

2-PHENYLAZO-2-ALKOXY-PROPANE⁽¹⁾

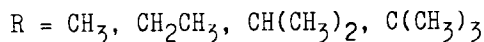
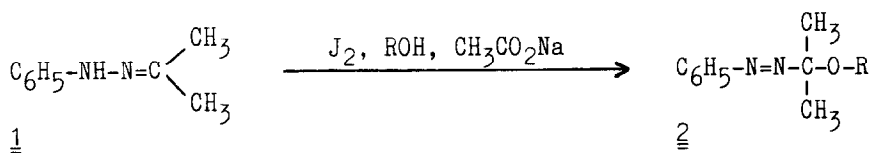
J. Schantl

Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität,
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck, Österreich.

(Received in Germany 3 August 1970; received in UK for publication 17 August 1970)

Oxidationsreaktionen von Keto-arylhydrazonen sind bereits vielfach untersucht worden und führen in Abhängigkeit von Substrat und Reaktionsmilieu (Oxidationsmittel, Lösungsmittel etc.) zu verschiedenartigen Oxidationsprodukten⁽²⁾.

Aceton-phenylhydrazon (1) reagiert spontan mit J₂ in wässriger Lösung, jedoch wird angenommen, daß diese Reaktion auf eine Oxidation des durch Hydrolyse entstehenden Phenylhydrazins zurückzuführen ist⁽³⁾. – Vorliegende Mitteilung berichtet über die Untersuchung der Reaktion von Aceton-phenylhydrazon (1) mit J₂ in aliphat. alkoholischen Lösungen (in Gegenwart von Na-acetat): Aus den tief gefärbten, sehr komplexen Reaktionsgemischen konnten die den Alkoholen entsprechenden 2-Phenylazo-2-alkoxy-propene (2) in unterschiedlicher Ausbeute isoliert und identifiziert werden. Während die Reaktionsprodukte mit prim. Alkoholen (2a und 2b) in mäßiger Ausbeute zugänglich sind (Tabelle 1), konnte der t-Butyläther 2d lediglich in minimaler Menge erhalten bzw. durch spektroskopische Methoden nachgewiesen werden.



– 1 –

Geminale Arylazo-alkoxy-Verbindungen ("Azo-äther") sind als Diarylmethan-derivate bekannt und wurden erhalten bei der Reaktion von Aryldiazoniumionen mit Diaryl-diazomethanen in Methanol und Äthanol⁽⁴⁾ sowie bei der Oxidation von Benzophenon-arylhydrazonen mit Pb(IV)acetat in Gegenwart von aliphat. Alkoholen⁽⁵⁾. Abgesehen von zwei "Azo-äthern" eines Steroids, welche nach der letztgenannten Methode (in geringer Ausbeute neben anderen, nicht untersuchten Produkten) hergestellt worden sind⁽⁶⁾, sind geminale Arylazo-alkoxy-Derivate einfacher aliphat. Ketone nicht bekannt.

Die Struktur der durch Oxidation von Aceton-phenylhydrazon (1) mit J_2/ROH erhaltenen 2-Phenylazo-2-alkoxy-propane (2) wurde (mit Ausnahme des in zu geringen Mengen anfallenden t-Butyläthers 2d) durch Elementaranalyse sowie insbesondere durch spektroskopische Befunde gesichert (Tabellen 1 und 2).

Die Elektronenanregungsspektren der 2-Phenylazo-2-alkoxy-propane 2a-c zeigen die für den Phenylazo-Chromophor in gemischt aliphat.-aromat. Azoverbindungen zu erwartenden Übergänge^(5,6). In Übereinstimmung mit Werten, die für zwei vergleichbare "Azo-äther" eines Steroids⁽⁶⁾ gefunden worden sind, konnte bei den 2-Phenylazo-2-alkoxy-propanen (2a-c) ebenfalls eine auffallend langwellige $n - \pi^*$ Absorption bei 424 nm festgestellt werden.

Auch die 1H -NMR-Spektren bestätigen die für die Verbindungen 2a-d angegebenen Strukturen: Neben den Signalen für Protonen des Phenylrings und der jeweiligen Alkoxyreste spricht das Auftreten eines Singletts bei $\tau = 8,64$ ppm dafür, daß die Methylgruppen des Propangerüsts in 2 an ein sp^3 -C-Atom gebunden sind.

Die IR-Spektren der "Azo-äther" 2a-d sind auf Grund der wenig signifikanten Gruppenfrequenzen ohne besondere Aussagekraft. Lediglich das Spektrum der Methoxy-Verbindung 2a bestätigt durch die charakteristische Bande⁽⁷⁾ bei 2835 cm^{-1} das Vorliegen eines Methyläthers.

Das reaktive Verhalten dieser Verbindungsklasse ist Gegenstand weiterer Untersuchungen; erwähnenswert ist, daß sich die beschriebenen Substanzen 2 bei längerem Einwirken von Licht oder Luft langsam zersetzen.

Tabelle 1: Experimentelle und elementaranalytische Daten zu 2.

R	Sdp. °C/mm Hg	Ausb. %	Elementaranalyse ^(a)					
			C ber.	gef.	H ber.	gef.	N ber.	gef.
<u>2a</u> CH ₃	45-46/0,15	50	67,40	66,20	7,92	7,70	15,72	15,73
<u>2b</u> CH ₂ CH ₃	63-65/0,3	38	68,73	68,76	8,39	8,27	14,57	14,91
<u>2c</u> CH(CH ₃) ₂	58-60/0,15	23	69,87	69,43	8,79	8,74	13,58	13,64
<u>2d</u> C(CH ₃) ₃	---	<2	---					

(a) Die Elementaranalysen wurden von Dr. J. Zak im Mikroanalyt. Laboratorium des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Wien durchgeführt.

Tabelle 2: Spektroskopische Daten zu 2.

R	UV-Vis ^(a) (n-Hexan)		NMR ^(b) (CCl ₄) C ₆ H ₅	τ R ^(c)	(CH ₃) ₂ CC<
	λ_{\max} nm	(log ϵ)			
<u>2a</u> CH ₃	264,5 424	(3,93) (1,89)	2,2-2,8 m 5H	6,53 s 3H	8,64 s 6H
<u>2b</u> CH ₂ CH ₃	265 424	(3,92) (1,96)	2,2-2,8 m 5H	6,30 q 2H 8,74 t +	8,64 s 9H
<u>2c</u> CH(CH ₃) ₂	265,5 424	(3,98) (1,99)	2,2-2,8 m 5H	5,93 sept 1H 8,78 d +	8,64 s 12H
<u>2d</u> C(CH ₃) ₃	---		2,2-2,8 m 5H	8,67 s +	8,69 s 15H

(a) Perkin-Elmer 137 UV

(b) Jeol C-60-HL, 60 MHz

(c) Kopplungskonstanten der Äthyl- und Isopropylgruppe in 2b bzw. 2c: J = 7 Hz.

Arbeitsvorgang:

Zu einem Gemisch von 2,54 g (10 mMol) J₂ und 2,72 g (20 mMol) Natriumacetat·3H₂O in 100 ml Alkohol (ROH) wird bei etwa 30° unter Rühren eine Lösung von 1,48 g (10 mMol) Aceton-phenylhydrazon (1) in 50 ml Alkohol

während 1 Stunde zugetropft. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (40-50°) entfernt, der Rückstand mit 200 ml Petroläther (PÄ, 40-60°) bei Raumtemperatur extrahiert (portionsweise) und die vereinigten PÄ-Extrakte mit H₂O gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand mit wenig PÄ aufgenommen und chromatographiert: Säule Ø 4,5 cm x 12 cm, Al₂O₃ neutral, aktiv I (Merck); Eluans: PÄ (40-60°)/Diäthyläther 95:5. Als erste Fraktion wird ein hellgelbes Eluat aufgefangen, welches nach Abziehen des Lösungsmittels ein vornehmlich aus 2-Phenylazo-2-alkoxy-propan (2) bestehendes gelbes Öl hinterläßt.

Durch gegf. wiederholte chromatographische Reinigung und anschließende Vakuumdestillation wurden die 2-Phenylazo-2-alkoxy-propene (2a-c) in dünn-schichtchromatographisch einheitlicher Form erhalten und zur Analyse gebracht.

Die spektroskopischen Daten wurden mit Geräten ermittelt, welche in dankenswerter Weise vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung zur Verfügung gestellt worden sind.

Literaturzitate:

- (1) Oxidationsprodukte von Arylhydrazon-Verbindungen, 4. Mitt.;
3. Mitt.: J. Schantl, Monatsh. im Druck;
1. und 2. Mitt.: J. Schantl, Monatsh. 100, 1479 (1969), 101, 568 (1970)
- (2) J. Buckingham, Quart. Rev. 23, 37 (1969)
- (3) E.G.R. Ardagh und J.G. Williams, J. Amer. Chem. Soc. 47, 2976 (1925)
- (4) R. Huisgen und K.-J. Koch, Ann. 591, 200 (1955)
- (5) M.J. Harrison, R.O.C. Norman und W.A.F. Gladstone, J. Chem. Soc. (C) (1967), 735
- (6) J. Buckingham und R.D. Guthrie, J. Chem. Soc. (C) (1968), 1445
- (7) L.J. Bellamy, "The Infra-Red Spectra of Complex Molecules", Methuen London (1964), S. 16