

LEOPOLD HORNER, ALBRECHT CHRISTMANN¹⁾ und
ALBERT GROSS²⁾

Über Lichtreaktionen, XIV³⁾

Bildung und chemische Eigenschaften photolytisch
erzeugter Arylimene

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 23. Juli 1962)

Bei der Photolyse und Thermolyse von Arylaziden entstehen, wahrscheinlich über Arylimene, Azoaryle. Elektronenspendende Substituenten im Arylazid sowie geeignete Lösungsmittel erhöhen die Ausbeute an Azoarylen. Im Kreuzversuch mit verschiedenen Arylaziden entstehen unsymmetrische Azoaryle. Bei gleichzeitiger Belichtung von 4-Azido-biphenyl und 9-Diazo-fluoren wird 4-Fluorenlylid-amino-biphenyl(VI) gebildet. Bei der Photolyse von Phenylazid in Eisessig entstehen in mäßiger Ausbeute *p*-Amino-phenol-diacetat und *o*-Acetamino-phenol. α -Azido-styrol wird auch photolytisch in 2-Phenyl-azirin umgewandelt.

In der XIII. Mitteil. haben wir gezeigt, daß Sulfonylimene durch Dimethylsulfoxid und Dimethylsulfid als *N*-sulfonierte Sulfoximine bzw. Sulfinine abgefangen werden können.

Die vorliegende Untersuchung befaßt sich mit dem chemischen Verhalten der bei der Photolyse von Arylaziden entstehenden Spaltstücke mit Elektronensexett, der Arylimene.

A. BERTHO⁴⁾ hat wohl als Erster die thermische Zersetzung von Phenylazid in aromatischen Kohlenwasserstoffen studiert. Bei der Zersetzung in *p*-Xylol erhielt er Azobenzol und Anilin neben 1,2-Di-*p*-toluyl-äthan. R. HUISGEN und Mitarbeiter⁵⁾ haben, an ältere Untersuchungen von L. WOLFF⁶⁾ anknüpfend, die Zersetzung von Phenylazid in Anilin untersucht und das von L. WOLFF bereits isolierte Reaktionsprodukt als 2-Anilino-7*H*-azepin identifiziert. Bei der Photolyse von Phenylazid in Diisopropylamin erhielten sie 2-Diisopropylamino-7*H*-azepin^{5d)}. Seit etwa zwei Jahren bearbeitet G. SMOLINSKY⁷⁾ die Thermolyse von Arylaziden in breiterem Umfang. Eine systematische Untersuchung der Photolyse von Arylaziden fehlt jedoch noch, wenn man davon absieht, daß bei der Bestrahlung von 2-Azido-biphenyl-Derivaten Carbazole entstehen⁸⁾.

Die thermisch und photochemisch erzeugten Arylimene haben eine Reihe von Eigenschaften mit den elektronisch analogen Carbenen gemeinsam: Sie zeigen wie die Carbene Einschiebungsreaktionen in CH-Bindungen, reagieren elektrophil mit geeig-

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. Univ. Mainz 1961.

²⁾ Auszug aus der Dissertat. Univ. Frankfurt a. M. 1953.

³⁾ XIII. Mitteil.: L. HORNER und A. CHRISTMANN, Chem. Ber. **96**, 388 [1963], vorstehend.

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1138 [1924].

⁵⁾ a) R. HUISGEN, Angew. Chem. **67**, 756 [1955]; b) R. HUISGEN, D. VOSSIUS und M. APPL, Chem. Ber. **91**, 1 [1958]; c) R. HUISGEN und M. APPL, ebenda **91**, 12 [1958]; d) M. APPL und R. HUISGEN, ebenda **92**, 2966 [1959].

⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. **394**, 59 [1912].

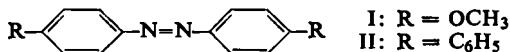
⁷⁾ G. SMOLINSKY, a) J. Amer. chem. Soc. **82**, 4717 [1960]; b) ebenda **83**, 2489, 4483 [1961]; c) J. org. Chemistry **26**, 4108 [1961].

⁸⁾ P. A. S. SMITH und B. B. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2435, 2438 [1951]; P. A. S. SMITH, B. B. BROWN, R. K. PUTNEY und R. F. REINISCH, ebenda **75**, 6335 [1953]; P. A. S. SMITH, J. M. CLEGG und J. H. HALL, J. org. Chemistry **23**, 524 [1958].

neten nachbarständigen Gruppen, die einsame Elektronenpaare besitzen,entreißen nachbarständigen Gruppen oder auch dem Lösungsmittel Wasserstoff und stabilisieren sich durch Dimerisation zu Azoverbindungen.

Beispiele für das Verhalten thermisch erzeugter Arylimene und weitere Literaturhinweise sind bei G. SMOLINSKY⁷⁾ zu finden.

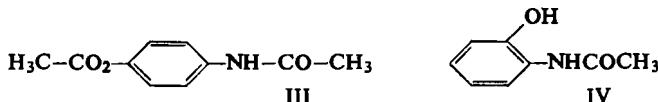
Wir haben schon vor 10 Jahren gezeigt^{2, 9)}, daß geeignet substituierte Arylazide, z. B. *p*-Methoxy-phenylazid und 4-Azido-biphenyl, im Licht nach Verlust von Stickstoff zu den entsprechenden Azoverbindungen I und II zusammentreten.



Photolyseversuche mit Phenylazid, *p*-Nitro-phenylazid, *o*-Azido-benzoësäure und *p*-Chlor-phenylazid führten bisher nicht zu definierten Reaktionsprodukten. Eine Einschiebung der Arylimene in acidifizierte CH-Bindungen konnte nicht beobachtet werden. Bei der Photolyse von 4-Azido-biphenyl in Acetessigester findet man nur Azobiphenyl, nicht jedoch den erwarteten α -[4-Amino-biphenylyl]-acetessigester. Analog entsteht bei der Photolyse von Carbobenzoxazid in Malonester nicht Carbobenzoxy-aminomalonester, sondern als Ergebnis einer Hydrierung Carbamidsäure-benzylester.

Schließlich ist auch die Photolyse von Phenylazid in Eisessig, die in schlechter Ausbeute zu *p*-Amino-phenol-diacetat (III) und *o*-Acetamino-phenol (IV) führt, leicht zu verstehen.

Additionen im Imenbereich, Umlagerung und Acylwanderung bestimmen hier das Reaktionsergebnis.



Zum näheren Studium der primär bei der Thermolyse und Photolyse der Arylazide entstehenden Spaltstücke schien uns jedoch die Bildung der Azoverbindungen besonders aufschlußreich. Wir haben zunächst den Photolyseverlauf von *p*-Methoxy-phenylazid in Abhängigkeit von der Natur des Lösungsmittels studiert. Hierüber orientiert die Tab.

Aus dieser nicht sehr vollständigen Übersicht geht immerhin hervor, daß Lösungsmittel „mit Additionsneigung“ an das Sextett des Arylimens, d. h., mit additionsfähigen Elektronenpaaren, die Bildung der Azoverbindungen stark begünstigen.

Einen weiteren Einblick in die Individualität der Spaltstücke erwarteten wir von „Kreuzversuchen“, d. h. von dem präparativen Ergebnis der gemeinsamen Belichtung zweier verschiedener Arylazide bzw. eines Arylazids mit einer Diazoverbindung.

Belichtet man eine benzolische Lösung äquimolekularer Mengen an *p*-Methoxy-phenylazid und 4-Azido-biphenyl, so findet man in etwa gleichen Ausbeuten (d. h. je ein Drittel) die beiden symmetrischen und die asymm. Azoverbindungen, das 4-Methoxy-4'-phenyl-azobenzol (V).

⁹⁾ W. KIRMSE, Angew. Chem. 71, 537 [1959].

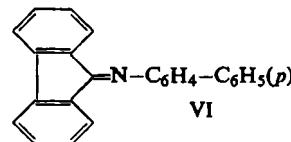
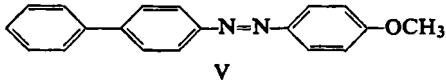
Bei der Belichtung von 9-Diazo-fluoren und 4-Azido-biphenyl in Benzol erhält man fünf Verbindungen: die beiden symmetrischen Dimerisationsprodukte, Azobiphenyl und Bifluorenylidien, das durch Kombination des Carbens und Imens entstandene 4-Fluorenylidienamino-biphenyl (VI) neben Fluoren-azin und Bifluorenyl. Zur Bildung der beiden letztgenannten Verbindungen haben wir uns früher geäußert¹⁰⁾.

Photolyse von Arylaziden in verschiedenen Lösungsmitteln

Zersetzungskategorie	Arylazid	Lösungsmittel	Ausb. an Azoverbindung (% d. Th.)
P	4-Azido-biphenyl	Benzol	81
P	4-Azido-biphenyl	Acetessigester	72
P	p-Methoxy-phenylazid	Benzol	18
P	p-Methoxy-phenylazid	Tetrahydrofuran	82
P	p-Methoxy-phenylazid	Acetonitril	82
P	p-Methoxy-phenylazid	Dimethylsulfid	91
P	p-Methoxy-phenylazid	Dimethylsulfoxid	82.5
P	p-Methoxy-phenylazid	Anilin	50
T	p-Methoxy-phenylazid	Dimethylsulfoxid	20
P	Phenylazid	Dimethylsulfoxid	—
T	Phenylazid	Dimethylsulfoxid	Spur
P	Phenylazid	Eisessig	—
P	p-Chlor-phenylazid	Benzol	—
P	p-Chlor-phenylazid	Dimethylsulfoxid	—
T	p-Chlor-phenylazid	Dimethylsulfoxid	Spur

P = Photolyse, T = Thermolyse.

Die Verbindungen V und VI wurden auf unabhängigem Wege synthetisiert und mit den isolierten Verbindungen als identisch gefunden.



Diese Experimentalbefunde können in folgender Weise gedeutet werden:

1. Die Arylazide sind in Lösung assoziiert und treten nach Abspaltung von Stickstoff „im Käfig“ zu Azoarylen zusammen. Diese Annahme ist jedoch wenig wahrscheinlich.
2. Reaktion eines Arylimens mit einer intakten Azidmolekel zum labilen Tetrazen, welches dann in Stickstoff und die Azoverbindung zerfällt.
3. Es ist denkbar, daß eine photochemisch angeregte Azidmolekel mit einer zweiten Azidmolekel zusammenstößt und erst aus diesem Zweierverband Stickstoff austritt und Azoaryl entsteht.

Die Abhängigkeit der photolytischen (und thermischen) Azoarylbildung 1. von der Donatornatur des Substituenten im Arylazid und 2. von der Art des Lösungsmittels sprechen jedoch dafür, daß beide Faktoren das Arylimen sowohl intern wie extern stabilisieren. Die interne Wechselwirkung kann durch mesomere Grenzstrukturen

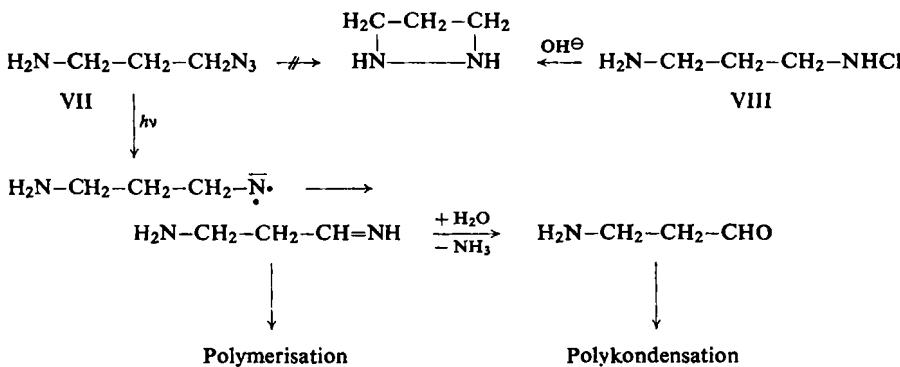
¹⁰⁾ W. KIRMSE, L. HORNER und H. HOFFMANN, Liebigs Ann. Chem. 614, 19 [1958].

(unter Einschluß des Azirinringes⁵⁾), die externe Stabilisierung durch eine Donator-Acceptor-Wechselwirkung von Arylimen und Solvens verständlich gemacht werden.

Ob die von K. E. RUSSELL¹¹⁾ bei der Thermolyse von Phenylazid aufgefundenen kinetischen Beziehungen auch für die Photolyse gültig sind, bedarf noch der Prüfung.

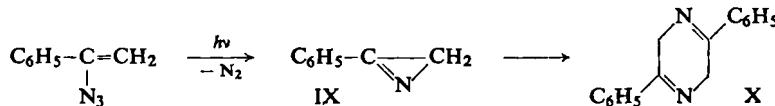
Arylimene haben offenbar keine Neigung, mit primären Aminen unter Bildung von Hydrazinverbindungen zu reagieren. So entsteht aus Phenylazid und Anilin wohl 2-Anilino-7*H*-azepin, aber kein Hydrazobenzol⁵⁾. Auch bei der Photolyse von *p*-Methoxy-phenylazid in Anilin entsteht keine Hydrazo-Verbindung, wohl aber Azoanisol.

Die Hydrazinbildung unterbleibt auch bei der Photolyse des 3-Azido-propylamins aus (VII), bei dem sich die cyclische Hydrazinverbindung aus räumlichen Gründen in Analogie zur Umsetzung von [3-Amino-propyl]-chloramin (VIII)¹²⁾ leicht bilden sollte.



Bei der Photolyse entsteht neben viel Ammoniak ein polymeres Produkt, welches neben C, H und N noch 15% Sauerstoff enthält und vielleicht auf dem oben angegebenen Weg über ein Aldimin entstanden ist. Der von A. LÜTTRINGHAUS und Mitarbb. durchgeführte Ringschluß verläuft demnach nicht über die Imenstufe. Dies wird auch durch die Untersuchungen von G. YAGIL und M. ANBAR¹³⁾ bestätigt.

Als letztes Beispiel eines nicht aromatischen Azids sei die Photolyse von α -Azido-styrol genannt, die wie die von G. SMOLINSKY^{7b)} durchgeführte Dampfphasen-Pyrolyse zu 2-Phenyl-azirin (IX) führt.



Bei längerem Stehenlassen unter Luftabschluß dimerisiert sich IX zum 2,5-Diphenyl-3,6-dihydro-pyrazin (X).

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und der FARBWERKE HOECHST AG danken wir für die gewährte Unterstützung.

11) J. Amer. chem. Soc. 77, 3487 [1955].

¹²⁾ A. LÜTTRINGHAUS, J. JANDER und R. SCHNEIDER, Chem. Ber. 92, 1756 [1959].

¹³⁾ J. Amer. chem. Soc. 84, 1797 [1962].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Photolyse von Arylaziden

4.4'-Azoanisol (I) aus p-Methoxy-phenylazid:

Eine Lösung von 1.49 g (10 mMol) *p*-Methoxy-phenylazid in 100 ccm Benzol entbindet bei der Belichtung mit dem Hochdruckbrenner S 81 der Quarzlampen-Ges. Hanau im Laufe von 5 Stdn. 200 ccm Stickstoff.

Nach 2 Stdn. mußte die Belichtung unterbrochen und von der Oberfläche des Quarzmantels eine lichtundurchlässige Schicht entfernt werden. Während der Belichtung wurde nach 10, 30, 60, 90, 120 und 240 Min. jeweils eine Probe entnommen und dünnenschichtchromatographisch (Silikagelplatten, Tetrachlorkohlenstoff: Chloroform = 1 : 3) aufgetrennt. Außer Azid und Azoverbindung konnten keine weiteren Verbindungen nachgewiesen werden, auch nicht beim Beobachten unter der UV-Lampe oder beim Besprühen der Platte mit Antimontrichlorid in Chloroform.

Die dunkelbraune Belichtungslösung wird zur Trockene gebracht und der Destillationsrückstand 2mal unter Verwendung von Tierkohle aus Methanol umkristallisiert. 0.18 g *I* (18% d. Th., bez. auf die entwickelte Gasmenge), hellgelbe Nadeln vom Schmp. 164–165°.

$C_{14}H_{14}N_2O_2$ (242.4) Ber. C 69.40 H 5.83 N 11.56 Gef. C 69.34 H 5.89 N 12.09

Bei der Belichtung der oben angegebenen Menge *p*-Methoxy-phenylazid in 270 ccm *Dimethylsulfoxid* hat sich nach 2 Stdn. die ber. Menge Stickstoff entwickelt. Bei der Aufarbeitung erhält man 1 g (82.5% d. Th.) *I*. Schmp. und Misch-Schmp. 164–165°.

Die Belichtung von 2.24 g (15 mMol) *p*-Methoxy-phenylazid in 100 ccm *Tetramethylen-sulfoxid* führt in einer Ausb. von 94% (bez. auf den entwickelten Stickstoff) zu *I*.

Bei der Belichtung von 1.49 g (10 mMol) *p*-Methoxy-phenylazid in 100 ccm *Dimethylsulfid* erhält man 1.10 g (91% d. Th.) *I* vom Schmp. und Misch-Schmp. 164°.

Die Belichtungen einer Lösung von jeweils 1.49 g (10 mMol) *p*-Methoxy-phenylazid in 100 ccm *Acetonitril* bzw. 100 ccm *Tetrahydrofuran* werden nach Entwicklung von ca. 70% Stickstoff abgebrochen (Belagbildung auf der Lampe). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird die Lösung des Rückstandes in Chloroform durch eine neutrale Aluminiumoxyd-Säule geschickt. Ausb. jeweils 0.7 g (82% d. Th., bez. auf die entwickelte Menge Stickstoff) *I* vom Schmp. und Misch-Schmp. 164°.

Aus der Belichtung von 1.49 g (10 mMol) *p*-Methoxy-phenylazid in 100 ccm *Anilin* erhält man nach Abdestillieren des Anilins und chromatographischer Reinigung des Rückstandes 0.6 g (50% d. Th.) *I* vom Schmp. und Misch-Schmp. 164°.

4.4'-Azobiphenyl (II) aus 4-Azido-biphenyl:

1. Belichtet man eine Lösung von 1.95 g (10 mMol) 4-Azido-biphenyl in 100 ccm Benzol, so scheiden sich nach einiger Zeit goldglänzende Blättchen aus. Im Laufe von 4–5 Stdn. hat sich die erwartete Menge von 240 ccm Stickstoff entwickelt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand aus Chloroform umkristallisiert: 1.35 g (81% d. Th.) *II* in orangefarbenen Blättchen; Schmp. und Misch-Schmp. 250°.

2. *Belichtung von 4-Azido-biphenyl in Acetessigester:* Eine Lösung von 1.95 g (10 mMol) 4-Azido-biphenyl in 150 ccm reinem Acetessigester wird unter Durchleiten von Stickstoff 6 Stdn. belichtet. Aus der orange gefärbten Lösung haben sich dann 1.2 g (72% d. Th.) *II* mit Schmp. und Misch-Schmp. 254° abgeschieden. Die Reaktionslösung hinterläßt nach dem Eindampfen i. Vak. 0.5 g eines dunklen Harzes, aus dem sich keine weitere definierte Verbindung gewinnen läßt.

Photolyse von Phenylazid bzw. p-Chlor-phenylazid in Benzol: Lösungen von 2.38 g (20 mMol) Phenylazid bzw. 3.07 g (20 mMol) p-Chlor-phenylazid in Benzol werden bestrahlt. Schon bald hört die Entbindung von Stickstoff (25–30 ccm, 5%) auf, da sich auf der Brennzone der Lampe ein brauner Beschlag gebildet hat. Man engt die braunen Belichtungslösungen ein und bläst das restliche Azid mit Wasserdampf ab. Im Rückstand kann kein Azobenzol bzw. 4,4'-Dichlor-azobenzol nachgewiesen werden.

Die Belichtung von Phenylazid bzw. p-Chlor-phenylazid in Dimethylsulfoxid führt nicht zu definierten Umsetzungsprodukten. Auch in diesem Lösungsmittel wird nur 10% des berechneten Stickstoffs entwickelt.

Photolyse von Phenylazid in Eisessig: Eine Lösung von 10 g Phenylazid in 1000 ccm reinem Eisessig wird unter Rühren und Durchleiten von trockenem Stickstoff 20 Stdn. belichtet. Die tiefbraune Reaktionslösung wird i. Vak. über eine kurze Kolonne eingeengt. Gegen Schluß destilliert zusammen mit Eisessig noch eine geringe Menge an unzersetztrem Phenylazid über (2 g). Der schwarze ölige Destillationsrückstand (ca. 6 g) wird 2mal mit je 100 ccm Äther 5 Stdn. ausgekocht. Aus den filtrierten Ätherauszügen haben sich nach 2tätigem Stehenlassen bei -20° 0.85 g noch bräunlich gefärbte Kristalle vom Schmp. $149-151^\circ$ abgeschieden. Aus Benzol erhält man farblose Spieße vom Schmp. 153° . Der Misch-Schmp. mit *p-Amino-phenol-diacetat* (III) ist ohne Depression.

$C_{10}H_{11}NO_3$ (193.2) Ber. C 62.18 H 5.70 N 7.25 Gef. C 62.1 H 5.9 N 7.4

Aus der auf $\frac{1}{4}$ des Vol. eingeengten Mutterlauge haben sich nach 24 Stdn. bei -20° weitere 0.5 g eines uneinheitlichen Kristallgemisches gebildet, aus dem sich durch 2maliges Umkristallisieren aus Benzol 0.1 g eines Kristallpulvers vom Schmp. 200° gewinnen lassen. Keine Depression mit *o-Aacetamino-phenol* (IV). In den Mutterlaugen befinden sich noch 1.6 g ölige Anteile, aus denen keine weiteren einheitlichen Verbindungen herausgearbeitet werden konnten.

Thermolyse von Arylaziden in Dimethylsulfoxid

Eine Lösung von 2.98 g (20 mMol) *p-Methoxy-phenylazid* in 10 ccm Dimethylsulfoxid wird langsam und unter Rühren zu 50 ccm auf $150-160^\circ$ erhitzen Dimethylsulfoxid getropft. Hieran schließt sich eine 2fache chromatographische Reinigung an neutralem Aluminiumoxyd, zuerst mit Dimethylsulfoxid, dann mit Chloroform als Lösungsmittel an. Ausb. 0.5 g (20% d. Th.) I.

Bei analoger Behandlung erhält man aus 2.38 g (20 mMol) *Phenylazid* 10–15 mg *Azobenzol*.

Aus 3.08 g (20 mMol) *p-Chlor-phenylazid* erhält man bei gleicher Arbeitsweise ca. 5 mg 4,4'-Dichlor-azobenzol. Nach Abtrennung der Azoverbindung wird die Säule mit Methanol eluiert. Aus diesem Auszug können 1.1 g einer noch unbekannten chlor- und schwefelfreien Verbindung vom Schmp. 215° herausgearbeitet werden.

Gef. C 58.34 H 4.94 N 10.95

Kreuzversuche

Gemeinsame Belichtung von p-Methoxy-phenylazid und 4-Azido-biphenyl in Benzol: Eine Lösung von 0.75 g (5 mMol) *p-Methoxy-phenylazid* und 0.98 g (5 mMol) 4-Azido-biphenyl in 100 ccm Benzol wird mit dem Brenner S 81 2 Stdn. lang bestrahlt. Es sind dann 180 ccm (ca. 75%) Stickstoff entwickelt worden. Gleichzeitig haben sich aus der dunkelbraunen Lösung 0.35 g fast reines *Azobiphenyl* (II) vom Schmp. 241° in goldglänzenden Kristallblättchen abgeschieden (Frakt. 1).

Engt man das benzol. Filtrat ein, so fallen 0.4 g dunkelbraune Kristalle aus, die zwischen 140 und 160° schmelzen (Frakt. 2).

Beim völligen Abdampfen des Benzols hinterbleibt ein brauner Rückstand, der aus Azid, Azoverbindungen und Harz besteht (Frakt. 3).

Die Fraktionen 1–3 können an Kieselgel mit Tetrachlorkohlenstoff/Chloroform (4 : 1) dünnsschichtchromatographisch aufgetrennt werden. Es zeigt sich folgendes Bild:

Frakt. 1 enthält fast nur Azobiphenyl (R_f 0.41); ein Fleck mit R_f 0.17 ist schwach ange deutet und entspricht 4-Methoxy-4'-phenyl-azobenzol. Frakt. 2 enthält wenig Azobiphenyl (R_f 0.41); die Hauptmenge besteht aus 4-Methoxy-4'-phenyl-azobenzol (R_f 0.17) und Azoanisol (R_f 0.073). Frakt. 3 enthält überwiegend 4-Methoxy-4'-phenyl-azobenzol und Azoanisol (R_f 0.17 bzw. 0.073), aber kein Azobiphenyl mehr.

Frakt. 1 wird in Chloroform aufgenommen und ein geringer unlöslicher Anteil abfiltriert. Aus dem Filtrat erhält man beim Einengen 0.34 g *Azobiphenyl* (II) vom Schmp. 250°.

Frakt. 2 liefert aus Chloroform 0.06 g Azobiphenyl vom Schmp. 245°. Dies gibt, mit II aus Frakt. 1 vereinigt, eine Gesamtausb. von 0.4 g.

Der Rest der Frakt. 2 passiert, mit Frakt. 3 vereinigt und in Chloroform gelöst, eine Silikagelsäule. Die Verunreinigungen bleiben am Säulenkopf zurück, die breite, gelbe Zone der Azoverbindungen wird eluiert (0.6 g Gemisch der Azoverbindungen). Die Summe der drei Azoverbindungen beträgt 1.0 g; auf 75-proz. Umsetzung bezogen, entspricht dies 91.7 % d. Th.

Das Gemisch aus Azoanisol und 4-Methoxy-4'-phenyl-azobenzol kann in Chloroform an der Silikagelsäule nicht getrennt werden, wohl aber aus Benzollösung an neutralem Aluminiumoxyd durch langes Eluieren mit Benzol. Man teilt die Säule mechanisch auf und zieht die einzelnen Fraktionen mit Aceton aus. Die obere Zone enthält 0.3 g *Azoanisol* (I), die untere Zone 0.3 g *4-Methoxy-4'-phenyl-azobenzol* (V) mit Schmp. 166°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol Schmp. 167°. Die Mischprobe mit Azoanisol (Schmp. 165°) gibt eine starke Depression.



Die Gesamtausb. von 1.0 g an Azoverbindungen verteilt sich zu ca. je einem Drittel auf die drei Komponenten: II 31.7%, V 27.8% und I 32.2% d. Th.

4-Methoxy-4'-phenyl-azobenzol (V): Zu einer Lösung von 1.37 g (10 mMol) *p-Nitrosoanisol*¹⁴⁾ in 15 ccm Äthanol wird die Lösung von 1.69 g (10 mMol) *4-Amino-biphenyl* in 15 ccm Eisessig gegeben. Die grüne Lösung, deren Farbe bald nach Rotbraun umschlägt, wird noch ca. 20 Min. auf dem Dampfbad erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Wasser fallen 2.4 g dunkelbraune Kristalle aus, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol schließlich bei 166–167° schmelzen. Ausb. 0.7 g, 24% d. Th.

Gemeinsame Belichtung von 9-Diazo-fluoren und 4-Azido-biphenyl: Wenn man eine Lösung von 0.9 g (4.7 mMol) 9-Diazo-fluoren und 0.92 g (4.7 mMol) 4-Azido-biphenyl in 100 ccm Benzol mit dem Brenner S 81 bestrahlt, so haben sich nach 3 Stdn. 100% Stickstoff entwickelt. Aus der dunkelrotbraunen Lösung scheiden sich unmittelbar 0.3 g, beim Einengen noch weitere 0.1 g Azobiphenyl aus. Das benzolische Filtrat wird an einer neutralen Aluminiumoxydsäule chromatographiert, wobei sich 2 Zonen ausbilden. Durch Dünnschichtchromatographie können nachgewiesen werden:

In der 1. Zone: *Bifluorenylidien* (Hauptprodukt), Fluoren-azin, Bifluorenyl.

In der 2. Zone: Azobiphenyl (II), Fluoren-azin, 4-Fluorenylidenaamino-biphenyl¹⁵⁾ (VI).

Auf eine quantitative Trennung wurde verzichtet.

¹⁴⁾ A. RISING, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 43 [1904].

¹⁵⁾ M. E. TAYLOR und T. L. FLETCHER, J. org. Chemistry 21, 527 [1956].

Photolyse von 3-Azido-propylamin (VII): Die Lösung von 1.5 g (15 mMol) VII¹⁶⁾ in 100 ccm Benzol wird mit dem Brenner S 81 bestrahlt. Die Entwicklung von Stickstoff beginnt sofort, und schon bald scheidet sich eine farblose Verbindung aus. Nach 10 Stdn. haben sich 360 ccm Stickstoff abgespalten.

Beim Einengen der ausbelichteten und filtrierten Lösung entweicht Ammoniak, das in verd. Salzsäure aufgefangen wird. Als Rückstand bleibt ein leichtes, farbloses Pulver, welches sich in viel Methanol löst, unscharf schmilzt und sich ab 150° bräunlich färbt.

(C₉H₁₈N₃O₂)_x (200.3)_x Ber. C 53.97 H 9.06 N 20.98 Gef. C 54.26 H 8.99 N 21.16

Photolyse von α-Azido-styrol: Bei der Belichtung einer Lösung von 5.8 g (40 mMol) α-Azido-styrol¹⁷⁾ in 100 ccm Benzol mit dem UV-Brenner S 81 haben sich nach 8 Stdn. 720 ccm Stickstoff (75% der ber. Menge) abgespalten. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der gelbbraune Rückstand anschließend fraktioniert. Man erhält 2.7 g (58% d. Th.) an reinem 2-Phenyl-azirin (IX) vom Sdp.₁₁ 80°. Das IR-Spektrum zeigt bei 5.74 μ die für die CN-Doppelbindung charakteristische starke Bande^{7b)}.

Nach fünfwochigem Stehenlassen einer Probe des Phenylazirins im Eisschrank haben sich rote Kristalle ausgeschieden, die nach Abpressen auf Ton und Umkristallisieren aus Äthanol bei 166–167° schmelzen. Vergleiche mit einer authent. Probe (Schmp. 167°)¹⁷⁾ beweisen die Identität mit 2.5-Diphenyl-3.6-dihydro-pyrazin (X).

Eine Lösung des Dihdropyrazins in Eisessig wird mit wenigen Tropfen Wasserstoffperoxyd erwärmt, wobei die rote Farbe sofort verschwindet. Beim Abkühlen fallen blaßgelbe Kristalle aus, die aus Äthanol farblos mit Schmp. 197° kommen (Lit.-Schmp.¹⁸⁾ für 2.5-Diphenyl-pyrazin 196–197°).

16) M. O. FORSTER und J. CH. WITHERS, J. chem. Soc. [London] 101, 491 [1912].

17) S. GABRIEL, Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 1133 [1908].

18) L. WOLFF, Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 432 [1887].