

ÜBER BIS-(ω -NITROSOSTYROLE) UND AZOXYSTYROLE

Jörg Beger, Rainer Holm

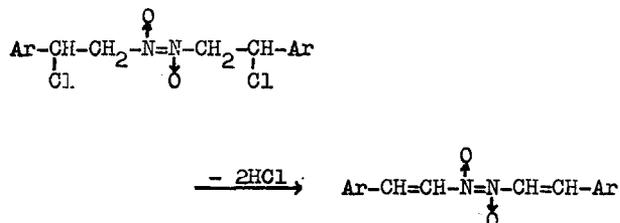
und Wilhelm Pritzkow

Technische Hochschule für Chemie "Carl Schorlemmer",

Merseburg

(Received 4 June 1965)

Vor einiger Zeit konnten wir durch kinetische Untersuchungen und durch Konkurrenzreaktionen nachweisen, daß Bis-(chlornitrosoverbindungen) mit nucleophilen Basen ebenso wie α -Chloroxime¹⁾ nach einem Eliminierungs-Additions-Mechanismus reagieren²⁾. Die Isolierung der intermediär auftretenden monomeren Nitrosoolefine gelang bisher nicht³⁾. Bei der Umsetzung der aus Styrol und NOCl gebildeten Bis-(chlornitrosoverbindung) mit tertiären Aminen in inerten Lösungsmitteln erhielten wir aber ein Eliminierungsprodukt, das sich wie ein dimeres Nitrostyrol verhielt²⁾:



Auch aus kernsubstituierten Styrolen waren über die entsprechenden Bis-(chlornitrosoäthylbenzole) dimere ω -Nitrosostyrole zugänglich (Tab. 1).

Alle Bis-(ω -nitrosostyrole) zeigen die typische Bis-nitrosobande bei 330-400 μ ; das Absorptionsmaximum ist gegenüber dem der entsprechenden Bis-(chlornitrosoäthylbenzole) wegen der durchgehenden Konjugation bathochrom verschoben (Tab. 1). Im IR-Spektrum treten in dem für Bis-(nitrosoverbindungen) charakteristischen Bereich (1160-1430 cm^{-1}) drei Banden auf. Trans-Nitrosodimere müßten in diesem Bereich eine Einzelbande, cis-Nitrosodimere müßten eine Doppelbande besitzen⁴⁾.

Alle bisher dargestellten Bis-(ω -nitrosostyrole) sind so schwer löslich, daß ihre NMR-Spektren nicht aufgenommen werden konnten.

Die Struktur der Bis(ω -nitrosostyrole) ergibt sich aus folgenden Reaktionen:

- a. Umsetzung mit Piperidin liefert α -Piperidinoaryl-acetaldoxime²⁾,
- b. Reduktion mit Lithiumalanat liefert β -Aryläthylamine²⁾,

Tab. 1 Eigenschaften der Bis-(ω -nitrosostyrole)

Substituent	Smp. °C	Absorptionsbanden				
		UV a)	(m μ) b)	IR (cm ⁻¹) c)		
-	180 Zers.	305	337			
p-Me	143-144	305	349	1175	1245	1340
p-Et	132	305	349	1180	1255	1340
2,5-Me ₂	148-150	300	339	1210	1250	1335
p-i-Pr	132-133	305	349	1190	1250	1350
2,4,6-Me ₃	141	305	356	1190	1243	1337
2,3-C ₄ H ₄ d)	152-153	292	398	c)		
3,4-C ₄ H ₈ e)	140-142	305	358	1205	1265	1335
p-Cl	152-153	305	344	1180	1255	1345
p-Br	157-159	305	346	1180	1255	1340
p-J	160-161	300	349	1175	1235	1330
p-OCH ₃	139-140	305	370	1190	1270	1340

a) Absorptionsmaximum der entsprechenden Bis-(chlornitroso-
verbindung) in Benzol; $\log \epsilon = 3,9 - 4,0$

b) Absorptionsmaximum des Bis-(ω -nitrosostyrols) in Benzol;
 $\log \epsilon = 4,5 - 4,7$

c) nicht untersucht

d) Ausgangsprodukt α -Vinyl-naphthalin

e) Ausgangsprodukt β -Vinyl-tetralin

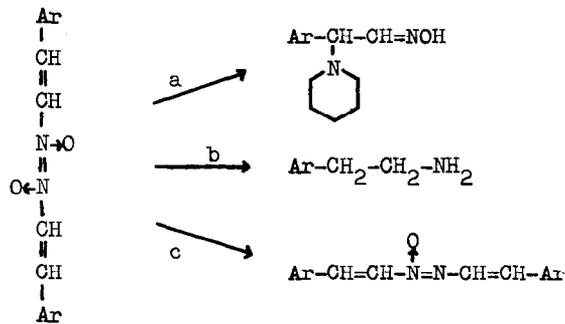
Tab. 2 Eigenschaften der Azoxystyrole

Substituent	Ausbeute ^{a)}		Smp. λ_{\max} ^{b)}		Analysenwerte (%)		
	% d.Th.	°C	m μ		C	H	N
p-Me	36	172	402		78,47	6,53	10,06
C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O (278,3)					77,67	6,52	10,07
p-Et	35	144	404		78,24	7,20	9,17
C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O (306,4)					78,40	7,24	9,14
p-i-Pr	50	140-141	398		79,15	7,77	8,38
C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O (334,4)					79,00	7,84	8,38
p-Cl	10	193	396		59,77	3,53	8,78
C ₁₆ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O (319,2)					60,20	3,79	8,78
p-OCH ₃	15	172	412		68,96	5,58	9,27
C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₃ (310,3)					69,66	5,85	9,03
2,5-Me ₂	42	166	393		78,29	7,02	8,88
C ₂₀ H ₂₂ N ₂ O (306,4)					78,40	7,24	9,14

a) Rohprodukt

b) in Benzol; log ϵ = 4,3 - 4,7

- c. Hydrierung in Tetrahydrofuran-Suspension in Gegenwart von Palladium/A-Kohle liefert Azoxystyrole (Tab. 2).



Herrn Prof. Dr. W. Lüttke (Göttingen) danken wir für wertvolle Diskussionen.

Unseren Laborantinnen, Frau G. Lauterbach und Frl. R. Simke, danken wir für ihre Mithilfe bei den präparativen Arbeiten.

Literaturverzeichnis

- 1) A. Lornow u. H.D. Jordan, Chem. Ber. 94, 76 (1961)
- 2) W. Fritzkow, H. Schaefer, P. Pabst, A. Ebenroth
u. J. Beger, J. prakt. Chem. [4], im Druck
- 3) I.L. Knunjanz u. Mitarbb. (Ber. Akad. Wiss. UdSSR 146,
1088 (1962)) beschrieben die Darstellung von 1-Ni-
trosocyclohexen. Nach unseren Erfahrungen ist aber
1-Nitrosocyclohexen nicht stabil, es polymerisiert,
ehe es isoliert werden kann.
- 4) B.G. Gowenlock u. W. Lüttke, Quarterly Rev. (chem.
Soc., London) 12, 321 (1958)