

α - und β -Phenylazo-styrole

Oxidationsprodukte von Arylhydrazon-Verbindungen,
13. Mitt.¹

Joachim Schantl* und **Peter Karpellus**

Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie,
Universität Innsbruck, A-6020 Innsbruck, Österreich

(Eingegangen 15. März 1978. Angenommen 30. März 1978)

α - and β -Phenylazo-styrenes

The reaction of phenylhydrazones of phenyl- and benzylketones **2** with I_2 in pyridine followed by alkali treatment yields α - and β -phenylazo-styrene derivatives **4** and **5** respectively. The increasing bulkiness of an additional hydrocarbon substituent attached to the olefinic moiety affects the stereochemistry of the heterodiene system of these compounds as evidenced by their spectra.

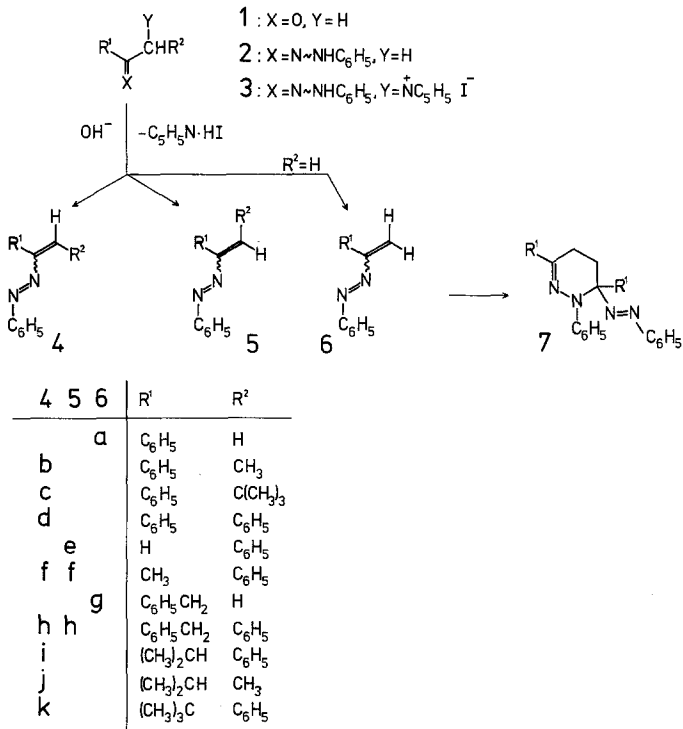
Einleitung

Phenylazo-alkene können in einem zweistufigen Verfahren ausgehend von Phenylhydrazonen erhalten werden²: Durch Umsetzung mit I_2 in Pyridin (analog zur *Ortoleva-King*-Reaktion von Carbonylverbindungen) entstehen α -Pyridinium-alkanon-phenylhydrazon-jodide, welche in einer anschließenden, baseninduzierten Eliminierung von Pyridin \cdot HI zu Phenylazo-alkenen reagieren.

Durch Anwendung dieser Methode wurden einige Phenylazo-alkene dargestellt, deren Olefinteil geminal oder vicinal zur Phenylazofunktion einen Phenylrest trägt (α - bzw. β -Phenylazo-styrole) und weiters mit einem Kohlenwasserstoffrest substituiert ist. Die mit zunehmender Raumerfüllung dieses Substituenten verbundene Wechselwirkung mit der Phenyl- und Phenylazo-gruppe läßt Auswirkungen auf die Konfiguration und Konformation des Heterodiensystems dieser Phenylazo-styrol-derivate erwarten und wurde spektroskopisch (EA, ¹H-NMR) untersucht.

Synthesen

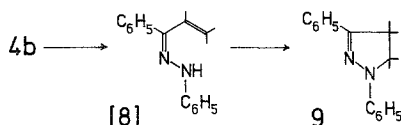
Die aus den Phenylketonen **1 b—1 d** sowie aus den Benzylcarbonylverbindungen **1 e—1 h** und **1 k** erhältlichen Phenylhydrazone **2** werden in Pyridinlösung mit I_2 zu *N*-(2-Phenylhydrazonealkyl)-pyridiniumjodiden **3** umgesetzt, welche — mit Ausnahme des kristallin isolierten Salzes **3 h** — ohne Isolierung unter Zugabe von Basen in die entsprechenden Phenylazo-styrol-derivate **4** und/oder **5** übergeführt werden (Reaktionsschema).



Die Stammverbindung 1-Phenyl-1-phenylazo-ethylen (α -Phenylazostyrol, **6 a**) kann wegen ihrer hohen Tendenz, unter Cyclodimerisierung in 1,3,6-Triphenyl-6-phenylazo-1,4,5,6-tetrahydropyridazin (**7 a**) überzugehen³, nicht isoliert werden; allerdings läßt sich das intermediäre Vorliegen des Monomeren **6 a** durch Abfangversuche nachweisen⁴.

Die α -Phenylazo-styrol-derivate **4 b** und **4 c** wurden neben einer Reihe nicht identifizierter Nebenprodukte erhalten, von welchen sie

chromatographisch abgetrennt werden konnten: Versuche, reines (*E,Z*)-1-Phenyl-1-phenylazo-1-propen **4b** durch Adsorptionschromatographie an SiO_2 oder Al_2O_3 zu erhalten, schlugen fehl, da diese Verbindung gegenüber *Lewis*säuren außerordentlich labil ist und sehr leicht — vermutlich über das intermediäre 1-Phenyl-2-propen-1-on-phenylhydrazon (**8**) — zu 1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin (**9**)⁵ cyclotautomerisiert. Hingegen kann durch Verteilungschromatographie im System Dimethylformamid/Essigester/Petrolether das reine Azo-olefin **4b** in geringer Ausbeute isoliert werden*. In analoger Weise wurden aus 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-butanon-phenylhydrazon (**2c**) geringe Mengen reines (*E,Z*)-3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-phenylazo-1-buten (**4c**) erhalten.



(*E,Z*)-1,2-Diphenyl-1-phenylazo-ethylen (*Phenylazo-stilben*, **4d**) wurde nach dem beschriebenen Verfahren aus Desoxybenzoinphenylhydrazon (**2d**) über das nicht isolierte Pyridinium-jodid **3d** hergestellt.

In diesem Zusammenhang ist die Feststellung von *Brodka* und *Simon*⁷ bemerkenswert, daß 2-Pyridinium-2-phenyl-acetophenonchlorid [aus 2-Chlor-2-phenyl-acetophenon (Desylchlorid) mit Pyridin erhältlich] mit Phenylhydrazin nicht reagiert, somit das Phenylazo-stilben **4d** auf diesem Weg nicht zugänglich ist. Die genannten Autoren⁷ haben durch Umsetzung von Desylchlorid mit 2 Mol Phenylhydrazin das Phenylazo-stilben **4d** erhalten; ebenso wie *Caglioti* und *Giumanini*⁸ bei der Reaktion von Benzoinphenylhydrazon mit *p*-Toluolsulfonylchlorid.

Das Verfahren zur Synthese von Azo-olefinen aus Phenylhydrazonen mit I_2 /Pyridin läßt sich auch auf Aldehyd-phenylhydrazone anwenden, wie erstmals am Beispiel der einfachen Darstellung von (*E,E*)-1-Phenyl-2-phenylazo-ethylen (β -Phenylazo-styrol, **5e**) ausgehend von Phenylacetaldehyd-phenylhydrazon **2e** gezeigt wird.

Nach einem anderen, allerdings nicht allgemein anwendbaren Verfahren haben unlängst *Croce* und *Zaniboni*⁹ ebenfalls β -Phenylazo-styrol **5e** synthetisiert.

* Das aus α -Brompropiophenon-2,4-dinitrophenylhydrazon beim Umkristallisieren aus Eisessig erhältliche Produkt ist nicht — wie *Ramirez* und *Kirby*⁶ angenommen haben — 1-Phenyl-1-(2,4-dinitrophenylazo)-1-propen (entsprechend **4b**), sondern ist zufolge eigener Untersuchungen als 1-(2,4-Dinitrophenyl)-3-phenyl- Δ^2 -pyrazolin (entsprechend **9**) zu bezeichnen.

Die Synthese der nächsthöheren homologen Verbindung vom Typ des β -Phenylazo-styrols nahm ihren Ausgang von Phenylaceton-phenylhydrazon **2f**: Erwartungsgemäß tritt in diesem Fall bei der Umsetzung mit I_2 /Pyridin eine Substitution sowohl der Methylen- als auch der Methylgruppe durch den Pyridiniumjodid-rest zu den nicht isolierten Pyridiniumsalzen **3f** und **3g** ein: In der Folge wird bei der alkalischen Eliminierung von Pyridin·HI ein Gemisch von Azo-olefinen erhalten: Aus **3f** entstehen die beiden isomeren Verbindungen (*E,Z*)- und (*E,E*)-1-Phenyl-2-phenylazo-1-propen **4f** und **5f**, aus **3g** wird das konstitutionsisomere (*E*)-3-Phenyl-2-phenylazo-propen **6g** gebildet. Die bei Azo-olefinen mit terminaler Methylengruppe (2-Phenylazo-alkene) festgestellte hohe Neigung zur Cyclodimerisierung¹⁰ wurde hier zur Trennung genutzt: Im lösungsmittelfreien Gemisch der drei Phenylazoalkene **4f**, **5f** und **6g** dimerisiert das letztgenannte zu 3,6-Dibenzyl-1-phenyl-6-phenylazo-1,4,5,6-tetrahydropyridazin (**7g**), welches leicht durch Säulenchromatographie von den unveränderten Azo-olefinen **4f** und **5f** abgetrennt werden konnte.

Das bei der Reaktion von Dibenzylketon-phenylhydrazon **2h** mit I_2 /Pyridin isolierte *N*-(1,3-Diphenyl-2-phenylhydrazonopropyl)-pyridiniumjodid **3h** reagiert mit NaOH zu einem Gemisch der beiden isomeren (*E,Z*)- und (*E,E*)-1,3-Diphenyl-2-phenylazo-propene **4h** und **5h**, welche dem ¹H-NMR-Spektrum zufolge im Verhältnis 9:1 vorliegen.

Die beiden Verbindungen **4h** und **5h** sind von *Foresti Serantoni, Riva di Sanseverino* und *Rosini*¹¹ aus 1-Acetoxy-1,3-diphenyl-2-propanon mit Phenylhydrazin und anschließender Behandlung mit NaHCO₃-Lösung erhalten worden.

In Übereinstimmung mit bisherigen Erfahrungen^{2b}, wonach Methin-H-Atome in α -Stellung zur Phenylhydrazonfunktion durch I_2 /Pyridin nicht substituiert werden, wird bei der entsprechenden Umsetzung von Benzyl-isopropylketon-phenylhydrazon **2i** ausschließlich die Methylengruppe substituiert, wie in der Folge an der Bildung von (*E,Z*)-3-Methyl-1-phenyl-2-phenylazo-1-buten **4i** erkannt wurde.

Der Befund der Nichtsubstituierbarkeit von α -Methingruppen durch I_2 /Pyridin wurde weiters dadurch bestätigt²⁰, daß das Umsetzungsprodukt von 2-Methyl-3-pentanon-phenylhydrazon **2j** mit I_2 /Pyridin nach anschließender alkalischer Behandlung unter Eliminierung von Pyridin·HI ausschließlich (*E,Z*)-4-Methyl-3-phenylazo-2-penten **4j** ergibt.

In analoger Weise wurde aus 3,3-Dimethyl-1-phenyl-2-butanon-phenylhydrazon (**2k**) nach aufwendiger chromatographischer Reinigung (*E,Z*)-3,3-Dimethyl-1-phenyl-2-phenylazo-1-buten (**4k**) erhalten.

Spektroskopische Befunde zur Stereochemie

Die Geometrie des Heterodiensystems der α - und β -Phenylazo-styrole, und zwar die Konfiguration der N=N-Bindung und der olefinischen C=C-Bindung sowie die bevorzugte Konformation der dazwischenliegenden C—N-Bindung läßt sich an Hand spektroskopischer Daten weitgehend bestimmen:

Den *EA-Spektren* im UV/Vis-Bereich zufolge (Tab. 1) liegt — in Übereinstimmung mit früheren Befunden bei Phenylazo-alkenen² — auch bei den Phenylazo-styrolen die *E*-Konfiguration der N=N-Bindung vor.

Tabelle 1. Daten der *EA-Spektren* der Phenylazo-alkene **4** und **5**

	$\lambda_{\max}^{n\text{-Hexan}}$: nm (log ϵ)		n— π^*	π — π^*	C ₆ H ₅ —N=N—C=C
	R ¹	R ²			
4b	C ₆ H ₅	CH ₃	437 (2,41)	302 (4,24)	227 (4,16)
4d	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	455 (2,79)	347 (4,48)	248 (4,15)
5e	H	C ₆ H ₅	444 (2,80)	344 (4,58)	235 (4,04)
4f/5f	CH ₃	C ₆ H ₅	454 (2,66)	338 (4,34)	237 (4,11)
4h/5h	C ₆ H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅	468 (2,60)	348 (4,27)	240 (4,28)
4i	(CH ₃) ₂ CH	C ₆ H ₅	475 (2,54)	350 (4,17)	238 (4,18)
4j	(CH ₃) ₂ CH	CH ₃	460 (2,36)	306 (4,25)	227 (4,02)
4k	(CH ₃) ₃ C	C ₆ H ₅	486 (2,08)	286 (3,95)	236 (4,04)

Aus den ¹H-NMR-Spektren wurde versucht, die Anordnung der Substituenten im Olefinteil der Phenylazo-alkene abzuleiten und somit die Zuordnung zur (*E,Z*)- oder (*E,E*)-Reihe (**4** oder **5**) zu treffen. Als Kriterium für diese Konfigurationsbestimmung wurde die Chemische Verschiebung des olefinischen Protons in *cis*- bzw. *trans*-Stellung zum Phenylazo-substituenten herangezogen: Unter Verwendung von bekannten, empirischen Substituenten-inkrementen zur Abschätzung der Chemischen Verschiebung olefinischer Protonen¹² — ergänzt durch die Werte für den (*E*)-Phenylazo-substituenten (in *transoider* Verknüpfung)¹³ — werden die daraus resultierenden Erwartungswerte für die (*E,Z*)- und (*E,E*)-Anordnung den gemessenen Werten gegenübergestellt (Tab. 2).

Für die Konfiguration der C=C-Bindung spielt die Größe des zur Phenylazo-funktion geminalen Substituenten R¹ offensichtlich eine ausschlaggebende Rolle: Mit R¹ = H liegt ausschließlich die *E*-Konfiguration der Verbindung **5e** vor. Die Reste R¹ = CH₃ und

Tabelle 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Phenylazo-alkene 4, 5 und 6

R^1	δ [ppm] ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$)	R^2	δ (J)	δ (J)	$\text{C}=\text{C} < \begin{matrix} R^2 \\ \text{H} \end{matrix}$	$\delta_{\text{gef.}}$	$\delta_{\text{ber.}} (E)^b$	$\delta_{\text{ber.}} (Z)^b$	Zu- ordnung
4b	C_6H_5	CH_3	a	1,67 (7,5)	6,95	6,95	6,74	6,73	~
4c	C_6H_5	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	a	1,42	6,27	6,27	6,74	6,73	c
4d	C_6H_5	C_6H_5	a	a	7,97	7,97	7,67	7,66	~
5e	H	8,18 (14,3)	a	a	7,70	7,70	7,74	7,30	E
4f	CH_3	C_6H_5	2,11	a	6,72	6,72	7,46	7,08	Z
5f	CH_3	C_6H_5	2,23	a	$> 7,0^a$	$> 7,0^a$	—	—	E
6g	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	H	a, 3,88	5,54 ^d (<1)	6,23 ^e	6,23 ^e	—	—	—
4h	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	C_6H_5	a, 4,00	a	6,78	6,78	7,00	7,00	Z
5h	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	C_6H_5	a, 4,32	a	7,6 ^a	7,6 ^a	7,42	7,42	E
4i	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	1,15, 3,61 (7,5)	a	a	6,87	6,87	7,46	7,08	Z
4j	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	CH_3	1,05, 3,40 (6)	a	6,01	6,01	6,53	6,15	Z
4k	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	C_6H_5	1,36	a	6,68	6,68	7,46	7,08	c

a Im Bereich arom. Protonen.

b Berechnet nach $^{12}\delta(\text{C}=\text{C}-\text{H}) = 5,25 + Z_{\text{gem}} + Z_{\text{cis}} + Z_{\text{trans}}$; (*E*)-*s-trans* Phenylazo: $Z_{\text{cis}} = 1,11$, $Z_{\text{trans}} = 0,67^{13}$.

c Keine *s-trans*-Konformation von $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}-\text{C}=\text{C}$.

d *trans* zu Phenylazo; ber. 5,70.

e *cis* zu Phenylazo; ber. 6,08.

$C_6H_5CH_2$ bedingen ein Gemisch von (*Z*)- und (*E*)-Isomeren **4f** und **5f** (1:1) sowie **4h** und **5h** (9:1) im thermischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur.

Bereits in einer früheren Arbeit^{2b} über (*E*) und (*Z*)- α,β -dialkyl-substituierte Phenylazo-alkene ist die leichte thermische Äquilibrierung der (*E*)- und (*Z*)-Isomeren festgestellt worden. *Foresti Serantoni, Riva di Sanseverino* und *Rosini*¹¹ haben das Isomerengemisch **4h** und **5h** chromatographisch getrennt und beobachtet, daß die beiden kristallinen Verbindungen in Lösung äquilibrieren. Von den genannten Autoren¹¹ wurden die isolierten Verbindungen **4h** und **5h** mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht: Das Ergebnis dieser absoluten Strukturbestimmung ist in Übereinstimmung mit der Isomerenzuordnung basierend auf den δ -Erwartungswerten für olefinische Protonen.

Mit $R^1 = (CH_3)_2CH$ wird ausschließlich das (*Z*)-Isomere vorgefunden, und zwar in **4i** ($R^2 = C_6H_5$) ebenso wie in **4j** ($R^2 = CH_3$).

Auf Grund dieser Befunde ist auch die *Z*-Konfiguration der C=C-Bindung in den Verbindungen mit $R^1 = (CH_3)_3C$ d. i. **4k** anzunehmen, ebenso wie in den α -Phenylazo-styrolen **4b**, **4c** und **4d** ($R^1 = C_6H_5$): In **4b** und **4d** versagte allerdings die Bestätigung der olefinischen *Z*-Konfiguration durch Vergleich mit den Erwartungswerten für das olefinische Proton, da diese für beide Konfigurationen zufälligerweise den fast gleichen Wert ergeben. (Die Annahme der *Z*-Konfiguration in **4d** wurde auch von *Brodka* und *Simon*⁷ getroffen.) — In den Verbindungen **4c** und **4k** mit zwei stark raumerfüllenden Substituenten (Phenyl und *tert*-Butyl) an der Olefinbindung weicht der für das olefinische Proton gefundene δ -Wert stark von dem Erwartungswert für die *Z*-Konfiguration ab, und zwar zu höherem Feld. Die für die Ermittlung der Erwartungswerte herangezogenen Inkremente des Phenylazo-substituenten haben jedoch nur bei Vorliegen der weitgehend koplanaren *s-trans*-Konformation des Heterodiensystems Geltung; Abweichungen von einer bevorzugt vorliegenden *transoiden* Anordnung (*s-cis* oder nichtplanar) sind an einer ausgeprägten Hochfeldverschiebung des olefinischen Protonensignals erkennbar^{2b,13}. Die Diskrepanz der berechneten und gemessenen δ -Werte von **4c** und **4k** sind demnach darauf zurückzuführen, daß aus sterischen Gründen die *s-trans*-Konformation nicht vorliegt.

Dank

Die spektroskopischen Daten wurden mit Geräten ermittelt, die vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden sind. — Dem Verein Österreichischer Chemiker sind wir für die Gewährung eines Stipendiums aus dem Dr.-Karl-Schröder-Forschungsförderungsfonds (an P. K.) zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Die als Ausgangsprodukte verwendeten Carbonylverbindungen **1** sind entweder kommerziell erhältlich oder werden nach literaturbeschriebenen Synthesen hergestellt. Die Darstellung der Phenylhydrazone **2** erfolgt mit Ausnahme von **2c**, **2i** und **2k** nach Literaturangaben. Die aus den Phenylhydrazonen **2** mit I₂/Pyridin entstehenden Pyridinium-jodide **3** werden — ausgenommen **3h** — nicht isoliert und in einem zu den entsprechenden Azoolefinen **4**, **5** und **6** umgesetzt.

Die Reinigung der Azoolefine erfolgt vielfach chromatographisch unter Verwendung frisch destillierter Lösungsmittel: *PE* 40 (Petroletherfraktion 40—60°), *PE* 60 (Petroletherfraktion 60—80°). Säule (Länge 70 cm, ID 18 mm) oder Stufensäule (Länge/AD: 160/24 + 150/18 + 150/13 + 150/9 mm). Adsorptionschromatographie an SiO₂ (0,05—0,2 mm, Kieselgel 60, Macherey-Nagel) oder Al₂O₃ neutral (Aluminiumoxid 90, Merck), jeweils durch Zugabe von 10 Gew % H₂O desaktiviert. Verteilungschromatographie: Von 500 ml *PE* 60, 200 ml *DMF* und 40 ml Essigester werden 40 ml der unteren Phase mit 100 g Kieselgur während 1 h durch mechan. Schütteln gut vermischt; 80 g davon werden als stationäre Phase zur Füllung einer Stufensäule verwendet. Mit der oberen Phase wird bei 2—2,5 bar eluiert. — Präparative Schichtchromatographie an 2 mm SiO₂-Schichten (20 × 20 cm PSC-Fertigplatten Kieselgel 60, Merck). — Dünnschichtchromatographie (DC): 0,25 mm SiO₂ Dünnschichtplättchen (Polygram SIL G/UV, Macherey-Nagel).

Schmelzpunkt (unkorrigiert): *Kofler*-Schmelzpunktmikroskop Themopan-Reichert. EA: Perkin-Elmer 137 UV. ¹H-NMR: JEOL C-60-HL (60 MHz). Elementaranalyse: Dr. J. Zak, Mikroanalyt. Laboratorium des Institutes für Physikal. Chemie der Universität Wien.

(*E,Z*)-1-Phenyl-1-phenylazo-1-propen (**4b**)

Eine Lösung von 2,28 g (9 mmol) I₂ in 20 ml absol. Pyridin wird bei Raumtemp. und unter N₂ während 30 min zu einer Lösung von 2,02 g (9 mmol) Propiophenon-phenylhydrazon¹⁴ (**2a**) in 5 ml absol. Pyridin zugetropft. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch wird 20 h bei 50° gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird die Reaktionslösung im Scheidetrichter mit 50 ml *PE* 40 überschiebt und mit 25 ml 10proz. Na₂CO₃-Lösung geschüttelt; die wäbr. Phase wird anschließend 3mal mit je 50 ml *PE* extrahiert. Die vereinigten orangefarbenen *PE*-Phasen werden mit H₂O neutral gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleiben 1,5 g einer braunroten, teerigen Masse, aus der durch Verteilungschromatographie 75 mg (3,7 %) DC-reines rotes Öl **4b**.

3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-butanon-phenylhydrazon (**2c**)

Das Gemisch aus 3,52 g (20 mmol) 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-butanon¹⁵ (**1c**) und 2,16 g (20 mmol) Phenylhydrazin wird 8 h unter N₂ auf 90° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird in 30 ml Ether aufgenommen, über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand bei 0,15 mbar im Kugelrohr destilliert: 5,22 g (98 %) gelbliches Öl **2c**.

¹H-NMR (CCl₄): 0,92 (s, 9 H), (CH₃)₃C; 1,52 (s, 2 H), CH₂; 6,5—7,6 (m, 11 H, 1 H gegen D austauschbar), 2 C₆H₅, NH.

(E,Z)-3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-phenylazo-1-buten (**4c**)

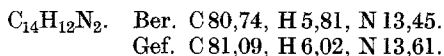
Eine Lösung von 0,67 g (2,5 mmol) 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-butanon-phenylhydrazon (**2c**) in 2,5 ml absol. Pyridin wird mit einer Lösung von 0,64 g (2,5 mmol) I_2 in 8 ml absol. Pyridin vermenget und 30 h unter N_2 auf 90° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung im Scheidetrichter mit 50 ml PE 40 überschichtet, mit 10 ml 1N-NaOH versetzt und 3mal mit je 25 ml PE zusätzlich extrahiert. Die vereinigten orangeroten PE-Extrakte werden mit 10 ml 0,5N-HCl, mit 10 ml 5proz. $NaHCO_3$ -Lösung und schließlich mit H_2O neutralgewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird durch Verteilungschromatographie gereinigt: Die ersten Eluatfraktionen enthalten 90 mg DC-reines **4c**, die folgenden Fraktionen weitere 270 mg **6c** (verunreinigt durch nicht umgesetztes Hydrazon **2c**); daraus werden durch PSC mit PE 60/Ether 9:1 weitere 50 mg **4c** gewonnen: Insgesamt 140 mg (21,2%) orangerotes Öl **4c**.

(E,Z)-1,2-Diphenyl-1-phenylazo-ethylen (Phenylazo-stilben, **4d**)

Eine Lösung von 0,7 g (2,8 mmol) I_2 in 3 ml absol. Pyridin wird bei Raumtemp. und unter N_2 zu einer Lösung von 0,8 g (2,8 mmol) Desoxibenzoin-phenylhydrazon¹⁶ (**2d**) zugetropft und das Reaktionsgemisch 1,5 h auf 90° erwärmt. Danach wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei Raumtemp. weitgehend abgezogen, der Rückstand in 5 ml DMSO gelöst und im Scheidetrichter mit 50 ml PE 40 überschichtet. Nach Zugabe von 10 ml H_2O und 4 ml 2N-NaOH wird kräftig geschüttelt und nach Abtrennen der PE-Phase die wäbr. Phase 3mal mit je 25 ml PE extrahiert. Die vereinigten rotgefärbten PE-Extrakte werden mit 10 ml 0,5N-HCl, mit 10 ml 5proz. $NaHCO_3$ -Lösung und mit H_2O neutralgewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Al_2O_3 neutral mit PE 40 chromatographiert: Die ersten Fraktionen enthalten DC-reines **4d**, welches nach Entfernen des Lösungsmittels mit wenig Methanol zur Kristallisation gebracht wird: 0,3 g (38%) rote Kristalle **4d**, Schmp. $89-90^\circ$ (Methanol).

(E,E)-2-Phenyl-1-phenylazo-ethylen (β -Phenylazo-styrol, **5e**)

Eine Lösung von 1,27 g I_2 (5 mmol) in 10 ml absol. Pyridin wird bei 0° während 5 min zu einer Lösung von 1,05 g (5 mmol) Phenylacetaldehyd-phenylhydrazon¹⁷ (**2e**) in 5 ml absol. Pyridin zugetropft. Beim Erwärmen auf Raumtemp. hellt sich die anfänglich dunkelbraune Lösung auf. Nach 2 h wird die Reaktionslösung im Scheidetrichter mit 50 ml Ether und mit 50 ml 5proz. $NaHCO_3$ -Lösung versetzt. Die wäbr. Phase wird noch 3mal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten rotgefärbten Etherextrakte werden mit H_2O neutralgewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Der rote, ölige Rückstand kristallisiert nach Zugabe von wenig Pentanfraktion: 0,6 g (58%) rote Kristalle **5e**, Schmp. $115-117^\circ$ (Pentan).

*(E,Z)*-1-Phenyl-2-phenylazo-1-propen (**4f**), *(E,E)*-1-Phenyl-2-phenylazo-1-propen (**5f**), *(E)*-3-Phenyl-2-phenylazo-1-propen (**6g**) und 3,6-Dibenzyl-1-phenyl-6-phenylazo-1,4,5,6-tetrahydropyridazin (**7g**)

Eine Lösung von 1,27 g (5 mmol) I_2 in 5 ml absol. Pyridin wird bei Raumtemp. und unter N_2 zu einer Lösung von 1,12 g (5 mmol) 1-Phenyl-2-

propan-phenylhydrazon¹⁸ (**2f**) in 5 ml absol. Pyridin zugetropft und das Gemisch 5 Tage stehengelassen. Nach weitgehendem Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer (Raumtemp.) wird der Rückstand in 10 ml *DMSO* gelöst und im Scheidetrichter mit 50 ml *PE* 40 überschichtet. Nach Zugabe von 15 ml 2*N*-NaOH wird kräftig geschüttelt, die *PE*-Phase abgetrennt und die wäßr. Phase mehrmals mit *PE* extrahiert. Die vereinigten, orangerot gefärbten *PE*-Extrakte werden mit H₂O neutral gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein rotes Öl bestehend aus einem Gemisch der Azo-olefine **4f**, **5f** und **6g**: Auf Grund der Integralstufenhöhen der aliph. Protonensignale von R¹ (vgl. Tab. 2) liegen diese Isomeren im Verhältnis 1,3:1:2 vor.

Nach 24 h Stehen des lösungsmittelfreien Gemisches der Azoolefine **4f**, **5f**, **6g** bei Raumtemp. kann **6g** nicht mehr nachgewiesen werden (¹H-NMR); stattdessen hat sich das Cyclodimere **7g** gebildet, von welchem unverändertes **4f** und **5f** durch Chromatographie an SiO₂ mit *PE* 40/Ether 9:1 abgetrennt werden können.

0,3 g (27 %) rotes Öl **4f** und **5f** (lt. ¹H-NMR im Verhältnis 1:1 vorliegend).

0,3 g (27 %) gelbes Schaumharz **7g**:

¹H-NMR (C₆H₆): 1,4—2,2 (m, 4 H), CH₂—CH₂ (C-4 und C-5); 3,42 und 3,48 (AB, Δν = 4 Hz, J = 3 Hz; 2 H), (C-6)—CH₂C₆H₅; 3,63 (s, 2 H), (C-3)—CH₂C₆H₅; 6,6—7,8 (mm, 20 H), 4 C₆H₅.

N-(1,3-Diphenyl-2-phenylhydrazonopropyl)-pyridinium-jodid (**3h**)

Eine Lösung von 5,08 g (20 mmol) I₂ in 20 ml absol. Pyridin wird bei Raumtemp. unter N₂ langsam zu einer Lösung von 6,0 g (20 mmol) 1,3-Diphenyl-2-propanon-phenylhydrazon¹⁸ (**2h**) in 15 ml absol. Pyridin zugetropft. Die zunächst dunkelbraune Reaktionslösung hellt sich nach einwöchigem Stehen bei Raumtemp. auf unter Abscheidung von Pyridin · HI, von welchem abfiltriert wird. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer (Raumtemp.) auf etwa 15 ml eingeeengt und 2 Tage bei 0° aufbewahrt: Die dabei gebildeten Kristalle werden abfiltriert, mit wenig Pyridin gewaschen und 5mal mit je 20 ml H₂O gut digeriert. Zur Analyse wird aus Methanol/H₂O (8:2) umkristallisiert und über P₄O₁₀ getrocknet: 7,1 g (70 %) gelbliche Kristalle **3h**; Zersetzung bei 90—94° (unter Rotfärbung).

C₂₆H₂₄IN₃. Ber. C 61,79, H 4,78, N 8,31.

Gef. C 59,73, H 4,99, N 7,92.

(*E,Z*)-1,3-Diphenyl-2-phenylazo-1-propen (**4h**) und

(*E,E*)-1,3-Diphenyl-2-phenylazo-1-propen (**5h**)

Eine Lösung von 2 g (4 mmol) *N*-(1,3-Diphenyl-2-phenylhydrazonopropyl)-pyridinium-jodid (**3h**) in 15 ml *DMSO* wird im Scheidetrichter mit 50 ml *PE* 40 überschichtet und nach Zugabe von 20 ml 1*N*-NaOH kräftig geschüttelt. Nach Abtrennen der *PE*-Phase und wiederholter Extraktion der wäßr. Phase mit *PE* werden die vereinigten, rotgefärbten *PE*-Extrakte mit 10 ml H₂O, mit 10 ml 0,5*N*-HCl, mit 10 ml 5proz. NaHCO₃-Lösung und schließlich mit H₂O neutralgewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei Raumtemp. entfernt. Durch Zugabe von wenig Pentanfraktion wird ein rotes, kristallines Produkt erhalten: 0,96 g (81 %) Gemisch aus **4h** und **5h** (in C₆D₆-Lösung lt. ¹H-NMR im Verhältnis 9:1 vorliegend).

3-Methyl-1-phenyl-2-butanon-phenylhydrazon (2i)

Das Gemisch aus 4,86 g (30 mmol) 3-Methyl-1-phenyl-2-butanon¹⁵ (**1i**) und 3,24 g (30 mmol) Phenylhydrazin wird 1 Tag unter N₂ bei Raumtemp. stehen gelassen. Nach Aufnahmen des Reaktionsgemisches in 50 ml Ether wird mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.

¹H-NMR (CCl₄): 0,95 und 1,15 (jeweils d, 7 Hz, 6 H), (CH₃)₂C (*Z* und *E*); 2,48 und 2,56 (jeweils sept, 7 Hz, 1 H), CH (*Z* und *E*); 3,53 und 3,50 (jeweils s, 2 H), CH₂ (*E* und *Z*); 6,5—7,8 (m, 11 H, davon 1 H gegen D austauschbar), 2 C₆H₅, NH.

(E,Z)-3-Methyl-1-phenyl-2-phenylazo-1-buten (4i)

Eine Lösung von 1,27 g (5 mmol) I₂ in 5 ml absol. Pyridin wird bei Raumtemp. und unter N₂ zu einer Lösung von 1,26 g (5 mmol) Benzylisopropylketon-phenylhydrazon (**2i**) in 2 ml absol. Pyridin zugetropft und das Reaktionsgemisch 14 Tage bei Raumtemp. belassen. Danach wird am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel weitgehend abdestilliert, der Rückstand in 15 ml DMSO gelöst und im Scheidetrichter mit 50 ml PE 40 überschiehtet. Nach Zugabe von 20 ml 1*N*-NaOH wird kräftig geschüttelt und nach Abtrennen der PE-Phase wird die wäbr. Phase 3mal mit 25 ml PE extrahiert. Die vereinigten orange gefärbten PE-Extrakte werden mit H₂O neutralgewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Der Rückstand nach Abziehen des Lösungsmittels wird chromatographisch an SiO₂ mit PE 40/Ether 9:1 gereinigt: Die ersten Fraktionen enthalten 0,45 g (36 %) DC-reines **4i**, ein rotes Öl; aus weiteren Fraktionen werden 0,23 g leicht verunreinigtes **4i** gewonnen.

(E,Z)-4-Methyl-3-phenylazo-2-penten (4j)

Eine Lösung von 1,27 g (5 mmol) I₂ in 10 ml absol. Pyridin wird bei Raumtemp. und unter N₂ zu einer Lösung von 0,95 g (5 mmol) 2-Methyl-3-pentanon-phenylhydrazon¹⁹ (**2j**) in 5 ml absol. Pyridin zugetropft und die Reaktionslösung 14 h auf 60° erwärmt, anschließend mit 50 ml PE 40 überschiehtet und nach Zugabe von 12 ml 1*N*-NaOH kräftig geschüttelt. Nach Abtrennen der PE-Phase wird die wäbr. Phase noch 3mal mit je 25 ml PE extrahiert; die vereinigten, rot gefärbten PE-Extrakte werden mit 10 ml 0,5*N*-HCl, mit 10 ml 5proz. NaHCO₃-Lösung und mit H₂O neutralgewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wird die Lösung am Rotationsverdampfer auf 5 ml eingeeengt und der Rückstand chromatographisch über SiO₂ mit PE 40/Ether 9:1 gereinigt: Die ersten, tiefrot gefärbten Fraktionen enthalten 0,44 g (47 %) DC-reines **4j**, ein rotes Öl, das sich im lösungsmittelfreien Zustand bald zersetzt.

3,3-Dimethyl-1-phenyl-2-butanon-phenylhydrazon (2k)

Das Gemisch aus 14,08 g (80 mmol) 3,3-Dimethyl-1-phenyl-2-butanon¹⁵ (**1k**), 8,64 g (80 mmol) Phenylhydrazin und 1 ml Eisessig wird 1 h unter N₂ auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch in 80 ml Ether aufgenommen, mit 5proz. NaHCO₃-Lösung und anschließend mit H₂O neutral gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand durch Zugabe von 20 ml Methanol zur Kristallisation gebracht; die Kristalle werden abfiltriert und mit wenig kaltem Methanol gewaschen: 17 g (80 %) **2k**, farbl. Kristalle, Schmp. 66°.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 1,20 (s, 9 H), $(\text{CH}_3)_3\text{C}$; 3,65 (s, 2 H), CH_2 ; 6,5—7,4 (m, 11 H), $2\text{C}_6\text{H}_5$, NH (deuterierbar).

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2$. Ber. C 81,16, H 8,33, N 10,52.

Gef. C 81,10, H 8,31, N 10,59.

(E,Z)-3,3-Dimethyl-1-phenyl-2-phenylazo-1-buten (**4k**)

Eine Lösung von 1,02 g (4 mmol) I_2 in 8 ml absol. Pyridin wird bei Raumtemp. und unter N_2 zu einer Lösung von 1,06 g (4 mmol) 3,3-Dimethyl-1-phenyl-2-butanon (**2k**) in 2 ml absol. Pyridin zugetropft. Die Lösung wird 8 h auf 50° erwärmt, nach dem Erkalten im Scheidetrichter mit 50 ml *PE* 40 überschichtet, mit 20 ml 10proz. Na_2CO_3 -Lösung kräftig geschüttelt und weitere 3mal mit je 50 ml *PE* extrahiert. Die vereinigten orangefarbenen *PE*-Extrakte werden mit 10 ml 0,5*N*- HCl , mit 10 ml 5proz. NaHCO_3 -Lösung und schließlich mit H_2O neutralgewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben 1,1 g eines braunen Öls, welches chromatographisch an SiO_2 mit *PE* 40/Ether 9:1 vorgereinigt wird: Die ersten tiefrot gefärbten Fraktionen enthalten leicht verunreinigtes **4k**, welches durch zweimalige *PSC* (*PE* 40/Ether 9:1) weiter gereinigt wird: 30 mg (3%) **4k**, rotes Öl.

Literatur

- 1 12. Mitt.: J. Schantl, Mh. Chem. **105**, 427 (1974).
- 2 J. Schantl, Mh. Chem. a) **103**, 1705 (1972); b) **103**, 1718 (1972).
- 3 J. Schantl, Mh. Chem. **105**, 314 (1974).
- 4 J. Schantl, Mh. Chem. **105**, 322 (1974).
- 5 K. v. Auwers, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 831 (1932).
- 6 F. Ramirez und A. F. Kirby, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 6026 (1953).
- 7 S. Brodka und H. Simon, Chem. Ber. **102**, 3647 (1969).
- 8 L. Caglioti und A. G. Giannini, Bull. Chem. Soc. Japan **44**, 1048 (1971).
- 9 P. Dalla Croce und A. Zaniboni, Synthesis **1977**, 552.
- 10 J. Schantl, Mh. Chem. **105**, 220 (1974).
- 11 E. Foresti Serantoni, L. Riva di Sanseverino und G. Rosini, J. Chem. Soc. **B 1971**, 2372.
- 12 a) C. Pacual, J. Meyer und W. Simon, Helv. Chim. Acta **49**, 164 (1966); b) U. E. Matter, C. Pacual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon und S. Sternhell, Tetrahedron **25**, 691 (1969); c) **25**, 2023 (1969).
- 13 J. Schantl, Org. Magn. Reson., im Druck.
- 14 O. Pampel und G. Schmidt, Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 2896 (1886).
- 15 H. O. House und E. J. Gubbs, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4733 (1959).
- 16 E. Fischer, Ann. Chem. **236**, 126 (1886).
- 17 E. Fischer und T. Schmitt, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 1071 (1888).
- 18 B. Trenkler, Ann. Chem. **248**, 106 (1888).
- 19 G. Plancher und A. Bonavia, Gazz. **32**, II, 414 (1902).
- 20 Diisopropylketon- und Diphenylacetophenon-phenylhydrazon reagieren nicht mit I_2 /Pyridin (unveröffentlichte Ergebnisse).