# 250. Valenzisomerisierungsversuche an substituierten 2-Phenyl-4-phenylazo-benzotriazolen: Grenzen der *Boulton-Katritzky*-Umlagerung

von **Heinz Balli** und **Sigmund Gunzenhauser**[1])

Institut für Farbenchemie der Universität Basel

(2.VI.78)

**Attempts of Valence Isomerization on Substituted 2-Phenyl-4-phenylazo-benzotriazoles: Limits of the *Boulton-Katritzky* Rearrangement**

*Summary*

Substituted 2-phenyl-4-phenylazo-benzotriazoles are prepared and their UV./VIS., $^1$H-NMR. and mass spectra discussed. A thermic or photochemical valence tautomerization according to the *Boulton-Katritzky* rearrangement could not be proved.

**1. Einleitung und Problemstellung.** – Im Jahre 1964 postulierten *Katritzky et al.* [2] für Heterocyclen der Formel **1** eine Umlagerung folgender Art:

**1** **2**

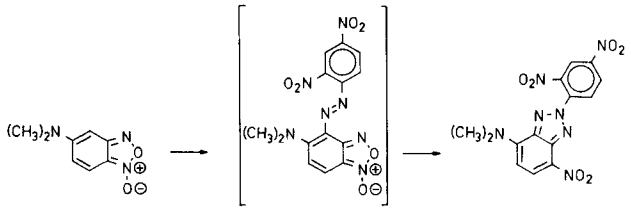
Dabei sollten A und D gleich N, $N^+-O^-$ oder CR sein, B und E gleich O, NR oder CHR, was eine grosse Zahl möglicher Kombinationen ergibt. Die Autoren stützten ihr Postulat mit Beispielen.

So ist die Umlagerung von Nitrobenzofuroxanen **3** → **4** eine bekannte Reaktion. Sie wurde von verschiedenen Autoren im Hinblick auf ihre Beeinflussbarkeit durch Substituenten am Benzolkern untersucht [3–5].

**3** **4**

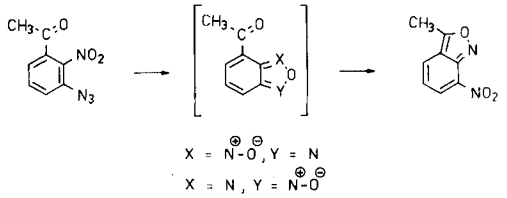
[1]) Aus der Dissertation *S. Gunzenhauser* [1].

Eine analoge Umlagerung erleidet auch 5-Dimethylamino-benzofuroxan (**5**) nach dem Kuppeln mit 2,4-Dinitrophenyl-diazoniumsalz. Es wird nicht das erwartete Dinitrophenylazo-benzofuroxan **6** isoliert, sondern das Benzotriazol **7** [2].



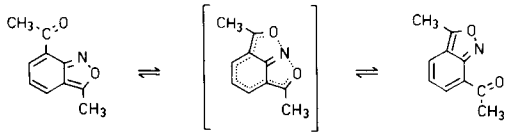
**5** **6** **7**

Schliesslich sei auch das in [2] zitierte Beispiel erwähnt, wonach aus **8** nach dem Erhitzen nicht **9**, sondern das Anthranil (= Benzo[*c*]isoxazol) **10** entsteht.



**8** **9** **10**

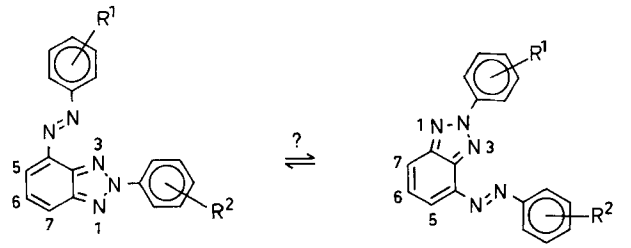
*Parry & Rees* erweiterten diese Reihe mit der Entdeckung der reversiblen Umlagerung des 7-Acetyl-3-methylanthranils (**11**) [6].



**11** **12** **13 (=11)**

Dabei wurde die Isomerisierung von **11** nach **13** über den symmetrischen Zwischenzustand **12** mit Hilfe der $^1$H-NMR.-Spektroskopie nachgewiesen.

Es bleibt die Frage offen, ob die im Postulat [2] enthaltenen substituierten 2-Phenyl-4-phenylazo-benzotriazole **14/15** die *Boulton-Katritzky*-Umlagerung [4] ebenfalls eingehen können.



**14** **15**

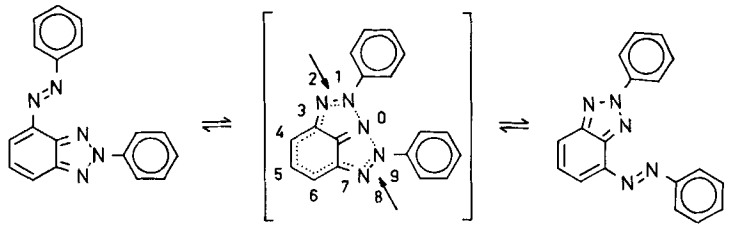
Prinzipiell sind dabei zwei Fälle zu unterscheiden: 1) Ausgangsverbindung und potentielles Produkt sind voneinander verschieden. Dies lässt sich am einfachsten erreichen durch Einführung eines Substituenten $R^X$ in Stellung 5 oder 7 von **14** mit $R^1 = R^2$. Der Nachweis solcher Umlagerungen sollte auf chemischem Wege möglich sein, handelt es sich doch beim Produkt um eine unterschiedlich substituierte Verbindung.

2) Ausgangsverbindung und potentielles Produkt sind identisch, was durch Einführung eines Substituenten $R^X$ an C(6) oder zwei gleichen an C(5) und C(7) von **14** gewährleistet ist. Falls die Umlagerung eintritt, wird sie sicher reversibel sein.

Eine Möglichkeit, solche Valenztautomerisierungen [7] festzustellen, bietet die $^1$H-NMR.-Spektroskopie. Voraussetzung ist jedoch, dass die freie Aktivierungsenergie $\Delta G^{\neq}$ der Umlagerung grösser als *ca.* 6 kcal/mol ist, da sonst im $^1$H-NMR.-Spektrum keine Auflösung in die Signale der beiden Reaktionspartner erfolgt.

**2. Zum Mechanismus der potentiellen Umlagerung von 2-Phenyl-4-phenylazobenzotriazol (16).** – Zum Mechanismus der *Boulton-Katritzky*-Umlagerung sind einige Abhandlungen erschienen [8]. Vor allem wurde die Frage diskutiert, ob ein Nitren als Zwischenprodukt auftritt. Zum Problem, ob ein Nitren durch zwei sich symmetrisch nähernde Liganden stabilisiert wird, liegen Berechnungen von *Gleiter & Hoffmann* vor [9]. Die Autoren zeigten dabei am Modell der symmetrischen Annäherung zweier Ammoniak-Molekeln an ein Nitren-Zentrum, dass nur eine schwache Stabilisierung möglich ist. Voraussetzung dazu ist jedoch eine streng lineare Anordnung der drei Zentren. Die Stabilisierung wird besser, wenn die beteiligten Atome leere d-Orbitale zur Verfügung stellen können, so dass eine ($d_\pi$-$p_\pi$)-Wechselwirkung auftritt. Da bei den 2-Phenyl-4-phenylazo-benzotriazolen eine ($d_\pi$-$p_\pi$)-Wechselwirkung fehlt, ist für ein Nitren-Zwischenprodukt keine grosse Stabilisierung zu erwarten.

Andererseits könnte die betrachtete Valenzisomerisierung eine konzertierte Reaktion sein, die den Regeln von *Woodward-Hoffmann* über die Erhaltung der Orbitalsymmetrie folgen sollte [10]. Der Übergang von **16** nach **16** über den symmetrischen Zustand **17** kann formal als [1,9]-sigmatropische Wanderung eines $sp^2$-hybridisierten Stickstoffatoms angesehen werden [6], wobei im Übergangszustand **17** das

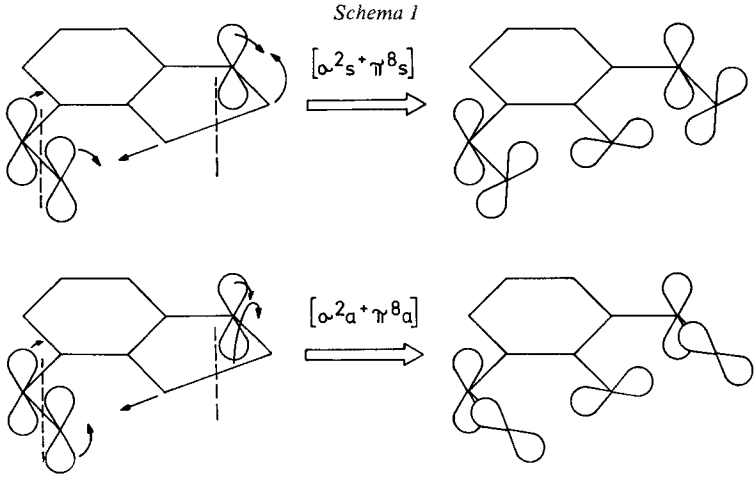


**16** **17** **16**

zentrale N(0) über ein p-ähnliches Orbital mit den beiden flankierenden Stickstoffatomen N(1) und N(9) unter Ausbildung einer Dreizentrenbindung in Wechselwirkung tritt. Unter Berücksichtigung der Regeln für supra- und antarafaciale Bindungsöffnung bzw. -bildung [11] und der Voraussetzung, dass die Lösung der $\sigma$-Bindung am zentralen N(0) unter Inversion ablaufen muss (gehinderte Rotation durch

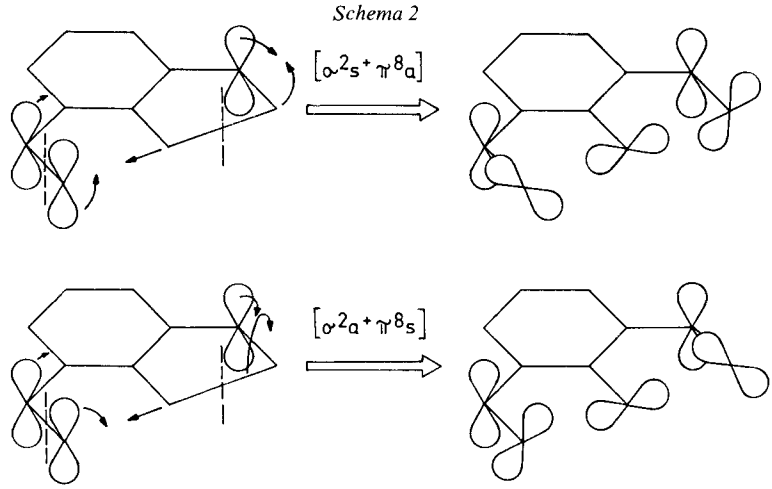
eine Doppelbindung), erhält man die beiden thermisch symmetrie-erlaubten $[_\sigma 2_s + _\pi 8_s]$- und $[_\sigma 2_a + _\pi 8_a]$-Prozesse (vgl. *Schema 1*).

*Schema 1*




Andererseits sind die $[_\sigma 2_a + _\pi 8_s]$- und $[_\sigma 2_s + _\pi 8_a]$-Reaktionen (vgl. *Schema 2*) thermisch verboten, aber photochemisch erlaubt; sie führen zu den gleichen Produkten wie die thermischen Prozesse.

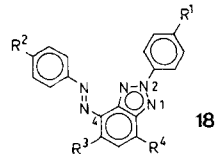
*Schema 2*




Aus dieser Überlegung folgt, dass unter der Annahme einer konzertierten Reaktion, die 2-Phenyl-4-phenylazo-benzotriazole sowohl thermisch wie auch photochemisch hinsichtlich der *Boulton-Katritzky*-Umlagerung untersucht werden müssen.

**3. Synthesen.** – Der synthetische Zugang zu den 2-Phenyl-4-phenylazo-benzotriazolen **18**, die in der *Tabelle 1* aufgeführt sind, ist in *Schema 3* und *4* skizziert.

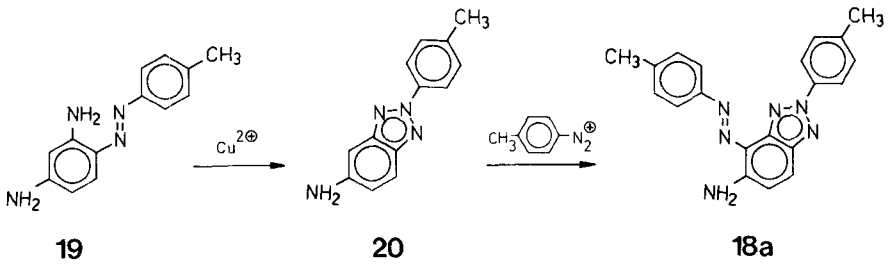
Tabelle 1. *2-Phenyl-4-phenylazo-benzotriazole* **18**



**18**

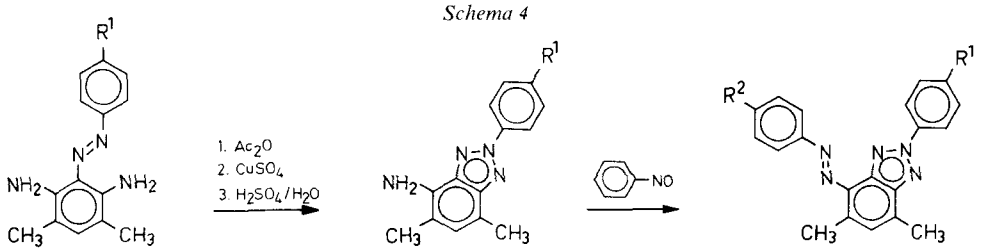
| Nr. | $R^1$ | $R^2$ | $R^3$ | $R^4$ | Ausbeute [% d.Th.] |
|---|---|---|---|---|---|
| **18a** | $CH_3$ | $CH_3$ | $NH_2$ | H | 82,5 |
| **b** | $CH_3$ | $CH_3$ | NHCHO | H | 62 |
| **c** | $CH_3$ | $CH_3$ | OH | H | 65 |
| **d** | $CH_3$ | $CH_3$ | $CH_3O$ | H | 65 |
| **e** | H | H | $CH_3$ | $CH_3$ | 85 |
| **f** | $CH_3$ | H | $CH_3$ | $CH_3$ | 60 |
| **g** | H | $CH_3$ | $CH_3$ | $CH_3$ | 42 |

*Schema 3*




**19** **20** **18a**

*Schema 4*




**21e,f** ($R^1$ = H,$CH_3$)

**24e,f** ($R^1$ = H,$CH_3$)

**18e,f** ($R^2$ = H)

**24e** ($R^1$ = H)

1) $SOCl_2$
2) $CH_3$-C$_6$H$_4$-NHOH

**18g** ($R^1$ = H, $R^2$ = $CH_3$)

Die Substituenten $R^1$–$R^4$ wurden wegen ihrer Eignung für die $^1$H-NMR.-spektroskopischen Untersuchungen bzw. wegen der sterischen Einflussnahme gewählt.

5-Amino-benzotriazole sind nach *Schmidt & Hagenboecker* [12] durch Oxydation von Azobenzol-2-aminen mit $Cu^{2+}$-Salzen oder $PbO_2$ leicht zugänglich. Analog wurde **20** aus **19** erhalten. Auch die Azokupplung mit *p*-Tolyl-diazoniumsalz zum Endprodukt **18a** *(Schema 3)* ist eine Analogiereaktion [13]. **18a** liess sich zu **18b** formylieren, diazotieren und das Diazoniumsalz zu **18c** verkochen. Die Reduktion des Diazoniumsalzes gelang nicht. **18c** wurde in DMSO/NaOH mit Dimethylsulfat zu **18d** methyliert.

Durch selektive Acetylierung der Azobenzol-2,6-diamine **21e,f** (aus der Azokupplung in stark saurer Lösung nach Puffern mit Pyridin zugänglich) gefolgt von Oxydation und Verseifung wurden über **22** und **23** (s. exper. Teil) die Benzotriazole **24e,f** erhalten *(Schema 4)*. Die Kondensation von **24e,f** mit Nitrosobenzol lieferte **18e,f**; **18g** ist nach der Methode von *Michaelis* [14] über das Thionylimin von **24e** durch Kondensation mit *p*-Tolylhydroxylamin *(Schema 4)* zugänglich.

**4. $^1$H-NMR.-Spektren**[2]. – Die $^1$H-NMR.-Spektren ermöglichten es, die Strukturen der meisten Verbindungen abzusichern. Durch Vergleiche analoger Zwischen- bzw. Endprodukte gelingt die Analyse der meisten Spektren eindeutig [1]. Nur die Zuordnung nahe beieinander liegender Singulette blieb in einigen Fällen unklar (s. unten).

4.1. *$^1$H-NMR.-Spektren der 2-(*p*-Tolyl)-4-(*p*-tolylazo)-5-X-benzotriazole* **18a–d**. In *Tabelle 2* sind die Spektren der 2-(*p*-Tolyl)-4-(*p*-tolylazo)benzotriazole zusammengestellt, die an C(5) verschiedene Substituenten tragen. Zur Interpretation wurde die vereinfachende Annahme gemacht, dass die vier aromatischen Protonen des 2-*p*-Tolyl-Restes zwei identische *AB*-Systeme bilden; das heisst, die Hauptresonanzlinien werden als zwei deformierte Dublette aufgefasst. Diese Näherung genügt den Anforderungen vollauf [15a] [16a], besonders weil im 60-MHz-Spektrum die Auflösung zu gering ist.

Auffallend ist die starke paramagnetische Verschiebung von H–C(2′) und H–C(6′). Sie koppeln mit H–C(3′) bzw. H–C(5′) mit Kopplungskonstanten von 8,3–8,8 Hz, was für aromatische *o*-Wasserstoffatome typisch ist.

In Untersuchungen von *Diehl* [17] [18] wurde nachgewiesen, dass sich bei *m*- und *p*-disubstituierten Benzolen die Einflüsse der einzelnen Substituenten auf die chemische Verschiebung der jeweiligen *o*- bzw. *m*-ständigen Protonen summieren. Die durch den substituierten Benzotriazol-2-yl-Rest bedingte paramagnetische Verschiebung von H–C(2′) bzw. H–C(6′) und H–C(3′) bzw. H–C(5′) kann aufgrund dieser Additivitätsregel nach der Gleichung $\delta_H$(**18a–d**)–$\delta_H$(Toluol)=$\Delta_{o,m}$ abgeschätzt werden. Die Differenzwerte $\Delta_{o,m}$ spiegeln den Einfluss des Benzotriazolyl-Restes auf die *o*- und *m*-Protonen wider. Mit $\Delta_o$ = 0,95–1,10 ist dieser Einfluss grösser als derjenige einer Nitrogruppe ($\Delta_o$ = 0,95).

Die chemische Verschiebung von $H_3C$–C(4′) bei **18a–d** (2,39–2,44 ppm) ist ähnlich derjenigen der Methylgruppe von *p*-Nitro-toluol (2,43 ppm [16b]).

---

[2]) Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm relativ zu Tetramethylsilan (= 0 ppm). Kopplungskonstanten *J* in Hz. Es bedeuten: *s* = Singulett, *d* = Dublett, *m* = Multiplett.

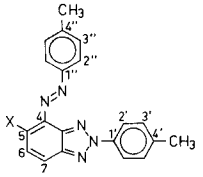
Interessanter ist die Wirkung der 5-X-Substitution auf H–C(6) und H–C(7). Die chemischen Verschiebungen von H–C(7) entsprechen etwa den Erwartungen. Mit Hilfe der Werte für den Substituenten-Einfluss auf die *m*-Stellung [16a] kann ohne weiteres von **18a** (H–C(7) bei 7,66 ppm) auf **18c** (H–C(7) bei 7,74 ppm, abgeschätzt nach [16a] 7,76 ppm) geschlossen werden. Für **18d** ergibt sich aber eine etwas grössere Abweichung (H–C(7) von **18d** bei 7,98 ppm, abgeschätzt bei 7,81 ppm). Für die Formylaminogruppe in **18b** fehlen die entsprechenden Tabellenwerte.

Bei **18b** tritt im Vergleich zu **18d** eine starke paramagnetische Verschiebung des Signals von H–C(6) um etwa 1,2 ppm auf. Diese Erscheinung wurde auch anderweitig – zum Beispiel an *N*-alkylierten Anilinen – beobachtet [16c] [19–21] und erklärt sich folgendermassen: Die Anisotropie des räumlich fixierten Formyl-CO (NH-Wasserstoff-Brücke mit der Azogruppe und zusätzliche Hinderung der Rotation um die (C–N)-Bindung [22]) bewirkt eine starke Entschirmung des *o*-Protons H–C(6). Nach *Lemke* [20] soll die starke Entschirmung zusätzlich durch die Abstossung der Elektronen der (C–H)-Bindung durch die Elektronenwolke des elektronegativen Sauerstoffatoms verursacht werden.

Bei allen vier Verbindungen sind die *o*-Kopplungskonstanten $J(6,7)$ mit rund 9,5 Hz ziemlich hoch, was auf eine höhere $\pi$-Bindungsordnung hindeutet [15b].

Die NH-Gruppe von **18a** kann nur aufgrund der Integration erfasst werden, da ihr Signal durch die aromatischen Wasserstoffatome überdeckt ist. In **18c** erscheint das OH-Proton bei 16,13 ppm. Diese starke Entschirmung ist vermutlich mit einer ausgeprägten H-Brücke zu erklären. Ein Hinweis auf eine Azo-enol/Hydrazonoketon-Tautomerie ergibt sich aus dem verbreiterten Signal. Ähnliche Verschiebungen werden bei substituierten 1-Phenylazo-2-naphtholen beobachtet [23], die ja vorwiegend in der Hydrazonoketon-Form vorliegen.

Tabelle 2. *$^1$H-NMR.-Daten von 2-(p-Tolyl)-4-(p-tolylazo)-5-X-benzotriazolen in Deuteriochloroform* (60 MHz)[2])



**18a** X = $NH_2$
**18b** X = NH–CHO
**18c** X = OH
**18d** X = $OCH_3$

| Proton | Chemische Verschiebungen (Multiplizität, *J*) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | **18a** | **18b** | **18c** | **18d** |
| H–C(2′), H–C(6′) | 8,23 (*d*, 8,3) | 8,28 (*d*, 8,5) | 8,13 (*d*, 8,8) | 8,27 (*d*, 8,5) |
| H–C(3′), H–C(5′) | 7,28 (*d*, 8,3) | 7,33 (*d*, 8,5) | 7,28 (*d*, 8,8) | 7,32 (*d*, 8,5) |
| $H_3C$–C(4′) | 2.39 (*s*) | 2,44 (*s*) | 2,39[c]) (*s*) | 2,42[c]) (*s*) |
| H–C(2″), H–C(6″) | 7.84 (*d*, 8,3) | 7,91 (*d*, 8,5) | 7,61 (*d*, 8,5) | 7,99 (*d*, 7,9) |
| H–C(3″), H–C(5″) | 7.25 (*d*, 8,3) | 7,33 (*d*, 8,5) | 7,22 (*d*, 8,5) | 7,33 (*d*, 7,9) |
| $H_3C$–C(4″) | 2.39 (*s*) | 2,44 (*s*) | 2,37 (*s*) | 2,40[c]) (*s*) |
| $H_2N$, HN bzw. HO | 7,0–7,5[a]) | 10,71 (*d*, 4,5)[b]) | 16,13 (*s*) | |
| CHO bzw. $CH_3O$ | | 8,75 (*d*, 4,5) | | 4,16 (*s*) |
| H–C(6) | 6,8 (*d*, 9,2) | 8,53 (*d*, 9,5) | 6,77 (*d*, 9,3) | 7,34 (*d*, 9,5) |
| H–C(7) | 7,66 (*d*, 9,2) | 7,96 (*d*, 9,5) | 7,74 (*d*, 9,3) | 7,98 (*d*, 9,5) |

[a]) Nur aufgrund der Integration zu ermitteln.
[b]) *J* aufgrund von Signal bei 8,75 eingesetzt.
[c]) Zuordnung unsicher.

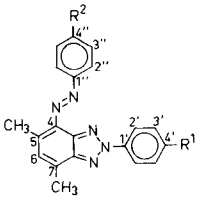
Die vier Protonen H–C(2″) bzw. H–C(6″) und H–C(3″) bzw. H–C(5″) des 4-(*p*-Tolylazo)-Restes bilden wieder das typische Spektrum von *p*-disubstituierten Aromaten mit einer Kopplungskonstante von 8,0–8,5 Hz. Es fällt auf, dass in **18a** und **18c** mit starker H-Brücke die Resonanzen von H–C(2″) und H–C(6″) bei höherem Feld liegen als in **18b** und **18d**. Das Formyl-Proton von **18b** bei 8,75 ppm koppelt mit dem NH-Proton mit einer Kopplungskonstante von 4,5 Hz. Durch die Linienverbreiterung ist es nicht möglich, diese Konstante im NH-Signal zu ermitteln.

4.2. *$^1$H-NMR.-Spektren substituierter 5,7-Dimethyl-2-phenyl-4-phenylazo-benzotriazole* (**18e–g**). In der *Tabelle 3* sind die $^1$H-NMR.-Spektren ($CS_2$) von **18e–g** zusammengestellt. Wegen des verschiedenen Lösungsmittels lassen sich die Werte der *Tabelle 2* nicht direkt mit denjenigen von *Tabelle 3* vergleichen. Bei der Verbindung **18d** erfahren aber beim Übergang von Deuteriochloroform zu Kohlenstoffdisulfid mit Ausnahme der Methylgruppen alle Protonen eine schwache diamagnetische Verschiebung von 0,03–0,2 ppm. Diese Feststellung wurde bei der Interpretation der Spektren von **18e–g** berücksichtigt.

Die $^1$H-NMR.-Signale der 2-Phenyl-, 2-(*p*-Tolyl)-, 4-Phenylazo- und 4-(*p*-Tolylazo)-Gruppen von **18e–g** wurden aufgrund der Spektren von **18a–d** zugeordnet (s. Kap. 4.1). H–C(6) erscheint als relativ breites Singulett bei höherem Feld als die übrigen aromatischen H-Atome. Dies entspricht den Erwartungen für ein von Methylgruppen flankiertes Proton.

Die beiden Methylgruppen $H_3C$–C(5) und $H_3C$–C(7) erscheinen je als Singulett, ihre Zuordnung erfolgte aufgrund folgender Überlegungen: a) Eine Änderung der Substitution an C(4) wirkt sich stärker auf die chemische Verschiebung von $H_3C$–C(5) als auf diejenige von $H_3C$–C(7) aus; b) Eine Erhöhung der Temperatur dürfte wegen der Temperaturbewegung der voluminösen 4-Phenylazo-Gruppe in **18e** einen stärkeren Effekt auf $H_3C$–C(5) haben (vgl. dazu Kap. 7.2). Diese Überle-

Tabelle 3. *$^1$H-NMR.-Daten von substituierten 2-(p-$R^1$-phenyl)-4-(p-$R^2$-phenylazo)-5,7-dimethyl-benzotriazolen in Kohlenstoffdisulfid* (60 MHz)[2])



**18e** $R^1 = H$ $R^2 = H$
**18f** $R^1 = CH_3$ $R^2 = H$
**18g** $R^1 = H$ $R^2 = CH_3$

| Proton | Chemische Verschiebungen (Multiplizität, *J*) | | |
|---|---|---|---|
| | **18e** | **18f** | **18g** |
| H–C(2′), H–C(6′) | 8,2–8,45 (*m*) | 8,15 (*d*, 8,6) | 8,18–8.4 (*m*) |
| H–C(3′), H–C(5′) | 7,4–7,6 (*m*) | 7,18 (*d*, 8,6) | 7,32–7,55 (*m*) |
| H–C(4′) | | | |
| $H_3C$–C(4′) | | 2,39 (*s*) | |
| H–C(2″), H–C(6″) | 7,8–8,05 (*m*) | 7,75–8,0 (*m*) | 7,78 (*d*, 8,1) |
| H–C(3″), H–C(5″) | 7,25–7,4 (*m*) | 7,25–7,5 (*m*) | 7,19 (*d*, 8,1) |
| H–C(4″) | | | |
| $H_3C$–C(4″) | | | 2,43 (*s*) |
| $H_3C$–C(5) | 2,64 (*s*) | 2,65 (*s*) | 2,68 (*s*) |
| H–C(6) | 6,97 (*s*) | 6,97 (*s*) | 7,02 (*s*) |
| $H_3C$–C(7) | 2,78 (*s*) | 2,78 (*s*) | 2,79 (*s*) |

gungen und Vergleiche mit den $^1$H-NMR.-Spektren von **24e,f** ergeben die getroffene Zuordnung der beiden Methylsignale. Interessant ist dabei, dass $H_3C-C(7)$ bei tieferem Feld erscheint als $H_3C-C(5)$. Diese paramagnetische Verschiebung muss einem *peri*-Effekt zugeschrieben werden [16d] [24].

**5. UV./VIS.-Spektren.** – Die UV./VIS.-Spektren der substituierten 2-Phenyl-4-phenylazo-benzotriazole **18a–g** zeigen im erfassten Bereich von *ca.* 260–600 nm mehrheitlich drei Banden (vgl. *Tab. 4*). **18e–g** wiesen die für *trans*-Arylazo-Verbin-

Tabelle 4. *UV./VIS.-Banden von* **18a–g** *in Äthanol [nm (log ε)]*

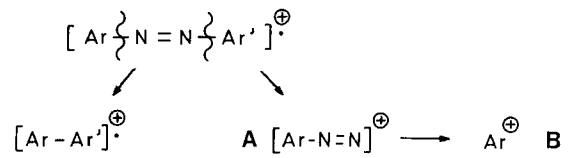
| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **18a** | 282 (4,14) | 354 (4,49) | 428 (4,22) | 464 (4,13) |
| **b** | 279 (4,27) | 374 (4,49) | | 465 (3,33) |
| **c** | 282 (4,27) | 344 (4,37) | 395 (4,14) | 480 (4,18) |
| **d** | 280 (4,12) | 355 (4,41) | | 465 (3,30) |
| **e** | 270 (4,16) | 347 (4,42) | | 456 (3,08) |
| **f** | 275 (4,18) | 348 (4,43) | | 457 (3,09) |
| **g** | 269 (4,10) | 348 (4,38) | | 456 (3,12) |

dungen typischen Absorptionen auf: eine relativ intensive $\pi,\pi^*$-Bande bei *ca.* 348 nm sowie einen schwächeren, symmetrieverbotenen $n,\pi^*$-Übergang bei *ca.* 456 nm [25]. Auffallend ist bei den drei Spektren die im Vergleich mit Azobenzolen intensivere $n,\pi^*$-Bande ($\varepsilon \approx 1200$). Die gleiche Erscheinung tritt beim Übergang von Azobenzol zu Phenylazonaphthalin auf; wie *Suzuki* an diesen Beispielen zeigte [26], könnte dies ein Hinweis sein, dass bei den 2-Phenyl-4-phenylazo-benzotriazolen die Torsionsschwingungen der Arylgruppen um die (C–N)-Bindung stärker sind als bei den Azobenzolen. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit des $n,\pi^*$-Überganges auf Kosten des $\pi,\pi^*$-Überganges an.

Wie aus der *Tabelle 4* ersichtlich ist, zeigen **18b** und **18d** den charakteristischen $\pi,\pi^*$-Übergang, welcher hier teilweise mit der $n,\pi^*$-Absorption überlagert ist. Bei **18a** und **18c** erscheint aber im Spektrum eine neue, relativ intensive Bande bei 428 bzw. 395 nm, welche sich durch das Auftreten der in diesen Fällen möglichen Azo-enamin/Hydrazono-imin- bzw. Azo-enol/Hydrazonoketon-Tautomerie erklären lässt. Untersuchungen an Phenylazonaphtholen haben nämlich gezeigt, dass in ihren Absorptionsspektren ähnliche Erscheinungen auftreten, wobei die längerwellige der beiden $\pi,\pi^*$-Absorptionen der Hydrazonoketon-Form zugeschrieben wurde [27] [28]; die relativen Anteile der zwei Tautomeren sind stark mediumabhängig [27]. Ausserdem stützt das Fehlen dieser langwelligen Bande bei **18b** und **18d** die Annahme, dass **18a** und **18c** in einem Tautomeriegleichgewicht stehen.

**6. Massenspektren.** – Für aromatische Azoverbindungen sind die in *Schema 5* skizzierten Fragmentierungen von Bedeutung [29a], wobei der Molekular-Ionenpik sehr kräftig erscheint.

*Schema 5*



Die $N_2$-Eliminierung fehlt oder ist sehr schwach, wenn die Arylreste Substituenten mit eigenen Fragmentierungsmöglichkeiten tragen. Nach den Erfahrungen scheint jeweils nur *ein* Arylrest die Ionen **A** und **B** zu bilden [29a].

Die wichtigsten Massenfragmente[3]) im Massenspektrum von **18c** sind in der *Tabelle 5* aufgezeichnet. Als Basispik erscheint das Molekular-Ion $M^+$. Relativ stark ist auch der $M^{2+}$-Pik. Bei heterocyclischen Aromaten kann nämlich wegen des ausgedehnten $\pi$-Systems und der freien Elektronenpaare leicht eine zweifache Ionisierung eintreten [30]. Sehr ausgeprägt ist auch das $(M+1)^+$-Signal.

Tabelle 5. *Wichtigste Fragmente*[3]) *im Massenspektrum von 2-(*p*-Tolyl)-4-(*p*-tolylazo)benzotriazol-5-ol* (**18c**)

| *m/e* | Rel. Intensität | Fragment-Ion | *m/e* | Rel. Intensität |
|---|---|---|---|---|
| 344 | 93 | $(M+1)^+$ | 119 | 45 |
| 343 | 100 | $M^+$ | 106 | 51 |
| 326 | 2 | $(M-17)^+$ | 105 | 42 |
| 315 | 17 | $(M-28)^+$ | 104 | 34 |
| 314 | 57 | $(M-29)^+$ | 91 | 94 |
| 252 | 29 | $(M-91)^+$ | 77 | 46 |
| 237 | 12 | $(M-106)^+$ | | |
| 224 | 92 | $(M-119)^+$ | | |
| 171,5 | 32 | $M^{2+}$ | | |

Die metastabilen Pike 185,1 und 199,1 entsprechen den Zerfällen $M^+-91$ (Tolyl) → *m/e* 252 (**A**) bzw. *m/e* 252 – 28 ($N_2$) → *m/e* 224 (**B**). Im Gegensatz zur Literaturangabe, dass nur ein Arylrest die Fragmente **A** und **B** erzeugt [29a], stehen die vier Bruchstücke $(M-91)^+$ und $(M-91-28)^+$ sowie *m/e* 119 ($CH_3C_6H_4N_2^+$) und *m/e* 91 ($C_7H_7^+$). Sie zeigen, dass in der vorliegenden Verbindung **18c** der Bindungsbruch auf beiden Seiten der Azo-Brücke stattfinden kann. Ausser $(M-18(H_2O))^+$ werden im MS. von **18c** alle für Phenole typischen Massenzahlen beobachtet [29b]: $(M-17(OH))^+$ und $(M-28(CO))^+$ und $(M-29(CHO))^+$. Die Abspaltung von CHO ist oft stärker ausgebildet als diejenige von CO. Bei geeignet *o*-substituierten Phenolen kommt es zu einer H-Wanderung [29c]. Im Falle von **18c** führt sie zum Hydrazonoketon (vgl. Azo-enol/Hydrazonoketon-Tautomerie), das unter (N–N)-Bindungsbruch sowohl $(M-106)^+$ wie auch *m/e* 106 bilden kann. Beide Fragmente sind im Spektrum vertreten. Beim Fragment $(M-91)^+$ taucht die Frage auf, welche der beiden *p*-Tolyl-Gruppen (an N(2) oder an der Azo-Brücke) eliminiert wurde. Nur im Massenspektrum von 2-Phenyl-4-(*p*-tolylazo)benzotriazol (**18g**; vgl. *Tab. 7*), nicht aber in demjenigen von 4-Phenylazo-2-(*p*-tolyl)benzotriazol (**18f**; vgl. *Tab. 6*) tritt $(M-91)^+$ auf, so dass es sich um die Abspaltung von Tolyl an der Azo-Brücke handeln dürfte.

Grundsätzlich gilt für **18e–g** das einleitend zu den Massenspektren von Azoverbindungen Gesagte. Die wichtigsten Fragmente dieser Verbindungen sind in den *Tabellen 6–8* zusammengefasst.

---

[3]) Rel. Intensität in % bezogen auf den Basispik (= 100%).

Tabelle 6. *Ausgewählte Fragmente*[3]) *im Massenspektrum von 5,7-Dimethyl-4-phenylazo-2-(*p*-tolyl)benzotriazol* (**18f**)

| *m/e* | Rel. Intensität | Mögliches Fragment-Ion | *m/e* | Rel. Intensität |
|---|---|---|---|---|
| 342 | 26 | $(M+1)^+$ | 106 | 17 |
| 341 | 100 | $M^+$ | 105 | 16 |
| 340 | 48 | $(M-1)^+$ | 104 | 17 |
| 326 | 3 | $(M-15)^+$ | 91 | 37 |
| 312 | 3,5 | $(M-29)^+$ | 77 | – |
| 264 | 3 | $(M-77)^+$ | 65 | 35 |
| 252 | 11 | $(M-89)^+$ | | |
| 236 | 60 | $(M-105)^+$ | | |
| 221 | 31 | $(M-120)^+$ | | |
| 209 | 37 | $(M-132)^+$ | | |
| 193 | 10 | $(M-148)^+$ | | |
| 170,5 | 6 | $M^{2+}$ | | |

Tabelle 7. *Ausgewählte Fragmente*[3]) *im Massenspektrum von 5,7-Dimethyl-2-phenyl-4-(*p*-tolylazo)benzotriazol* (**18g**)

| *m/e* | Rel. Intensität | Mögliches Fragment-Ion | *m/e* | Rel. Intensität |
|---|---|---|---|---|
| 342 | 25 | $(M+1)^+$ | 119 | 16 |
| 341 | 100 | $M^+$ | 106 | 14 |
| 340 | 46 | $(M-1)^+$ | 91 | 26 |
| 326 | 6 | $(M-15)^+$ | 78 | – |
| 312 | 5 | $(M-29)^+$ | 65 | – |
| 250 | 3 | $(M-91)^+$ | 51 | 27 |
| 238 | 6,5 | $(M-103)^+$ | | |
| 237 | 5 | $(M-104)^+$ | | |
| 236 | 3,5 | $(M-105)^+$ | | |
| 223 | 14 | $(M-118)^+$ | | |
| 222 | 63 | $(M-119)^+$ | | |
| 221 | 11 | $(M-120)^+$ | | |
| 220 | 5,5 | $(M-121)^+$ | | |
| 207 | 33 | $(M-134)^+$ | | |
| 195 | 29 | $(M-146)^+$ | | |
| 170,5 | 9 | $M^{2+}$ | | |

Beim Vergleich der Spektren fällt die sehr ähnliche Häufigkeit von $(M+1)^+$, $M^+$ und $(M-1)^+$ auf. $(M-15)^+$ ist in allen Spektren schwach vertreten. Daraus lässt sich schliessen, dass eine Entmethylierung an C(5) bzw. C(7) nur schwer eintritt. Einige wichtige Fragmente in den Spektren von **18e** und **18f** zeigen ähnliche Intensitäten. Besonders intensiv erscheint das Signal für $(M-105)^+$, das bei **18g** nur schwach ist. Typisch für **18e** und **18f** dürfte das Signal $(M-77)^+$ sein, dem formal die Abspaltung eines Phenyl-Radikals entspricht. Im Spektrum von **18g** fehlt es ganz. Die beiden Fragment-Ionen $(M-120)^+$ und $(M-132)^+$ sind bei **18e** und **18f** stark vertreten, während im Massenspektrum von **18g** der Pik $(M-134)^+$ intensiv ist. Die Ähnlichkeit der Spektren von **18e–g** weist darauf hin, dass auch bei den Verbindungen **18e–g** die Fragmentierung vor allem an der Azo-Brücke stattfindet.

Tabelle 8. *Ausgewählte Fragmente*[3]) *im Massenspektrum von 5,7-Dimethyl-2-phenyl-4-phenylazo-benzotriazol* (**18e**)

| *m/e* | Rel. Intensität | Mögliches Fragment-Ion | *m/e* | Rel. Intensität |
|---|---|---|---|---|
| 328 | 23 | $(M+1)^+$ | 169 | 2,5 |
| 327 | 100 | $M^+$ | 168 | 4 |
| 326 | 46 | $(M-1)^+$ | 167 | 6,5 |
| 312 | 2 | $(M-15)^+$ | 163,5 ($M^{2+}$) | 4 |
| 298 | 2 | $(M-29)^+$ | 152 | 4,5 |
| 250 | 4,5 | $(M-77)^+$ | 119 | 4 |
| 223 | 12 | | 118 | 1,5 |
| 222 | 67 | $(M-105)^+$ | 117 | 4 |
| 221 | 9 | | 116 | 5 |
| 208 | 6 | $(M-119)^+$ | 115 | 1,5 |
| 207 | 36 | $(M-120)^+$ | 105 | 7 |
| 206 | 7 | $(M-121)^+$ | 104 | – |
| 196 | 5 | $(M-131)^+$ | 93 | 4,5 |
| 195 | 30 | $(M-132)^+$ | 92 | 14 |
| 194 | 6 | $(M-133)^+$ | 91 | 15 |
| 193 | 4 | $(M-134)^+$ | 90 | 4 |
| 182 | 2 | $(M-145)^+$ | 89 | 5 |
| 181 | 2 | $(M-146)^+$ | 77 | 31 |
| 180 | 3,5 | $(M-147)^+$ | 65 | 16 |
| 179 | 3,5 | $(M-148)^+$ | 51 | 20 |
| 178 | 2,5 | $(M-149)^+$ | | |

**7. Thermische Umlagerungsversuche.** – Die Umlagerung der unsymmetrisch substituierten 2-(*p*-Tolyl)-4-(*p*-tolylazo)-5-X-benzotriazole **18a–d** würde zu Produkten führen, die sich in ihren chemischen Eigenschaften von den Ausgangsverbindungen unterscheiden (s. Kap. 1). **18a–c** sind für eine solche Isomerisierung weniger geeignet, da hier wegen der H-Verbrückung eine für die Umlagerung ungünstige Konfiguration der Azogruppe vorliegt. Dies ist bei 5-Methoxy-2-(*p*-tolyl)-4-(*p*-tolylazo)benzotriazol (**18d**) nicht der Fall. Ebenfalls «unsymmetrisch» substituiert sind die beiden Verbindungen 5,7-Dimethyl-4-phenylazo-2-(*p*-tolyl)benzotriazol (**18f**) und 5,7-Dimethyl-2-phenyl-4-(*p*-tolylazo)benzotriazol (**18g**), die zueinander valenzisomer sind.

7.1. *Versuche zur thermischen Umlagerung von* **18d** *und* **18f** *bzw.* **18g**. Der Versuch, die Substanz **18d** in der Schmelze zur Umlagerung zu zwingen, schlug fehl. Bei Erhöhung der Temperatur trat nach kurzer Zeit weitgehende Zersetzung ein.

Deshalb wurde versucht, mit Hilfe der Massenspektrometrie eine Umwandlung **18f** → **18g** (oder umgekehrt) nachzuweisen. Umwandlungen in valenzisomere Verbindungen können entdeckt werden, wenn die Massenspektren der beiden Valenzisomeren bekannt und genügend verschieden sind. Dies ist meistens dann der Fall, wenn während der Aufnahme des Spektrums nicht schon eine vollständige Isomerisierung eintritt.

**18f** und **18 g** eignen sich also gut für solche Versuche (s. Kap. 6), und im Idealfall, d.h. bei Einstellung eines Gleichgewichts zwischen den Valenzisomeren nach der Temperung von **18f** und **18g** sind identische Spektren zu erwarten. Zumindest

sollten sich bei Auftreten von Valenzisomerisierung gewisse typische Massenfragmente von beiden Isomeren **18f** und **18g** in den getemperten Proben feststellen lassen.

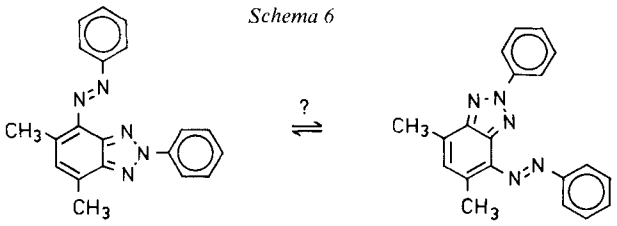
Beim Erhitzen von **18f** und **18g** im offenen Gefäss während 90 Sek. auf 250°, trat in beiden Fällen sehr rasch eine dunkle Verfärbung ein, die auf eine beginnende Zersetzung weist. Trotzdem ergaben diese Proben noch gute Massenspektren, da anscheinend die meisten Pyrolyseprodukte schwer flüchtig sind. In *Tabelle 9* sind die wichtigsten Fragment-Ionen von **18f** und **18g** vor und nach der Temperung bei 250° aufgezeichnet. Wie ersichtlich, sind in den Massenspektren der erhitzten Proben einige Fragmente intensiver als vor der Temperung, was auf eine zusätzliche, durch die hohe Temperatur ausgelöste pyrolytische Spaltung hindeutet. Im allgemeinen sind sich jedoch die Spektren vor und nach der Temperung ähnlich; so sind die Fragmente $(M-77)^+$, $(M-89)^+$ und $(M-90)^+$, sowie $(M-105)^+$ und $(M-132)^+$ bei **18f** vor und nach der Temperaturbehandlung relativ stark vertreten, während sie bei **18g** in beiden Fällen nur schwach sind oder ganz fehlen. Genau das Gegenteil gilt für die Massenfragmente $(M-118)^+$, $(M-119)^+$, $(M-134)^+$ und $(M-146)^+$.

Wie im oben diskutierten Beispiel **18d** tritt also auch im Falle von **18f** und **18g** die temperaturbedingte Zerstörung des Molekelgerüsts rascher ein als die erwartete Valenzisomerisierung, was auf eine hohe freie Aktivierungsenergie dieser Umwandlung hindeutet.

Tabelle 9. *Typische Massenfragmente*[3]) *von* **18f** *bzw.* **18g** *vor und nach der Temperung auf 250°*

| *m/e* | Fragment-Ion | **18f** Rel. Intensitäten | | **18g** Rel. Intensitäten | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | vor Temperung | nach Temperung | vor Temperung | nach Temperung |
| 342 | $(M+1)^+$ | 26 | 22 | 25 | 25 |
| 341 | $M^+$ | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 340 | $(M-1)^+$ | 48 | 44 | 46 | 42 |
| 264 | $(M-77)^+$ | *3* | *4* | < 1 | < 1 |
| 252 | $(M-89)^+$ | *11* | *81* | < 1 | < 1 |
| 251 | $(M-90)^+$ | *5* | *29* | – | – |
| 250 | $(M-91)^+$ | – | 1 | 3 | 1 |
| 238 | $(M-103)^+$ | 3 | 6 | 7 | 25 |
| 237 | $(M-104)^+$ | 17 | 33 | 5 | 11 |
| 236 | $(M-105)^+$ | *60* | *65* | 4 | 3 |
| 223 | $(M-118)^+$ | 3 | < 1 | *14* | *19* |
| 222 | $(M-119)^+$ | 10 | 8 | *63* | *57* |
| 221 | $(M-120)^+$ | 31 | 30 | 11 | 11 |
| 220 | $(M-121)^+$ | 8 | 10 | 6 | 3 |
| 209 | $(M-132)^+$ | *37* | *25* | 3 | < 2 |
| 207 | $(M-134)^+$ | 7 | 5 | *33* | *25* |
| 195 | $(M-146)^+$ | 5 | 4 | *29* | *25* |
| 170,5 | $M^{2+}$ | 6 | 6 | 9 | 8 |

*Schema 6*



**18e**

7.2. *Temperaturabhängigkeit des $^1$H-NMR.-Spektrums von 5,7-Dimethyl-2-phenyl-4-phenylazo-benzotriazol* (**18e**). Im Falle einer Valenzisomerisierung von **18e** nach *Schema 6* ist im $^1$H-NMR.-Spektrum bei zunehmender Messtemperatur eine Verbreiterung der beiden Methylsignale zu erwarten. Bei hoher Temperatur würden nach Durchlaufen der Koaleszenztemperatur beide Signale zusammenfallen.

Die Temperaturabhängigkeit des $^1$H-NMR.-Spektrums von **18e** in Nitrobenzol zeigt das folgende Verhalten: Bei Raumtemperatur liegen die beiden Methylsignale bei 2,77 bzw. 2,60 ppm, d.h. $\Delta\nu = 17$ Hz; bei 160° ist eine über das Übliche hinausgehende Verbreiterung oder gar ein Zusammenfallen der beiden Singulette nicht feststellbar; das Signal bei 2,77 ppm bleibt am gleichen Ort, während dasjenige bei ursprünglich 2,60 ppm eine schwache paramagnetische Verschiebung von 5 Hz erfährt, so dass im Endeffekt eine Verkleinerung von $\Delta\nu = 12$ Hz resultiert. Dies ist wahrscheinlich auf eine durch die Temperaturerhöhung bedingte Änderung des Einflusses der 4-Phenylazo-Gruppe auf die *o*-ständige Methylgruppe an C(5) zurückzuführen. Eine Valenzisomerisierung ist nicht beobachtbar.

**8. Photochemische Umlagerungsversuche.** – Die Beziehungen für eine pericyclische Reaktion in der Art der *Boulton-Katritzky*-Umlagerung ergeben für die substituierten 2-Phenyl-4-phenylazo-benzotriazole eine Möglichkeit, photochemisch in einem $[{}_\sigma 2_a + {}_\pi 8_s]$- oder $[{}_\sigma 2_s + {}_\pi 8_a]$-Prozess zu reagieren [11]. Dieser Übergang ist thermisch im Grundzustand verboten.

Die Verbindung **18a–d** sollten beim Auftreten einer photochemisch induzierten Umlagerung Produkte ergeben, deren UV./VIS.-Spektrum sich von demjenigen der Ausgangsverbindung unterscheidet.

In *Tabelle 10* sind Lage und Logarithmus des Extinktionskoeffizienten der stärksten Bande in den Spektren (Äthanol) von **18a–e** vor und nach der Bestrahlung mit

Tabelle 10. *Änderung der $\pi,\pi^*$-Absorption beim Bestrahlen einer Lösung von* **18a–e** *in Äthanol bei RT. mit Licht von 366 nm*

| Verbindung | Vor der Bestrahlung | | Nach der Bestrahlung | | Abnahme von $\varepsilon$ in % |
|---|---|---|---|---|---|
| | $\lambda$ (nm) | log $\varepsilon$ | $\lambda$ (nm) | log $\varepsilon$ | |
| **18a** | 353 | 4,46 | 353 | 4,46 | 0 |
| **b** | 375 | 4,48 | 367 | 4,39 | 17 |
| **c** | 344 | 4,37 | 344 | 4,37 | 0 |
| **d** | 356 | 4,44 | 349 | 4,37 | 14 |
| **e** | 348 | 4,46 | 345 | 4,41 | 10 |

einer Hochdruck-Quecksilberdampf-Tauchlampe bei 366 nm gegeben. Ausser bei **18a** und **18c** tritt bei den übrigen Verbindungen tatsächlich eine qualitativ gleiche Veränderung im Spektrum auf; mit der Extinktionsabnahme ist eine mehr oder weniger starke hypsochrome Verschiebung verbunden. Diese spektrale Änderung lässt sich aber thermisch rückgängig machen. Dieser Befund weist eindeutig auf eine photoinduzierte *trans/cis*-Isomerisierung der Azodoppelbindung hin [25]. Eine Valenzisomerisierung in der Art der *Boulton-Katritzky*-Umlagerung ist auszuschliessen, da das bezüglich dieser Reaktion symmetrische **18e** die gleiche spektrale Änderung zeigt, wie die diesbezüglich unsymmetrischen **18b** und **18d**. Das Ausbleiben der *trans/cis*-Isomerisierung bei **18a** und **18c** lässt zwei Deutungen zu: entweder tritt eine sehr rasche Rückreaktion zum *trans*-Isomeren auf, die wegen der relativ trägen Messmethode nicht erfasst wird, oder, was wahrscheinlicher ist, die *trans*-Konfiguration ist in der Ausgangsverbindung durch die H-Verbrückung (Azo-enamin/Hydrazono-imin- bzw. Azo-enol/Hydrazonoketon-Tautomerie) stabilisiert, wodurch eine Rotation um die (N–N)-Bindung stark behindert ist.

Wir danken den Firmen *Ciba-Geigy AG* und *Sandoz AG*, Basel, für die finanzielle Förderung.

## Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Die Schmelzpunkte wurden auf dem *Kofler*-Mikroheiztisch der Firma *Reichert* (Wien) bestimmt, die Elementaranalysen in den analytischen Laboratorien der Firmen *Ciba-Geigy AG* und *Sandoz AG*, Basel, ausgeführt. – Zur Aufnahme der UV./VIS.-Spektren diente ein *Unicam*-Gerät Typ SP-800. Sämtliche für die Spektrometrie verwendeten Lösungsmittel trugen die Qualitätsbezeichnung *Uvasol (Merck)*. – Für die Aufnahme der IR.-Spektren (in $cm^{-1}$) stand ein *Perkin-Elmer*-Gerät 337 zur Verfügung. – 60 MHz- und 100 MHz-$^1$H-NMR.-Spektren wurden auf dem *Varian*-Gerät A-60 bzw. HA-100 aufgenommen. – Die Massenspektren wurden auf einem *Hitachi-Perkin-Elmer*-Gerät RMU-7 gemessen. – Auf einem Dampfdruckosmometer der Firma *Knauer* (Berlin) wurden einige Molekulargewichte bestimmt. – Wenn nicht anders vermerkt, erfolgten Säulenchromatographien an Kieselgel von *Merck* (0,05–0,2 mm/70–325 mesh ASTM).

*3,5-Dimethylazobenzol-2,6-diamin* (**21e**). Aus 4,00 g Anilin, 11 ml konz. Salzsäure, 11 ml Wasser und 3,20 g Natriumnitrit in 15 ml Wasser wurde eine Phenyldiazoniumchlorid-Lösung bereitet (stabilisiert mit 1 g *p*-Toluolsulfonsäure). 4,08 g (30 mmol) 2,4-Dimethylbenzol-1,5-diamin wurden in 50 ml Wasser aufgeschlämmt und mit der Minimalmenge (*ca.* 3 ml) konz. Salzsäure in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen auf 0° wurde die Phenyldiazoniumchlorid-Lösung zugegeben und 3 Std. bei −5 bis 0° gerührt. Anschliessend wurde langsam mit destilliertem Pyridin gepuffert. Der rote Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und zur Reinigung mit Benzol über eine Säule von 300 g Alox basisch (*Woelm;* desaktiviert mit 5% Wasser) chromatographiert: 7,00 g (97%) tief dunkelrote Kristalle (aus Benzol/Äther), Smp. 188–189°.

$C_{14}H_{16}N_4$ (240,3) Ber. C 69,97 H 6,71 N 23,32% Gef. C 70,03 H 6,73 N 23,17%

*3,5,4'-Trimethylazobenzol-2,6-diamin* (**21f**). Analog zur Herstellung von **21e** aus 4,08 g (30 mmol) 2,4-Dimethylbenzol-1,5-diamin und *p*-Tolyldiazoniumchlorid-Lösung. Letztere wurde aus 4,6 g *p*-Toluidin in 40 ml Wasser/konz. Salzsäure 5:3 mit 3,6 g Natriumnitrit in 15 ml Wasser nach dem üblichen Verfahren zubereitet. Der Nitritüberschuss wurde mit Harnstoff zerstört. Die Reinigung des flockigen Rohproduktes erfolgte chromatographisch über eine Säule von Alox neutral (10% Wasser) mit Benzol: 6,85 g (90%) rote Kristalle (aus Methanol), Smp. 167,5–169°.

$C_{15}H_{18}N_4$ (254,3) Ber. C 70,84 H 7,13 N 22,03% Gef. C 70,9 H 7,2 N 22,5%

*2-Acetamino-3,5-dimethylazobenzol-6-amin* (**22e**). 0,72 g (3 mmol) **21e** wurden zusammen mit 3 mmol Acetanhydrid und 20 g Pyridin in 30 ml Äther unter Rühren zu leichtem Rückfluss erwärmt. In Abständen von 30 Min. wurde weiteres Acetanhydrid zugetropft (total 1 g). Nach 90 Min. wurde gekühlt und vom Niederschlag (Nebenprodukt) abfiltriert. Das Filtrat wurde nochmals 30 Min. mit 2 g Acetan-

hydrid behandelt, der Äther eingedampft und die zurückbleibende Pyridin-Lösung mit 1 l Wasser verdünnt. Die orange Ausfällung wurde abfiltriert: 0,48 g (57%) orange-rote Kristalle (aus Methanol), Smp. 216–218,5°.

$C_{16}H_{18}N_4O$ (282,4) Ber. C 68,07 H 6,42 N 19,85% Gef. C 68,2 H 6,6 N 19,9%

*4-Acetylamino-5,7-dimethyl-2-phenyl-benzotriazol* (**23e**). 0,21 g (7,45 mmol) **22e** in 2 g Pyridin wurden mit einer Lösung von 1 g $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ in 4 ml Wasser/Pyridin 1:1 versetzt und 3 Std. unter Rückfluss erhitzt. Es bildeten sich weisse Nadelbüschel. Das Gemisch wurde auf 100 g Eis gegossen, filtriert und der Filterrückstand in Chloroform aufgenommen. Nach dem Eindampfen blieben 0,20 g Rohprodukt zurück. 0,15 g (73%) weisse Nadeln und Plättchen (aus Aceton), Smp. 253,5–254,5°.

$C_{16}H_{16}N_4O$ (280,3) Ber. C 68,56 H 5,75 N 19,99% Gef. C 68,71 H 5,79 N 19,86%

*4-Acetylamino-5,7-dimethyl-2-(*p*-tolyl)benzotriazol* (**23f**). 5,3 g (21 mmol) **21f**, 30 ml Pyridin und 10 ml Acetanhydrid wurden bei RT. 15 Std. stehengelassen. Es schieden sich Kristalle ab. Nach der Zersetzung des überschüssigen Acetanhydrids mit Wasser wurde filtriert und das Rohprodukt nacheinander über zwei Säulen gereinigt (je 55 g Kieselgel mit 10% Methanol desaktiviert). Das Fliessmittel der ersten Säule war Ligroin/Benzol 1:1. Die Mittelfraktion wurde über die zweite Säule mit Benzol chromatographiert. Auch hier wurde die Mittelfraktion isoliert und 2mal aus Tetrachlormethan umkristallisiert: 3,2 g (52%) nicht weiter charakterisiertes 2-Acetylamino-3,5,4′-trimethylazobenzol-6-amin (**22f**) als orange Nädelchen, Smp. 178–180°. 5,7 g (19,2 mmol) **22f** wurden zusammen mit 35 g $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$, 150 ml Pyridin/Wasser 2:1 4½ Std. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde auf Eis gegossen, filtriert, gewaschen und 2mal aus Aceton umkristallisiert: 5,4 g (94%) **23f** als weisse, glänzende Kristalle (aus Aceton), Smp. 234–235°.

$C_{17}H_{18}N_4O$ (394,4) Ber. C 69,37 H 6,16 N 19,04% Gef. C 69,2 H 6,1 N 19,5%

*4-Amino-5,7-dimethyl-2-phenyl-benzotriazol* (**24e**). 0,160 g (0,571 mmol) **23e** wurden 4 Std. in 45 ml 20 Vol-proz. Schwefelsäure erhitzt. Das Gemisch wurde in mit Eis gekühlte verd. NaOH-Lösung gegossen, die gelben Kristalle wurden abfiltriert und nochmals aus Ligroin umkristallisiert: 0,130 g (97%) gelbe Nadeln (aus Ligroin), Smp. 135–137,5°. – UV./VIS. (Äthanol): 220 (4,163), 257 (4,38), 309 (4,26; Schwingungsfeinstruktur bei 296, 303, 309, 316, 323), 365 br. (3,42). – IR. (KBr): 3445, 3325, 3205 (N–H), 2920, 2860 (C–H).

$C_{14}H_{14}N_4$ (238,3) Ber. C 70,57 H 5,92 N 23,51% Gef. C 70,4 H 5,7 N 23,5%

*4-Amino-5,7-dimethyl-2-(*p*-tolyl)benzotriazol* (**24f**). 4,0 g (13,6 mmol) **23f** wurden mit 100 ml 20proz. Schwefelsäure *(v/v)* 15 Std. unter Rühren gekocht und dann wie bei **24e** aufgearbeitet: 2,1 g (62%) zitronengelbe Nadeln (aus Ligroin); Smp. 124–125°.

$C_{15}H_{16}N_4$ (252,3) Ber. C 71,40 H 6,39 N 22,21% Gef. C 71,1 H 6,3 N 22,4%

*5-Amino-2-(*p*-tolyl)-4-(*p*-tolylazo)benzotriazol* (**18a**). Zu einer Lösung von 25 g (112 mmol) 5-Amino-2-(*p*-tolyl)benzotriazol (**20**) [12] in 1000 ml Äthanol wurde bei 3° eine mit Natriumnitrit diazotierte Lösung von 13 g (121,5 mmol) *p*-Toluidin in 27 ml konz. Salzsäure und 100 ml Wasser gegeben. Die Säure wurde mit 50 g Natriumacetat auf pH 5–6 gebracht und die Suspension 2 Std. bei 3° weitergerührt. Mit 50 g NaOH in 200 ml Wasser wurde das Amin freigesetzt, mit 1000 ml Wasser verdünnt, das Produkt abgenutscht und gut mit Wasser ausgewaschen: 31,5 g (82,5%) orange-rote Kristalle (aus Benzol/Methanol), Smp. 159,5–161,5°. – UV./VIS. (Äthanol): 251 (4,41), 283 (4,14), 354 (4,49), 428 br. (4,22). – IR. (KBr): 3455 br. (N–H), 2930/2865 ($CH_3$), 810 (*p*-disubst. Aromat). – NMR.: s. *Tabelle 2.*

$C_{20}H_{18}N_6$ (342,4) Ber. C 70,16 H 5,29 N 24,55% Gef. C 69,98 H 5,40 N 24,38%

*5-Formylamino-2-(*p*-tolyl)-4-(*p*-tolylazo)benzotriazol* (**18b**). 3,4 ml konz. Ameisensäure und 8,2 ml Acetanhydrid wurden 2 Std. auf 50° erwärmt und nach dem Abkühlen zu einer Lösung von 690 mg (2 mmol) **18a** in 40 ml getrocknetem Äther gegeben. Diese Lösung wurde bei RT. gut verschlossen 8 Std. stehengelassen. Der Äther wurde bei tiefer Temperatur i.V. abgedampft, der Rückstand mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt und mit Benzol extrahiert. Die Extrakte wurden neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Benzol/Chloroform 1:1 über eine mit 15% Wasser desaktivierte Kieselgel-Säule chromatographiert. Die 1. Fraktion wurde verworfen. Die 2. Fraktion kristallisierte blutrot aus Benzol und gelb aus Äther aus: 460 mg (62%) braunorange Nadeln (aus Äthanol), Smp. 175,5–176,5°. – UV./VIS. (Äthanol): 248 (4,47), 279 (4,27), 374 (4,48). – IR. (KBr): 3345 (NH), 1690

(Amid I), 1530 (Amid II), 1257/1300 (Amid III), 2930/2860, 1380 ($CH_3$), 822 (*p*-disubst. Aromat). - NMR.: s. *Tabelle 2.*

$C_{21}H_{18}N_6O$ (370,4) Ber. C 68,09 H 4,90 N 22,69% Gef. C 67,76 H 4,97 N 22,50%

*2-(*p*-Tolyl)-4-(*p*-tolylazo)benzotriazol-5-ol* (**18c**). 3,42 g (10 mmol) **18a** wurden im Mörser zerrieben und unter Rühren in 25 ml konz. Schwefelsäure gelöst. Diese Lösung wurde auf $-5°$ abgekühlt und mit 15 ml Nitrosylschwefelsäure (1 g Natriumnitrit aufgelöst in 15 ml konz. Schwefelsäure bei 70°) versetzt. Gleich darauf wurden noch 60 ml 78proz. Phosphorsäure zugefügt. Die Temperatur wurde 2 Std. auf $-5°$ gehalten, dann das Gemisch auf Eis gegossen, filtriert, der Filterrückstand mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Benzol/Chloroform 4:1 über eine mit 10% Wasser desaktivierte Kieselgel-Säule gereinigt: 2,10 g (65%) himbeerrote Nädelchen (aus Essigester/Aceton nach Sublimation i.HV.), Smp. 200–200,5°. - UV./VIS. (Äthanol): 231 (4,21), 282 (4,27), 344 (4,37), *ca.* 390 Sch., 480 (4,18) mit Sch. bei *ca.* 505. - IR. (KBr): OH-Schwingungen nicht feststellbar, 2915/2855 ($CH_3$), 1030 (C–O), 815 (*p*-disubst. Aromat). - NMR.: s. *Tabelle 2.* - MS.: s. *Tabelle 5.* - Molekulargewicht (osmometrisch in Chloroform): $354 \pm 10$.

$C_{20}H_{17}N_5O$ (343,4) Ber. C 69,96 H 4,99 N 20,39 O 4,66%
Gef. „ 69,97 „ 4,89 „ 20,36 „ 4,82%

*5-Methoxy-2-(*p*-tolyl)-4-(*p*-tolylazo)benzotriazol* (**18d**). 430 mg (1,25 mmol) **18c** wurden in einem Gemisch von 0,43 g Natriumhydroxid, 3,5 ml Wasser und 25 g Dimethylsulfoxid gelöst. Diese Lösung wurde während 1 Std. unter Rühren bei 0° zu 5 g Dimethylsulfat in 5 g Dimethylsulfoxid getropft. Nach 90 Min. wurde der Überschuss an Dimethylsulfat mit 5 g Natriumhydroxid in 10 ml Wasser bei 0° zerstört, das Gemisch in 1000 ml Wasser gegossen und filtriert. Durch Waschen des Rückstands mit verd. NaOH-Lösung wurde noch vorhandenes Edukt entfernt. Das Rohprodukt wurde über eine mit 10% Wasser desaktivierte Kieselgel-Säule mit Benzol gereinigt: 290 mg (65%) weinrote Nadeln (aus Ligroin), Smp. 124,5–125,5°. - UV./VIS. (Äthanol): 230 (4,36), 280 (4,12), 355 (4,41), *ca.* 465 (3,30). - IR. (KBr): 2980/2950/2920/2850 ($CH_3$), 1300/1240 (C–O), 820/815 (*p*-disubst. Aromat). - NMR.: s. *Tabelle 2.*

$C_{21}H_{19}N_5O$ (357,4) Ber. C 70,57 H 5,36 N 19.39% Gef. C 70,5 H 5,5 N 19,5%

*5,7-Dimethyl-2-phenyl-4-phenylazo-benzotriazol* (**18e**). 0,25 g (1,05 mmol) **24e** und 0,50 g Nitrosobenzol wurden in 45 ml Eisessig/Benzol 1:2 gelöst und unter Lichtausschluss 5 Std. gerührt. Nach Zugabe von weiteren 0,20 g Nitrosobenzol wurde das Gemisch 20 Std. stehengelassen. Die Lösung wurde mit 300 ml Benzol versetzt, zur Entfernung der Essigsäure mit verdünnter NaOH-Lösung behandelt, neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingedampft. Nach der Reinigung über 100 g Kieselgel (mit 5% Wasser desaktiviert) mit Benzol/Petroläther 1:1 wurde die rote Fraktion aufgearbeitet: 0,29 g (85%) rote Prismen (aus Ligroin), Smp. 161–162°. - UV./VIS. (Äthanol): 224 (4,36), 270 (4,16), 347 (4,42), *ca.* 455 sehr br. (3,08). - NMR.: s. *Tabelle 3.* - MS.: s. *Tabelle 8.*

$C_{20}H_{17}N_5$ (327,4) Ber. C 73,38 H 5,23 N 21,37% Gef. C 73,20 H 5,31 N 21,53%

*5,7-Dimethyl-4-phenylazo-2-(*p*-tolyl)benzotriazol* (**18f**). 0,300 g (1,2 mmol) **24f**, 0,500 g Nitrosobenzol, 10 ml Eisessig und 10 ml Benzol wurden 18 Std. bei RT. unter Lichtausschluss gerührt. Nach der Zugabe von 300 ml Benzol wurde der Eisessig mit verdünnter KOH-Lösung extrahiert, die organische Phase neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde über 50 g Kieselgel (mit 5% Wasser desaktiviert) in Benzol chromatographiert: 0,242 g (60%) rubinrote Prismen (aus Ligroin), Smp. 151,5°. - UV./VIS. (Äthanol): 275 (4,19), 349 (4,43), *ca.* 450 sehr br. (3,08). - NMR.: s. *Tabelle 3.* - MS.: s. *Tabelle 6.*

$C_{21}H_{19}N_5$ (341,4) Ber. C 73,87 H 5,61 N 20,52% Gef. C 73,8 H 5,5 N 20,7%

*5,7-Dimethyl-2-phenyl-4-(*p*-tolylazo)benzotriazol* (**18g**). 0,10 g (4,2 mmol) **24e** und 0,07 g (5,9 mmol) Thionylchlorid wurden 90 Min. in 5 g trockenem Benzol unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde vom Niederschlag abfiltriert, das Filtrat eingedampft, der Rückstand in 5 g Benzol gelöst und mit einer frischen Lösung von 0,20 g *p*-Tolylhydroxylamin in 5 g Benzol versetzt. Nach 30 Min. wurde vom Niederschlag filtriert, das Filtrat eingedampft. Die Reinigung des Rückstandes erfolgte über eine Säule von 50 g Kieselgel (mit 5% Wasser desaktiviert) mit Petroläther/Benzol 1:1. Die rote Fraktion wurde aufgearbeitet, die übrigen verworfen: 0,30 g (42%) orange Nädelchen (aus Ligroin), Smp. 165–166°. - UV./VIS. (Äthanol): 270 (4,10), 348 (4,38), *ca.* 450 (3,11). - NMR.: s. *Tabelle 3.* - MS.: s. *Tabelle 7.*

$C_{21}H_{19}N_5$ (341,4) Ber. C 73,87 H 5,61 N 20,52% Gef. C 73,84 H 5,57 N 20,28%

## LITERATURVERZEICHNIS


[1] *S. Gunzenhauser*, Dissertation, Universität Basel 1972.

[2] *A.J. Boulton, P.B. Ghosh & A.R. Katritzky*, Angew. Chem. *76*, 816 (1964); ibid. Int. Ed. *3*, 693 (1964).

[3] *A.J. Boulton, I.J. Fletcher & A.R. Katritzky*, J. chem. Soc. (C) *1971*, 1193; *R.K. Harris, A.R. Katritzky, S. Øksne &* (in part) *A.S. Bailey & W.G. Paterson*, J. chem. Soc. *1963*, 197; *R. Sosa & L. Paoloni*, Tetrahedron *25*, 4197 (1969); *A.J. Boulton, P.B. Ghosh & A.R. Katritzky*, J. chem. Soc. (B) *1966*, 1004.

[4] *P.B. Ghosh*, J. chem. Soc. (B) *1968*, 334.

[5] *A.J. Boulton, A.R. Katritzky, M.J. Sewell & B. Wallis*, J. chem. Soc. (B) *1967*, 914; *A.J. Boulton, P.J. Halls & A.R. Katritzky*, ibid. *1970*, 636; *A.J. Boulton, A.C. Gripper Gray & A.R. Katritzky*, ibid. *1967*, 909; *A.R. Katritzky, S. Øksne & R.K. Harris*, Chemistry & Ind. *1961*, 990; *A.J. Boulton, A.C. Gripper Gray & A.R. Katritzky*, J. chem. Soc. (B) *1967*, 911; *P.B. Ghosh & M.W. Whitehouse*, J. med. Chemistry *11*, 305 (1968); *F.B. Mallory, S.L. Manatt & C.S. Wood*, J. Amer. chem. Soc. *87*, 23, 5433 (1965); *A.J. Boulton & R.C. Brown*, J. org. Chemistry *34*, 1662 (1969).

[6] *K.P. Parry & C.W. Rees*, Chem. Commun. *1971*, 833.

[7] *G. Binsch, E.L. Eliel & H. Kessler*, Angew. Chem. *83*, 16, 618 (1971).

[8] *A.J. Boulton, I.J. Fletcher & A.R. Katritzky*, Chem. Commun. *1968*, 62; *R.A. Abramovitch & B.A. Davis*, Chem. Rev. *64*, 149 (1964).

[9] *R. Gleiter & R. Hoffmann*, Tetrahedron *24*, 5899 (1968).

[10] *R.B. Woodward & R. Hoffmann*, «Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie», Verlag Chemie, Weinheim 1970.

[11] *P. Wieland & H. Kaufmann*, in «Die Woodward-Hoffmann-Regeln, Einführung und Handhabung», UTB Birkhäuser-Verlag Nr. 88, Basel & Stuttgart 1972, S. 61.

[12] *M. Schmidt & A. Hagenboecker*, Ber. deutsch. chem. Ges. *54*, 2194 (1921).

[13] *M. Kamel, S. Sherif & M.M. Kamel*, J. prakt. Chem. *35*, 122 (1967).

[14] *A. Michaelis & K. Peton*, Ber. deutsch. chem. Ges. *31*, 984 (1898).

[15] a) *Williams & Fleming*, in 'Spectroscopic Methods in Organic Chemistry' McGraw-Hill Publishing Co. Ltd., London 1966, S. 121; b) S. 111.

[16] a) *Jackmann & Sternhill*, 'Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry', 2nd Ed., Pergamon Press 1969, S. 202; b) S. 175; c) S. 203; d) S. 214.

[17] *P. Diehl & G. Svegliado*, Helv. *46*, 461 (1963).

[18] *P. Diehl*, Helv. *44*, 829 (1961).

[19] *R.F.C. Brown, I.D. Rae & S. Sternhill*, Austral. J. Chemistry *18*, 1211 (1965).

[20] *T.L. Lemke*, J. chem. Eng. Data *16*, 2, 260 (1971).

[21] *M. Zanger, W.W. Simons & A.R. Gennaro*, J. org. Chemistry *33*, 3673 (1968).

[22] *H. Suhr*, «Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie», Springer-Verlag 1965, S. 128.

[23] *A.H. Berrie, P. Hampson, S.W. Longworth & A. Mathias*, J. chem. Soc. (B) *1968*, 1308.

[24] *E.V. Donkt, R.H. Martin & F. Greerts-Evrard*, Tetrahedron *20*, 1495 (1964).

[25] *G. Wettermark, M.E. Langmuir & D.G. Anderson*, J. Amer. chem. Soc. *87*, 476 (1965); *P.D. Wildes, J.G. Pacifici, G. Irick, Jr. & D.G. Whitten*, ibid. *93*, 8, 2004 (1971); *W.R. Brode, J.H. Gould & G.M. Wyam*, ibid. *74*, 4641 (1952); *F. Gerson, E. Heilbronner, A. van Veen & B.M. Wepster*, Helv. *43*, 1889 (1960).

[26] *H. Suzuki*, 'Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules' Academic Press, New York & London 1967, S. 513.

[27] *R.L. Reeves & R.S. Kaiser*, J. org. Chemistry *35*, 3670 (1970).

[28] *A. Burawoy & A.R. Thompson*, J. chem. Soc. *1953*, 1443; *J.N. Ospenson*, Acta chem. scand. *5*, 491 (1951); *J. Schreiber, J. Socha & K. Rothschein*, Coll. czechosl. chem. Commun. *35*, 857 (1970); *D. Hadzi*, J. chem. Soc. *1956*, 2143.

[29] a) *W. Benz*, in «Massenspektrometrie organischer Verbindungen», Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a.M. 1969, S. 194; b) S. 177; c) S. 178.

[30] *G. Spiteller*, in «Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen», Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 84.