

Enazide, 2. Mitt.:

Synthese von 1,3-Diaryl-2-azido-propenonen (α -Azido-chalkonen)

Von

D. Knittel, H. Hemetsberger und H. Weidmann

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie
der Technischen Hochschule in Graz

(Eingegangen am 3. September 1969)

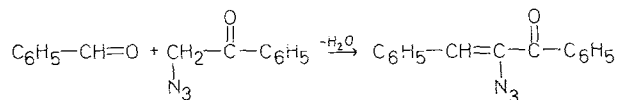
Durch Kondensation von verschiedenen ω -Azidoacetophenonen mit aromatischen Aldehyden wurde eine Reihe von α -Azidochalkonen erhalten.

Synthesis of 1,3-Diaryl-2-azido-propenones (α -Azido-chalcones)

Some α -azido-chalcones are prepared by condensation of ω -azido-acetophenones with aromatic aldehydes.

α -Azidozimtsäureester sind durch Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Azidoessigester in Gegenwart von Äthylat darstellbar. Auf diese Weise wurde eine Reihe von α -Azidozimtsäureestern erhalten¹.

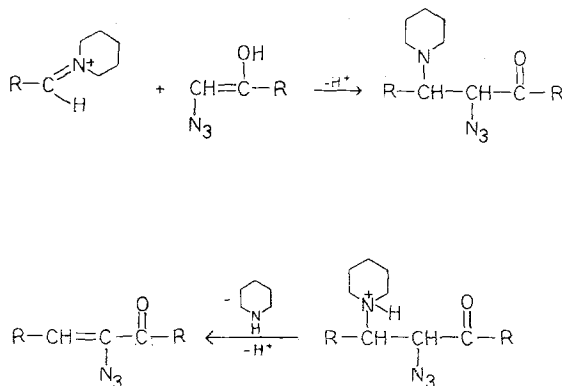
In vorliegender Arbeit wird über eine neue Klasse von α -Azido-carbonylverbindungen, die 1,3-Diaryl-2-azidopropenone (α -Azidochalkone) berichtet, die durch Kondensation von ω -Azidoacetophenonen mit aromatischen Aldehyden unter *Knoevenagel*-Bedingungen erhalten werden können.



In der Tabelle sind alle auf diesem Weg erhaltenen α -Azidochalkone mit Ausbeuten, Schmelzpunkt und Elementaranalyse angeführt. Es sind gelb gefärbte licht- und wärmeempfindliche Verbindungen, die jedoch stabiler sind als die α -Azidozimtsäureester.

¹ 1. Mitt.: H. Hemetsberger, D. Knittel und H. Weidmann, Mh. Chem., **100**, 1599 (1969).

Im Gegensatz zu den Azidoestern sind die Azidoacetophenone gegen schwaches Alkali sehr labil und zersetzen sich auch spontan unter Stickstoffentwicklung. Mit Piperidin-acetat, dessen Basizität zur Bildung eines Enolats nicht ausreicht, konnte die Kondensation jedoch erfolgreich durchgeführt werden. Der Mechanismus besteht in einem Angriff des durch gleichzeitige Einwirkung von Säure und Base gebildeten Enols auf das Aldiminiumsalz². Das gebildete Amin spaltet dann unter dem Einfluß der Säure den Aminkatalysator unter Bildung der Doppelbindung ab.



Die Struktur der α -Azidochalkone konnte durch IR- und NMR-Untersuchungen gesichert werden. Das Resonanzsignal des olefinischen Protons liegt im Bereich von δ 6,2—6,4 (CDCl_3). Die IR-Spektren zeigten die Azidbande bei $4,71 \mu$ (2120 cm^{-1}), die Carbonylbande im Bereich von $5,99$ — $6,05 \mu$ (1670 — 1655 cm^{-1}), und die Absorption der Doppelbindung von $6,15$ — $6,22 \mu$ (1625 — 1610 cm^{-1}).

Experimenteller Teil

Synthese der ω -Azidoacetophenone: 0,1 Mol ω -Bromacetophenon, gelöst in 130 ml absol. Dimethylformamid, werden bei 0 — 10° mit 0,11 Mol NaN_3 versetzt. Man rührt 30—40 Min. und gießt dann auf 600 ml Eiswasser; die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit H_2O und eiskaltem Äthanol gewaschen. Durch Kristallisation aus Äthanol bei 60 — 65° , gegebenenfalls mit Aktivkohle, erhält man nahezu farblose Kristalle, die lichtgeschützt und kühl zu lagern sind.

ω -Azidoacetophenon: Schmp. 15° (Lit. 17° ³), p-Brom- ω -azidoacetophenon, Schmp. 81° (Lit. 86 — 87° ³), p-Methyl- ω -azidoacetophenon, Schmp. 64°

² H. O. House, „Modern Synthetic Reactions“, Benjamin, New York (1965), 225.

³ J. H. Boyer und D. Straw, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4506 (1952).

Tabelle 1. 1-(Aryl)-2-azido-3-(aryl')-2-propen-1-one

Nr.	Aryl	Aryl'	Ausb., % d. Th.	Schmp., (korr.) °C	Summenformel	Analysen N
1	Phenyl	Phenyl	91	66—67	C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O	ber. 16,86 gef. 16,75
2	Phenyl	p-Tolyl	81	liqu.	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O	ber. 15,96 gef. 16,10
3	Phenyl	p-Methoxyphenyl	83	84	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O ₂	ber. 15,05 gef. 15,87
4	Phenyl	p-Chlorphenyl	83	84—85	C ₁₅ H ₁₀ ClN ₃ O	ber. 14,82 gef. 14,92
5	Phenyl	p-Nitrophenyl	43	112,5	C ₁₅ H ₁₀ N ₄ O ₃	ber. 19,04 gef. 19,00
6	p-Tolyl	Phenyl	79	90—91	C ₁₆ H ₁₃ N ₃ O	ber. 15,96 gef. 15,91
7	p-Tolyl	p-Tolyl	33	43—44	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ O	ber. 15,15 gef. 15,20
8	p-Tolyl	p-Methoxyphenyl	43	79—80	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ O ₂	ber. 14,32 gef. 14,19
9	p-Tolyl	p-Chlorphenyl	50	70—71	C ₁₆ H ₁₂ ClN ₃ O	ber. 14,12 gef. 13,87
10	p-Tolyl	p-Nitrophenyl	28	126—126,5	C ₁₆ H ₁₂ N ₄ O ₃	ber. 18,17 gef. 18,36
11	p-Tolyl	p-Bromphenyl	60	73—75	C ₁₆ H ₁₂ BrN ₃ O	ber. 12,28 gef. 12,33
12	p-Chlorphenyl	Phenyl	47	61—62	C ₁₅ H ₁₀ ClN ₃ O	ber. 14,82 gef. 14,78
13	p-Chlorphenyl	p-Tolyl	85	99—100	C ₁₆ H ₁₂ ClN ₃ O	ber. 14,12 gef. 14,12
14	p-Chlorphenyl	p-Methoxyphenyl	94	117—118	C ₁₆ H ₁₂ ClN ₃ O ₂	ber. 13,41 gef. 13,69
15	p-Chlorphenyl	p-Chlorphenyl	69	104,5	C ₁₅ H ₉ Cl ₂ N ₃ O	ber. 13,21 gef. 13,05
16	p-Chlorphenyl	p-Nitrophenyl	62	126—128	C ₁₅ H ₉ ClN ₄ O ₃	ber. 17,06 gef. 16,97
17	p-Chlorphenyl	2,6-Dichlorphenyl	74	87,5—89,5	C ₁₅ H ₈ Cl ₃ N ₃ O	ber. 11,92 gef. 12,10
18	p-Bromphenyl	p-Bromphenyl	74	104—106	C ₁₅ H ₉ Br ₂ N ₃ O	ber. 10,59 gef. 10,06
19	p-Bromphenyl	2,4,6-Trimethyl- phenyl	72	126—129	C ₁₈ H ₁₆ BrN ₃ O	ber. 11,22 gef. 11,35
20	p-Nitrophenyl	p-Chlorphenyl	56	133—135	C ₁₅ H ₉ ClN ₄ O ₃	ber. 17,05 gef. 17,13

(Lit. 58—60⁴), p-Chlor- ω -azidoacetophenon, Schmp. 73°, p-Nitro- ω -azidoacetophenon, Schmp. 89—92° (Reaktionstemp. — 10 bis 0°, -dauer 10 bis 15 Min.).

Synthese der α -Azidochalkone: Die in der Tab. angegebenen Ausb. beziehen sich auf eingesetztes Azidoacetophenon; Schmp. über 80° sind Zersetzungspunkte.

Zur Mischung aus 20—40 ml absol. Äthanol, 0,01 Mol Piperidinacetat und 0,025 Mol Aldehyd werden 0,02 Mol ω -Azidoacetophenon gegeben. Man läßt 20—40 Stdn. lichtgeschützt bei Raumtemp. stehen, bis chromatographisch kein Azidoketon nachweisbar ist (Laufmittel Benzol oder CH_2Cl_2 —Benzin—Aceton 50 : 50 : 1).

a) Falls das Produkt kristallin anfällt, wird filtriert, mit eiskaltem Äthanol nachgewaschen und aus Äthanol bzw. Benzol—Benzin bei 60—65° umkristallisiert (Verbindungen **6**, **11**, **13**, **14**, **15**, **18**).

b) Falls kein oder nur wenig Niederschlag auftritt, wird bei 30° eingedampft, der Rückstand durch Kühlen und Anreiben mit Äthanol zum Kristallisieren gebracht und durch Kristallisation aus Äthanol, bzw. Benzin—Benzol-Gemischen gereinigt (Verbindungen **3**, **4**, **5**, **8**, **10**).

c) Nichtkristallisierende Rückstände werden in Benzol oder Äther aufgenommen, mit verd. HCl, verd. NaHSO_3 , NaHCO_3 und H_2O gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Nach dem Einengen werden die Verbindungen **16**, **19**, **20**, gelöst in Petroläther bzw. Petroläther—Benzol-Gemischen über eine Schicht von 2 cm Kieselgel filtriert, und nach dem Einengen aus Äthanol bzw. Benzol—Benzin-Gemischen umkristallisiert.

Die Verbindungen **1**, **2**, **7**, **9**, **12** werden durch Säulenchromatographie an Kieselgel Merck 0,02—0,5 mm (Benzin—Benzol 1 : 1) gereinigt und anschließend umkristallisiert.

Die Synthese der Verbindung **20** wird in 30 ml absol. Äthanol + 30 ml absol. CHCl_3 durchgeführt. Aufarbeitung nach c).

*Synthese von **17** und **19*** in 20 ml absol. Methanol + 20 ml absol. Cyclohexan mit 0,10 Mol Piperidinacetat, Aufarbeitung nach c).

⁴ H. Behringer und U. Tuerck, Chem. Ber. **99**, 1815 (1966).