

3,6-Dialkyl-1-phenyl-6-phenylazo-1,4,5,6-tetrahydro- pyridazine, (4 + 2)-Cycloadditionsprodukte aus 2-Phenylazo-1-alkenen*, 2. Teil:

Reaktionen

Von

J. Schantl

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der
Universität Innsbruck, Österreich

(Eingegangen am 12. November 1973)

*3,6-Dialkyl-1-phenyl-6-phenylazo-1,4,5,6-tetrahydro-
pyridazines, (4 + 2)-Cycloaddition Products from 2-Phenylazo-1-alkenes.
Part 2: Reactions*

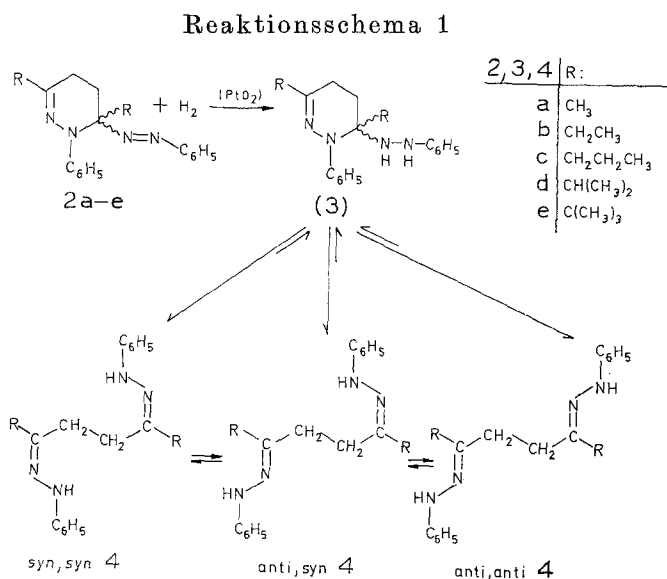
Catalytic hydrogenation of 3,6-dialkyl-1-phenyl-6-phenylazo-1,4,5,6-tetrahydropyridazines **2 a—e** gives crystalline bis-phenylhydrazones of 1,4-diketones **4 a—e**; in solution, **4** exists as a mixture of geometrical isomers due to the two phenylhydrazone functions. Reaction of **2 a—f** with H_2NOH yields the dioximes of 1,4-diketones **5 a—f**. On acid hydrolysis of **2**, the 6-phenylazo substituent undergoes some reactions and yields products typical of the intermediate "zwitterionic" phenyldiazene. Thus, the tetrahydropyridazine part of **2 d** yields 1-anilino-2,5-diisopropyl-pyrrole (**9**), that of **2 e** gives 2.2.7.7-tetramethyl-3,6-octanedione monophenylhydrazone (**10**) which undergoes ready oxidation to 3,6-di-*t*-butyl-6-phenylazo-1,2-dioxan-3-ol (**12**).

Die Struktur der durch Cyclodimerisierung von 2-Phenylazo-1-alkenen **1 a—e** erhältlichen 3,6-Dialkyl-1-phenyl-6-phenylazo-1,4,5,6-tetrahydropyridazine **2 a—e** sowie die des „Kreuzproduktes“ **2 f** (vgl. ¹, Reaktionsschema) basiert einerseits auf spektroskopischen Untersuchungen¹; andererseits bestätigen auch chemische Reaktionen die Struktur dieser Cycloadditionsprodukte **2**: Bei reduktiven Umsetzungen von **2** — Hydrogenolyse und Hydroxylaminolyse — bleibt nämlich die $CH_2—CH_2$ -Struktureinheit (Äthylenbrücke) der cyclodimeren Tetrahydropyridazinderivate **2** erhalten, welche bei der regioselektiven

* Oxidationsprodukte von Arylhydrazon-Verbindungen, 9. Mitt. (8. Mitt.¹).

Verknüpfung der terminalen Methylengruppen der als Heterodien und Dienophil reagierenden monomeren 2-Phenylazo-1-alkene **1** entstanden ist¹.

Die glatt verlaufende katalytische Hydrierung (vgl. 1. Teil¹: Reaktionsschema 1) der Cyclodimeren **2 a—e** reduziert unter Aufnahme eines Moläquivalentes H₂ (über PtO₂) vermutlich den 6-Phenylazosubstituenten zu einer Phenylhydrazinofunktion: Das daraus zunächst resultierende



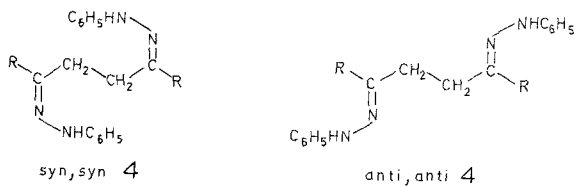
primäre cyclische Reduktionsprodukt **3** wird nicht isoliert, vielmehr werden dessen offenkettige Tautomere **4** erhalten, nämlich Bisphenylhydrazone symmetrischer 1,4-Diketone. Diese Verbindungen **4** fallen zunächst ölig an und sind in diesem Zustand sehr (luft-)oxidationsempfindlich; in kristalliner Form sind sie jedoch relativ gut haltbar.

Die ¹H-NMR-Spektren der gelösten (in CDCl₃) Bisphenylhydrazone **4** zeigen, daß in Lösung meist keine einheitlichen Verbindungen vorliegen (Tab. 1): Die Möglichkeit zur Ausbildung von geometrischen Isomeren (*syn* und *anti*) um die C=N-Bindung der Phenylhydrazonfunktion erlaubt bei den Bisphenylhydrazonen **4** die Formulierung von drei Isomeren*: *syn, syn-4*, *anti, anti-4* sowie *anti, syn-4*. Unter

* Aus Gründen einer einheitlichen Übersichtlichkeit wird zur Bezeichnung der durch die Phenylhydrazinofunktion bedingten geometrischen Isomeren von **4** nicht die *E, Z*-Nomenklatur verwendet: Vielmehr wird als *syn*-Konfiguration jene bezeichnet, in der die C₆H₅NH-Gruppe der Phenylhydrazonfunktion *cis*-ständig ist bezüglich der Äthylenbrücke

gleichbleibenden Bedingungen (Lösungsmittel, Temperatur) bestimmt die räumliche Erfüllung des Alkylrestes R in **4** das Verhältnis der Isomeren im Gleichgewicht.

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der 1,4-Diketon-bisphenylhydrazone **4 a—e**:
 δ [ppm] (TMS)^a



	R	R	CH ₂ CH ₂	R	CH ₂ CH ₂
4 a ^b	CH ₃	2,00	2,54	1,83	2,60
4 b	CH ₂	2,31	2,53 ^c	2,19	2,60 ^c
	CH ₃	1,16		1,09	
4 c	CH ₂	2,23	2,50 ^c	2,17	2,57 ^c
	CH ₂	1,61		1,61	
	CH ₃	0,95		0,95	
4 d	CH	2,51	2,46 ^c	verdeckt	
	(CH ₃) ₂	1,16		1,08	
4 e ^d	C(CH ₃) ₃	1,22	2,47	—	

^a 10proz. Lösung in CDCl₃: $\delta = 6,5\text{—}7,5$ ppm, m: 2 C₆H₅— und —NH—; $\delta = 7,5\text{—}7,6$ ppm, s (breit): —NH—.

^b *syn, syn/anti, anti* $\approx 27 : 73$.

^c Den Singletts der beiden „symmetrischen“ Isomeren ist ein Multiplett überlagert, welches dem „unsymmetrischen“ *anti, syn*-Isomeren zugeordnet wird.

^d Kein *anti, anti*-Isomeres erkennbar.

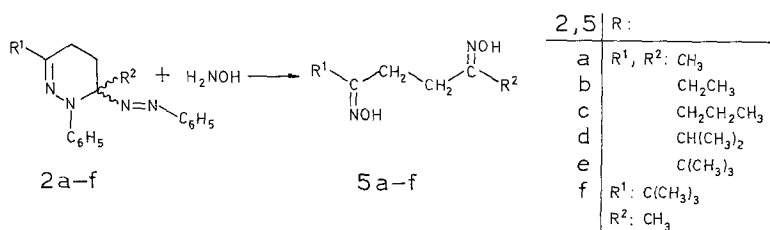
In jedem der beiden „symmetrischen“ Isomeren **4** (*syn, syn* und *anti, anti*) sind die vier Äthylenprotonen äquivalent und erscheinen daher im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum jeweils als Singlett. Hingegen besteht in *anti, syn*-Isomeren **4** jede der beiden konstitutionell nicht äquivalen-

in **4**. Man beachte, daß diese Bezeichnung gelegentlich im Gegensatz steht zur Gepflogenheit, die *cis*-Anordnung der C₆H₅NH-Gruppe von Phenylhydrazonen am N-Atom der C=N-Bindung bezüglich des kleineren Restes am C-Atom als *syn*-Konfiguration zu bezeichnen.

ten Methylengruppen der Äthylenbrücke aus einem Paar enantiotoper H-Atome, so daß in diesem Isomeren ein $AA'BB'$ -Multipllett für diese Struktureinheit zu erwarten ist.

Die Zuordnung der Protonensignale der Alkylgruppen R sowie der Äthylenprotonensignale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Isomeren-gemische **4** erfolgt unter Bezugnahme auf Befunde bei Phenylhydrazonen aliphatic Ketone² (ohne zusätzliche Bestätigung durch Lösungsmittelverschiebungen): Von den meist zweifach auftretenden Protonensignalen der Alkylreste R in **4** wird das Signal bei höherem Feld der

Reaktionsschema 2

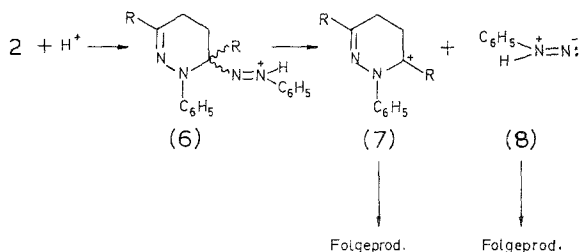


anti-Konfiguration (C₆H₅NH *cis* zu R) zugeordnet. Entsprechendes gilt für die Äthylenprotonensignale: Bei höherem Feld resonieren die Protonen der *syn*-Form. Demzufolge liegt **4 a** bevorzugt als *anti*, *anti*-Isomeres mit einem geringen Anteil von *syn*, *syn*-Isomerem vor. Die Verbindungen **4 b—d** liegen in etwa gleichen Anteilen als *syn*, *syn*- und *anti*, *anti*-Isomeres vor. Ein den beiden Singletts der Äthylenbrücken der beiden „symmetrischen“ Isomeren überlagertes Multipllett deutet auf das Vorliegen geringer Anteile des „unsymmetrischen“ Isomeren hin. (Eine Abschätzung der Anteile der jeweiligen Isomeren im Gleichgewicht mit Hilfe der Integralstufenhöhen ist bei **4 b—d** wegen der Überlappung der Signale nicht möglich.) **4 e** — mit R = *t*-Butyl — liegt praktisch ausschließlich als *syn*, *syn*-Isomeres vor.

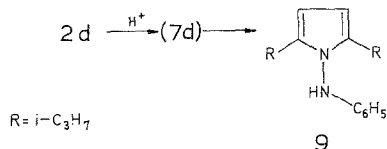
Bei der Umsetzung der Cyclodimeren **2 a—e** sowie des Kreuzproduktes **2 f** mit einem großen Überschuß Hydroxylamin in essigsaurer Lösung entstehen die 1,4-Diketon-dioxime **5 a—f** (Reaktionsschema 2). Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Dioxime **5 a—e** zeigen jeweils nur ein Singlett der Protonen der Äthylenbrücke; dies ist in Übereinstimmung mit literaturbeschriebenen Befunden bei Ketoximen³, welche (vor allem in nichtaromatischen Lösungsmitteln) meist keine Aufspaltung der zur Oximfunktion benachbarten Alkylreste infolge einer *syn*, *anti*-Isomerie erkennen lassen. Das Singlett der Äthylenprotonen in **5 f** (R¹ ≠ R²) ist zudem auf eine zufällige Isochronie zurückzuführen.

Die Dioxime **5 a–f** sind größtenteils literaturbeschriebene Verbindungen^{4–8}, durch deren Hydrolyse in wäßr. Säuren die zugrundeliegenden 1,4-Diketone leicht erhältlich sind. Die 3,6-Dialkyl-1-phenyl-6-phenylazo-1,4,5,6-tetrahydropyridazine **2** können daher u. U. als Ausgangsverbindungen zur Darstellung von 1,4-Diketonen geeignet sein.

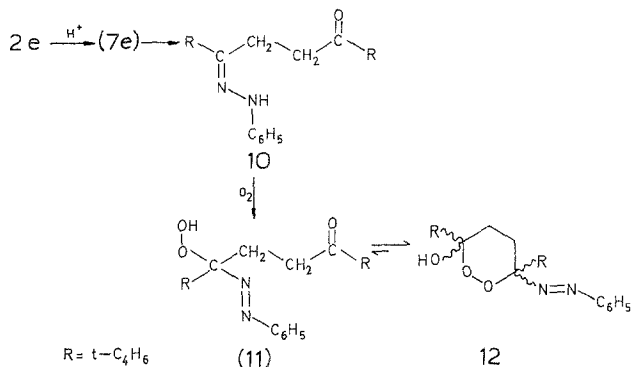
Reaktionsschema 3



Reaktionsschema 3a



Reaktionsschema 3b



Die Einwirkung von Mineralsäuren auf die 3,6-Dialkyl-1-phenyl-6-phenylazo-1,4,5,6-tetrahydropyridazine **2** führt zu einem teilweisen Zerfall, wofür folgender Reaktionsablauf angenommen wird (Reaktionsschema 3): Die saure Hydrolyse wird eingeleitet durch eine Protonierung des Phenylazosubstituenten in **2**, und zwar an dem zum Phenylring benachbarten α -N-Atom (über die alternative, hier offenbar

nicht erfolgte Protonierung des β -N-Atoms vgl. Diskussion⁹). Das dabei gebildete intermediäre Protonierungsprodukt **6** dissoziiert zu nicht isolierten Zwischenprodukten, dem Kation **7** und dem „zwitterionischen“ Phenyl diazen (**8**). Aus dem Kation **7** entstehen die auf den Tetrahydropyridazinring, aus dem Phenyl diazen **8** resultieren die auf den Phenylazosubstituenten zurückführbaren Endprodukte der sauren Hydrolyse von **2**.

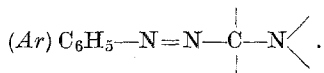
Bei der sauren Hydrolyse der Verbindungen **2 d** und **2 e** (Reaktionsschema **3 a** und **3 b**) wurden Folgeprodukte des 6-Phenylazo-substituenten nachgewiesen (s. unten) und Folgeprodukte des Tetrahydropyridazinringes bzw. von **7** isoliert: Aus der Lösung von **2 d** in 66proz. H_2SO_4 kristallisiert nach Verdünnen und nach mehrtägigem Stehen 1-Anilino-2,5-diisopropylpyrrol (**9**) aus, dessen Struktur sich aus elementaranalytischen und spektroskopischen Daten ergibt. Das 1H -NMR-Spektrum (bei 26°) von **9** weist zwei Dubletts der Isopropyl-Methylgruppen auf, was mit einer behinderten Rotation um die N—N-Bindung in **9** zu erklären ist.

Wird **2 e** in 66proz. H_2SO_4 gelöst (0—5°, ohne merkliche Gasentwicklung) und nach 10 Min. auf Eis gegossen, so fällt ein farbloses, kristallines Produkt an, welches sich als 2,2,7,7-Tetramethyl-3,6-octandionmonophenylhydrazon (**10**) erweist. Dieses Monophenylhydrazon **10** ist auch aus dem Diphenylhydrazon **4 e** durch Umkristallisieren aus Methanol mit der äquivalenten Menge HCl erhältlich. Das Monophenylhydrazon **10** ist ziemlich oxidationsempfindlich und geht beim Stehen an der Luft in ein gelbes Produkt über: Bekanntlich reagieren Phenylhydrazone von Ketonen mit O_2 zu geminalen Phenylazohydroperoxid-Verbindungen¹⁰. Bei der Luftoxidation von **10** wird aber nicht das als Primärprodukt zu erwartende offenkettige Hydroperoxid **11**, sondern dessen Cyclotautomeres, das 3,6-Di-*t*-butyl-6-phenylazo-1,2-dioxan-3-ol (**12**) isoliert. Die Struktur dieses gelben Peroxids **12** wird vor allem durch spektroskopische Daten belegt: Im IR-Spektrum findet sich kein $\nu C=O$, wie für die offenkettige Verbindung **11** zu erwarten wäre; die chemische Verschiebung der Äthylenprotonen ist in Übereinstimmung mit der cyclischen Struktur **12**.

1-Anilino-2,5-dialkylpyrrole (**9**, R = Alkyl) sind bekannte Produkte der Reaktion von 1,4-Diketonen mit Phenylhydrazin in Gegenwart verd. Säuren. Als Primärprodukt kann ein Monophenylhydrazon (**10**, R = Alkyl) angenommen werden, dessen weiteres Reaktionsverhalten offenbar von der Größe des Alkylrestes R bestimmt wird. Der bei Bisphenylhydrazonen von 1,4-Diketonen (**4**) aufgezeigte Einfluß der Größe des Alkylrestes R auf die Konfiguration der Phenylhydrazonfunktion (s. oben) läßt auch bei Monophenylhydrazonen von 1,4-Diketonen (**10**, R = Alkyl) einen parallelen konfigurationsbestimmenden Einfluß auf die Phenylhydrazonfunktion durch den α -ständigen Alkylrest erwarten: Eine durch Konfigura-

tionsunterschiede der Phenylhydrazonfunktion bedingte unterschiedliche Reaktionslenkung könnte daher die Entstehung der verschiedenen, durch den Alkylrest R beeinflussten Produkte **9** und **10** erklären.

Die weitere qualitative Untersuchung der sauren Hydrolyse von **2** führt zu den gleichen Beobachtungen^{9,11} wie bei analogen (Arylazo- bzw.) Phenylazo-Verbindungen mit einer Struktureinheit



Die Entstehung der vom (Aryl-)Phenylazosubstituenten ableitbaren Hydrolysenprodukte wird über ein intermediäres „zwitterionisches“ (Aryl-)Phenyldiazon **8** erklärt.

Beim Versetzen von **2** mit konz. HCl wird kristallines Phenylhydrazin · HCl ausgeschieden. Im Filtrat dieser Umsetzung wird ebenso wie in einer Lösung von **2** in 66proz. H₂SO₄ (bei 0–5°) Benzoldiazoniumion durch Kupplung mit β-Naphthol (zu 1-Phenylazo-2-naphthol) nachgewiesen.

Außerdem werden in konz. H₂SO₄ Farbreaktionen beobachtet, die als Test für das Vorliegen von Arylazofunktionen dienen können, wenn diese in saurer Lösung als „zwitterionische“ Aryldiazene abgespalten werden⁹: Mit Phenol wird die sogenannte *Liebermannsche* Nitrosoreaktion¹², mit Diphenylamin wird die für den Nachweis oxidierender Verbindungen typische Blaufärbung¹³ erhalten.

Die Elementaranalysen wurden von Herrn Dr. *J. Zak* am 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

Die Spektraldaten wurden an folgenden Geräten ermittelt: JEOL C-60-HL (60 MHz), Perkin-Elmer 137 UV, Hilger and Watts H 900 Infrascan. Die Schmelzpunkte wurden mit einem *Kofler*-Schmelzpunktmikroskop Thermopan-Reichert bestimmt und sind unkorrigiert.

Vers. 1: Reduktion der 3,6-Dialkyl-1-phenyl-6-phenylazo-1,4,5,6-tetrahydropyridazine 2 a–e zu Bisphenylhydrazonen der 1,4-Diketone 4 a–e

Eine Lösung von 10 mMol **2** in 80 ml absol. Essigester wird mit 20 mg PtO₂ versetzt und unter magnetischem Rühren bei Atmosphärendruck hydriert. Sobald 1,1 Moläquivalente H₂ aufgenommen worden sind und die Lösung über dem Katalysator fast farblos geworden ist, wird die Hydrie-

Tabelle 2. *Experimentelle Daten der 1,4-Diketon-bisphenyl-hydrazone 4 a—e*

	R	Ausb., %	Schmp., °C	(Umkrist.)	Ber. C Gef. C	H H	N N
4 a	CH ₃	94	115—123 Lit. 4: 120	(80proz. Äthanol)			
4 b	CH ₂ CH ₃	91	101—104	(80proz. Äthanol)	74,49 74,18	8,13 8,07	17,38 17,00
4 c	CH ₂ CH ₂ CH ₃	46	107—110	(Äthanol)	75,39 75,10	8,63 8,69	15,98 15,94
4 d	CH(CH ₃) ₂	96	122—123	(Äthanol)	75,39 75,52	8,63 8,58	15,98 16,07
4 e	C(CH ₃) ₃	93	135—145 (Äthanol) 152—156 (Acetonitril) Lit. 14: 144—147				

Tabelle 3. *Experimentelle Daten der 1,4-Diketon-dioxime 5 a—f*

	R ¹	R ²	Ausb., %	Schmp., °C	(Umkrist.)	Schmp., °C	Lit.
4 a	CH ₃	CH ₃	90	134—136 (H ₂ O)		134—135	4
4 b	CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₃	73	153—154 (Benzol) (Umwandl. 140)		169 155	5 a 5 b
4 c	CH ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₃	89	108—110 (Benzol)		108	6
4 d	CH(CH ₃) ₂	CH(CH ₃) ₂	87	186—188 (Methanol)		173—174 174—175	7 a 7 b
4 e	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	96	Subl. ab 190 (Eisessig)		265	8
4 f*	C(CH ₃) ₃	CH ₃	59	130—137 (Benzol)		—	

* Ber. C 58,07, H 9,74, N 15,04.

Gef. C 58,27, H 9,57, N 15,18.

¹H-NMR: CDCl₃ (TMS) δ = 1,08 ppm, s (18 H): 2 t-C₄H₉; δ = 2,49 ppm, s (4 H): —CH₂CH₂—; δ = 10,38 ppm, s (2 H): =NOH (deuterierbar).

rung abgebrochen. Es empfiehlt sich rasche Aufarbeitung, da sich die Reduktionslösung an der Luft rasch gelb färbt! Nach Abfiltrieren vom Katalysator wird die Lösung am Rotationsverdampfer (40°) eingeeengt, der ölige Rückstand mit Äthanol aufgenommen, zur Kristallisation gebracht und für Schmelzpunktbestimmung und Analyse umkristallisiert (Tab. 2).

Vers. 2: 1,4-Diketon-dioxime **5 a–f**

a) Umsetzung der 3,6-Dialkyl-1-phenyl-6-phenylazo-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazine **2 a–f** mit H_2NOH :

Eine Lösung von 3 mMol **2 a–f** in 50 ml Äthanol wird mit einer Lösung von 1,25 g (18 mMol) $\text{H}_2\text{NOH} \cdot \text{HCl}$ und 2,50 g (18 mMol) Natriumacetat $\cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 10 ml H_2O (ggf. unter Zusatz von Äthanol) 2 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt, anschließend mehrere Stdn. erkalten gelassen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 20 ml H_2O aufgenommen und das kristalline Dioxim **5** abfiltriert (Tab. 3).

b) 2,7-Dimethyl-octan-3,6-dion-dioxim (**5 d**) aus 2,7-Dimethyl-octan-3,6-dion-bisphenylhydrazon (**4 d**):

Zu einer Lösung von 1,0 g (2,86 mMol) **4 d** in 40 ml heißem Äthanol wird eine Lösung von 0,4 g (5,72 mMol) $\text{H}_2\text{NOH} \cdot \text{HCl}$ und 0,79 g (5,72 mMol) Natriumacetat $\cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 10 ml H_2O zugegeben und die Mischung 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mehrmals mit etwa 20 ml H_2O digeriert und schließlich mit wenig Methanol zur Kristallisation gebracht: 0,55 g (96%) **5 d**.

Vers. 3: 1-Anilino-2,5-diisopropyl-pyrrol (**9**)

1 g (2,88 mMol) 1-Phenyl-3,6-diisopropyl-6-phenylazo-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazin (**2 d**) wird mit 11 ml 66proz. H_2SO_4 (0°) versetzt, wobei sich **2 d** ohne merkliche Gasentwicklung löst. (Die Lösung reagiert mit β -Naphtholat unter Bildung von 1-Phenylazo-2-naphthol.) Nach 10 Min. wird die Lösung auf etwa 50 g Eis gegossen und nach eintägigem Stehen (25°) zweimal mit je 50 ml $\text{P}\ddot{\text{A}}$ (40–60°) extrahiert. Nach weiterem 6täg. Stehen scheiden sich aus der wäßr. Phase Kristalle ab: 0,65 g (94%) 1-Anilino-2,5-diisopropylpyrrol (**9**). Zur Analyse wird aus 60proz. Äthanol umkristallisiert; Schmp. 105–107° (ab 90° Sublimation).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2$. Ber. C 79,29, H 9,15, N 11,56.

Gef. C 79,22, H 9,07, N 11,54.

$^1\text{H-NMR}$: (CCl_4)

$\delta = 1,10 \text{ ppm d (7,5 Hz)}$
 $\delta = 1,14 \text{ ppm d (7,5 Hz)}$ } 12 H: 2 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$

$\delta = 2,70 \text{ ppm sept (7,5 Hz)}$ 2 H: 2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

$\delta = 5,65 \text{ ppm s 2 H: =HC-CH=}$

$\delta = 6,0-6,4$ und $6,5-7,2 \text{ ppm m 6 H: C}_6\text{H}_5\text{- und -NH-}$ (deuterierbar).

Vers. 4: 2,2,7,7-Tetramethyl-octan-3,6-dion-monophenylhydrazon (**10**)

a) Saure Hydrolyse von 3,6-Di-*t*-butyl-1-phenyl-6-phenylazo-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazin (**2 e**)

In 20 ml eiskalter 66proz. H_2SO_4 werden 1,88 g (5 mMol) **2 e** gut verrieben. Nach etwa 10 Min. ist ohne merkliche Gasentwicklung eine klare Lösung (orange gefärbt) entstanden, die auf 150 g Eis gegossen wird; die farblose Fällung kristallisiert durch Anreiben leicht. Nach 30 Min. wird abfiltriert, mit H_2O bis zur neutralen Reaktion des Waschwassers gewaschen und über P_4O_{10} im Vakuumexsikkator getrocknet (das Filtrat reagiert mit β -Naphtholatlösung unter Bildung von 1-Phenylazo-2-naphthol): 1,4 g (97%) 2,2,7,7-Tetramethyl-octan-3,6-dion-monophenylhydrazon (**10**).

Aus Äthanol oder *P*Ä (40—60°), Schmp. 82—84°; **10** ist sehr oxidationsempfindlich und färbt sich beim Stehen an der Luft rasch oberflächlich gelb (Vgl. Vers. 5).

$C_{18}H_{28}N_2O$. Ber. C 74,97, H 9,79, N 9,72.
Gef. C 73,39, H 9,52, N 9,41.

IR (KBr): 3310 (ν NH), 1692 (ν C=O).

1H -NMR (CCl_4):

$\delta = 1,12$ ppm s 18 H: 2 t- C_4H_9

$\delta = 2,56$ ppm m 4 H: CH_2CH_2

$\delta = 6,6$ — $7,3$ ppm 5 H: C_6H_5

$\delta = 7,72$ ppm breit 1 H: NH (gegen D austauschbar).

b) Aus 2,2,7,7-Tetramethyl-octan-3,6-dion-bisphenylhydrazon¹⁴ (**4 e**)

Eine Lösung von 0,94 g (2,5 mMol) **4 e** in 30 ml heißem Methanol wird mit 2,5 ml 1*n*-HCl (2,5 mMol) versetzt; nach dem Abkühlen auf Raumtemp. werden 30 ml Eiswasser zugegeben, **10** kristallisiert durch Kaltstellen und Anreiben: 0,54 g (75%).

Vers. 5: 3,6-Di-*t*-butyl-6-phenylazo-1,2-dioxan-3-ol (**12**)

In einem offenen Reaktionsgefäß werden 1,3 g (4,5 mMol) **10** 2—3 mm hoch mit *P*Ä (40—60°) überschichtet; das verdunstete Lösungsmittel wird in gleicher Weise ergänzt, bis schließlich der sich gelb färbende Reaktionsansatz kein Ausgangsmaterial (**10**) enthält (*DC* an SiO_2 , *P*Ä/Äther 1:1). Schließlich wird der Ansatz in heißem *P*Ä aufgenommen und filtriert. Bei —20° kristallisiert das gelbe Produkt: 0,67 g (46%) 3,6-Di-*t*-butyl-6-phenylazo-1,2-dioxan-3-ol (**12**). Zur Analyse wird aus *P*Ä umkristallisiert: Zersp. 100—102°.

$C_{18}H_{28}N_2O_3$. Ber. C 67,48, H 8,81, N 8,74.
Gef. C 67,67, H 8,80, N 8,66.

IR (KBr) 3590 (ν OH monomer), 3400 (ν OH polymer), 1520 (ν (N=N))

1050 ss } ν C—O (ν O—O?).
993 s }

UV [nm] (log ϵ) in *n*-Hexan 268 (4,07), 430 (2,07),
in Äthanol 271 (4,07), 427 (2,15).

1H -NMR (CCl_4):

$\delta = 0,84$ ppm s 9 H: t- C_4H_9

$\delta = 1,02$ ppm s 9 H: t- C_4H_9

$\delta = 1,52$ ppm m 2 H } CH_2 — CH_2
 $\delta = 2,18$ ppm m 2 H }

$\delta = 2,86$ ppm s 1 H: —OH (gegen D austauschbar)

$\delta = 7,1$ — $7,8$ ppm m 5 H: C_6H_5 .

Literatur

¹ J. Schantl, Mh. Chem. **105**, 220 (1974).

² G. J. Karabatsos, R. A. Taller und F. M. Vane, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2326 (1963); G. J. Karabatsos und R. A. Taller, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 3624 (1963).

³ E. Lustig, J. Phys. Chem. **65**, 491 (1961).

- ⁴ C. Paal, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 58 (1885).
⁵ a) K. Heß und F. Wissing, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1416 (1914);
b) E. E. Blaise, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **158**, 1686 (1914).
⁶ K. Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones und B. C. L. Weedon,
J. Chem. Soc. **1946**, 39.
⁷ a) A. Spasoff, Bull. Soc. Chim. [5] **4**, 1658 (1937); b) L. F. Deemer,
L. Lutwak und F. M. Strong, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 154 (1948).
⁸ E. Wahlberg, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1857 (1932).
⁹ J. Schantl, Mh. Chem. **101**, 1339 (1970).
¹⁰ A. J. Bellamy und R. D. Guthrie, J. Chem. Soc. **1965**, 2788.
¹¹ J. Schantl, Mh. Chem. (im Druck).
¹² a) C. Liebermann, Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 247, 806, 1098 (1874);
b) F. Feigl und V. Anger, Spot Tests in Organic Analysis, S. 290.
Amsterdam: Elsevier, 1966.
¹³ Ref.^{12b}, S. 300.
¹⁴ M. S. Kharasch, H. C. McBay und W. H. Urry, J. Amer. Chem.
Soc. **70**, 1269 (1948).

Dr. J. Schantl
Institut für Organische
und Pharmazeutische Chemie
Universität Innsbruck
Innrain 52a
A-6020 Innsbruck
Österreich

Eigentümer: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien. —
Herausgeber: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien,
und Verein Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien. — Verlag: Springer-Verlag,
Mölkerbastei 5, A-1011 Wien. — Für den Textteil verantwortlich: Prof. Dr. Friedrich Kuffner,
Währinger Straße 38, A-1090 Wien. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: Bruno Schweder,
Schweizertalstraße 8-10, A-1130 Wien. — Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Kandlgasse 19-21,
A-1070 Wien