

ZUR KENNTNIS VON 1-BENZOLAZO-ALKENEN

H. Simon und S. Brodka<sup>+</sup>

Chemisches Institut Fakultät für Landwirtschaft und Gartenbau,  
8050 Freising-Weihenstephan, Technische Hochschule München

(Received in Germany 23 October 1969; received in UK for publication 7 November 1969)

Die in letzter Zeit verschiedentlich beschriebenen 1-Benzolazoalkene (1) (1-3) vermögen zu En-(1)-on-(3)-phenylhydrazonen (3) zu isomerisieren (4,5), bzw. HX wie z.B. Methanol in einer 1,4-Addition zu  $\alpha$ -substituierten Phenylhydrazonen anzulagern (2-4,6). An einigen der kürzlich beschriebenen Derivate von 1 (3) untersuchten wir, wie die Reaktionsgeschwindigkeiten (RG) der Übergänge 1  $\rightarrow$  3 bzw. 1  $\rightarrow$  5 insbesondere von der Natur der Gruppe R<sup>1</sup> (vgl. Schema und Tab. 1) abhängen.

Die Reaktionen ließen sich meist UV-spektroskopisch gut verfolgen. R<sup>1</sup> ist auf die RG-Konstanten der Methanoladdition an 1 in Methanol/Essigsäure/Natriumacetat nur von geringem Einfluß (Tab. 1). Dies könnte mit einer synchronen Addition 1  $\rightarrow$  4  $\rightarrow$  5 erklärt werden. Hierbei würden zwei Effekte gegeneinander wirken. Je stärker elektronenanziehend R<sup>1</sup> ist, desto weniger basisch ist das  $\alpha$ -Stickstoffatom und umso stärker ist C-2 positiviert. Die schwache Basizität des Stickstoffs erschwert die Protonenaufnahme, die Positivierung von C-2 erleichtert die Bindung von CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>. Entsprechendes gilt umgekehrt für positivierende Gruppen. Die Cyclopentenreihe

---

+ unter teilweiser Mitarbeit von A. Kraus

addiert ca. 10mal rascher als die Cyclohexenreihe.

Die bisher nur durch basische Katalyse beschriebene Umlagerung  $\underline{1} \rightarrow \underline{3}$  lässt sich auch durch Säuren katalysieren (Tab. 2). Die RG-Konstanten zeigen eine starke Abhängigkeit von  $R^1$ . Der stark negative Hammettsche  $\rho$ -Wert spricht für eine Reaktionsbeschleunigung durch erhöhte Elektronendichten am Reaktionsort. Im vorliegenden Fall dürfte das Ausmaß der Protonierung des  $\alpha$ -Stickstoffatoms ( $\underline{1} \rightarrow \underline{2}$ ) entscheidend sein.

In basischem Medium erfolgt sowohl Isomerisierung von  $\underline{1}$  zu  $\underline{3}$  wie in Gegenwart von Methanol dessen Addition an  $\underline{1}$  zu  $\underline{5}$ . Für  $\underline{1a}$  ist die RG der Methanoladdition in dem geringen untersuchten Intervall proportional der Basenkonzentration. Elektronenziehende Gruppen beschleunigen die Addition. Es lässt sich ein positiver  $\rho$ -Wert abschätzen, d.h. es reagiert eine Stelle umso rascher, je stärker sie durch elektronenziehende Gruppen positiviert wird. Diese Positivierung dürfte an C-2 von  $\underline{1}$  auftreten. Auch die Isomerisierung wird im basischen Medium durch elektronenziehende Gruppen beschleunigt.

Dies ist zu verstehen, da eine Base an C-3 ein Proton umso leichter abstrahiert, je stärker C-2 positiviert ist. In erster Näherung verhält sich die RG der Isomerisierung von  $\underline{1}$  zu  $\underline{3}$  im basischen Medium zur Methanoladdition, unter den bei Tab. 1 genannten basischen Bedingungen, wie 1 : 1. In 0,4 M Lösung von Triäthylamin in Tetrahydrofuran isomerisiert  $\underline{1a}$  bei 35° C mit  $k = 8,6 \cdot 10^{-5} \text{ sec.}^{-1}$ .  $\underline{1c}$  und  $\underline{1d}$  bleiben unter diesen Bedingungen und sogar in siedendem Triäthylamin, unverändert.

Die in den Tabellen aufgeführten Substanzen wurden auch präparativ dargestellt und sind durch korrekte Elementaranalysen und NMR-Spektren charakterisiert,  $\underline{3e}$ ,  $\underline{5e}$  und  $\underline{3d}$  jedoch nur durch UV-Spektren und DC.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium und Sachbeihilfen und dem Fonds der Chemischen Industrie für Chemikalien.

TABELLE 1

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Addition von Methanol an 1-Benzolazoalkene (1) in methanolischer Lösung unter verschiedenen Bedingungen bei  $25 \pm 0,2^\circ \text{C}$

Verbindung ( $\lambda_{\text{max}} [\text{m}\mu]$ )	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup> R <sup>3</sup>	Bedingungen	$\lambda_{\text{max}} [\text{m}\mu]$ von <u>3a-g</u>	k [sec <sup>-1</sup> ].10 <sup>3</sup>
<u>1a</u> (330)	NO <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	Essigsäure 0,85 m Na-Acetat 0,04 m	388	0,067
<u>1b</u> (315)	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	"	"	320	0,2 - 0,3 <sup>a)</sup>
<u>1c</u> (304)	H	"	"	275	0,14
<u>1d</u> (314)	CH <sub>3</sub>	"	"	278	0,12
<u>1e</u> (332)	OCH <sub>3</sub>	"	"	286	0,040
<u>1f</u> (335)	NO <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	"	386	0,84
<u>1g</u> (312)	H	"	"	279	1,06
<u>1a</u>	NO <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	2,9·10 <sup>-3</sup> m KOH	-	0,14
"	"	"	10·10 <sup>-3</sup> "	-	0,48
"	"	"	20·10 <sup>-3</sup> "	-	0,88
<u>1c</u>	H	"	500·10 <sup>-3</sup> "	-	0,08

a) Wegen der geringen Unterschiede der UV-Absorption zwischen 1b und 5b und der Einstellung eines Gleichgewichts ließ sich der Wert nicht genauer bestimmen.

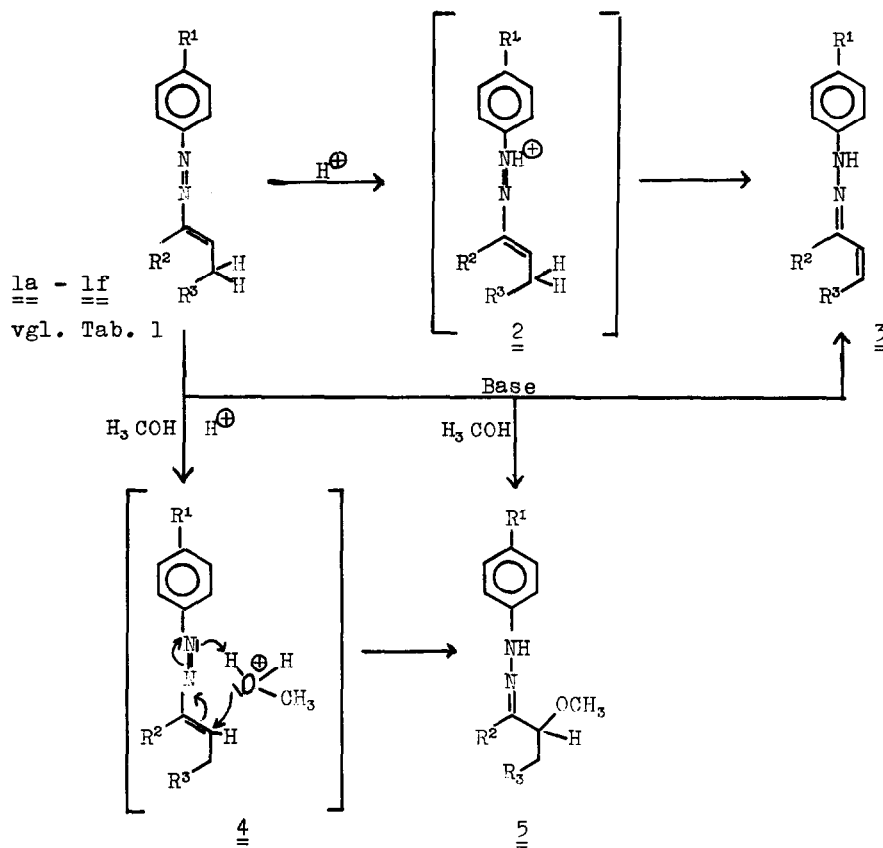
TABELLE 2

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung 1 → 3 in 0,55 m HCL/Tetrahydrofuran bei  $25 \pm 0,2^\circ \text{C}$

Verbindung ( $\lambda_{\text{max}} [\text{m}\mu]$ ) <sup>a)</sup>	$\lambda_{\text{max}} [\text{m}\mu]$ von <u>3a-e</u>	k [sec <sup>-1</sup> ].10 <sup>5</sup>	ρ-Wert nach Hammett
<u>1a</u> (378)	288; 405	1,69	-3,18
<u>1b</u> (322)	334; 345	21,5	-3,05
<u>1c</u> (284)	303; 319	507	
<u>1d</u> (287)	307; 323	1810	-3,25
<u>1e</u> (238)	313; 336	2860 <sup>b)</sup>	

a) Protonierte Form

b) abgeschätzt nach Hammett-Beziehung



## Literaturverzeichnis

- 1 M. L. Wolfrom, A. Thompson, D. R. Lineback, *J. Org. Chem.* 27, 2563 (1962)
- 2 L. Caglioti, G. Rosini, F. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3865 (1966)
- 3 S. Brodka, H. Simon, *Chem. Ber.* 102, 3647 (1969) (siehe da auch weitere frühere Literatur)
- 4 H. Simon, W. Moldenhauer, *Chem. Ber.* 101, 2124 (1968)
- 5 A. Dondoni, G. Rossini, G. Mossa, L. Caglioti, *J. Chem. Soc. [London]* 1968 B, 1404 (siehe da auch frühere Literatur dieser Arbeitsgruppe)
- 6 L. Caglioti, A. Dondoni, G. Rosini, *Chim. et Ind.* 50, 122 (1968)