

(4 + 2)-Cycloadditionen von intermediärem 1-Phenyl-1-phenylazo-äthylen (α -Phenylazo-styrol)*

Von

J. Schantl

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

(Eingegangen am 12. November 1973)

(4 + 2)-Cycloadditions of Intermediate 1-Phenyl-1-phenylazo-ethylene (α -Phenylazo-styrene)

1-Phenyl-1-phenylazoethylene (α -phenylazostyrene, **2**) cannot be isolated, as, functioning both as a heterodiene and a dienophile, it reacts to its (4 + 2)-cyclodimer, 1,3,6-triphenyl-6-phenylazo-1,4,5,6-tetrahydropyridazine (**3**). In the presence of the competing dienophile 3-buten-2-one (**4**) the intermediate **2** is partially trapped to 6-acetyl-1,3-diphenyl-1,4,5,6-tetrahydropyridazine (**5**).

Das bei baseninduzierter 1,4-Eliminierung von Pyridin · HJ aus 1-(2-Phenyl-2-phenylhydrazono-äthyl)-pyridiniumjodid (**1**) entstehende Primärprodukt 1-Phenyl-1-phenylazo-äthylen (Phenylazo-styrol, **2**) kann nicht isoliert werden; es ist offenbar ein zu reaktives Zwischenprodukt, welches bei intermediärer Darstellung in Lösung sofort im Zuge einer (4 + 2)-Cyclodimerisierung zu dem gelben, kristallinen Reaktionsprodukt 1,3,6-Triphenyl-6-phenylazo-1,4,5,6-tetrahydropyridazin (**3**) reagiert^{1, 2}.

1-Phenyl-1-phenylazo-äthylen (**2**) ist bezüglich der Cyclodimerisierung zu **3** weit reaktiver als die vergleichbaren 1-Alkyl-1-phenylazo-äthylene³, welche in aprotischen Lösungsmitteln eine gewisse Stabilität besitzen, daher in Lösung charakterisiert werden können und sich erst im lösungsmittelfreien Zustand cyclodimerisieren⁴. Die erhöhte Reaktivität von **2** zur (4 + 2)-Cyclodimerisierung ist zunächst damit zu erklären, daß das als Heterodien fungierende **2** durch den raumfüllenden α -Phenylsubstituenten bevorzugt, wenn nicht praktisch ausschließlich, in der die Cycloaddition ermöglichenden *cis*-oiden Konformation des Heterodien-systems vorliegen dürfte. Darüber hinaus ist der quali-

* Oxidationsprodukte von Arylhydrazon-Verbindungen, 11. Mitt. (10. Mitt.¹).

tativ feststellbare aktivierende Einfluß des α -Phenyls in **2** gegenüber Alkylsubstituenten in den vergleichbaren α -monoalkylsubstituierten Phenylazo-alkenen sicherlich auf elektronische Effekte des Phenylringes zurückzuführen.

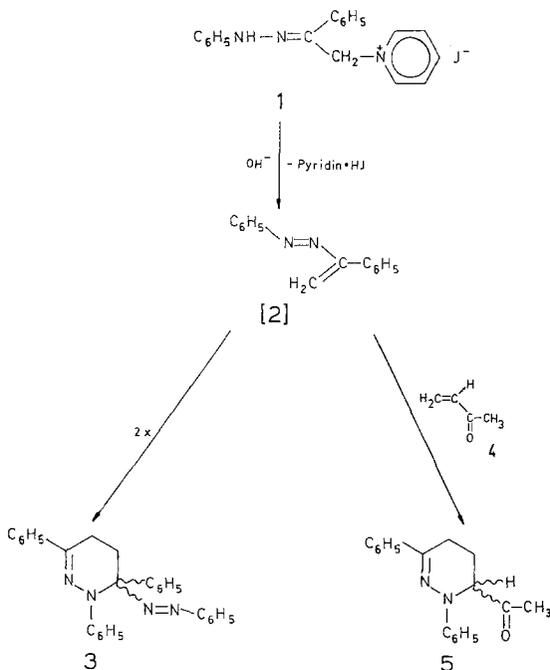
Die relativen Positionen der Substituenten im Dimeren **3** sind in völliger Übereinstimmung mit dem bekannten Orientierungsverhalten bei *Diels—Alder*-Reaktionen⁵: Die beiden als Heterodien und Dienophil fungierenden Komponenten **2** reagieren unter Verknüpfung der terminalen Methylengruppen zu einer Äthylenbrücke im Cyclodimeren **3**. (Das alternative Cyclodimere von **2** mit vertauschter Orientierung der Dienophilkomponente relativ zum Heterodien — entsprechend einer resultierenden 1,3,5-Anordnung aller Phenylsubstituenten im Addukt — wird praktisch nicht gefunden und wird auch in früheren Arbeiten⁶ nicht erwähnt!)

Als erste haben *Curtin* und *Tristram*³ erkannt, daß das gelbe Reaktionsprodukt der Umsetzung von Phenacylhalogeniden mit Phenylhydrazin als *Diels—Alder*-Dimere **3** des Monomeren **2** zu verstehen ist. Der Versuch, das intermediäre Monomere **2** durch eine konkurrierende *Diels—Alder*-Reaktion mit Butadien abzufangen, gelang *Curtin* und *Tristram* nicht, es wurde lediglich das Dimere **3** in unveränderter Ausbeute erhalten.

Zwischen den Strukturelementen $\text{H}_2\text{C}=\overset{|}{\text{C}}-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ in α -alkylsubstituierten Phenylazo-alkenen und $\text{C}=\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{C}}=\text{O}$ in α, β -ungesättigten Carbonylverbindungen besteht bezüglich des spektroskopischen und reaktiven Verhaltens eine weitgehende Parallelität⁴. Dies dokumentiert sich auch bei der (4 + 2)-Cyclodimerisierung beider Verbindungsklassen, welche unter analoger Orientierung des als Heterodien und Dienophil fungierenden Monomeren im Addukt zu 1,4,5,6-Tetrahydropyridazin-⁴ bzw. 3,4-Dihydro-2*H*-pyran-Derivaten^{7, 8} verläuft. — Es war daher naheliegend, das reaktive 1-Phenyl-1-phenylazo-äthylen (**2**) in Gegenwart einer α, β -ungesättigten Carbonylverbindung herzustellen, um das Intermediärprodukt **2** als gekreuztes (4 + 2)-Cycloadditionsprodukt beider Reaktanden abzufangen: Die Reaktion von 1-(2-Phenyl-2-phenylhydrazono-äthyl)-pyridiniumjodid (**1**) mit Triäthylamin in 3-Buten-2-on (Methyl-vinylketon, **4**) als Lösungsmittel ergab neben dem gelben Cyclodimeren **3** ein farbloses Produkt; dieses Abfangprodukt des intermediären **2** erweist sich auf Grund spektroskopischer Strukturermittlungen als 6-Acetyl-1,3-diphenyl-1,4,5,6-tetrahydropyridazin (**5**). Demzufolge haben das intermediäre **2** als Heterodien und 3-Buten-2-on (**4**) als Dienophil reagiert, und zwar unter Verknüpfung der beiden terminalen CH_2 -Gruppen beider Komponenten [wie

dies auch die praktisch ausschließliche Orientierung bei den (4 + 2)-Cyclodimerisierungen beider Einzelkomponenten **2** und **4** ist]. Anders orientierte (4 + 2)-Cycloadditionsprodukte von **2** und **4** wurden nicht gefunden.

Reaktionsschema



Die Elementaranalysen wurden von Herrn Dr. *J. Zak* am Mikroanalyt. Laboratorium des Institutes für Physikal. Chemie der Universität Wien durchgeführt. — Herrn Dr. *W. Vetter* (Hoffmann-La Roche AG., Basel) danke ich für Aufnahme und Diskussion des Massenspektrums. Die übrigen 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: AEI MS 9 Massenspektrometer, 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.

6-Acetyl-1,3-diphenyl-1,4,5,6-tetrahydropyridazin (5)

Eine Lösung von 4,15 g (10 mMol) 1-(2-Phenyl-2-phenylhydrazono-äthyl)-pyridiniumjodid (**1**)¹ in 30 ml 3-Buten-2-on (Methylvinylketon, **4**) wird zu einer Lösung von 2,1 ml Triäthylamin in 5 ml 2-Buten-2-on unter magnet. Rühren zugepft. Nach 1 Stde. wird das Lösungsmittel abgezogen (40°/15 mm); der kristalldurchsetzte, ölige Rückstand wird 3mal mit je 50 ml Äther unter gutem Durchmischen extrahiert. Die gesammelten Ätherextrakte werden 2mal mit je 50 ml H₂O, mit 100 ml 0,5*n*-HCl, dann mit H₂O bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Nach Trocknen wird die Ätherlösung eingedampft und der ölige Rückstand, der wechselnde Mengen 2-Acetyl-6-methyl-3,4-dihydro-2*H*-pyran⁹ [Dimeres von 3-Buten-2-on (**4**)] enthält, durch Säulenchromatographie fraktioniert (300 g Al₂O₃ basisch, durch Zugabe von 5% H₂O desaktiviert; Säule \varnothing 33 × H 400 mm). Zunächst werden mit 800 ml *PÄ* (40—50°)/Äther 8 : 2 zwei gefärbte Fraktionen (**A**, orange, **B**, gelb) eluiert; anschließende Elution mit 500 ml *PÄ*/Äther gibt eine farblose Fraktion **C**.

Fraktion **A** enthält 1,3,6-Triphenyl-6-phenylazo-1,4,5,6-tetrahydropyridazin (**3**) sowie wechselnde Mengen 2-Acetyl-6-methyl-3,4-dihydro-2*H*-pyran. Nach Abdestillieren des Elutionsmittels wird das verbleibende Öl mit 5 ml Pentanfraktion versetzt; die sich abscheidenden Kristalle werden abfiltriert und mit Pentan gewaschen: 1,24 g **3**. Aus dem Filtrat wird 2-Acetyl-6-methyl-3,4-dihydro-2*H*-pyran abdestilliert. Der Rückstand wird mit 2—3 ml Äthanol versetzt und liefert weitere 0,21 g **3**. Gesamtausb. 70% **3**.

Aus Fraktion **B** wird nach Abdestillieren des Lösungsmittels ein gelber Rückstand (20 mg) unbekannter Struktur erhalten.

Eindampfen der farbl. Fraktion **C** ergibt 0,34 g (12%) kristallines 6-Acetyl-1,3-diphenyl-1,4,5,6-tetrahydropyridazin (**5**); Schmp. 137—138° (aus *PÄ* 60—80°).

C₁₈H₁₈N₂O. Ber. C 77,66, H 6,52, N 10,07.

Gef. C 77,37, H 6,52, N 9,90.

IR: (KBr) 1710 cm⁻¹ (ν C=O).

UV: (95% Äthanol) 238 nm (log ε 4,18), 338 (4,25).

¹H-NMR (CDCl₃) (*TMS*):

δ = 1,75—2,90 ppm, m (4 H): CH₂—CH₂

δ = 2,07 ppm, s (3 H): CH₃—C=O

δ = 4,52 ppm, m (1 H): N—CH—CH₂

δ = 6,70—7,90 ppm, mm (10 H): 2 C₆H₅

MS (Ionisierungsspannung 70 V, Temp. der Ionenquelle 250 °C).

e/m: 278 (*M*⁺), 260 (*M*—H₂O)⁺, 235 (*M*—CH₃CO)⁺, 143, 130, 115, 105, 91, 77, 51.

Literatur

- ¹ J. Schantl, Mh. Chem. **105**, 314 (1974).
- ² D. Y. Curtin und E. W. Tristram, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5238 (1950).
- ³ J. Schantl, Mh. Chem. **103**, 1705 (1972).

⁴ *J. Schantl*, *Mh. Chem.* **105**, 220 (1974).

⁵ *J. Saurer*, *Angew. Chem.* **79**, 76 (1967).

⁶ Vgl. ¹ und dort angegebene Lit.

⁷ *J. Colonge* und *G. Descotes* in: *J. Hamer* (Hrsg.), *1,4-Cycloaddition Reactions*, S. 217ff. New York-London: Academic Press. 1967.

⁸ *O. Eisenstein*, *J.-M. Lefour* und *N. T. Anh*, *Chem. Comm.* **1971**, 969.

⁹ *K. Alder*, *H. Offermanns* und *E. Rüden*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **74**, 905 (1941).

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