

**Notiz zur Struktur des Additionsproduktes von
Phenylglyoxal-bisphenylhydrazon an α -Phenylazo-styrol***

Von

Joachim Schantl

Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie,
Universität Innsbruck, Österreich

(Eingegangen am 24. September 1976)

The Structure of the Addition Product of Phenylglyoxal Bisphenylhydrazone to α -Phenylazo-styrene

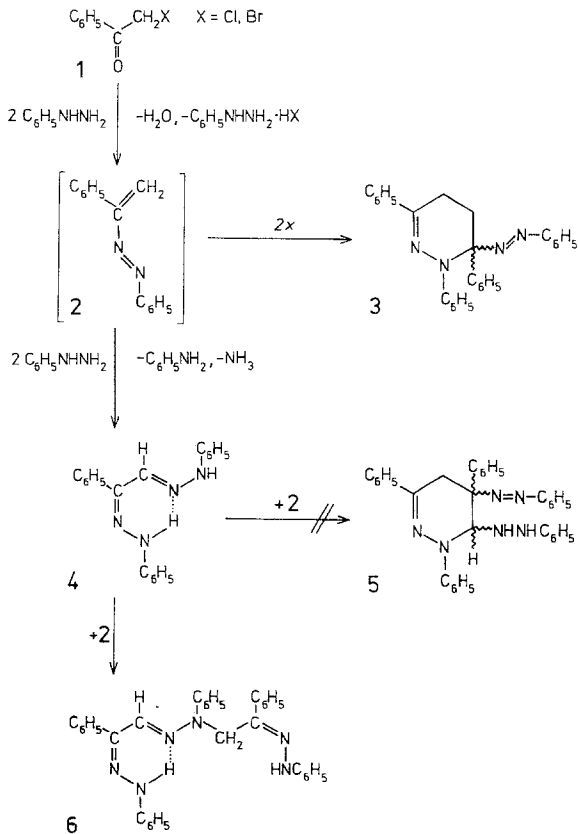
The reaction product of the intermediate α -phenylazo-styrene **2** with phenylglyoxal bisphenylhydrazone **4** in the course of the reaction of ω -chloro- or ω -bromoacetophenone **1** with phenylhydrazine has been reinvestigated. Its structure is shown by spectroscopic methods to be that of the 1,4-addition product **6** rather than the cycloaddition product **5** as reported⁴.

Bei der Umsetzung von ω -Chlor- oder ω -Bromacetophenon (**1**) mit Phenylhydrazin entsteht aus dem intermediären Primärprodukt 1-Phenyl-1-phenylazo-äthylen (α -Phenylazo-styrol, **2**) dessen Cyclodimeres, 1,3,6-Triphenyl-6-phenylazo-1,4,5,6-tetrahydropyridazin (**3**)^{2, 3} (vgl. Reaktionsschema). Wird — wie von *Stickler* und *Hoffman*⁴ beschrieben — die Reaktion in Eisessig durchgeführt, so können neben dem Cyclodimeren **3** zwei weitere Reaktionsprodukte isoliert werden: 2*Z*,*s-cis*,4*E*-1,3,6-Triphenyl-1,2,5,6-tetraza-2,4-hexadien (Phenylglyoxal-bisphenylhydrazon, **4**) und eine blaßgelbe Verbindung, Schmp. 194 bis 196°. Diese Verbindung wird von den genannten Autoren⁴ als 1,3,5-Triphenyl-5-phenylazo-6-phenylhydrazino-1,4,5,6-tetrahydropyridazin (**5**) formuliert, das im Zuge einer *Diels—Alder*-Reaktion aus Phenylglyoxal-bisphenylhydrazon (**4**) (in der — bislang nicht nachgewiesenen — tautomeren Struktur eines α -Phenylazo- β -phenylhydrazino-styrols) als Dienophil mit α -Phenylazo-styrol (**2**) als Heterodien entstanden sein soll.

Die spektroskopische Neuuntersuchung dieses Additionsproduktes

* 2. Mitt.: Additionsprodukte von Hydrazinderivaten an Azo-olefine (1. Mitt.¹).

führt jedoch zu dem Ergebnis, daß diese Verbindung nicht als Cycloadditionsprodukt **5** zu bezeichnen ist, sondern als 1,4-Additionsprodukt **6** vorliegt:



Der molare Extinktionskoeffizient der längstwelligsten *EA*-Bande (Tab. 1) des Additionsproduktes **6** (λ_{max} 414 nm, $\log \epsilon$ 4,16) entspricht nicht einer $n-\pi^*$ -Anregung in einem Phenylazo-alkan* wie **5**; der ϵ -Wert dieser Bande ist vielmehr gut vergleichbar mit jenem der längstwelligsten Absorptionsbande von Phenylglyoxal-bisphenylhydrazon **4**. Offensichtlich ist der gleiche Chromophor wie in **4**, nämlich eine Phenyl-

* Vgl. z. B. für Phenylazo-methan ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_3$) λ_{max} 403 nm, $\log \epsilon = 1,94^5$. — *Stickler* und *Hoffman*⁴ geben für das Additionsprodukt aus **2** + **4** folgende Werte an: $\lambda_{\text{max}}^{\text{Cyclohexan}}$ 405 nm, $\log \epsilon = 2,158$; darauf basiert ihre Annahme einer Phenylazoteilstruktur in **5**.

osazongruppierung mit intramolekularer H-Brücke, auch die Ursache für die langwelligen Absorptionsbanden der Additionsverbindung **6**.

Das Vorliegen einer Phenylsazongruppe mit intramolekularer H-Brücke im Additionsprodukt **6**, ebenso wie in **4**, bestätigen auch die ^1H -NMR-Spektren (Tab. 2) beider Verbindungen mit je einem Signal einer N—H-Gruppe bei tiefem Feld ($\delta = 12,6\text{—}13,1$ ppm), dessen Lage weit-

Tabelle 1. EA-Spektren von **4** und **6**

Lösungsmittel		λ_{max} [nm] (log ϵ)	
4	Cyclohexan	285 (4,48)	418 (4,29)
	THF	294 (4,37)	419 (4,30)
6	Cyclohexan	259 (4,31)	414 (4,16)
	THF	261 (4,39)	413 (4,20)

Tabelle 2. ^1H -NMR-Spektren von **4** und **6**

Lösungsmittel	δ [ppm/TMS]			
	H—N	H—C	R am N-6	
4	CDCl_3	12,63	7,69	H-6 ^a
	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	12,76	8,26	10,77
6	CDCl_3	13,06	8,28	H-10 ^a CH_2 : 5,02
	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	12,90	8,28	8,51 5,30

^a Im Bereich der arom. Protonen.

gehend unbeeinflusst ist durch ein Protonenakzeptorlösungsmittel wie Dimethylsulfoxid*. Weiters ist die Lage des Methinprotonensignals in beiden Verbindungen (**4** und **6**) eindeutig die eines Aldehydhydrazonprotons und ist unvereinbar mit einem Proton an einem $\text{sp}^3\text{-C}$ -Atom in einem Aminoal** wie **5**. Schließlich ist das scharfe Singlett bei $\delta = 5,02$ ppm (in CDCl_3) der Methylengruppe des Additionsproduktes mit der Struktur **6** gut vereinbar, während für die Struktur **5** die Signale der beiden nicht äquivalenten Methylenprotonen bei deutlich höherem Feld (vgl. **3**²: CH_2CH_2 bei $\delta = 2,05\text{—}2,85$ ppm) zu erwarten wären.

Somit ist das bei der Umsetzung von ω -Chlor- oder ω -Bromacetophenon **1** mit Phenylhydrazin erhaltene Additionsprodukt von Phenylglyoxal-bisphenylhydrazon **4** an α -Phenylazo-styrol **2** durch die 1,4-

* Bezüglich der Konformations- und Konfigurationszuordnung in 1,2-Bisphenylhydrazonen mit Hilfe von ^1H -NMR-Spektren vgl. Chapman et al.⁶

** Das ^1H -NMR-Signal der Aminoal-methingruppe liegt z. B. in Benzaldehyd-bismorpholinoaminal ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}[\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}]_2$) bei 3,55 ppm (CCl_4).

Addition der N—H-Gruppe im Aldehyd-phenylhydrazonteil von **4** an das intermediäre Azo-olefin **2** entstanden, und zwar unter Erhalt der H-verbrückten Osazon-Teilstruktur von **4**, so daß es als 2*Z*,*s-cis*,4*E*,8*E*-1,3,6,8,10-Pentaphenyl-1,2,5,6,9,10-hexaaza-2,4,8-decatrien (**6**) zu formulieren ist.

Die spektroskopischen Daten wurden mit Geräten ermittelt, die vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden sind.

Literatur

- ¹ J. Schantl, Mh. Chem. **108**, 325 (1977).
- ² O. Hess, Ann. Chem. **232**, 234 (1886); J. Culmann, Ann. Chem. **258**, 235 (1890); A. P. J. Hoogveen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **50**, 669 (1931); S. Bodfors, Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 1762 (1919); **72**, 468 (1939); J. van Alphen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **65**, 112 (1946); D. Y. Curtin und E. W. Tristram, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5238 (1950).
- ³ Vgl. dazu J. Schantl, Mh. Chem. **105**, 314, 322 (1974).
- ⁴ W. C. Stückler und W. C. Hoffman, Angew. Chem. **82**, 254 (1970).
- ⁵ A. Burawoy, J. Chem. Soc. **1937**, 1865.
- ⁶ O. L. Chapman, R. W. King, W. J. Welstead, jr., und T. J. Murphy, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 4968 (1964).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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