechende Substitution eines  $\alpha$ -ständigen Methin-H-Atoms konnte nicht festgestellt werden\*\*; vgl. die verwandte *Ortoleva—King*

\* Oxidationsprodukte von Arylhydrazon-Verbindungen, 7. Mitt. (6. Mitt.<sup>1</sup>).

\*\* Beim Umsatz von  $J_2$ /Pyridin mit 3-Methyl-2-butanon-phenylhydrazon<sup>1</sup> oder mit 2,4-Dimethyl-3-pentanon-phenylhydrazon (unveröffentlichte Untersuchungen) konnte nach anschließender Alkalibehandlung des Reaktionsgemisches und Extrahieren mit *PÄ* kein Phenylazo-alken isoliert

Reaktion<sup>3</sup>.) Aus den  $\alpha$ -Phenylhydrazonoalkyl-pyridiniumjodiden lassen sich durch 1,4-Eliminierung von Pyridin  $\cdot$  HJ mit wäbr. Alkali — meistens in hoher Ausbeute — Phenylazo-alkene herstellen.

#### Darstellung der Phenylazo-alkene **5** und **6**

Besitzt das zur Umsetzung mit  $J_2$ /Pyridin bestimmte Ketophenylhydrazon **1** in  $\alpha$ -Stellung zur funktionellen Gruppe sowohl eine Methyl- als auch eine Methylengruppe (z. B. 2-Butanon-phenylhydrazon, **1 a**, oder 2-Pentanon-phenylhydrazon, **1 b**), so kann die Substitution durch den Pyridiniumrest entweder an der Methyl- oder an der Methylen-Gruppe erfolgen:

Aus 2-Butanon-phenylhydrazon **1 a** wird ein Gemisch der beiden  $\alpha$ -(Pyridinium)-substitutionsprodukte, 1-(2-Phenylhydrazonobutyl)-pyridiniumjodid (**2 a**) und 1-(1-Methyl-2-phenylhydrazonopropyl)-pyridiniumjodid (**3 a**), erhalten. Während das Hauptprodukt (**2 a**) einheitlich und zum Großteil kristallin gewonnen werden kann<sup>1</sup>, findet sich im Filtrat neben gelöstem **2 a** die isomere Pyridinium-Verbindung **3 a**. Diese läßt sich nur indirekt nachweisen, indem bei Alkalibehandlung dieses Filtrates ein den beiden Isomeren **2 a** und **3 a** entsprechendes orange-farbenes, öliges Gemisch dreier isomerer Phenylazo-butene anfällt: Neben 2-Phenylazo-1-buten (**4 a**<sup>1</sup>), das durch 1,4-Eliminierung von Pyridin  $\cdot$  HJ aus **2 a** gebildet wurde, entstehen als Folgeprodukte von **3 a** die zwei geometrisch isomeren 2-Phenylazo-2-butene **5 a** und **6 a**. Eine Trennung der Isomeren **4 a**, **5 a** und **6 a** durch Säulenchromatographie an  $SiO_2$  gelang nur teilweise, mit spektroskopischen Mitteln ist allerdings eine eindeutige Charakterisierung möglich (s. u., S. 1724, 1728).

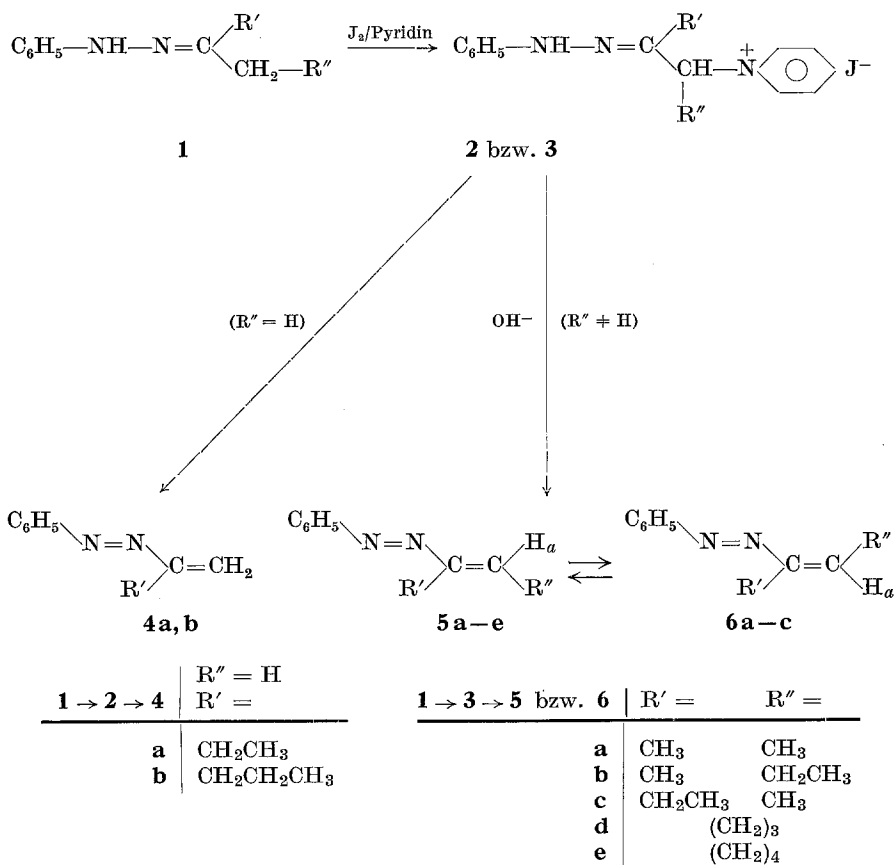
In gleicher Weise wird festgestellt, daß bei der Umsetzung von 2-Pentanon-phenylhydrazon **1 b** mit  $J_2$ /Pyridin das kristallin isolierbare Hauptprodukt 1-(2-Phenylhydrazonopentyl)-pyridiniumjodid (**2 b**) und daneben das nicht isolierte 1-(1-Äthyl-2-phenylhydrazonopropyl)-pyridiniumjodid (**3 b**) gebildet werden<sup>1</sup>. Durch Einwirkung von wäbr. Alkali auf das im Filtrat nach der Isolierung von **2 b** vorliegende Gemisch aus **2 b** und **3 b** entstehen die Isomeren 2-Phenylazo-1-penten (**4 b**)<sup>1</sup> sowie die 2-Phenylazo-2-pentene **5 b** und **6 b**.

Demgegenüber wird bei den Phenylhydrazonen der symmetrischen Ketone **1 c—e** jeweils nur ein einheitliches Substitutionsprodukt, die 1-(2-Phenylhydrazonoalkyl)-pyridiniumjodide **3 c—e**, erhalten (bezüglich der Schwierigkeiten einer Zuordnung zu *syn*-/*anti*-Strukturen dieser Phenylhydrazone vgl.<sup>1</sup>).

---

werden, welches darauf schließen ließe, daß in diesen beiden Phenylhydrazonen eine Substitution des  $\alpha$ -Methin-H-Atoms der Isopropylgruppen durch den N-Pyridiniumrest stattgefunden hätte.

## Reaktionsschema



Durch Alkalieinwirkung auf 1-(1-Methyl-2-phenylhydrazono-butyl)-pyridiniumjodid (**3 c**) entsteht ein Gemisch der isomeren 3-Phenylazo-2-pentene **5 c** und **6 c**. (Um die schwierige Isolierung von **2 c** zu umgehen, kann auch der Rückstand aus der Umsetzung von **1 c** mit  $\text{J}_2/\text{Pyridin}$  nach Abdestillieren des Lösungsmittels eingesetzt werden.)

Cyclopentanon-phenylhydrazon und Cyclohexanon-phenylhydrazon reagieren mit  $\text{J}_2/\text{Pyridin}$  in hoher Ausbeute zu den gut kristallisierenden, einheitlichen  $\alpha$ -(Pyridinium)-Substitutionsprodukten, 1-(2-Phenylhydrazonocyclopentyl)-pyridiniumjodid **3 d**<sup>2</sup> bzw. 1-(2-Phenylhydrazonocyclohexyl)-pyridiniumjodid **3 e**<sup>2</sup>; durch Alkalibehandlung werden daraus die orangefarbenen, bei Raumtemperatur kristallinen Verbindungen 1-Phenylazo-1-cyclopenten **5 d**<sup>4b</sup> bzw. 1-Phenylazo-1-cyclohexen **5 e**<sup>4a, b, 5</sup> erhalten.

Außer dieser Darstellungsmethode für dialkylsubstituierte Phenylazo-alkene sind andere Bildungsmöglichkeiten beschrieben<sup>4-10</sup>. Es sind — abgesehen von der direkten Oxidation  $\alpha,\beta$ -ungesättigter 1-Phenyl-2-alkenylhydrazine zu Phenylazo-alkenen<sup>8b</sup> — im allgemeinen 1,4-Eliminierungsreaktionen: Aus — oft nur intermediären — Arylhydrazonen von Carbonylverbindungen mit einem elektronegativen Substituenten  $X$  am  $\alpha$ -ständigen C-Atom führt die fast durchwegs durch Basenangriff eingeleitete 1,4-Eliminierung von  $HX$  ( $X = Br, Cl, OH, OR$  als  $\alpha,\beta$ -Epoxid,  $OCOCH_3, OCOC_6H_5$  oder Pyridiniumhalogenid) zu den entsprechenden Arylazo-alkenen; die Durchführbarkeit der 1,4-Eliminierung wird jedoch eingeschränkt durch die Art der aromatischen Substitution im Arylhydrazon<sup>4c</sup>. Wie die Eliminierung von *p*-Toluolsulfinsäure aus Cyclohexanon-*N*-tosyl-phenylhydrazon zu 1-Phenylazo-1-cyclohexan **5e**<sup>5a</sup> zeigt, ist auch eine 1,4-Eliminierung bei vertauschter Stellung von  $HX$  ( $X = O_2S-C_6H_4CH_3$ ) im Keto-phenylhydrazon möglich.

In der Literatur sind vorwiegend solche Arylazo-cycloalkene beschrieben<sup>4-8, 10</sup>, deren Cycloolefinteil die *cis*-Anordnung der Alkyle an der C=C-Bindung fixiert. Nur in einem Fall offenkettiger, dialkylsubstituierter Phenylazo-alkene wird das Vorliegen eines Isomerenngemisches (entsprechend **5** und **6**) festgestellt<sup>9</sup>.

Das Hetero-diensystem  $-N=N-\overset{|}{C}=C<$  der offenkettigen,  $\alpha,\beta$ -dialkylsubstituierten Phenylazo-alkene bedingt durch die Konfigurationen der olefinischen Doppelbindung und der N=N-Bindung sowie durch die Konformation der zwischen diesen beiden Doppelbindungen liegenden formalen Einfachbindung (*s-cis* oder *s-trans*) formal insgesamt  $2^3 = 8$  coplanare geometrische Isomere.

### Spektroskopische Charakterisierung der Phenylazo-alkene **5** und **6**

Die spektroskopische Analyse gestattet es, den aus den  $\alpha$ -Phenylhydrazonoalkyl-pyridiniumjodiden **3** erhältlichen dialkylsubstituierten Phenylazo-alkenen unter vollständiger Festlegung der geometrischen Anordnung die Strukturen **5** bzw. **6** zuzuordnen (vgl. Reaktionsschema):

In den EA-Spektren (Tab. 1) der reinen Phenylazo-alkene **5a**, **5b**, **5d** und **5e** ist die Lage der Bandenmaxima der  $n-\pi^*$ - und  $\pi-\pi^*$ -Anregung im Vergleich zu den *s-trans*-(*E*)-2-Phenylazo-1-alkenen **4**<sup>1</sup> geringfügig, aber symptomatisch verschoben, was auf den gegenüber **4** zusätzlichen Alkylsubstituenten an der C=C-Bindung in **5** zurückzuführen ist: Dadurch ist z. B. in **5a** und **5b** die  $n-\pi^*$ -Absorption um 9 nm gegenüber **4a** und **4b**<sup>1</sup> hypsochrom, die Lage der  $\pi-\pi^*$ -Anregung um 4–5 nm bathochrom verschoben. Dieser Befund geht parallel mit Beobachtungen bei  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen<sup>11-13</sup>, deren Carbonylabsorptionen analoge gegenläufige Verschiebungen der entsprechenden  $n-\pi^*$ - und  $\pi-\pi^*$ -Übergänge mit zunehmender Alkylsubstitution der C=C-Bindung aufweisen. Die  $\epsilon$ -Werte der  $n-\pi^*$ - und  $\pi-\pi^*$ -Übergänge

sind in **5** gegenüber **4**<sup>1</sup> nur unwesentlich verändert: Somit sprechen auch bei den Phenylazo-alkenen **5** die gleichen Argumente wie bei den 2-Phenylazo-1-alkenen (**4**)<sup>1</sup> — relativ niedrige  $\epsilon$ -Werte (260—330) der  $n-\pi^*$ -Anregung sowie hohe  $\epsilon$ -Werte (22 000—24 500) der  $\pi-\pi^*$ -Übergänge — sowohl für das Vorliegen der *trans*-Konfiguration der N=N-Bindung als auch für die *s-trans*-Konformation der zentralen, formalen Einfachbindung des Heterodiensystems  $-\text{N}=\text{N}-\overset{\text{I}}{\text{C}}=\text{C}<$ .

Tabelle 1. Daten der EA-Spektren der *s-trans*-(*E,E*)-Phenylazo- $\alpha,\beta$ -dialkyl-alkene (**5**)

	R'	R''	$\lambda_{\text{max}}^{\text{n-Hexan}}$ {nm} (log $\epsilon$ )	$n-\pi^*$	$\pi-\pi^*$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}=\text{C}$ <sup>a</sup>
<b>5 a</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	435 (2,52)	301 (4,39)	222 Schulter 227 (4,30) 232	
<b>5 b</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	437 (2,42)	301 (4,34)	222 228 (4,21) 233	
<b>5 c</b> <sup>b</sup>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	445 (2,37)	304 (4,31)	224 229 (4,04) 234	
<b>5 d</b> <sup>c</sup>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>		443 (2,44)	308 (4,39)	224 318 Schulter 332 Schulter 236	
<b>5 e</b> <sup>d</sup>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		439 (2,42)	302 (4,35)	223 312 Schulter 326 Schulter 228 (4,01) 234	

<sup>a</sup> Vgl. <sup>8</sup>. <sup>b</sup> Im Gemisch mit **6 c** (ca. 3 : 2). <sup>c</sup> Vgl. <sup>4b</sup>. <sup>d</sup> Vgl. <sup>4a, 5</sup>.

Obwohl die Phenylazo-alkene **6** nicht rein isoliert worden sind, ist auch in diesen Verbindungen die *trans*-Konfiguration der N=N-Bindung sowie die *s-trans*-Konformation der N—C-Bindung anzunehmen: Das EA-Spektrum des aus 1-(1-Methyl-2-phenylhydrazonobutyl)-pyridiniumjodid (**3 c**) erhaltenen Gemisches isomerer 3-Phenylazo-2-pentene (**5 c** und **6 c**; auf Grund des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums bei 26 °C etwa im Verhältnis 3 : 2 vorliegend) entspricht sowohl nach Lage als auch Intensität der  $n-\pi^*$ - und  $\pi-\pi^*$ -Absorptionen jenen der Phenylazo-alkene **5**.

Die Isomerie zwischen den Isomerenpaaren  $\alpha,\beta$ -dialkylsubstituierter Phenylazo-alkene **5** und **6** basiert daher auf einer geometrischen Isomerie um die olefinische Doppelbindung, was erwartungsgemäß im EA-Spektrum nicht zum Ausdruck kommt (vgl.  $\alpha,\beta$ -unges. Carbonylverbindun-

Tabelle 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Phenylazo-alkene **5** und **6**  
 $\delta$  (ppm) <sup>a</sup>

			<b>5</b> <sup>b</sup>			<b>6</b> <sup>b</sup>			
R'	R''	H <sub>a</sub>	R'	R''	J (Hz)	H <sub>a</sub>	R'	R''	J (Hz)
<b>a</b>	CH <sub>3</sub> <sup>c</sup>	CH <sub>3</sub> <sup>b</sup>	6,71	1,95	2,03	6,17	1,93	2,24	$J_{ab}$ 7 $J_{ac}$ 1
<b>b</b>	CH <sub>3</sub> <sup>c</sup>	CH <sub>2</sub> <sup>b</sup>   CH <sub>3</sub> <sup>d</sup>	6,64	1,93	2,43	6,11	1,94	2,85	$J_{ab}$ 7,5 $J_{ac} \leq 1$ $J_{bd}$ 7,5
<b>c</b>	CH <sub>2</sub> <sup>c</sup>   CH <sub>3</sub> <sup>d</sup>	CH <sub>3</sub> <sup>b</sup>	6,62	2,53	2,02	6,12	2,1—2,4	2,24	$J_{ab}$ 7,5 $J_{ac} \simeq 0$ $J_{cd}$ 7
<b>d</b> <sup>e</sup>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>		6,70—6,90	1,01			1,08		
<b>e</b> <sup>d</sup>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		6,75—6,95						

<sup>a</sup> 10proz. Lösung in CCl<sub>4</sub>. <sup>b</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;  $\delta = 7,1$ — $7,9$  ppm m 5H. <sup>c</sup> Vgl. <sup>4b</sup>. <sup>d</sup> Vgl. <sup>4b, 5</sup>.

gen<sup>12</sup>, Woodward-Regeln<sup>13</sup>), hingegen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu erkennen ist:

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tab. 2) der  $\alpha,\beta$ -dialkylsubstituierten Phenylazo-alkene **5** und **6** ermöglichen eine eindeutige Zuordnung der Chemischen Verschiebung des olefinischen Protons dieser trisubstituierten Alkene: Wie auch für die olefinischen Protonen am C-1-Atom der 2-Phenylazo-1-alkene **4** angenommen wird<sup>1</sup>, liegen die Signale des Olefin-Protons in *cis*-Stellung zur Phenylazo-Gruppe in **5** bei tieferem Feld als jene des *trans*-ständigen Protons in **6**. Diese Zuordnung wird bestätigt durch die 1-Phenylazo-1-cycloalkene **5 d** und **5 e**, deren Cycloolefinteil die *cis*-Stellung des olefinischen H-Atoms zur Phenylazo-Gruppe fixiert.

In den offenkettigen Phenylazo-alkenen **5 a—c** und **6 a—c** wird die Chemische Verschiebung der Allylprotonen der  $\beta$ -Alkyl-Substituenten in *trans*- oder *cis*-Stellung zur Phenylazo-Gruppe durch diese im gleichen Sinn, aber in unterschiedlichem Ausmaß beeinflusst wie die der olefinischen Protonen am  $\beta$ -C-Atom der jeweils isomeren Verbindung.

Die spektroskopischen Daten beweisen die Struktur der *s-trans*-(*E,E*)-Phenylazo-alkene **5**. — Die weitgehende Konstanz der  $\delta$ -Werte (Tab. 2) der Signale von Protonen in vergleichbaren Positionen der Verbindungsreihen **5** und **6** sowie das Vorliegen jeweils eines einzigen Isomeren dort, wo Isomerie um die C=C-Bindung ausgeschlossen ist (**5 d** und **5 e**), läßt trotz Fehlens beweisbringender EA-Spektren der reinen Verbindungen **6** den Schluß zu, daß auch die zu **5** isomeren Phenylazo-alkene **6** in einer *trans*-Konfiguration der N=N-Bindung und in einer *s-trans*-Konformation der N—C-Bindung vorliegen, diese also als *s-trans*-(*E,Z*)-Phenylazo-alkene (**6**) zu bezeichnen sind.

### Trennung und Isomerisierung der Phenylazo-alkene **5** und **6**

Während die cyclischen Phenylazo-alkene **5 d** und **5 e** als einheitliche Verbindungen gebildet werden, entstehen die offenkettigen  $\alpha,\beta$ -dialkylsubstituierten Phenylazo-alkene als Isomerenpaare **5** und **6** (zum Teil infolge eines Gemisches der Vorstufe **3** mit **2**, s. o., auch begleitet von strukturisomeren 2-Phenylazo-1-alkenen **4**). Eine Auftrennung dieser Isomerengemische gelang lediglich teilweise: Durch Säulenchromatographie konnten aus den Isomerengemischen **4 a**, **5 a** und **6 a** bzw. aus **4 b**, **5 b** und **6 b** nur die Phenylazo-alkene **5 a** und **5 b** rein isoliert werden (die 2-Phenylazo-1-alkene **4 a** und **4 b** sind aus den isolierbaren Vorstufen **2 a** und **2 b** einheitlich darstellbar<sup>1</sup>). Das Isomerenpaar **5 c** und **6 c** konnte auf diese Weise nicht getrennt werden.

Die Einheitlichkeit von **5 a** und **5 b** (durch ihr <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erwiesen) geht allerdings bei Raumtemperatur (25 °C) infolge einer

thermischen Äquilibrierung zwischen **5 a** bzw. **5 b** und den dazu geometrisch Isomeren **6 a** bzw. **6 b** bald verloren. Auf Grund dieses Befundes wurde vermutet, daß das (durch Vergleich der Integrationsstufenhöhe der NMR-Signale bestimmte) Verhältnis der Isomeren **5 a** und **6 a** sowie **5 b** und **6 b** thermodynamisch bedingt ist und infolge dieser Temperaturabhängigkeit nicht das Resultat einer kinetisch gesteuerten Eliminierung von Pyridin · HJ aus **3 a** bzw. **3 b** wiedergibt. Dies wird auch durch einen ersten Versuch bestätigt: Erfolgt die Eliminierung von Pyridin · HJ aus **3 a** bei Temperaturen zwischen 0 und 5 °C, so kann das kinetisch bedingte Verhältnis des daraus resultierenden Isomerenpaares **5 a** und **6 a** ermittelt werden, da unter etwa 5 °C das Gleichgewicht zwischen **5 a** und **6 a** eingefroren ist. Bei Raumtemperatur ist die thermische Äquilibrierung von **5 a** und **6 a** noch so langsam, daß eine Trennung möglich ist. Bei zunehmenden Temperaturen verschiebt sich das thermodynamische Gleichgewicht zugunsten der *s-trans*-(*E,E*)-Phenylazo-alkene **5** (vgl. Tab. 3).

Die Elementaranalysen wurden von Dr. J. Zak im Mikroanalyt. Laboratorium des Institutes für Physikal. Chemie der Universität Wien durchgeführt. Die spektroskopischen Daten wurden mit Geräten ermittelt, die vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden sind.

### Experimenteller Teil

Vers. 1: Umsetzung von 2-Butanon-phenylhydrazon (**1 a**) mit  $J_2$  in Pyridin<sup>1, 2</sup>

Zu einer Lösung von 2,54 g (10 mMol)  $J_2$  in 15 ml absol. Pyridin wird (bei 25 °C, in  $N_2$ -Atmosphäre, unter magnet. Rühren) eine Lösung von 1,62 g (10 mMol) 2-Butanon-phenylhydrazon (**1 a**) in 15 ml absol. Pyridin während 15 Min. zuge tropft. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch hellt sich nach 18 Stdn. Stehen zu einer klaren, braunroten Lösung auf. Daraufhin wird am Rotationsverdampfer (30 °C, 15 mm) weitgehend eingedampft und der Rückstand mit 15 ml Aceton versetzt. Die nach mehrstdg. Stehen gebildeten Kristalle werden abfiltriert, mit 50 ml  $H_2O$  digeriert und im Vakuumexsikkator über  $P_2O_5$  getrocknet: 1,4 g (38%) rohes 2-Phenylhydrazonobutyl-pyridiniumjodid (**2 a**)<sup>1</sup>.

Das Acetonfiltrat nach der Isolierung von **2 a** enthält neben diesem (nicht isoliertes) 1-Methyl-2-phenylhydrazonopropyl-pyridiniumjodid (**3 a**). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der dunkelbraune, ölige Rückstand nach Vers. 6 a weiter umgesetzt.

Vers. 2: Umsetzung von 2-Pentanon-phenylhydrazon (**1 b**) mit  $J_2$  in Pyridin<sup>1, 2</sup>

Wie in Vers. 1 beschrieben, werden 1,76 g (10 mMol) 2-Pentanon-phenylhydrazon (**1 b**) mit 2,54 g (10 mMol)  $J_2$  in absol. Pyridin umgesetzt. Aus dem Reaktionsgemisch werden 1,6 g (43%) kristallines 2-Phenylhydrazonopentyl-pyridiniumjodid (**2 b**) gewonnen. Das Acetonfiltrat nach der Isolierung



nung von **2 b** enthält neben diesem gelöstes (nicht isoliertes) 1-Methyl-2-phenylhydrazonobutyl-pyridiniumjodid (**3 b**). Dieses Gemisch wird nach Abdestillieren des Lösungsmittels nach Vers. 6 a weiter umgesetzt.

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

Zu einer Lösung von 3,52 g (20 mMol) 3-Pentanon-phenylhydrazon (**1 c**) in 30 ml absol. Pyridin unter  $N_2$  wird bei 80—90° unter magnet. Rühren eine Lösung von 5,08 g (20 mMol)  $J_2$  in 30 ml absol. Pyridin in Portionen von 1—2 ml zugetropft; dabei wird vor weiterer Zugabe abgewartet, bis sich das Reaktionsgemisch wieder aufgehellert hat, was gegen Ende der Reaktion immer längere Intervalle erfordert. Nach Beendigung der Zugabe wird erkalten gelassen und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (40°, 15 mm) abgezogen. Der Rückstand wird mit 20 ml Aceton versetzt, kaltgestellt und das nach mehreren Stdn. auskristallisierte Pyridin · HJ abfiltriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingeengt und der ölige Rückstand mit 10 ml Diäthylketon versetzt: Nach 12stdg. Stehen im Kühlschrank werden die Kristalle abfiltriert: 6 g (78%) rohes 1-(1-Methyl-2-phenylhydrazonobutyl-pyridiniumjodid (**3 c**)). Zur Analyse wird zweimal aus Aceton/Isopropylalkohol (9 : 1) umkristallisiert: Schmp. (Zers.) ab 126° (in der sich mit zunehmender Temperatur stark dunkel färbenden Schmelze bilden sich neue, würfelige Kristalle).

$C_{16}H_{20}N_3$ . Ber. C 50,40, H 5,29, J 33,29, N 11,01.  
Gef. C 50,64, H 5,33, J 32,78, N 11,22.

$^1H$ -NMR ( $CD_3$ ) $_2SO$ , (TMS).

$\delta = 1,00$  ppm t ( $J = 7,5$  Hz) 3H:  $CH_3-CH_2$

$\delta = 1,87$  ppm d ( $J = 7,0$  Hz) 3H:  $CH_3-CH$

$\delta = 2,96$  ppm q ( $J = 7,5$  Hz) 2H:  $CH_3-CH_2$

$\delta = 5,88$  ppm q ( $J = 7,0$  Hz) 1H:  $CH_3-\overset{|}{CH}-N^+$

$\delta = 6,4-7,3$  ppm m 5H:  $C_6H_5-$

$\delta = 7,3-8,8$  ppm mehrere m 6H:  $C_5H_5N^+$ — und —NH— (1H gegen D austauschbar).

Vers. 4: 1-(2-Phenylhydrazonocyclopentyl)-pyridiniumjodid (**3 d**)<sup>2</sup>

Eine Lösung von 3,48 g (20 mMol) Cyclopentanon-phenylhydrazon (**1 d**) in 30 ml absol. Pyridin wird zu einer Lösung von 5,08 g (20 mMol)  $J_2$  während 15 Min. zugetropft. Das dunkle Reaktionsgemisch hellt sich nach Stehen über Nacht zu einer braunroten, klaren Lösung auf. Nach weitgehendem Abdestillieren des Lösungsmittels (Rotationsverdampfer 30°, 15 mm) wird mit 50 ml Äther digeriert, der entstandene Kristallbrei abfiltriert und mit Äther gewaschen. Dieses Kristallgemisch wird durch Digerieren mit 50 ml  $H_2O$  von Pyridin · HJ befreit; der wasserunlösliche Rückstand wird abfiltriert, mit  $H_2O$  gewaschen und im Vakuumexsikkator über  $P_2O_5$  getrocknet: 6,7 g (88%) 2-Phenylhydrazonocyclopentyl-pyridiniumjodid (**3 d**); Schmp.<sup>2</sup> (aus Methanol) 128—130°.

Vers. 5: 1-(2-Phenylhydrazonocyclohexyl)-pyridiniumjodid (**3 e**)<sup>2</sup>

Wird eine Lösung von 5,08 g (20 mMol)  $J_2$  in 30 ml absol. Pyridin tropfenweise mit einer Lösung von 3,76 g (20 mMol) Cyclohexanon-phenyl-

hydrazon (**1 e**) versetzt (Raumtemp., N<sub>2</sub>-Atmosphäre, magnet. Rühren), so bilden sich nach wenigen Min. Kristalle. Diese werden nach 18 Stdn. abfiltriert und mit wenig Pyridin gewaschen (Fraktion 1). Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer (30°, 15 mm) weitgehend eingeeengt und der Rückstand zweimal mit je 50 ml Äther unter kräftigem Umrühren des Kristallbreies extrahiert. Nach Abdekantieren des Ätherextraktes werden Ätherreste am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit 50 ml H<sub>2</sub>O angerieben: Die Kristalle (Fraktion 2) werden abfiltriert und ebenso wie die aus Fraktion 1 nach Digerieren mit 50 ml H<sub>2</sub>O verbleibenden, wasserunlös. Kristalle im Vakuumexsikkator über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet: Je 3,5 g Rohprodukt, zusammen 7,0 g (89%) 2-Phenylhydrazonocyclohexyl-pyridiniumjodid (**3 e**); Schmp.<sup>2</sup> (aus Methanol) 119—123°.

Vers. 6:  $\alpha,\beta$ -Dialkylsubstituierte Phenylazo-alkene **5** und **6**

a) Umsetzung der  $\alpha$ -Phenylhydrazonoalkyl-pyridiniumjodide **3** mit 2*n*-NaOH  
10 mMol **3 c—e** (oder der unisoliertes, **3 a** neben **2 a**, **3 b** neben **2 b** oder **3 c** enthaltende Reaktionsrückstand der Umsetzung von 10 mMol Keto-

Tabelle 3. Ausbeuten (%) an Phenylazo-alkenen (bezogen auf Ketophenylhydrazon **1**)

	4	5	6	5/6	Temp., °C
<b>a</b> <sup>a</sup>				2,0	0—5 <sup>b</sup>
	38 <sup>c</sup> + 8	12	5	2,4	26
<b>b</b> <sup>a</sup>	42 <sup>c</sup> + 9	13	3	4,3	26
<b>c</b> <sup>a, d</sup>		57	40	1,4	26
				2,0	59
<b>d</b> <sup>d</sup>		79			
<b>e</b> <sup>d</sup>		89			

<sup>a</sup> Ermittelt aus den Integralstufenhöhen olefinischer Protonensignale der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Isomerenmische.

<sup>b</sup> Bei der Darstellung von **5 a** und **6 a** nach Vers. 6 a bei 0—5°.

<sup>c</sup> Aus den nach Vers. 1 bzw. 2 isolierten Anteilen an **2 a** bzw. **2 b** und deren quantitativer Umsetzung zu **4 a** bzw. **4 b**; vgl. Lit.<sup>1</sup>.

<sup>d</sup> Aus den isolierten Vorstufen **3 c** bzw. **3 d** bzw. **3 e**.

phenylhydrazon **1 a—c** mit J<sub>2</sub>/Pyridin) (Vers. 1—3) werden in 15 ml *DMSO* gelöst und in einen Scheidetrichter zu 75 ml H<sub>2</sub>O und 75 ml Petroläther (40—60°) gegeben. Nach Zugabe von 8 ml 2*n*-NaOH werden die dadurch freigesetzten Phenylazo-alkene durch kräftiges Schütteln in die *PÄ*-Phase übergeführt; diese wird abgetrennt und die Extraktion der wäbr. Phase mit weiteren 25 ml *PÄ* vervollständigt. Die vereinigten orange gefärbten *PÄ*-Extrakte werden zweimal mit je 50 ml H<sub>2</sub>O, einmal mit 50 ml 0,5*n*-HCl und abschließend mit H<sub>2</sub>O bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels (Rotationsverdampfer 20°, 15 mm) verbleibt als Reaktionsprodukt der  $\alpha$ -Phenylhydrazonoalkylpyridiniumjodide **2 a/3 a**, **2 b/3 b** bzw. **3 c** ein Isomerenmisch, bestehend aus **4 a/5 a/6 a** (0,40 g, 25%), aus **4 b/5 b/6 b** (0,44 g, 25%) bzw. aus **5 c/6 c** (0,42 g

aus 5 mMol **3 c**, 97%), deren Mengenverhältnis aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren dieser Gemische bestimmt wird (Tab. 3). Aus den 2-Phenylhydrazonocycloalkyl-pyridiniumjodiden **3 d** und **3 e** wird zunächst ein öliger Rückstand erhalten, der durch Anreiben oder Kaltstellen leicht zu orangeroten Kristallen kristallisiert: 1,54 g (90%) 1-Phenylazo-1-cyclopenten **5 d**, nach Umkristallisieren aus Pentan Schmp. 51—52° (Lit. <sup>4b</sup> 42—43°), und 1,85 g (99%) 1-Phenylazo-1-cyclohexen **5 e**, nach Umkristallisieren aus Pentanfraktion Schmp. 41—42° (Lit. <sup>4b</sup> 32—34°).

b) *Isolierung von 5 a aus dem Gemisch mit 4 a und 6 a*

Das nach Vers. 6 a erhaltene Isomerengemisch aus 0,40 g **4 a**, **5 a** und **6 a** wird in 1—2 ml *P*Ä (40—60°) gelöst und auf eine SiO<sub>2</sub>-Säule aufgebracht (150 g durch 10% H<sub>2</sub>O-Gehalt desaktiviertes SiO<sub>2</sub>, aufgeschlämmt in *P*Ä/Äther 8 : 2; Säulenmaße H 66 cm, I.D. 2,4 cm). Zum Eluieren wird *P*Ä/Äther 9 : 1 verwendet, das gelbe Eluat wird in Fraktionen zu 10 ml aufgefangen: Die Fraktionen 1—2 bestehen aus einem Gemisch (1 : 1) von **4 a** und **6 a** (14 mg). Die Fraktionen 3—7 enthalten vorwiegend **4 a**; die Fraktionen 8—10 enthalten 35 mg **5 a**, welches zur weiteren Reinigung nochmals chromatographiert und dadurch spektroskopisch einheitlich erhalten wird. **5 a** isomerisiert sich teilweise zu **6 a**; bei 25° stellt sich nach wenigen Stunden das thermodynamische Verhältnis **5 a**/**6 a**  $\simeq$  2,4 ein.

c) *Isolierung von 5 b aus dem Reaktionsgemisch mit 4 b und 6 b*

Das nach Vers. 6 a erhaltene Isomerengemisch, bestehend aus 440 mg **4 b**, **5 b** und **6 b**, wird in 1—2 ml *P*Ä (40—60°) gelöst und auf eine SiO<sub>2</sub>-Säule aufgetragen (200 g durch 5proz. H<sub>2</sub>O-Gehalt desaktiviertes SiO<sub>2</sub>, aufgeschlämmt in *P*Ä/Äther 1 : 1; Säulenmaße: H 87 cm, I. D. 2,4 cm). Mit *P*Ä/Äther (99 : 1) wird eluiert und das gelbe Eluat in Fraktionen zu 10 ml aufgefangen: Fraktion 1 enthält 11 mg eines Gemisches von **4 b** und **6 b**, die Fraktionen 2—11 bestehen vorwiegend aus **4 b**; Fraktion 12 enthält 23 mg **5 b**, welches durch wiederholte säulenchromatographische Reinigung spektroskopisch einheitlich wird, sich jedoch bei 25° teilweise zu **6 b** isomerisiert.

## Literatur

- <sup>1</sup> J. Schantl, *Mh. Chem.* **103**, 1705 (1972).
- <sup>2</sup> J. Schantl, *Tetrahedron Letters* **1971**, 153.
- <sup>3</sup> F. Kröhnke, *Angew. Chem.* **75**, 181 (1963); H. Krauch und W. Kunz, *Reaktionen der Organischen Chemie*, S. 433. Heidelberg: Hüthig. 1969, und dort angegebene Literatur.
- <sup>4</sup> a) H. Simon und W. Moldenhauer, *Chem. Ber.* **101**, 2124 (1968); b) S. Brodka und H. Simon, *Chem. Ber.* **102**, 3647 (1969); c) S. Brodka und H. Simon, *Ann. Chem.* **745**, 193 (1971).
- <sup>5</sup> a) L. Caglioti, P. Grasselli und F. Rosini, *Tetrahedron Letters* **1965**, 4545. b) L. Caglioti, C. Rosini und F. Rossi, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 3865 (1966); c) L. Caglioti, G. Rosini, P. Tundo und A. Vigevani, *Tetrahedron Letters* **1970**, 2349.
- <sup>6</sup> J. Buckingham und R. D. Guthrie, *Chem. Comm.* **1966**, 781; *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1700 und **1968**, 3079.

- <sup>7</sup> *A. Hassner* und *P. Catsoulacos*, Chem. Comm. **1967**, 121.
- <sup>8</sup> a) *A. Fatiadi*, Carbohyd. Res. **7**, 89 (1968); b) *J. Org. Chem.* **35**, 831 (1970).
- <sup>9</sup> *E. Gründemann*, Angew. Chem. **81**, 467 (1969).
- <sup>10</sup> *P. M. Collins*, *O. Gardiner*, *S. Kumar* und *W. G. Overend*, Chem. Comm. **1970**, 1433.
- <sup>11</sup> *R. C. Cookson* und *S. H. Dandegaonker*, *J. Chem. Soc.* **1955**, 1651.
- <sup>12</sup> *L. F. Fieser* und *M. Fieser*, Steroide, S. 21 ff. Weinheim: Verlag Chemie. 1961.
- <sup>13</sup> *R. B. Woodward*, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1123 (1941); **64**, 76 (1942).