

Hartmut Rembges¹⁾ und Fritz Kröhnke

Umlagerungen von Azoxyverbindungen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

(Eingegangen am 30. Juni 1970)



Behandelt man Benzylidendichloride, die in *ortho*-Stellung einen Arylazoxy-Rest enthalten, mit Alkalialkoholaten, so entstehen die entsprechenden Azobenzolcarbonsäuren bzw. deren Ester. Im Falle des 4-Nitro-2-benzolazoxy-benzylidendichlorids wird daneben ein Indazolonderivat gebildet, das auch thermisch aus dem zugehörigen Aldonitron zugänglich ist. Diese Befunde deuten auf eine zugrunde liegende gemeinsame Umlagerung unter Übertragung des Sauerstoffs der Azoxy- auf die Aldehyd-Gruppe hin.

Rearrangements of Azoxy Compounds

On treatment with alkoxides, benzylidene dichlorides with arylazoxy groups in *ortho*-position yield the corresponding azocarbonic acids or esters. In the case of 4-nitro-2-(benzeneazoxy)-benzylidendichloride an indazolone derivative is formed additionally, which can also be obtained by heating the corresponding aldonitron. The underlying common reaction seems to be a rearrangement with migration of oxygen from the azoxy group to the neighbouring aldehyde group.



N-Phenyl-*C*-(4-nitro-2-benzolazoxy-phenyl)-nitron (**1**)²⁾ setzt sich mit verdünnten Mineralsäuren zum Aldehyd **2** um, der mit Phosphorpentachlorid das Dichlorid **7** gibt. Dieses reagiert lebhaft mit Natriummethanolat, wobei jedoch nicht das Dimethylacetal von **2** entsteht, sondern unter Umlagerung der Ester **4** und das Indazol **6**. Letzteres erhält man auch beim längeren Kochen von **1** in Dioxan.

Verseifung von **4** führt zur Azosäure **5**³⁾, die ihrerseits mit Wasserstoffperoxid/Essigsäure in die auch aus **1** und **2** zugängliche Azoxysäure **3**⁴⁾ übergeführt werden kann.

Die Verbindung **6** ist identisch mit dem von Secareanu und Lupas⁵⁾ aus 2,4-Dinitro-benzaldehyd-anil gewonnenen 6-Nitro-2-phenyl-indazol-(3), wie der Vergleich der IR-Spektren, sowie Schmp. und Misch-Schmp. zeigten. Im Gegensatz zu dem Vorgang nach der älteren Methode dürfte in unserem Falle der Ringschluß zwischen den Positionen 2 und 3 und nicht zwischen 1 und 2 erfolgt sein.

Ganz analog verhalten sich die *p*-Tolyl-Verbindungen (je C₆H₄—CH₃-(*p*) statt der beiden C₆H₅-Reste in **1** usw.)⁶⁾.

¹⁾ Teilweise aus der Dissertat. H. Rembges, Univ. Gießen 1963.

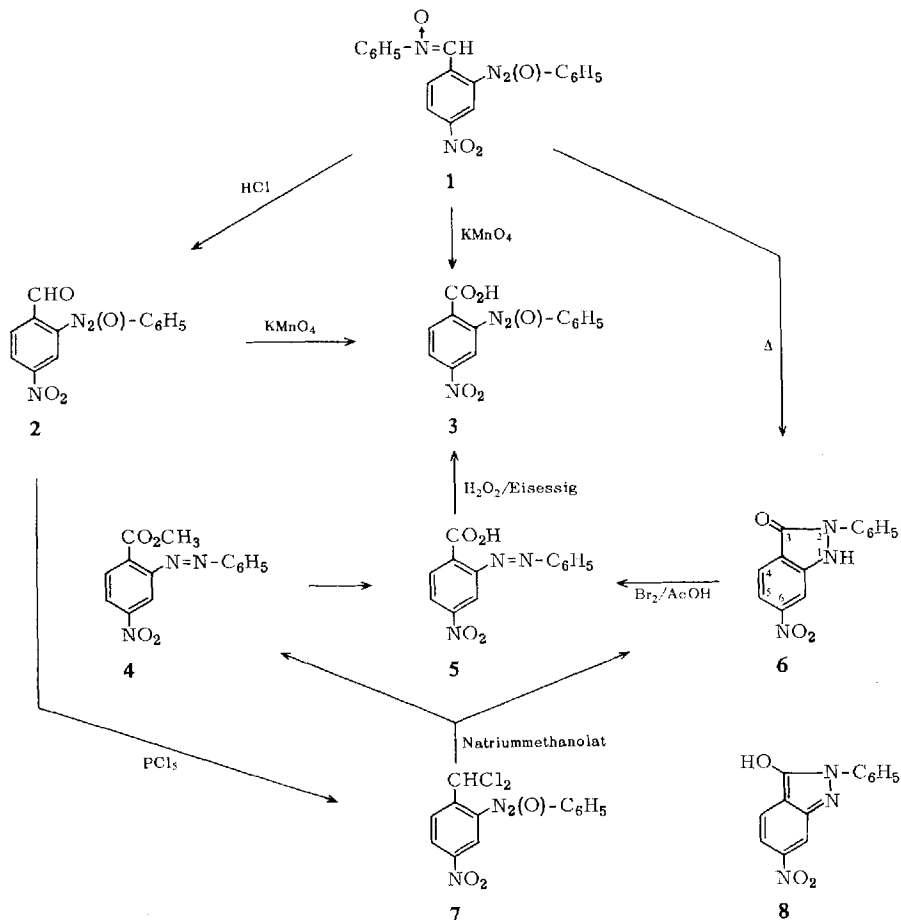
²⁾ H. Rembges, F. Kröhnke und I. Vogt, Chem. Ber. **103**, 3427 (1970), vorstehend; dort 3f.

³⁾ L. Chardonnens und P. Heinrich, Helv. chim. Acta **23**, 1416 (1940).

⁴⁾ L. C. Behr, E. G. Alley und O. Levand, J. org. Chemistry **27**, 65 (1962); die Autoren haben die beiden isomeren Formen der Säure getrennt isoliert.

⁵⁾ S. Secareanu und I. Lupas, Bull. Soc. chim. France (**5**) **1**, 373 (1934).

⁶⁾ H. Rembges, Dissertat., Univ. Gießen 1963, S. 70/73; in ihr sind durchweg die Indices 2 und 4 miteinander zu vertauschen.



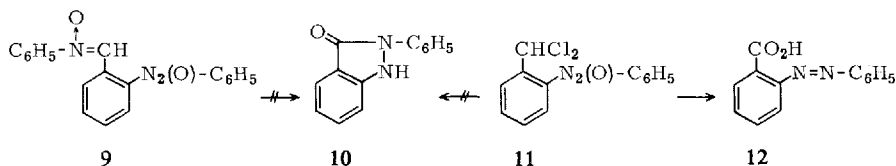
Da das IR-Spektrum von **6** keine OH-, dafür aber eine starke NH-Bande bei 3120/cm, sowie eine wie bei den Carbonsäurehydraziden stark nach kleineren Wellenzahlen verschobene CO-Bande bei 1650/cm aufweist, kommt ihr nicht die Struktur **8**, sondern, zumindest in festem Zustand, die Indazolonstruktur zu.

Während Beziehungen zwischen Azo- sowie Azoxybenzol-Abkömmlingen und solchen des 2-Phenyl-indazols lange bekannt sind⁷⁾, bedeutet die Esterbildung (\rightarrow **4**) bei der Reaktion von **7** mit Natriummethanolat eine Umlagerung unter Übertragung des Sauerstoffs der Azoxy- auf die benachbarte Aldehyd- bzw. Acetal-Gruppe. Die Übertragung des Azoxy-Sauerstoffs auf die *para*-Stellung eines der Phenylkerne des Azoxybenzols unter dem Einfluß konzentrierter Schwefelsäure ist als „Wallach-Umlagerung“ bekannt⁸⁾.

⁷⁾ E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 4252 (1906).

⁸⁾ O. Wallach und L. Belli, Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 525 (1880); s. a. L. und M. Fieser, Organische Chemie, S. 837f., Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1965.

Für den reduktiven Übergang von **7** in **6** ist die *para*-Nitrogruppe entscheidend; ohne sie wird kein Indazolone gebildet. Das steht im Einklang mit älteren Befunden⁵⁾, und es folgt auch aus eigenen Versuchen mit dem Nitron **9** und dem Dichlorid **11**, die analog zu **1** und **7** hergestellt wurden.



Weder durch Erhitzen von **9** mit Dioxan noch durch Behandlung von **11** mit Natriummethanolat oder Kalium-*tert.*-butanolat ließ sich das Indazolone **10** gewinnen; stattdessen war nur die somit wohl allgemein zu erwartende Umlagerung zur Azo-säure **12**⁹⁾ festzustellen.

Fräulein *M. Barnack* danken wir für die Anfertigung von IR-Spektren und Herrn *A. Schönke* für die Ausführung von C,H-Bestimmungen.

Beschreibung der Versuche

4-Nitro-2-benzolazoxy-benzaldehyd (2): 3.62 g (10 mMol) *N*-Phenyl-C-[4-nitro-2-benzolazoxy-phenyl]-nitron (**1**)²⁾ werden mit 20 ccm halbkonz. Salzsäure 15 Min. auf dem Wasserbad erwärmt und dann filtriert. Rohausb. 2.69 g (99%). Aus Benzol/Petroläther, dann Benzol zitronengelbe Prismen vom Schmp. 166–167°.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$ (271.2) Ber. C 57.58 H 3.35 N 15.49 Gef. C 58.17 H 3.39 N 15.33

Das Phenylhydrazon kristallisiert aus Eisessig in roten Tafeln mit grünem Metallglanz; Schmp. 186°.

Der analoge, aus dem entspr. Nitron in einer Ausb. von 98% gewonnene **4-Nitro-2-[*p*-toluolazoxy]-benzaldehyd (2, $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ -(*p*) statt C_6H_5)** bildet gelbe Prismen und Nadelchen vom Schmp. 178–179°; näheres s. l. c.⁶⁾

4-Nitro-2-benzolazoxy-benzylidendichlorid (7): 1.36 g (5 mMol) **2** in 20 ccm Chloroform werden unter allmählicher Zugabe von 1.3 g PCl_5 vorsichtig erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung mehrfach mit Wasser gewaschen; sie hinterläßt nach Trocknen über Natriumsulfat und Einengen einen Rückstand, der beim Versetzen mit Methanol kristallisiert. Rohausb. 1.40 g (86%). Aus Eisessig farblose, lange Nadeln vom Schmp. 150°.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3$ (326.2) Ber. N 12.89 Gef. N 13.06

Über die analoge 4-Nitro-2-[*p*-toluolazoxy]-Verbindung, farblose Spieße vom Schmp. 185/186°, s. l. c.⁶⁾

Umsetzung von 7 mit Natriummethanolat: 3.26 g (10 mMol) fein gepulvertes **7** werden mit 40 ccm Methanol und 20 ccm *n* CH_3ONa ca. 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, wobei eine dunkle Lösung entsteht. Wasser fällt 2.80 g Rohprodukt, das beim Aufarbeiten zwei Substanzen liefert:

a) **4-Nitro-2-benzolazo-benzoesäure-methylester (4):** Das Rohprodukt wird mit einem kalten 1 : 1-Gemisch verd. Natronlauge/Methanol ausgelaugt, bis sich nichts mehr tiefrot

⁹⁾ *P. Jacobson*, Liebigs Ann. Chem. **367**, 304 (1909).

löst. Der Rückstand beträgt 1.71 g (60%) **4**. Aus Methanol lange, rote Nadeln vom Schmp. 110–111°.

$C_{14}H_{11}N_3O_4$ (285.3) Ber. C 58.95 H 3.89 N 14.73 Gef. C 59.03 H 3.90 N 14.69

b) *6-Nitro-2-phenyl-indazol-(-3) (6)*: Der in Natronlauge/Methanol lösliche Anteil des obigen Ansatzes wird in einer Ausb. von 0.89 g (35%) durch verd. Salzsäure gefällt. Aus Eisessig hellgelbe Blättchen und Stäbchen, die sich bei 268–272° zersetzen. Das IR-Spektrum ist identisch mit dem einer nach *Secareanu* und *Lupas*⁵⁾ hergestellten authent. Probe. Der Misch-Schmp. zeigt keine Depression.

$C_{13}H_9N_3O_3$ (255.2) Ber. C 61.18 H 3.55 N 16.46

Gef. C 61.32 H 3.63 N 16.70 Mol.-Gew. 260 (kryoskop. in Phenol)

IR (KBr): 3120 (NH), 1650 (C=O), 1525, 1495, 1485, 1453, 1420, 1360, 1340, 1299, 783, 752, 734/cm.

Darstellung von 6 aus 1: 1.81 g (5 mMol) **1** werden 6 Stdn. in 50 ccm Dioxan unter Rückfluß erhitzt. Über Nacht scheiden sich 0.63 g (49%) Rohprodukt ab. Umgefällt mit verd. Natronlauge/Methanol und verd. Salzsäure und aus Eisessig umkristallisiert, bildet die Substanz hellgelbe Blättchen und Stäbchen, die sich bei 268–272° zersetzen. Das IR-Spektrum ist identisch mit dem der vorstehend beschriebenen Verbindung.

4-Nitro-2-benzolazo-benzoesäure (**5**)

a) *Aus 4*: 1.43 g (5 mMol) **4** werden mit *n*NaOH/Methanol (1 : 1) 20 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Bei Zugabe von konz. Salzsäure scheidet sich **5** in quantitativer Ausb. ab. Nach Umfällen mit Natriumhydrogencarbonat/Salzsäure erhält man aus Benzol orangegelbe Blättchen vom Schmp. 169° (Lit.: 164–166°³⁾).

$C_{13}H_9N_3O_4$ (271.2) Ber. C 57.58 H 3.35 N 15.49 Gef. C 57.55 H 3.63 N 15.49

IR (KBr): 2500–3030 (OH), 1725 und 1696 (CO), 1587, 1516, 1470, 1430, 1388, 1329, 1247, 815, 778, 773, 685/cm.

b) *Aus 6*: 1.28 g (5 mMol) **6** werden in 75 ccm siedendem Eisessig gelöst und innerhalb von 20 Min. mit 0.2 ccm Brom in 20 ccm 50proz. Essigsäure versetzt. Nach Verdünnen mit 700 ccm Wasser bleibt der Ansatz über Nacht stehen. Der Niederschlag wird mit Natriumhydrogencarbonatlösung unter Zusatz von A-Kohle aufgeköcht und liefert nach Fällung mit verd. Salzsäure 0.83 g (61%) **5**. Aus Benzol orangegelbe Blättchen vom Schmp. 169°. Das IR-Spektrum ist identisch mit dem der nach a) gewonnenen Substanz. Der Misch-Schmp. zeigt keine Depression.

4-Nitro-2-benzolazoxy-benzoesäure (**3**)

a) *Aus 1*: 3.62 g (10 mMol) **1** werden in 100 ccm Wasser und 40 ccm halbkonz. Schwefelsäure suspendiert und unter Rühren mit 6 g Kaliumpermanganat oxydiert. Nach 4 Stdn. wird das Gemisch mit schwefliger Säure entfärbt. Rohausb. an **3** 1.75 g (61%). Umlösen mit Natriumhydrogencarbonat/Salzsäure sowie Umkristallisieren aus 50proz. Äthanol und Benzol/Petroläther ergibt nahezu farblose, verfilzte Nadelchen, die bei 174° schmelzen.

$C_{13}H_9N_3O_5$ (287.2) Ber. N 14.63 Gef. N 14.80

IR (KBr): 2500–3030 (OH), 1681 (CO), 1581, 1518, 1472, 1436, 1409, 1331, 1267, 885, 816, 775, 733, 699/cm.

Gleichartig läßt sich auch die Oxydation von **2** zu **3** vornehmen.

b) *Aus 5*: 1.36 g (5 mMol) **5** werden 3 Stdn. mit 20 ccm Eisessig und 10 ccm Perhydrol auf 100° erwärmt. Nach Zusatz von 100 ccm Wasser bleibt der Ansatz über Nacht bei 0°

stehen. Es fallen 1.26 g (88%) blaßgelbe Nadeln, die mit Benzol/Petroläther umgefällt den gleichen Schmp. und Misch-Schmp., sowie das gleiche IR-Spektrum wie die unter a) beschriebene Substanz aufweisen.

2-Methyl-azoxybenzol: 19.6 g (100 mMol) *2-Methyl-azobenzol*¹⁰⁾ werden in 500 ccm Eisessig mit 150 ccm *Perhydrol* 10 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen und Verdünnen mit 1.5 l Wasser wird portionsweise mit 1 l Chloroform ausgeschüttelt. Nach Waschen mit Wasser, Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 12.3 g (58%) Azoxyverbindung. Sie zersetzt sich beim Versuch der Vak.-Destillation und wird deshalb ohne weitere Reinigung mit Bromsuccinimid bromiert und mit Pyridin in Acetonitril umgesetzt¹¹⁾ zum *1-[2-Benzolazoxy-benzyl]-pyridiniumbromid*: Ausb., bez. auf die Azoxy-Verbindung, 64%; Schmp. 190°.

$C_{18}H_{16}N_3OBr$ (370.3) Ber. C 58.39 H 4.37 N 11.35 Br 21.58

Gef. C 58.30 H 4.50 N 11.16 Br 21.62

„Pikrylchlorid-Reaktion“: blaue Farbe des Chloroforms.

N-Phenyl-C-[2-benzolazoxy-phenyl]-nitron(9): 3.70 g (10 mMol) des vorstehenden *Pyridiniumsalzes* und 1.09 g (10 mMol) *Nitrosobenzol* werden in 70 ccm Äthanol gelöst und langsam mit 10 ccm *n* NaOH versetzt. Nach Füllen mit Wasser und Waschen mit Äthanol beträgt die Rohausb. 1.60 g (50%). Aus Äthanol gelbe, strahlig angeordnete Stäbchen vom Schmp. 142°.

$C_{19}H_{15}N_3O_2$ (317.4) Ber. N 13.24 Gef. N 13.50

2-Benzolazoxy-benzaldehyd: 3.17 g (10 mMol) feingepulvertes *Nitron 9* werden 20 Min. mit 40 ccm halbkonz. *Schwefelsäure* geschüttelt. Dann wird mit 3mal 25 ccm Benzol extrahiert und der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand mit 60 ccm Petroläther (50–70°) unter Zusatz von A-Kohle aufgeköcht. Beim erneuten Einengen kristallisiert der Rückstand beim Kühlen und Anreiben. Ausb. 2.04 g (90%). Aus Petroläther gelbe Spieße vom Schmp. 63°.

$C_{13}H_{10}N_2O_2$ (226.2) Ber. N 12.37 Gef. N 12.60

Das *Phenylhydrazon* bildet aus Lignoïn gelbe Spieße vom Schmp. 127°.

2-Benzolazoxy-benzylidendichlorid (11): 2.26 g (10 mMol) des vorstehenden *Aldehyds* in 3.5 ccm Chloroform werden unter Rühren mit 2.5 g PCl_5 versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung mit Wasser gewaschen, eingengt und der Rückstand mit 3 mal 100 ccm Petroläther (50–70°) unter Zusatz von A-Kohle ausgezogen. Beim neuerlichen Einengen verbleibt ein in der Kälte erstarrendes Öl. Ausb. 2.09 g (74%). Aus Methanol blaßgelbe, derbe Prismen, die bei 97° schmelzen.

$C_{13}H_{10}Cl_2N_2O$ (281.2) Ber. N 9.97 Gef. N 9.81

Azobenzol-carbonsäure-(2) (12): 2.81 g (10 mMol) feingepulvertes 11 werden auf dem Wasserbad vorsichtig ca. 15 Min. mit 40 ccm *n* Kalium-*tert.*-butanolat erwärmt. Nach Zusatz von 250 ccm Wasser und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure schüttelt man mit Benzol aus. Das beim Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibende Öl erstarrt beim Kühlen und Anreiben. Ausb. 2.06 g (94%). Umfällen mit Benzol/Petroläther liefert orangefarbene Blättchen vom Schmp. 91–92° (Lit.: 92–93°⁹⁾).

¹⁰⁾ P. Jacobson, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 2544 (1895).

¹¹⁾ Analog wie beim Salz 1b der vorstehenden Arbeit²⁾.