

REAKTION EINIGER KETO-PHENYLHYDRAZONE MIT J_2 /PYRIDIN⁽¹⁾

J. Schantl

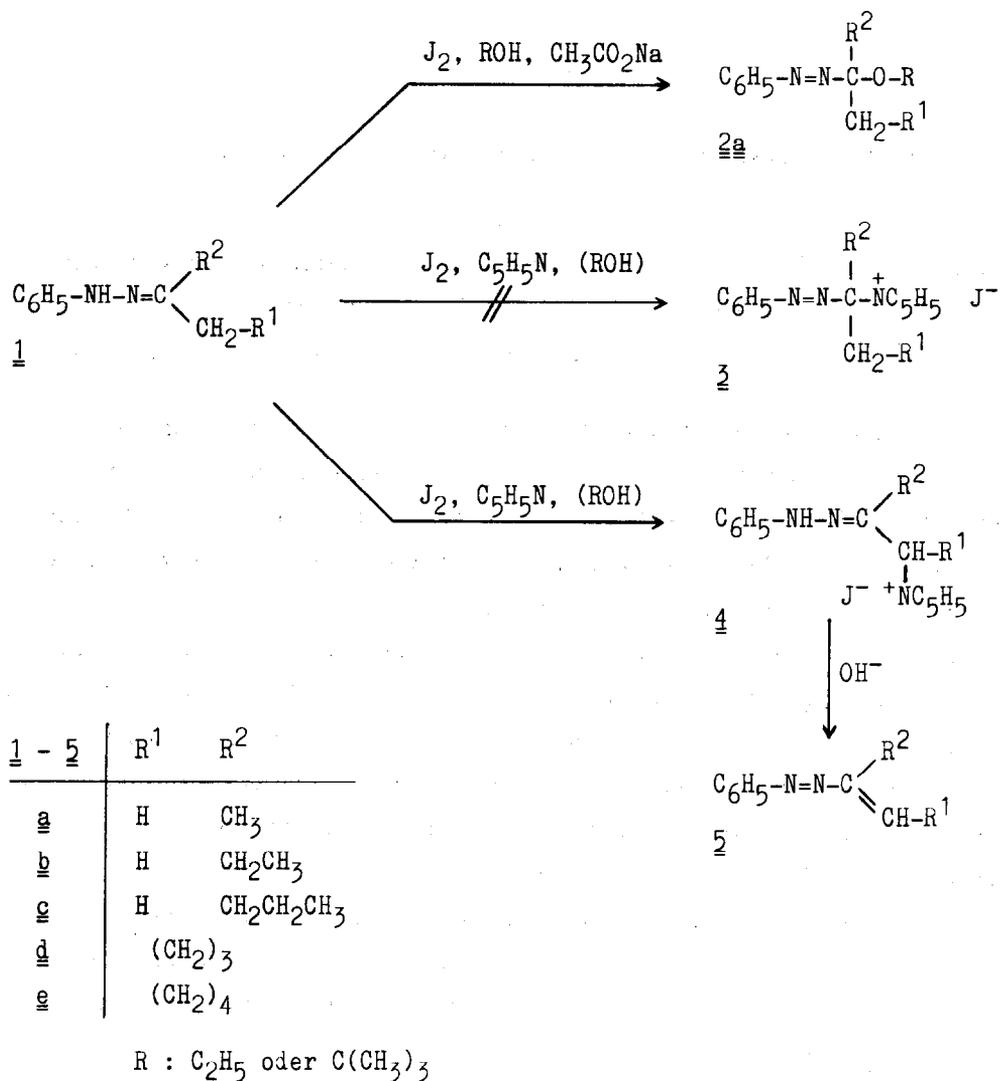
Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität,
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck, Österreich

(Received in Germany 23 November 1970; received in UK for publication 7 December 1970)

Wie unlängst berichtet wurde⁽²⁾, entstehen bei der Umsetzung von Aceton-phenylhydrazon (1a) mit J_2 in aliphat.-alkoholischen Lösungen 2-Phenylazo-2-alkoxy-propane (2a). Zur Neutralisation des bei der Oxidation des Phenylhydrazons 1a freiwerdenden HJ wird Na-acetat·3H₂O verwendet, an dessen Stelle auch Triäthylamin⁽³⁾ treten kann.

Einen vollkommen andersartigen Verlauf nimmt die Reaktion von Aceton-phenylhydrazon (1a) mit 1 Äquiv. J_2 in alkoholischer Lösung (Äthanol, t-Butyl-alkohol), wenn als Base Pyridin (Überschuß) zugegen ist: Als Reaktionsprodukt fällt ein kristallines Salzgemisch an, aus welchem nach Eluieren des wasserlöslichen Pyridin·HJ ein in H₂O schwer lösliches Salz isoliert werden kann. Dieses Salz hat nicht die zufolge der Elementaranalyse (Tab. 1) und in Analogie zu den "Azo-äthern" 2a formulierbare Struktur 3a, welche durch das NMR-Spektrum (Tab. 2) eindeutig ausgeschlossen wird; vielmehr ist dieses Reaktionsprodukt auf Grund der NMR-spektroskopischen Daten 1-Pyridinium-2-propanon-phenylhydrazon-jodid (4a).

Das Verfahren der Oxidation von Aceton-phenylhydrazon (1a) mit J_2 /Pyridin (in alkohol. Lösung oder nur in Pyridin als Lösungsmittel) zum Pyridinium-jodid 4a wurde auf einige Phenylhydrazone aliphat. und cycloaliphat. Ketone (1b - 1e) zur Darstellung der Pyridinium-jodide 4b - 4e angewendet. Bei den Phenylhydrazonen von Methylketonen wird der Pyridinium-Substituent ausschließlich in die Methylgruppe und nicht in die Methylengruppe eingeführt, wie den NMR-Spektren der Pyridinium-jodide 4b und 4c zu entnehmen ist (Tab. 2).



Diese Umsetzung von Keto-phenylhydrazonen mit J₂/Pyridin zu α-Pyridinium-keto-phenylhydrazon-jodiden 4 stellt eine neue Variante und methodische Erweiterung des als Ortoleva-King Reaktion⁽⁴⁾ bekannten Verfahrens dar, wonach in aktivierte Methyl- und Methylengruppen im System J₂/Pyridin ein Pyridinium-Substituent eingeführt wird.

Tabelle 1: Experimentelle und elementaranalytische Daten zu 4.

R ¹	R ²	Schmp. ^(a) (Zers.)	Ausb. %	Elementaranalyse ^(b)					
				C ber. gef.	H ber. gef.	N ber. gef.	C ber. gef.	H ber. gef.	N ber. gef.
<u>4a</u>	H CH ₃	150-5 ^o	60	47,60	47,83	4,57	4,51	11,90	12,34
<u>4b</u>	H CH ₂ CH ₃	142-5 ^o	31	49,06	48,96	4,94	4,77	11,44	11,61
<u>4c</u>	H CH ₂ CH ₂ CH ₃	148-51 ^o	48	50,40	50,27	5,29	5,18	11,01	11,16
<u>4d</u>	(CH ₂) ₃	128-30 ^o	53	50,68	50,70	4,79	4,79	11,08	11,40
<u>4e</u>	(CH ₂) ₄	119-23 ^o	65	51,92	51,97	5,13	4,96	10,68	11,07

(a) Umkristallisation aus Methanol (4a, 4d und 4e), aus H₂O (4b und 4c)

(b) Die Elementaranalysen wurden von Dr. J. Zak im Mikroanalyt. Laboratorium des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Wien durchgeführt

Tabelle 2: NMR-Spektroskopische Daten^(a) zu 4. (τ , (CD₃)₂SO)

	H-N und ⁺ NC ₅ H ₅	C ₆ H ₅	H-C-N ⁺	R ¹	R ²
<u>4a</u>	0,7-2,1 m 6H	2,6-3,6 m 5H	4,48 s 2H		7,95 s 3H
<u>4b</u>	0,5-2,1 m 6H	2,7-3,5 m 5H	4,46 s 2H		7,51 q 2H, 8,85 t 3H (J = 7 Hz)
<u>4c</u>	0,5-2,0 m 6H	2,7-3,6 m 5H	4,47 s 2H		7,50 t 2H, (J = 8 Hz) 8,0-9,2 m 5H
<u>4d</u>	0,6-2,1 m 6H	2,7-3,6 m 5H	3,9-4,5 m 1H		7,0-8,5 m 6H
<u>4e</u>	0,6-2,1 m 6H	2,7-3,7 m 5H	3,9-4,5 m 1H		6,4-8,9 m 8H

(a) JEOL C-60-HL, 60 MHz

Einige Pyridinium-Salze vom Typ der Verbindung 4e (mit verschiedenen Substituenten im Phenylring) sind auch auf andere Weise dargestellt worden⁽⁵⁾, und zwar entweder ausgehend von 2-Chlor-cyclohexanon mit Pyridin und einem Arylhydrazin oder durch Umsetzung von 2-Pyridinium-cyclohexanon-jodid (dem Ortoleva-King Produkt von Cyclohexanon) mit einem Arylhydrazin. 2-Pyridinium-cyclopentanon-phenylhydrazon-chlorid und 2-Pyridinium-cyclohexanon-phenylhydrazon-chlorid (entsprechend den Jodiden 4d und 4e dieser Reihe) wurden in der genannten Arbeit⁽⁵⁾ als Zwischenprodukte bei der Synthese von 1-Phenylazocyclopenten (5d) bzw. 1-Phenylazo-cyclohexen (5e) erwähnt, jedoch als solche nicht isoliert oder charakterisiert.

Die α -Pyridinium-keto-phenylhydrazon-jodide 4 sind Ausgangsprodukte für die daraus durch Einwirkung von wässr. Alkali leicht zugänglichen 1-Phenylazo-alkene 5; über die Ergebnisse diesbezüglicher Untersuchungen soll in einer gesonderten Mitteilung berichtet werden.

Die NMR-spektroskopischen Daten wurden mit einem Gerät ermittelt, welches in dankenswerter Weise vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung zur Verfügung gestellt worden ist.

Literaturzitate:

- (1) Oxidationsprodukte von Arylhydrazon-Verbindungen, 5. Mitt.;
4. Mitt. Ref.⁽²⁾
- (2) J. Schantl, Tetrahedron Letters (1970), 5785
- (3) Unveröffentlichte Untersuchungen
- (4) F. Kröhnke, Angew. Chem. 75, 181/189 (1963)
H. Krauch und W. Kunz, "Reaktionen der Organischen Chemie", Hüthig,
Heidelberg (1969), S. 433 und dort angegebene Literatur
- (5) S. Brodka und H. Simon, Chem. Ber. 102, 3647 (1969)