Monatshefte für Chemie 109, 1081—1092 (1978)

Monatshefte für Chemie

© by Springer-Verlag 1978

α- und β-Phenylazo-styrole

Oxidationsprodukte von Arylhydrazon-Verbindungen, 13. Mitt.[1]

Joachim Schantl* und **Peter Karpellus**

Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie,
Universität Innsbruck, A-6020 Innsbruck, Österreich

(Eingegangen 15. März 1978. Angenommen 30. März 1978)

α- and β-Phenylazo-styrenes

The reaction of phenylhydrazones of phenyl- and benzylketones **2** with I_2 in pyridine followed by alkali treatment yields α- and β-phenylazo-styrene derivatives **4** and **5** respectively. The increasing bulkiness of an additional hydrocarbon substituent attached to the olefinic moiety affects the stereochemistry of the heterodiene system of these compounds as evidenced by their spectra.

Einleitung

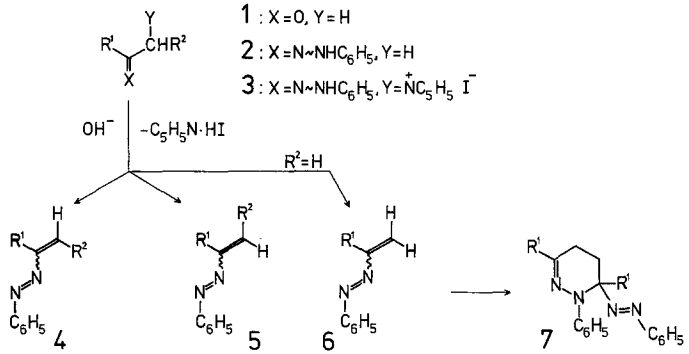
Phenylazo-alkene können in einem zweistufigen Verfahren ausgehend von Phenylhydrazonen erhalten werden[2]: Durch Umsetzung mit I_2 in Pyridin (analog zur *Ortoleva-King*-Reaktion von Carbonylverbindungen) entstehen α-Pyridinium-alkanon-phenylhydrazon-jodide, welche in einer anschließenden, baseninduzierten Eliminierung von Pyridin · HI zu Phenylazo-alkenen reagieren.

Durch Anwendung dieser Methode wurden einige Phenylazo-alkene dargestellt, deren Olefinteil geminal oder vicinal zur Phenylazofunktion einen Phenylrest trägt (α- bzw. β-Phenylazo-styrole) und weiters mit einem Kohlenwasserstoffrest substituiert ist. Die mit zunehmender Raumerfüllung dieses Substituenten verbundene Wechselwirkung mit der Phenyl- und Phenylazo-gruppe läßt Auswirkungen auf die Konfiguration und Konformation des Heterodiensystems dieser Phenylazo-styrol-derivate erwarten und wurde spektroskopisch (EA, ^{1}H-NMR) untersucht.

0026-0247/78/0109/1081/$ 02.40

Synthesen

Die aus den Phenylketonen **1b**—**1d** sowie aus den Benzylcarbonylverbindungen **1e**—**1h** und **1k** erhältlichen Phenylhydrazone **2** werden in Pyridinlösung mit I_2 zu N-(2-Phenylhydrazonoalkyl)-pyridiniumjodiden **3** umgesetzt, welche — mit Ausnahme des kristallin isolierten Salzes **3h** — ohne Isolierung unter Zugabe von Basen in die entsprechenden Phenylazo-styrol-derivate **4** und/oder **5** übergeführt werden (Reaktionsschema).

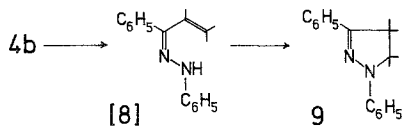


4 5 6	R^1	R^2
a	C_6H_5	H
b	C_6H_5	CH_3
c	C_6H_5	$C(CH_3)_3$
d	C_6H_5	C_6H_5
e	H	C_6H_5
f f	CH_3	C_6H_5
g	$C_6H_5CH_2$	H
h h	$C_6H_5CH_2$	C_6H_5
i	$(CH_3)_2CH$	C_6H_5
j	$(CH_3)_2CH$	CH_3
k	$(CH_3)_3C$	C_6H_5

Die Stammverbindung 1-Phenyl-1-phenylazo-ethylen (*α-Phenylazostyrol*, **6a**) kann wegen ihrer hohen Tendenz, unter Cyclodimerisierung in 1,3,6-Triphenyl-6-phenylazo-1,4,5,6-tetrahydropyridazin (**7a**) überzugehen[3], nicht isoliert werden; allerdings läßt sich das intermediäre Vorliegen des Monomeren **6a** durch Abfangversuche nachweisen[4].

Die α-Phenylazo-styrol-derivate **4b** und **4c** wurden neben einer Reihe nicht identifizierter Nebenprodukte erhalten, von welchen sie

chromatographisch abgetrennt werden konnten: Versuche, reines (*E*,*Z*)-1-Phenyl-1-phenylazo-1-propen **4b** durch Adsorptionschromatographie an SiO_2 oder Al_2O_3 zu erhalten, schlugen fehl, da diese Verbindung gegenüber *Lewis*säuren außerordentlich labil ist und sehr leicht — vermutlich über das intermediäre 1-Phenyl-2-propen-1-on-phenylhydrazon (**8**) — zu 1,3-Diphenyl-Δ^2-pyrazolin (**9**)[5] cyclotautomerisiert. Hingegen kann durch Verteilungschromatographie im System Dimethylformamid/Essigester/Petrolether das reine Azo-olefin **4b** in geringer Ausbeute isoliert werden*. In analoger Weise wurden aus 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-butanon-phenylhydrazon (**2c**) geringe Mengen reines (*E*,*Z*)-3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-phenylazo-1-buten (**4c**) erhalten.



(*E*,*Z*)-1,2-Diphenyl-1-phenylazo-ethylen (*Phenylazo-stilben*, **4d**) wurde nach dem beschriebenen Verfahren aus Desoxibenzoinphenylhydrazon (**2d**) über das nicht isolierte Pyridinium-jodid **3d** hergestellt.

In diesem Zusammenhang ist die Feststellung von *Brodka* und *Simon*[7] bemerkenswert, daß 2-Pyridinium-2-phenyl-acetophenonchlorid [aus 2-Chlor-2-phenyl-acetophenon (Desylchlorid) mit Pyridin erhältlich] mit Phenylhydrazin nicht reagiert, somit das Phenylazo-stilben **4d** auf diesem Weg nicht zugänglich ist. Die genannten Autoren[7] haben durch Umsetzung von Desylchlorid mit 2 Mol Phenylhydrazin das Phenylazo-stilben **4d** erhalten; ebenso wie *Caglioti* und *Giumanini*[8] bei der Reaktion von Benzoinphenylhydrazon mit *p*-Toluolsulfonylchlorid.

Das Verfahren zur Synthese von Azo-olefinen aus Phenylhydrazonen mit I_2/Pyridin läßt sich auch auf Aldehyd-phenylhydrazone anwenden, wie erstmals am Beispiel der einfachen Darstellung von (*E*,*E*)-1-Phenyl-2-phenylazo-ethylen (β-Phenylazo-styrol, **5e**) ausgehend von Phenylacetaldehyd-phenylhydrazon **2e** gezeigt wird.

Nach einem anderen, allerdings nicht allgemein anwendbaren Verfahren haben unlängst *Croce* und *Zaniboni*[9] ebenfalls β-Phenylazo-styrol **5e** synthetisiert.

---

* Das aus α-Brompropiophenon-2,4-dinitrophenylhydrazon beim Umkristallisieren aus Eisessig erhältliche Produkt ist nicht — wie *Ramirez* und *Kirby*[6] angenommen haben — 1-Phenyl-1-(2,4-dinitrophenylazo)-1-propen (entsprechend **4b**), sondern ist zufolge eigener Untersuchungen als 1-(2,4-Dinitrophenyl)-3-phenyl-Δ^2-pyrazolin (entsprechend **9**) zu bezeichnen.

Die Synthese der nächsthöheren homologen Verbindung vom Typ des β-Phenylazo-styrols nahm ihren Ausgang von Phenylaceton-phenylhydrazon **2f**: Erwartungsgemäß tritt in diesem Fall bei der Umsetzung mit I_2/Pyridin eine Substitution sowohl der Methylen- als auch der Methylgruppe durch den Pyridiniumjodid-rest zu den nicht isolierten Pyridiniumsalzen **3f** und **3g** ein: In der Folge wird bei der alkalischen Eliminierung von Pyridin · HI ein Gemisch von Azo-olefinen erhalten: Aus **3f** entstehen die beiden isomeren Verbindungen (*E*,*Z*)- und (*E*,*E*)-1-Phenyl-2-phenylazo-1-propen **4f** und **5f**, aus **3g** wird das konstitutionsisomere (*E*)-3-Phenyl-2-phenylazo-propen **6g** gebildet. Die bei Azo-olefinen mit terminaler Methylengruppe (2-Phenylazo-alkene) festgestellte hohe Neigung zur Cyclodimerisierung[10] wurde hier zur Trennung genutzt: Im lösungsmittelfreien Gemisch der drei Phenylazoalkene **4f**, **5f** und **6g** dimerisiert das letztgenannte zu 3,6-Dibenzyl-1-phenyl-6-phenylazo-1,4,5,6-tetrahydropyridazin (**7g**), welches leicht durch Säulenchromatographie von den unveränderten Azo-olefinen **4f** und **5f** abgetrennt werden konnte.

Das bei der Reaktion von Dibenzylketon-phenylhydrazon **2h** mit I_2/Pyridin isolierte *N*-(1,3-Diphenyl-2-phenylhydrazonopropyl)-pyridiniumjodid **3h** reagiert mit NaOH zu einem Gemisch der beiden isomeren (*E*,*Z*)- und (*E*,*E*)-1,3-Diphenyl-2-phenylazo-propene **4h** und **5h**, welche dem ^{1}H-NMR-Spektrum zufolge im Verhältnis 9:1 vorliegen.

Die beiden Verbindungen **4h** und **5h** sind von *Foresti Serantoni*, *Riva di Sanseverino* und *Rosini*[11] aus 1-Acetoxi-1,3-diphenyl-2-propanon mit Phenylhydrazin und anschließender Behandlung mit $NaHCO_3$-Lösung erhalten worden.

In Übereinstimmung mit bisherigen Erfahrungen[2b], wonach Methin-H-Atome in α-Stellung zur Phenylhydrazonfunktion durch I_2/Pyridin nicht substituiert werden, wird bei der entsprechenden Umsetzung von Benzyl-isopropylketon-phenylhydrazon **2i** ausschließlich die Methylengruppe substituiert, wie in der Folge an der Bildung von (*E*,*Z*)-3-Methyl-1-phenyl-2-phenylazo-1-buten **4i** erkannt wurde.

Der Befund der Nichtsubstituierbarkeit von α-Methingruppen durch I_2/Pyridin wurde weiters dadurch bestätigt[20], daß das Umsetzungsprodukt von 2-Methyl-3-pentanon-phenylhydrazon **2j** mit I_2/Pyridin nach anschließender alkalischer Behandlung unter Eliminierung von Pyridin · HI ausschließlich (*E*,*Z*)-4-Methyl-3-phenylazo-2-penten **4j** ergibt.

In analoger Weise wurde aus 3,3-Dimethyl-1-phenyl-2-butanon-phenylhydrazon (**2k**) nach aufwendiger chromatographischer Reinigung (*E*,*Z*)-3,3-Dimethyl-1-phenyl-2-phenylazo-1-buten (**4k**) erhalten.

Spektroskopische Befunde zur Stereochemie

Die Geometrie des Heterodiensystems der α- und β-Phenylazo-styrole, und zwar die Konfiguration der N=N-Bindung und der olefinischen C=C-Bindung sowie die bevorzugte Konformation der dazwischenliegenden C—N-Bindung läßt sich an Hand spektroskopischer Daten weitgehend bestimmen:

Den *EA-Spektren* im UV/Vis-Bereich zufolge (Tab. 1) liegt — in Übereinstimmung mit früheren Befunden bei Phenylazo-alkenen[2] — auch bei den Phenylazo-styrolen die *E*-Konfiguration der N=N-Bindung vor.

Tabelle 1. *Daten der EA-Spektren der Phenylazo-alkene* **4** *und* **5**

	$\lambda_{max}^{n\text{-Hexan}}$: nm (log ε)				
	R^1	R^2	n—π*	π—π*	C_6H_5—N=N—C=C
4b	C_6H_5	CH_3	437 (2,41)	302 (4,24)	227 (4,16)
4d	C_6H_5	C_6H_5	455 (2,79)	347 (4,48)	248 (4,15)
5e	H	C_6H_5	444 (2,80)	344 (4,58)	235 (4,04)
4f/5f	CH_3	C_6H_5	454 (2,66)	338 (4,34)	237 (4,11)
4h/5h	$C_6H_5CH_2$	C_6H_5	468 (2,60)	348 (4,27)	240 (4,28)
4i	$(CH_3)_2CH$	C_6H_5	475 (2,54)	350 (4,17)	238 (4,18)
4j	$(CH_3)_2CH$	CH_3	460 (2,36)	306 (4,25)	227 (4,02)
4k	$(CH_3)_3C$	C_6H_5	486 (2,08)	286 (3,95)	236 (4,04)

Aus den ^{1}H-*NMR-Spektren* wurde versucht, die Anordnung der Substituenten im Olefinteil der Phenylazo-alkene abzuleiten und somit die Zuordnung zur (*E,Z*)- oder (*E,E*)-Reihe (**4** oder **5**) zu treffen. Als Kriterium für diese Konfigurationsbestimmung wurde die Chemische Verschiebung des olefinischen Protons in *cis*- bzw. *trans*-Stellung zum Phenylazo-substituenten herangezogen: Unter Verwendung von bekannten, empirischen Substituenten-inkrementen zur Abschätzung der Chemischen Verschiebung olefinischer Protonen[12] — ergänzt durch die Werte für den (*E*)-Phenylazo-substituenten (in *transoider* Verknüpfung)[13] — werden die daraus resultierenden Erwartungswerte für die (*E,Z*)- und (*E,E*)-Anordnung den gemessenen Werten gegenübergestellt (Tab. 2).

Für die Konfiguration der C=C-Bindung spielt die Größe des zur Phenylazo-funktion geminalen Substituenten R^1 offensichtlich eine ausschlaggebende Rolle: Mit R^1 = H liegt ausschließlich die *E*-Konfiguration der Verbindung **5e** vor. Die Reste $R^1 = CH_3$ und

Tabelle 2. ^{1}H-*NMR-Daten der Phenylazo-alkene* **4**, **5** *und* **6**

	δ[ppm] (C_6D_6/*TMS*)							
	R^1	δ (*J*)	R^2	δ (*J*)	$\delta_{gef.}$	$\delta_{ber.}$ (*E*)[b]	$\delta_{ber.}$ (*Z*)[b]	Zuordnung
4b	C_6H_5	[a]	CH_3	1,67 (7,5)	6,95	6,74	6,73	~ [c]
4c	C_6H_5	[a]	$(CH_3)_3C$	1,42	6,27	6,74	6,73	
4d	C_6H_5	[a]	C_6H_5	[a]	7,97	7,67	7,66	~
5e	H	8,18 (14,3)	C_6H_5	[a]	7,70	7,74	7,30	E
4f	CH_3	2,11	C_6H_5	[a]	6,72		7,08	Z
5f	CH_3	2,23	C_6H_5	[a]	> 7,0[a]	7,46		E
6g	$C_6H_5CH_2$	[a], 3,88	H	5,54[d] (< 1)	6,23[e]	—	—	—
4h	$C_6H_5CH_2$	[a], 4,00	C_6H_5	[a]	6,78		7,00	Z
5h	$C_6H_5CH_2$	[a], 4,32	C_6H_5	[a]	7,6[a]	7,42		E
4i	$(CH_3)_2CH$	1,15, 3,61 (7,5)	C_6H_5	[a]	6,87	7,46	7,08	Z
4j	$(CH_3)_2CH$	1,05, 3,40 (6)	CH_3	2,20 (7,5)	6,01	6,53	6,15	Z
4k	$(CH_3)_3C$	1,36	C_6H_5	[a]	6,68	7,46	7,08	[c]

[a] Im Bereich aromat. Protonen.
[b] Berechnet nach [12] ($\delta C{=}C{-}H = 5{,}25 + Z_{gem} + Z_{cis} + Z_{trans}$); (*E*)-*s-trans* Phenylazo: $Z_{cis} = 1{,}11$, $Z_{trans} = 0{,}67$[13].
[c] Keine *s-trans*-Konformation von $C_6H_5{-}N{=}N{-}C{=}C$.
[d] *trans* zu Phenylazo; ber. 5,70.
[e] *cis* zu Phenylazo; ber. 6,08.

$C_6H_5CH_2$ bedingen ein Gemisch von (*Z*)- und (*E*)-Isomeren **4f** und **5f** (1:1) sowie **4h** und **5h** (9:1) im thermischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur.

Bereits in einer früheren Arbeit[2b] über (*E*) und (*Z*)-α,β-dialkyl-substituierte Phenylazo-alkene ist die leichte thermische Äquilibrierung der (*E*)- und (*Z*)-Isomeren festgestellt worden. *Foresti Serantoni, Riva di Sanseverino* und *Rosini*[11] haben das Isomerengemisch **4h** und **5h** chromatographisch getrennt und beobachtet, daß die beiden kristallinen Verbindungen in Lösung äquilibrieren. Von den genannten Autoren[11] wurden die isolierten Verbindungen **4h** und **5h** mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht: Das Ergebnis dieser absoluten Strukturbestimmung ist in Übereinstimmung mit der Isomerenzuordnung basierend auf den δ-Erwartungswerten für olefinische Protonen.

Mit $R^1 = (CH_3)_2CH$ wird ausschließlich das (*Z*)-Isomere vorgefunden, und zwar in **4i** ($R^2 = C_6H_5$) ebenso wie in **4j** ($R^2 = CH_3$).

Auf Grund dieser Befunde ist auch die *Z*-Konfiguration der C=C-Bindung in den Verbindungen mit $R^1 = (CH_3)_3C$ d. i. **4k** anzunehmen, ebenso wie in den α-Phenylazo-styrolen **4b, 4c** und **4d** ($R^1 = C_6H_5$): In **4b** und **4d** versagte allerdings die Bestätigung der olefinischen *Z*-Konfiguration durch Vergleich mit den Erwartungswerten für das olefinische Proton, da diese für beide Konfigurationen zufälligerweise den fast gleichen Wert ergeben. (Die Annahme der *Z*-Konfiguration in **4d** wurde auch von *Brodka* und *Simon*[7] getroffen.) — In den Verbindungen **4c** und **4k** mit zwei stark raumerfüllenden Substituenten (Phenyl und *tert*-Butyl) an der Oefinbindung weicht der für das olefinische Proton gefundene δ-Wert stark von dem Erwartungswert für die *Z*-Konfiguration ab, und zwar zu höherem Feld. Die für die Ermittlung der Erwartungswerte herangezogenen Inkremente des Phenylazo-substituenten haben jedoch nur bei Vorliegen der weitgehend koplanaren *s-trans*-Konformation des Heterodiensystems Geltung; Abweichungen von einer bevorzugt vorliegenden *transoiden* Anordnung (*s-cis* oder nichtplanar) sind an einer ausgeprägten Hochfeldverschiebung des olefinischen Protonensignals erkennbar[2b,13] Die Diskrepanz der berechneten und gemessenen δ-Werte von **4c** und **4k** sind demnach darauf zurückzuführen, daß aus sterischen Gründen die *s-trans*-Konformation nicht vorliegt.

Dank

Die spektroskopischen Daten wurden mit Geräten ermittelt, die vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden sind. — Dem Verein Österreichischer Chemiker sind wir für die Gewährung eines Stipendiums aus dem Dr.-*Karl-Schröder*-Forschungsförderungsfonds (an *P. K.*) zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Die als Ausgangsprodukte verwendeten Carbonylverbindungen **1** sind entweder kommerziell erhältlich oder werden nach literaturbeschriebenen Synthesen hergestellt. Die Darstellung der Phenylhydrazone **2** erfolgt mit Ausnahme von **2c**, **2i** und **2k** nach Literaturangaben. Die aus den Phenylhydrazonen **2** mit I_2/Pyridin entstehenden Pyridinium-jodide **3** werden — ausgenommen **3h** — nicht isoliert und in einem zu den entsprechenden Azo-olefinen **4**, **5** und **6** umgesetzt.

Die Reinigung der Azo-olefine erfolgt vielfach chromatographisch unter Verwendung frisch destillierter Lösungsmittel: *PE* 40 (Petroletherfraktion 40—60°), *PE* 60 (Petroletherfraktion 60—80°). Säule (Länge 70 cm, ID 18 mm) oder Stufensäule (Länge/AD: 160/24 + 150/18 + 150/13 + 150/9 mm). Adsorptionschromatographie an SiO_2 (0,05—0,2 mm, Kieselgel 60, Macherey-Nagel) oder Al_2O_3 neutral (Aluminiumoxid 90, Merck), jeweils durch Zugabe von 10 Gew% H_2O desaktiviert. Verteilungschromatographie: Von 500 ml *PE* 60, 200 ml *DMF* und 40 ml Essigester werden 40 ml der unteren Phase mit 100 g Kieselgur während 1 h durch mechan. Schütteln gut vermischt; 80 g davon werden als stationäre Phase zur Füllung einer Stufensäule verwendet. Mit der oberen Phase wird bei 2—2,5 bar eluiert. — Präparative Schichtchromatographie an 2 mm SiO_2-Schichten (20 × 20 cm PSC-Fertigplatten Kieselgel 60, Merck). — Dünnschichtchromatographie (DC): 0,25 mm SiO_2 Dünnschichtplättchen (Polygram SIL G/UV, Macherey-Nagel).

Schmelzpunkt (unkorrigiert): *Kofler*-Schmelzpunktsmikroskop Themopan-Reichert. EA: Perkin-Elmer 137 UV. ^{1}H-NMR: JEOL C-60-HL (60 MHz). Elementaranalyse: Dr. *J. Zak*, Mikroanalyt. Laboratorium des Institutes für Physikal. Chemie der Universität Wien.

(E,Z)-1-Phenyl-1-phenylazo-1-propen (**4b**)

Eine Lösung von 2,28 g (9 mmol) I_2 in 20 ml absol. Pyridin wird bei Raumtemp. und unter N_2 während 30 min zu einer Lösung von 2,02 g (9 mmol) Propiophenon-phenylhydrazon[14] (**2a**) in 5 ml absol. Pyridin zugetropft. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch wird 20 h bei 50° gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird die Reaktionslösung im Scheidetrichter mit 50 ml *PE* 40 überschichtet und mit 25 ml 10proz. Na_2CO_3-Lösung geschüttelt; die wäßr. Phase wird anschließend 3mal mit je 50 ml *PE* extrahiert. Die vereinigten organgeroten *PE*-Phasen werden mit H_2O neutral gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleiben 1,5 g einer braunroten, teerigen Masse, aus der durch Verteilungschromatographie 75 mg (3,7%) DC-reines rotes Öl **4b**.

3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-butanon-phenylhydrazon (**2c**)

Das Gemisch aus 3,52 g (20 mmol) 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-butanon[15] (**1c**) und 2,16 g (20 mmol) Phenylhydrazin wird 8 h unter N_2 auf 90° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird in 30 ml Äther aufgenommen, über $MgSO_4$ getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand bei 0,15 mbar im Kugelrohr destilliert: 5,22 g (98%) gelbliches Öl **2c**.

^{1}H-NMR (CCl_4): 0,92 (s, 9 H), $(CH_3)_3C$; 1,52 (s, 2 H), CH_2; 6,5—7,6 (m, 11 H, 1 H gegen D austauschbar), 2 C_6H_5, NH.

(E,Z)-3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-phenylazo-1-buten (**4c**)

Eine Lösung von 0,67 g (2,5 mmol) 3,3-Dimethyl-1-phenyl-1-butanon-phenylhydrazon (**2c**) in 2,5 ml absol. Pyridin wird mit einer Lösung von 0,64 g (2,5 mmol) I_2 in 8 ml absol. Pyridin vermengt und 30 h unter N_2 auf 90° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung im Scheidetrichter mit 50 ml *PE* 40 überschichtet, mit 10 ml 1*N*-NaOH versetzt und 3mal mit je 25 ml *PE* zusätzlich extrahiert. Die vereinigten orangeroten *PE*-Extrakte werden mit 10 ml 0,5*N*-HCl, mit 10 ml 5proz. $NaHCO_3$-Lösung und schließlich mit H_2O neutralgewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird durch Verteilungschromatographie gereinigt: Die ersten Eluatfraktionen enthalten 90 mg DC-reines **4c**, die folgenden Fraktionen weitere 270 mg **6c** (verunreinigt durch nicht umgesetztes Hydrazon **2c**); daraus werden durch PSC mit *PE* 60/Ether 9:1 weitere 50 mg **4c** gewonnen: Insgesamt 140 mg (21,2%) orangerotes Öl **4c**.

(E,Z)-1,2-Diphenyl-1-phenylazo-ethylen (*Phenylazo-stilben*, **4d**)

Eine Lösung von 0,7 g (2,8 mmol) I_2 in 3 ml absol. Pyridin wird bei Raumtemp. und unter N_2 zu einer Lösung von 0,8 g (2,8 mmol) Desoxibenzoin-phenylhydrazon[16] (**2d**) zugetropft und das Reaktionsgemisch 1,5 h auf 90° erwärmt. Danach wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei Raumtemp. weitgehend abgezogen, der Rückstand in 5 ml *DMSO* gelöst und im Scheidetrichter mit 50 ml *PE* 40 überschichtet. Nach Zugabe von 10 ml H_2O und 4 ml 2*N*-NaOH wird kräftig geschüttelt und nach Abtrennen der *PE*-Phase die wäßr. Phase 3mal mit je 25 ml *PE* extrahiert. Die vereinigten rotgefärbten *PE*-Extrakte werden mit 10 ml 0,5*N*-HCl, mit 10 ml 5proz. $NaHCO_3$-Lösung und mit H_2O neutralgewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Al_2O_3 neutral mit *PE* 40 chromatographiert: Die ersten Fraktionen enthalten DC-reines **4d**, welches nach Entfernen des Lösungsmittels mit wenig Methanol zur Kristallisation gebracht wird: 0,3 g (38%) rote Kristalle **4d**, Schmp. 89—90° (Methanol).

(E,E)-2-Phenyl-1-phenylazo-ethylen (*β-Phenylazo-styrol*, **5e**)

Eine Lösung von 1,27 g I_2 (5 mmol) in 10 ml absol. Pyridin wird bei 0° während 5 min zu einer Lösung von 1,05 g (5 mmol) Phenylacetaldehyd-phenylhydrazon[17] (**2e**) in 5 ml absol. Pyridin zugetropft. Beim Erwärmen auf Raumtemp. hellt sich die anfänglich dunkelbraune Lösung auf. Nach 2 h wird die Reaktionslösung im Scheidetrichter mit 50 ml Ether und mit 50 ml 5proz. $NaHCO_3$-Lösung versetzt. Die wäßr. Phase wird noch 3mal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten rotgefärbten Etherextrakte werden mit H_2O neutralgewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Der rote, ölige Rückstand kristallisiert nach Zugabe von wenig Pentanfraktion: 0,6 g (58%) rote Kristalle **5e**, Schmp. 115—117° (Pentan).

$C_{14}H_{12}N_2$. Ber. C 80,74, H 5,81, N 13,45.
Gef. C 81,09, H 6,02, N 13,61.

(E,Z)-1-Phenyl-2-phenylazo-1-propen (**4f**), *(E,E)-1-Phenyl-2-phenylazo-1-propen* (**5f**), *(E)-3-Phenyl-2-phenylazo-1-propen* (**6g**) *und 3,6-Dibenzyl-1-phenyl-6-phenylazo-1,4,5,6-tetrahydropyridazin* (**7g**)

Eine Lösung von 1,27 g (5 mmol) I_2 in 5 ml absol. Pyridin wird bei Raumtemp. und unter N_2 zu einer Lösung von 1,12 g (5 mmol) 1-Phenyl-2-

propan-phenylhydrazon[18] (**2f**) in 5 ml absol. Pyridin zugetropft und das Gemisch 5 Tage stehengelassen. Nach weitgehendem Abdestillieren des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer (Raumtemp.) wird der Rückstand in 10 ml *DMSO* gelöst und im Scheidetrichter mit 50 ml *PE* 40 überschichtet. Nach Zugabe von 15 ml 2*N*-NaOH wird kräftig geschüttelt, die *PE*-Phase abgetrennt und die wäßr. Phase mehrmals mit *PE* extrahiert. Die vereinigten, orangerot gefärbten *PE*-Extrakte werden mit H_2O neutral gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein rotes Öl bestehend aus einem Gemisch der Azo-olefine **4f**, **5f** und **6g**: Auf Grund der Integralstufenhöhen der aliphat. Protonensignale von R^1 (vgl. Tab. 2) liegen diese Isomeren im Verhältnis 1,3:1:2 vor.

Nach 24 h Stehen des lösungsmittelfreien Gemisches der Azoolefine **4f**, **5f**, **6g** bei Raumtemp. kann **6g** nicht mehr nachgewiesen werden (^{1}H-NMR); stattdessen hat sich das Cyclodimere **7g** gebildet, von welchem unverändertes **4f** und **5f** durch Chromatographie an SiO_2 mit *PE* 40/Ether 9:1 abgetrennt werden können.

0,3 g (27%) rotes Öl **4f** und **5f** (lt. ^{1}H-NMR im Verhältnis 1:1 vorliegend).

0,3 g (27%) gelbes Schaumharz **7g**:

^{1}H-NMR (C_6H_6): 1,4—2,2 (m, 4H), CH_2—CH_2 (C-4 und C-5); 3,42 und 3,48 (AB, $\Delta\nu = 4$ Hz, $J = 3$ Hz; 2H), (C-6)—$CH_2C_6H_5$; 3,63 (s, 2H), (C-3)—$CH_2C_6H_5$; 6,6—7,8 (mm, 20H), 4 C_6H_5.

N-(1,3-Diphenyl-2-phenylhydrazonopropyl)-pyridinium-jodid (**3h**)

Eine Lösung von 5,08 g (20 mmol) I_2 in 20 ml absol. Pyridin wird bei Raumtemp. unter N_2 langsam zu einer Lösung von 6,0 g (20 mmol) 1,3-Diphenyl-2-propanon-phenylhydrazon[18] (**2h**) in 15 ml absol. Pyridin zugetropft. Die zunächst dunkelbraune Reaktionslösung hellt sich nach einwöchigem Stehen bei Raumtemp. auf unter Abscheidung von Pyridin · HI, von welchem abfiltriert wird. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer (Raumtemp.) auf etwa 15 ml eingeengt und 2 Tage bei 0° aufbewahrt: Die dabei gebildeten Kristalle werden abfiltriert, mit wenig Pyridin gewaschen und 5mal mit je 20 ml H_2O gut digeriert. Zur Analyse wird aus Methanol/H_2O (8:2) umkristallisiert und über P_4O_{10} getrocknet: 7,1 g (70%) gelbliche Kristalle **3h**; Zersetzung bei 90—94° (unter Rotfärbung).

$C_{26}H_{24}IN_3$. Ber. C 61,79, H 4,78, N 8,31.
Gef. C 59,73, H 4,99, N 7,92.

(E,Z)-1,3-Diphenyl-2-phenylazo-1-propen (**4h**) *und*
(E,E)-1,3-Diphenyl-2-phenylazo-1-propen (**5h**)

Eine Lösung von 2 g (4 mmol) *N*-(1,3-Diphenyl-2-phenylhydrazonopropyl)-pyridinium-jodid (**3h**) in 15 ml *DMSO* wird im Scheidetrichter mit 50 ml *PE* 40 überschichtet und nach Zugabe von 20 ml 1*N*-NaOH kräftig geschüttelt. Nach Abtrennen der *PE*-Phase und wiederholter Extraktion der wäßr. Phase mit *PE* werden die vereinigten, rotgefärbten *PE*-Extrakte mit 10 ml H_2O, mit 10 ml 0,5*N*-HCl, mit 10 ml 5proz. $NaHCO_3$-Lösung und schließlich mit H_2O neutralgewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei Raumtemp. entfernt. Durch Zugabe von wenig Pentanfraktion wird ein rotes, kristallines Produkt erhalten: 0,96 g (81%) Gemisch aus **4h** und **5h** (in C_6D_6-Lösung lt. ^{1}H-NMR im Verhältnis 9:1 vorliegend).

3-Methyl-1-phenyl-2-butanon-phenylhydrazon (**2i**)

Das Gemisch aus 4,86 g (30 mmol) 3-Methyl-1-phenyl-2-butanon[15] (**1i**) und 3,24 g (30 mmol) Phenylhydrazin wird 1 Tag unter N_2 bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Aufnahmen des Reaktionsgemisches in 50 ml Ether wird mit $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.

^{1}H-NMR (CCl_4): 0,95 und 1,15 (jeweils d, 7 Hz, 6 H), $(CH_3)_2C$ (*Z* und *E*); 2,48 und 2,56 (jeweils sept, 7 Hz, 1 H), CH (*Z* und *E*); 3,53 und 3,50 (jeweils s, 2 H), CH_2 (*E* und *Z*); 6,5—7,8 (m, 11 H, davon 1 H gegen D austauschbar), $2\,C_6H_5$, NH.

(E,Z)-3-Methyl-1-phenyl-2-phenylazo-1-buten (**4i**)

Eine Lösung von 1,27 g (5 mmol) I_2 in 5 ml absol. Pyridin wird bei Raumtemp. und unter N_2 zu einer Lösung von 1,26 g (5 mmol) Benzyl-isopropylketon-phenylhydrazon (**2i**) in 2 ml absol. Pyridin zugetropft und das Reaktionsgemisch 14 Tage bei Raumtemp. belassen. Danach wird am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel weitgehend abdestilliert, der Rückstand in 15 ml *DMSO* gelöst und im Scheidetrichter mit 50 ml *PE* 40 überschichtet. Nach Zugabe von 20 ml 1*N*-NaOH wird kräftig geschüttelt und nach Abtrennen der *PE*-Phase wird die wäßr. Phase 3mal mit 25 ml *PE* extrahiert. Die vereinigten orange gefärbten *PE*-Extrakte werden mit H_2O neutralgewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Der Rückstand nach Abziehen des Lösungsmittels wird chromatographisch an SiO_2 mit *PE* 40/Ether 9:1 gereinigt: Die ersten Fraktionen enthalten 0,45 g (36%) DC-reines **4i**, ein rotes Öl; aus weiteren Fraktionen werden 0,23 g leicht verunreinigtes **4i** gewonnen.

(E,Z)-4-Methyl-3-phenylazo-2-penten (**4j**)

Eine Lösung von 1,27 g (5 mmol) I_2 in 10 ml absol. Pyridin wird bei Raumtemp. und unter N_2 zu einer Lösung von 0,95 g (5 mmol) 2-Methyl-3-pentanon-phenylhydrazon[19] (**2j**) in 5 ml absol. Pyridin zugetropft und die Reaktionslösung 14 h auf 60° erwärmt, anschließend mit 50 ml *PE* 40 überschichtet und nach Zugabe von 12 ml 1*N*-NaOH kräftig geschüttelt. Nach Abtrennen der *PE*-Phase wird die wäßr. Phase noch 3mal mit je 25 ml *PE* extrahiert; die vereinigten, rot gefärbten *PE*-Extrakte werden mit 10 ml 0,5*N*-HCl, mit 10 ml 5proz. $NaHCO_3$-Lösung und mit H_2O neutralgewaschen. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wird die Lösung am Rotationsverdampfer auf 5 ml eingeengt und der Rückstand chromatographisch über SiO_2 mit *PE* 40/Ether 9:1 gereinigt: Die ersten, tiefrot gefärbten Fraktionen enthalten 0,44 g (47%) DC-reines **4j**, ein rotes Öl, das sich im lösungsmittelfreien Zustand bald zersetzt.

3,3-Dimethyl-1-phenyl-2-butanon-phenylhydrazon (**2k**)

Das Gemisch aus 14,08 g (80 mmol) 3,3-Dimethyl-1-phenyl-2-butanon[15] (**1k**), 8,64 g (80 mmol) Phenylhydrazin und 1 ml Eisessig wird 1 h unter N_2 auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch in 80 ml Ether aufgenommen, mit 5proz. $NaHCO_3$-Lösung und anschließend mit H_2O neutral gewaschen. Nach Trocknen über $MgSO_4$ und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand durch Zugabe von 20 ml Methanol zur Kristallisation gebracht; die Kristalle werden abfiltriert und mit wenig kaltem Methanol gewaschen: 17 g (80%) **2k**, farbl. Kristalle, Schmp. 66°.

^{1}H-NMR (CCl_4): 1,20 (s, 9H), $(CH_3)_3C$; 3,65 (s, 2H), CH_2; 6,5—7,4 (m, 11H), $2C_6H_5$, NH (deuterierbar).

$C_{18}H_{22}N_2$. Ber. C 81,16, H 8,33, N 10,52.
Gef. C 81,10, H 8,31, N 10,59.

(E,Z)-3,3-Dimethyl-1-phenyl-2-phenylazo-1-buten (**4k**)

Eine Lösung von 1,02 g (4 mmol) I_2 in 8 ml absol. Pyridin wird bei Raumtemp. und unter N_2 zu einer Lösung von 1,06 g (4 mmol) 3,3-Dimethyl-1-phenyl-2-butanon (**2k**) in 2 ml absol. Pyridin zugetropft. Die Lösung wird 8 h auf 50° erwärmt, nach dem Erkalten im Scheidetrichter mit 50 ml *PE* 40 überschichtet, mit 20 ml 10proz. Na_2CO_3-Lösung kräftig geschüttelt und weitere 3mal mit je 50 ml *PE* extrahiert. Die vereinigten orangeroten *PE*-Extrakte werden mit 10 ml 0,5*N*-HCl, mit 10 ml 5proz. $NaHCO_3$-Lösung und schließlich mit H_2O neutralgewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleiben 1,1 g eines braunen Öls, welches chromatographisch an SiO_2 mit *PE* 40/Ether 9:1 vorgereinigt wird: Die ersten tiefrot gefärbten Fraktionen enthalten leicht verunreinigtes **4k**, welches durch zweimalige PSC (*PE* 40/Ether 9:1) weiter gereinigt wird: 30 mg (3%) **4k**, rotes Öl.

Literatur

1 12. Mitt.: *J. Schantl*, Mh. Chem. **105**, 427 (1974).
2 *J. Schantl*, Mh. Chem. a) **103**, 1705 (1972); b) **103**, 1718 (1972).
3 *J. Schantl*, Mh. Chem. **105**, 314 (1974).
4 *J. Schantl*, Mh. Chem. **105**, 322 (1974).
5 *K. v. Auwers*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 831 (1932).
6 *F. Ramirez* und *A. F. Kirby*, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 6026 (1953).
7 *S. Brodka* und *H. Simon*, Chem. Ber. **102**, 3647 (1969).
8 *L. Caglioti* und *A. G. Giumanini*, Bull. Chem. Soc. Japan **44**, 1048 (1971).
9 *P. Dalla Croce* und *A. Zaniboni*, Synthesis **1977**, 552.
10 *J. Schantl*, Mh. Chem. **105**, 220 (1974).
11 *E. Foresti Serantoni*, *L. Riva di Sanseverino* und *G. Rosini*, J. Chem. Soc. **B 1971**, 2372.
12 a) *C. Pacual*, *J. Meyer* und *W. Simon*, Helv. Chim. Acta **49**, 164 (1966); b) *U. E. Matter*, *C. Pacual*, *E. Pretsch*, *A. Pross*, *W. Simon* und *S. Sternhell*, Tetrahedron **25**, 691 (1969); c) **25**, 2023 (1969).
13 *J. Schantl*, Org. Magn. Reson., im Druck.
14 *O. Pampel* und *G. Schmidt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 2896 (1886).
15 *H. O. House* und *E. J. Gubbs*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4733 (1959).
16 *E. Fischer*, Ann. Chem. **236**, 126 (1886).
17 *E. Fischer* und *T. Schmitt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 1071 (1888).
18 *B. Trenkler*, Ann. Chem. **248**, 106 (1888).
19 *G. Plancher* und *A. Bonavia*, Gazz. **32**, II, 414 (1902).
20 Diisopropylketon- und Diphenylacetophenon-phenylhydrazon reagieren nicht mit I_2/Pyridin (unveröffentlichte Ergebnisse).