

## Synthese und Zerfall von Azoinitiatoren, II

Dietrich Braun\* und Rolf Jakobi

Deutsches Kunststoff-Institut, D-6100 Darmstadt,  
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 14. April 1982. Angenommen 14. Mai 1982)

### *Synthesis and Decomposition of Azo-Initiators, II*

For further investigation of the relations between the structure and the decomposition of the azoesters of the type  $PhR^1R^2CN=CNR^2R^1Ph$  two supplement series ( $R^1 = CH_3, C_2H_5$ ;  $R^2 =$  substituted acetic acids) were synthesized. Especially information were obtained concerning the reasons for the low temperatures of decomposition of the azoesters of acetic acid. The azoesters of the substituted acetic acids follow a law of first order for the decomposition.

(*Keywords: Azoesters, synthesis, decomposition*)

### Einleitung

Die in Teil I<sup>1</sup> beschriebenen homologen Reihen der Azoester der Struktur  $PhR^1R^2CN=NCR^2R^1Ph$  zeigen bei der Variation der Carbonsäurereste ( $R^2$ ) als Besonderheit eine deutlich erniedrigte Zerfallstemperatur der Azoester aus Essigsäure im Vergleich zu den anderen Gliedern dieser Reihe. Diese Beobachtung kann weder mit induktiven noch mesomeren Effekten erklärt werden. Die Vermutung, daß sterische Effekte für die Herabsetzung der 10 h-Halbwertstemperaturen verantwortlich sind, läßt die Abänderung der  $CH_3$ -Gruppe im Essigsäurerest des Azoesters durch verschiedene Substituenten sinnvoll erscheinen.

### Ergebnisse und Diskussion

#### *Synthesen*

Als Ausgangssubstanzen dienen wiederum die Chlorazoverbindungen. Diese werden umgesetzt mit den Natriumsalzen der folgenden

substituierten Essigsäuren in der Lösung der entsprechenden Carbon-säure bzw. einer Aufschlammung von Salz und Carbonsäure in trockenem Aceton: Chloressigsäure, Dichloressigsäure, Cyanessigsäure, Phenylessigsäure, Methoxyessigsäure und Trifluoressigsäure. Mit Ausnahme der Trifluoressigsäure-Derivate sind alle Azoester nach den in Teil I beschriebenen Verfahren A bis D zugänglich<sup>1</sup>. Der Azoester aus Trifluoressigsäure ist sehr hydrolyse- und lichtempfindlich und zersetzt sich in Trifluoressigsäure. Daher wird die Umsetzung der Chlorazo-verbindung nur mit dem Natriumsalz der Trifluoressigsäure vorge-nommen, welches in Aceton sehr gut löslich ist. Das entstehende Natriumchlorid wird über eine feinporige Fritte abgesaugt und das Lösungsmittel im Vak. abrotiert. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die dargestellten Azoester.

Tabelle 1. Dargestellte Azoverbindungen der Struktur  $PhR^1R^2CN = NCR^2R^1Ph$

|            | $R^1$           | $R^2$  |            | $R^1$                         | $R^2$  |
|------------|-----------------|--|------------|-------------------------------|--|
| <b>1 c</b> | CH <sub>3</sub> | O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub>                  | <b>2 c</b> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub>                  |
| <b>6 a</b> | CH <sub>3</sub> | O <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> Cl               | <b>7 a</b> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | O <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> Cl               |
| <b>6 b</b> | CH <sub>3</sub> | O <sub>2</sub> CCHCl <sub>2</sub>                | <b>7 b</b> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | O <sub>2</sub> CCHCl <sub>2</sub>                |
| <b>6 c</b> | CH <sub>3</sub> | O <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> CN               | <b>7 c</b> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | O <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> CN               |
| <b>6 d</b> | CH <sub>3</sub> | O <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> Ph               | <b>7 d</b> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | O <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> Ph               |
| <b>6 e</b> | CH <sub>3</sub> | O <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> | <b>7 e</b> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | O <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> |
| <b>6 f</b> | CH <sub>3</sub> | O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub>                  | <b>7 f</b> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub>                  |

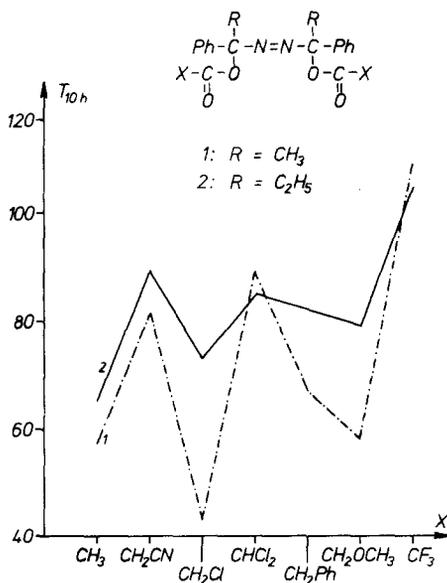
### Zerfallsmessungen

Die Zerfallsmessungen wurden in der in Teil I beschriebenen Versuchsapparatur bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt<sup>1</sup>. Die aus den Zerfallskonstanten gewonnenen Daten, Aktivierungsenergie des Zerfalls und 10 h-Halbwertstemperatur, sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Abb. 1 gibt den Verlauf der 10 h-Halbwertstemperaturen in Abhängigkeit von der Substitution im Essigsäurerest der Azoester wieder für die beiden Serien der Phenylazoethane und Phenylazopropane.

Es ist deutlich zu erkennen, daß der Verlauf der beiden homologen Reihen ähnliche Tendenzen zeigt, jedoch die Effekte bezüglich der Erhöhung oder Erniedrigung der 10 h-Halbwertstemperaturen bei den Phenylazopropanen weniger stark ausgeprägt sind. Von besonderem Interesse ist der Abfall der 10 h-Halbwertstemperaturen für die Derivate aus Chloressigsäure und der Anstieg im Fall von Dichloressigsäure

Tabelle 2. Aktivierungsenergien des Zerfalls und 10 h-Halbwertstemperaturen von Azoestern

| Ver-<br>bindung | Aktivierungs-<br>energie (kJ/mol) | 10 h-Halbwerts-<br>temperatur °C | Ver-<br>bindung | Aktivierungs-<br>energie (kJ/mol) | 10 h-Halbwerts-<br>temperatur °C |
|-----------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| <b>6 a</b>      | 66,6                              | 43                               | <b>7 a</b>      | 128,5                             | 73                               |
| <b>6 b</b>      | 124,7                             | 89                               | <b>7 b</b>      | 70,7                              | 85                               |
| <b>6 c</b>      | 89,6                              | 81                               | <b>7 c</b>      | 85,4                              | 89                               |
| <b>6 d</b>      | 118,5                             | 67                               | <b>7 d</b>      | 93,8                              | 82                               |
| <b>6 e</b>      | 45,6                              | 58                               | <b>7 e</b>      | 72,8                              | 79                               |
| <b>6 f</b>      | 357,4                             | 109                              | <b>7 f</b>      | 230,6                             | 104                              |
| <b>1 c</b>      | 85,4                              | 57                               | <b>2 c</b>      | 70,7                              | 65                               |

Abb. 1. 10 h-Halbwertstemperaturen als Funktion der Strukturelemente von Azoverbindungen; 1 R = CH<sub>3</sub>; 2 R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

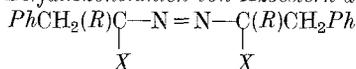
und Trifluoressigsäure im Vergleich zu den Azoestern aus unsubstituierter Essigsäure. Bei den Dichloressigsäurederivaten wäre eigentlich eine noch niedrigere Zerfallstemperatur als bei den Monochloressigsäurederivaten zu erwarten. Beobachtet wird jedoch der gegenteilige Effekt, und im Fall der Verbindungen **6 a** und **6 b** ist eine Erhöhung der 10 h-Halbwertstemperatur um mehr als das Doppelte zu verzeichnen.

Die 10 h-Halbwertstemperaturen der Verbindungen **6f** und **7f** weisen die höchsten Werte auf, welche bei allen bisher dargestellten Azoestern der Struktur  $PhR^1R^2CN=NCR^2R^1Ph$  gemessen wurden.

*Zusammenhang zwischen der Struktur der Azoverbindungen und ihrem Zerfallsverhalten*

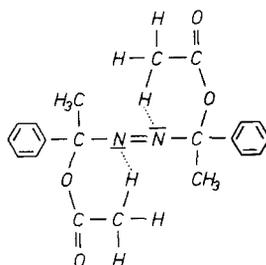
Wie die 10 h-Halbwertstemperaturen der verschiedenen in Teil I<sup>1</sup> dargestellten Azoester der allgemeinen Struktur  $PhR^1R^2CN=NCR^2R^1Ph$  zeigen, wird die Zerfallstemperatur hauptsächlich durch aromatische Systeme am  $\alpha$ -C-Atom der Azogruppe beeinflusst. Dies wird einerseits deutlich durch die Unmöglichkeit, eine stabile Chlorazoverbindung aus Benzophenonketazin oder Fluorenonketazin herzustellen — die Verbindungen zerfallen schon weit unter 0°C —, andererseits durch die hohen Zerfallstemperaturen von Azoverbindungen, deren aromatische Systeme nicht zur Resonanzstabilisierung des entstehenden Radikals beitragen können. Die Zerfallskonstanten einiger solcher Verbindungen in Tabelle 3 verdeutlichen dies. Die Verbindungen **8a**—**8f** und **9a, b**

Tabelle 3. Zerfallskonstanten von Azoestern der Struktur



| Verbindung | R                  | X  | Zerfallskonstante<br>$k_z \cdot 10^4 [s]^{-1}$ | Meßtemperatur<br>°C |
|------------|--------------------|--|--|---------------------|
| <b>8a</b>  | CH <sub>3</sub>    | Cl   | 4,7  | 190                 |
| <b>8b</b>  | CH <sub>3</sub>    | O <sub>2</sub> CH                                | 2,9  | 200                 |
| <b>8c</b>  | CH <sub>3</sub>    | O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub>                  | 3,0  | 200                 |
| <b>8d</b>  | CH <sub>3</sub>    | O <sub>2</sub> CC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | 1,4  | 200                 |
| <b>8e</b>  | CH <sub>3</sub>    | O <sub>2</sub> CC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>    | 4,4  | 200                 |
| <b>8f</b>  | CH <sub>3</sub>    | O <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 3,5  | 200                 |
| <b>9a</b>  | CH <sub>2</sub> Ph | Cl   | 6,0  | 190                 |
| <b>9b</b>  | CH <sub>2</sub> Ph | O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub>                  | 4,5  | 200                 |

haben keinen aromatischen Charakter mehr, sondern sind den rein aliphatischen Verbindungen, z. B. **10a**, in ihrem Zerfallsverhalten ähnlich. Die Alkylgruppen haben nur dann größeren Einfluß auf den Zerfall, wenn sie durch starke Verzweigung die sterische Spannung der Azoverbindungen im Grundzustand erhöhen<sup>2-4</sup>. Mit den oben erwähnten Faktoren lassen sich jedoch nicht die niedrigen Zerfallstemperaturen der Azoester aus Essigsäure erklären. Der nachfolgende Strukturvorschlag liefert eine mögliche Erklärung dieses Phänomens:



$$T_{10h} = 57^{\circ}\text{C}$$

1,1'-Diacetoxy-1,1'-diphenyl-1,1'-azoethan

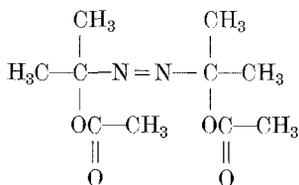
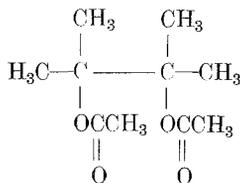
Die intramolekulare Ausbildung eines Sechsrings könnte den Zerfall beschleunigen, entsprechend „Newman's Rule of the Six“<sup>5,6</sup>, welche für Alkene entwickelt wurde, die sich dann besonders gut durch Eliminierung bilden, wenn eine intramolekulare Sechsring-Struktur entsteht. Eine Auswahl verschiedener anderer Azoverbindungen, welche in der Literatur beschrieben sind<sup>7</sup>, läßt ebenfalls eine relativ niedrige 10 h-Halbwertstempertur erkennen, wenn sich ein Sechsring ausbilden kann. Näheren Aufschluß über die beobachteten niedrigen 10 h-Halbwertstemperturen bei den Azoestern mit der Möglichkeit zur Ausbildung eines Sechsrings sollten die zwei Versuchsreihen mit den Verbindungen **6 a—f** und **7 a—f** geben.

Die Azoester aus Chloressigsäure **6 a** und **7 a** zeigen den erwarteten negativen Effekt und setzen die 10 h-Halbwertstempertur im Vergleich zum Azoester aus unsubstituierter Essigsäure herab. Überraschend ist jedoch der steile Anstieg der Zerfallstemperturen bei den Derivaten aus Dichloressigsäure **6 b** und **7 b**. Die Betrachtung eines Kalottenmodells läßt in diesem Fall jedoch erkennen, daß das verbleibende Wasserstoffatom der Essigsäuremethylgruppe aus der angenommenen Ebene, welche für die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung notwendig ist, herausgedreht wird. Außerdem erkennt man an Kalottenmodellen, daß die sterische Hinderung der Alkylgruppen der Säurereste im Azoester verschieden groß ist. Am geringsten ist die Hinderung erwartungsgemäß bei der Ameisensäure; die Methylgruppe der Essigsäure stört stärker als die Ethylgruppe der Propionsäure, denn die CH<sub>2</sub>-Gruppe beim Ethylrest hat einen geringeren Raumbedarf als die Methylgruppe der Essigsäure. Die größte sterische Hinderung findet sich bei der Pivalinsäure (Trimethyllessigsäure), und infolgedessen fällt die 10 h-Halbwertstempertur.

Die Azoester aus Cyanessigsäure **6c** und **7c** erhöhen die Zerfallstemperaturen, indem die Cyanogruppe ebenfalls die sterische Anordnung des Sechsrings stört. Die Phenylessigsäure in den Verbindungen **6d** und **7d** erniedrigt hingegen wegen der sterischen Gruppenhäufung und verstärkter Resonanzmöglichkeit die 10 h-Halbwertstemperatur und ebenso — jedoch weniger stark ausgeprägt — die Methoxyessigsäure in den Azoestern **6e** und **7e**.

Diese Beobachtungen zeigen, daß bei den untersuchten Azoestern dann, wenn die Möglichkeit zur Ausbildung eines Sechsrings durch Wasserstoffbrücken-Bindung gestört wird, die Zerfallstemperaturen ansteigen. Das Beispiel des Dichloressigsäureesters verdeutlicht dies. Um sterische Effekte durch voluminöse Gruppen in den Säureresten weitgehend auszuschalten und nur den möglichen Einfluß der Wasserstoffbrücken-Bindung im Sechsring herauszufiltern, wurde auch das Azoesterderivat der Trifluoressigsäure (**6f**, **7f**) untersucht. Hier sind alle Wasserstoffatome des Essigsäurerestes durch Fluor ersetzt, und es gibt somit keine Möglichkeit einer Wasserstoffbrücken-Bindung zur Azogruppe und damit zur Ausbildung eines Sechsrings. In der Tat erhöhen sich die 10 h-Halbwertstemperaturen bei diesen beiden Azoestern um rund 40 °C im Vergleich zum Azoester aus unsubstituierter Essigsäure.

Die Annahme einer intramolekularen Wasserstoffbrücken-Bindung wird weiterhin gestützt durch den Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen **10a** und **10b**:

**10a****10b**

Die Methylprotonen des Essigsäurerestes von **10b** erscheinen bei 2,01 ppm, die der anderen Methylgruppen bei 1,47 ppm. Bei Ver-

bindung **10a** jedoch erscheint die Methylgruppe des Essigsäurerestes bei 1,94 ppm, und die Signale der Protonen der restlichen Methylgruppen liegen bei 1,54 ppm. Die Protonen des Azoesters sind also im Vergleich zu der Verbindung **10b** ohne Azogruppe zu tieferem Feld hin verschoben, ein Effekt, den man normalerweise bei Wasserstoffbrücken findet.

Es lassen sich also folgende Tendenzen bei den dargestellten homologen Reihen der Azoester erkennen, die sich aus dem Zusammenhang zwischen der Struktur und den 10 h-Halbwertstemperaturen ergeben: Aromatische Gruppen, welche direkt mit dem  $\alpha$ -C-Atom an der Azogruppe verknüpft sind, haben den größten Einfluß auf den Zerfall. Von untergeordneter Bedeutung ist bei den Azoestern der Struktur  $PhR^1R^2C=N=N-CR^3R^4Ph$  die Alkylgruppe der Ausgangsketazine, sofern sie linear ist. Die Variation der Carbonsäuregruppen hat mit Ausnahme des Essigsäurerestes nur dann größeren Einfluß auf den Zerfall, wenn es sich um stark verzweigte Säuregruppen handelt. Die Sonderstellung der Azoester aus Essigsäure ergibt sich aus der vergleichsweise höheren sterischen Hinderung und der Möglichkeit zur Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücken-Bindung.

Wir danken der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen E. V. für die Förderung dieser Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

### *Chlorierung der Ketazine*

a) Die Darstellung von 1,1'-Diphenyl-2,2'-dichlor-2,2'-azopropan (**8a**) erfolgt nach dem in Teil I beschriebenen Verfahren CB<sup>1</sup>.

b) Die Darstellung des 1,1'-Dichlor-1,1'-diphenyl-1,1'-azoethans (**1a**) und des 1,1'-Dichlor-1,1'-diphenyl-1,1'-azopropans (**2a**) erfolgt nach dem in Teil I beschriebenen Verfahren CA<sup>1</sup>.

### *Darstellung der Azoester*

Die Azoester **6a—6e**, **7a—7e** und **8b—8f**, sowie **9b** sind nach den in Teil I beschriebenen Verfahren A—D zugänglich<sup>1</sup>.

Hiervon abweichend sind die Azoester aus Trifluoressigsäure wie folgt darstellbar: 0,01 mol der Chlorazoverbindung werden in wasserfreiem Aceton gelöst und zu einer Lösung von 0,02 mol Natriumtrifluoroacetat in ca. 20 ml Aceton (das Salz ist sehr gut löslich) getropft. Sodann wird **2d** bei Raumtemperatur gerührt, das entstandene Natriumchlorid über eine feinporige Fritte abgesaugt und die Lösung im Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der entstandene flüssige Azoester ist licht- und hydrolyseempfindlich. Ein Versuch der Reinigung mittels Vakuumdestillation schlug fehl. Die Substanzen wurden durch Massenspektroskopie identifiziert.

Die C,H,N-Analysendaten waren für alle im folgenden angeführten Verbindungen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den errechneten Werten.

*1,1'-Di(chloracetoxy)-1,1'-diphenyl-1,1'-azoethan (6a)*

Herst. A, Ausb. 58,4%, Schmp. 116 °C;  $C_{20}H_{18}N_2O_4Cl_2$  (423).  
 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 7,7—7,2 (m, 5 H), 4,1 (s, 2 H), 2,1 (s, 3 H).

*1,1'-Di(dichloracetoxy)-1,1'-diphenyl-1,1'-azoethan (6b)*

Herst. B, Ausb. 49,3%, Schmp. 135 °C;  $C_{20}H_{18}N_2O_4Cl_4$  (492).  
 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 7,7—7,5 (m, 2 H), 7,5—7,3 (m, 3 H), 6,0 (s, 1 H), 1,9 (s, 3 H).

*1,1'-Di(cyanacetoxy)-1,1'-diphenyl-1,1'-azoethan (6c)*

Herst. B, Ausb. 69,3%, Schmp. 130 °C;  $C_{22}H_{20}N_4O_4$  (404).  
 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 7,6—7,3 (m, 5 H), 3,5 (s, 2 H), 2,0 (s, 3 H).

*1,1'-Di(phenylacetoxy)-1,1'-diphenyl-1,1'-azoethan (6d)*

Herst. B, Ausb. 42,2%, Schmp. 121 °C;  $C_{32}H_{30}N_2O_4$  (506).  
 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 7,3 (s, 10 H), 3,7 (s, 2 H), 1,7 (s, 3 H).

*1,1'-Di(methoxyacetoxy)-1,1'-diphenyl-1,1'-azoethan (6e)*

Herst. B, Ausb. 47,2%, Schmp. 92 °C;  $C_{22}H_{26}N_2O_6$  (414).  
 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 7,6—7,5 (m, 2 H), 7,4—7,3 (m, 3 H), 4,1 (s, 2 H), 3,4 (s, 3 H), 1,9 (s, 3 H).

*1,1'-Di(chloracetoxy)-1,1'-diphenyl-1,1'-azopropan (7a)*

Herst. A, Ausb. 51,8%, Schmp. 55 °C;  $C_{22}H_{24}N_2O_4Cl_2$  (451).  
 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 7,7—7,6 (m, 2 H), 7,5—7,3 (m, 3 H), 4,2 (s, 2 H), 2,2 (q, 2 H), 0,8 (t, 3 H).

*1,1'-Di(dichloracetoxy)-1,1'-diphenyl-1,1'-azopropan (7b)*

Herst. B, Ausb. 49,1%, Schmp. 135 °C;  $C_{22}H_{22}N_2O_4Cl_4$  (520).  
 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 7,7—7,6 (m, 2 H), 7,5—7,3 (m, 3 H), 6,0 (s, 1 H), 2,2 (q, 2 H), 0,8 (t, 3 H).

*1,1'-Di(cyanacetoxy)-1,1'-diphenyl-1,1'-azopropan (7c)*

Herst. A, Ausb. 65,3%, Schmp. 142 °C;  $C_{24}H_{24}N_4O_4$  (432).  
 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 7,6—7,3 (m, 5 H), 3,5 (s, 2 H), 2,2 (q, 2 H), 0,8 (t, 3 H).

*1,1'-Di(phenylacetoxy)-1,1'-diphenyl-1,1'-azopropan (7d)*

Herst. B, Ausb. 46,9%, Schmp. 142 °C;  $C_{34}H_{34}N_2O_4$  (534).  
 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 7,4 (m, 10 H), 3,7 (s, 2 H), 1,9 (q, 2 H), 0,7 (t, 3 H).

*1,1'-Di(methoxyacetoxy)-1,1'-diphenyl-1,1'-azopropan (7e)*

Herst. B, Ausb. 46,7%, Schmp. 103 °C;  $C_{24}H_{30}N_2O_6$  (442).  
 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 7,6—7,5 (m, 2 H), 7,5—7,3 (m, 3 H), 4,2 (s, 2 H), 3,4 (s, 3 H), 2,2 (q, 2 H), 0,8 (t, 3 H).

*1,1'-Diphenyl-2,2'-dichlor-2,2'-azopropan (8a)*

Herst. CB, Ausb. 75,8%, Schmp. 92 °C;  $C_{18}H_{20}N_2Cl_2$  (335).  
 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 7,2 (s, 5 H), 3,4 (q, 2 H), 1,7 (s, 3 H).

*1,1'-Diphenyl-2,2'-diformoxy-2,2'-azopropan (8b)*Herst. A, Ausb. 74,0%, Schmp. 99 °C; C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (354).<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 8,1 (s, 1 H), 7,3 (s, 5 H), 3,2 (q, 2 H), 1,6 (s, 3 H).*1,1'-Diphenyl-2,2'-diacetoxy-2,2'-azopropan (8c)*Herst. A, Ausb. 73,3%, Schmp. 92 °C; C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (382).<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,3 (s, 5 H), 3,1 (q, 2 H), 2,1 (s, 3 H), 1,5 (s, 3 H).*1,1'-Diphenyl-2,2'-dipropionoxy-2,2'-azopropan (8d)*Herst. C, Ausb. 69,8%, Schmp. 79 °C; C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (410).<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,3 (s, 5 H), 3,1 (q, 2 H), 2,4 (q, 2 H), 1,5 (s, 3 H).*1,1'-Diphenyl-2,2'-dibutoxy-2,2'-azopropan (8e)*Herst. C, Ausb. 48,8%, Schmp. 50 °C; C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (438).<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,3 (s, 5 H), 3,1 (q, 2 H), 2,3 (q, 2 H), 1,8—1,4 (m, 5 H), 0,9 (t, 3 H).*1,1'-Diphenyl-2,2'-diisobutoxy-2,2'-azopropan (8f)*Herst. D, 46,2%, Schmp. 76 °C; C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (438).<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,3 (s, 5 H), 3,1 (t, 2 H), 2,5 (sept, 1 H), 1,5 (s, 3 H), 1,1 (d, 6 H).*1,1',2,2'-Tetraphenyl-2,2'-dichlor-2,2'-azopropan (9a)*Herst. CA, Ausb. 78,2%, Schmp. 156 °C; C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (487).<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,4—7,0 (m, 10 H), 3,5—3,1 (m, 4 H).*1,1',2,2'-Tetraphenyl-2,2'-diacetoxy-2,2'-azopropan (9b)*Herst. A, Ausb. 75,4%, Schmp. 189 °C; C<sub>34</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (534).<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,2 (s, 10 H), 3,2 (s, 4 H), 2,1 (s, 3 H).

## Literatur

- 1 Braun D., Jakobi R., Monatsh. Chem. **113**, 1403 (1982).
- 2 Röchardt Ch., Angew. Chem. **82**, 845 (1970).
- 3 Overberger C. G., Hale W. F., Berenbaum M. B., J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2618 (1951).
- 4 Overberger C. G., Hale W. F., Berenbaum M. B., Finestone A. B., J. Amer. Chem. Soc. **76**, 6185 (1953).
- 5 Newman M. S., Steric Effects in Organic Chemistry, S. 206. New York: Wiley. 1956.
- 6 Newman M. S., J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4783 (1950).
- 7 Cohen S. G., Groszos St. J., Sparrow D. B., J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2154 (1959).
- 8 Privatmitteilung Nuyken O., Schuster H., TU München.