

- [163] Chem. Eng. News 50, Nr. 37, S. 21 (1972).
- [164] M. S. Blum, Annu. Rev. Entomol. 14, 57 (1969); in M. Beroza: Chemicals Controlling Insect Behavior. Academic Press, New York 1970, S. 61ff; in A. S. Tahori: Pesticide Chemistry. Gordon and Breach, New York 1971, Bd. 3, S. 147ff.
- [165] M. S. Blum u. J. M. Brand, Amer. Zool. 12, 553 (1972).
- [166] A. Gabba u. M. Pavan in J. W. Johnston, Jr., D. G. Moulton u. A. Turk: Advances in Chemoreception. Appleton-Century-Crofts, New York 1970, Bd. 1, S. 161ff.
- [167] N. E. Gary in D. L. Wood, R. M. Silverstein u. M. Nakajima: Control of Insect Behavior by Natural Products. Academic Press, New York 1970, S. 29ff.
- [168] B. Hölldobler, Sci. Amer. 224, Nr. 3, S. 86 (1971).
- [169] U. W. Maschwitz, Nature 204, 324 (1964); Z. Vergl. Physiol. 47, 596 (1964).
- [170] J. C. Moser in D. L. Wood, R. M. Silverstein u. M. Nakajima: Control of Insect Behavior by Natural Products. Academic Press, New York 1970, S. 161ff.
- [171] E. O. Wilson, Science 149, 1064 (1965).
- [172] M. S. Blum u. G. E. Bohari, Ann. Entomol. Soc. Amer. 65, 274 (1972).
- [173] C.-O. Andersson, G. Bergström, B. Kullenberg u. S. Stållberg-Stenhagen, Ark. Kemi 26, 191 (1966).
- [174] R. Ikan, R. Gottlieb u. E. D. Bergmann, J. Insect Physiol. 15, 1709 (1969).
- [175] D. H. Calam, Nature 221, 856 (1969); B. Kullenberg, G. Bergström u. S. Stållberg-Stenhagen, Acta Chem. Scand. 24, 1481 (1970).
- [176] G. Bergström, B. Kullenberg, S. Stållberg-Stenhagen u. E. Stenhagen, Ark. Kemi 28, 453 (1968); L. Ahlquist u. S. Stållberg-Stenhagen, Acta Chem. Scand. 25, 1685 (1971).
- [177] C. G. Butler, D. H. Calam u. R. K. Callow, Nature 213, 423 (1967); D. A. Shearer, R. Boch, R. A. Morse u. F. M. Laigo, J. Insect Physiol. 16, 1437 (1970); A. Sannasi u. G. S. Rajulu, Life Sci. (Part 2) 10, 195 (1971).
- [178] R. A. Morse, D. A. Shearer, R. Boch u. A. W. Benton, J. Apicult. Res. 6, 113 (1967).
- [179] D. A. Shearer u. R. Boch, Nature 206, 530 (1965).
- [180] C. G. Butler u. D. H. Calam, J. Insect Physiol. 15, 237 (1969).
- [181] D. Mautz, R. Boch u. R. A. Morse, Ann. Entomol. Soc. Amer. 65, 440 (1972).
- [182] J. B. Free, J. Apicult. Res. 7, 139 (1968).
- [183] M. S. Blum, R. Boch, R. E. Doolittle, M. T. Tribble u. J. G. Traynham, J. Insect Physiol. 17, 349 (1971).
- [184] R. Boch u. D. A. Shearer, J. Insect Physiol. 17, 2277 (1971).
- [185] M. S. Blum, R. M. Crewe, W. E. Kerr, L. H. Keith, A. W. Garrison u. M. M. Walker, J. Insect Physiol. 16, 1637 (1970).
- [186] P. L. Robertson, J. Insect Physiol. 17, 691 (1971).
- [187] G. W. K. Cavill u. P. J. Williams, J. Insect Physiol. 13, 1097 (1967).
- [188] G. W. K. Cavill u. D. L. Ford, Chem. Ind. (London) 1953, 351.
- [189] R. M. Crewe u. M. S. Blum, Ann. Entomol. Soc. Amer. 64, 1007 (1971).
- [190] G. Casnati, A. Ricca u. M. Pavan, Chim. Ind. (Milano) 49, 57 (1967).
- [191] J. H. Tumlinson, R. M. Silverstein, J. C. Moser, R. G. Brownlee u. J. M. Ruth, Nature 234, 348 (1971); J. H. Tumlinson, J. C. Moser, R. M. Silverstein, R. G. Brownlee u. J. M. Ruth, J. Insect Physiol. 18, 809 (1972).
- [192] P. E. Sonnet u. J. C. Moser, J. Agric. Food Chem. 20, 1191 (1972).
- [193] J. C. Moser u. M. S. Blum, persönliche Mitteilung.
- [194] a) R. M. Crewe, J. M. Brand u. D. J. C. Fletcher, Ann. Entomol. Soc. Amer. 62, 1212 (1969); b) M. S. Blum, R. M. Crewe, J. H. Sudd u. A. W. Garrison, J. Georgia Entomol. Soc. 4, 145 (1969); c) R. M. Crewe, J. M. Brand, D. J. C. Fletcher u. S. H. Eggers, ibid. 5, 42 (1970); d) R. M. Crewe, M. S. Blum u. C. A. Collingwood, Comp. Biochem. Physiol. 43 B, 703 (1972).
- [195] R. M. Crewe u. M. S. Blum, J. Insect Physiol. 16, 141 (1970).
- [196] R. M. Crewe u. M. S. Blum, J. Insect Physiol. 18, 31 (1972).
- [197] R. M. Crewe u. M. S. Blum, Z. Vergl. Physiol. 70, 363 (1970).
- [198] H. M. Fales, M. S. Blum, R. M. Crewe u. J. M. Brand, J. Insect Physiol. 18, 1077 (1972).
- [199] B. Hölldobler, J. Insect Physiol. 17, 1497 (1971); E. Amante, J. Georgia Entomol. Soc. 7, 82 (1972); A. Buschinger, Naturwissenschaften 59, 313 (1972).
- [200] G. L. Ayre u. M. S. Blum, Physiol. Zool. 44, 77 (1971).
- [201] D. H. Kistner u. M. S. Blum, Ann. Entomol. Soc. Amer. 64, 589 (1971).
- [202] G. Bergström u. J. Löfqvist, J. Insect Physiol. 16, 2353 (1970).
- [203] F. E. Regnier u. E. O. Wilson, J. Insect Physiol. 15, 893 (1969).
- [204] R. Bernardi, C. Cardani, D. Ghiringhelli, A. Selva, A. Baggini u. M. Pavan, Tetrahedron Lett. 1967, 3893.
- [205] G. D. Schreuder u. J. M. Brand, J. Georgia Entomol. Soc. 7, 188 (1972).
- [206] F. E. Regnier u. E. O. Wilson, J. Insect Physiol. 14, 955 (1968).
- [207] a) G. Bergström u. J. Löfqvist, J. Insect Physiol. 14, 995 (1968); b) F. E. Regnier u. E. O. Wilson, Science 172, 267 (1971).
- [208] G. Bergström u. J. Löfqvist in A. S. Tahori: Pesticide Chemistry. Gordon and Breach, New York 1971, Bd. 3, S. 195ff.
- [209] M. P. Cooke, Jr., Tetrahedron Lett. 1973, 1281.

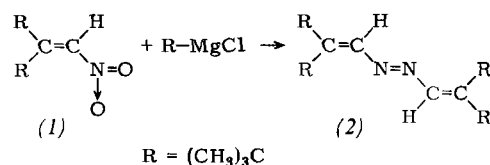
ZUSCHRIFTEN

Die erste Divinylazoverbindung und ihr Radikalanion^[1]

Von Wilhelm Ahrens und Armin Berndt^[*]

Bei der Umsetzung des Nitroalkens (1)^[2] mit tert.-Butylmagnesiumchlorid erhielten wir neben mehreren farblosen Produkten, deren Konstitution bisher nicht ermittelt wurde, orangefarbene Kristalle einer Substanz (2), die sich in unpolaren Lösungsmitteln (Petroläther, Benzol, CCl₄) sehr gut, in polaren (Acetonitril, DMSO, Äthanol) dagegen

nur schwer löst. Die massenspektroskopische Elementaranalyse ergab die Summenformel C₂₀H₃₈N₂^[3]. Da das NMR-Spektrum von (2) (in CCl₄, gegen TMS) nur drei Singulets bei δ=7.0 (2H), 1.3 (18H) und 1.5 ppm (18H) aufweist, müssen zwei C₁₀H₁₉N-Einheiten symmetrisch miteinander verknüpft sein. Hieraus und aus der Ähnlichkeit des Elektronen Anregungsspektrums mit dem des Azo-



[*] Prof. Dr. A. Berndt und cand. chem. W. Ahrens
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

benzols^[4] ergibt sich für (2) die Konstitution eines 3,8-Di-tert.-butyl-2,2,9,9-tetramethyl-5,6-diazadeca-3,5,7-triens (2,2'-Di-tert.-butyl-3,3,3',3'-tetramethyl-azo-1-butens). (2) ist die erste Divinylazoverbindung. Im Gegensatz zu den thermolabilen 1-Phenylazo-1-alkenen^[5] kann (2) bei 180°C unter Normaldruck unzersetzt sublimiert werden.

Für die *trans*-Konfiguration der Vinylsubstituenten an der Azo-Gruppe sprechen der relativ niedrige Extinktionskoeffizient der $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung ($\epsilon = 232$ für $\lambda = 440$ nm) und die hohen ϵ -Werte der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung ($\epsilon = 18\,100$, 28 400 und 28 100 für $\lambda = 337$, 322 bzw. 313 nm) (in Hexan). *cis*-konfigurierte Azoarene^[6] und Alkylazoarene^[7] zeichnen sich durch relativ hohe ϵ -Werte für den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang und durch relativ niedrige ϵ -Werte für den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang aus. Das im Vergleich zum Spektrum des Azobenzols auffallende Fehlen einer Absorption bei 230–240 nm bestätigt die Zuordnung dieser Banden zu Übergängen der Phenylsubstituenten^[8].

Im Raman-Spektrum (in CCl₄) zeigt (2) in den für N=N-Schwingungen charakteristischen Bereichen (1408–1447 und 1558–1579 cm⁻¹)^[9] eine starke Bande bei 1415 cm⁻¹ und eine breite Bande mittlerer Intensität bei 1567 cm⁻¹.

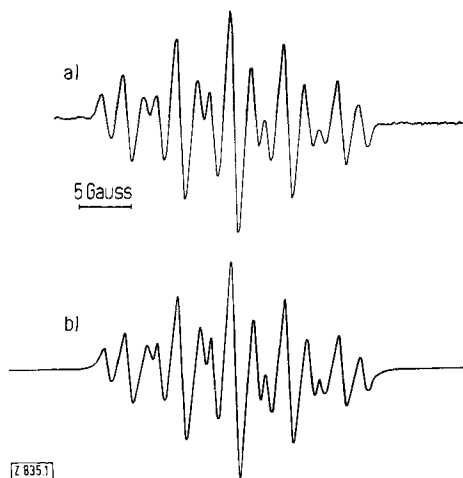


Abb. 1. a) ESR-Spektrum des Radikalanions von (2) in Acetonitril bei 25°C; b) Computer-Simulation mit $a^N = 5.1$ G (2N) und $a^H = 2.0$ G (2H), Linienbreite 0.75 G.

(2) läßt sich in Acetonitril elektrolytisch (Tetra-n-propylammoniumperchlorat als Leitsalz) zum Radikalanion reduzieren. Sein ESR-Spektrum (Abb. 1a) läßt sich rekonstruieren mit $a^N = 5.1$ G (2N) und $a^H = 2.0$ G (2H) (Abb. 1b). Für das Radikalanion des Azobenzols fanden wir unter den gleichen Meßbedingungen $a^N = 5.0$ G (2N) (Literaturdaten: 4.84, 5.1, 5.2 G in verschiedenen Lösungsmitteln^[10]). Unter der in zahlreichen Fällen gültigen Annahme einer direkten Proportionalität zwischen a^N und der Spindichte an Stickstoff q^N ergibt sich aus $a^N = 8.25$ G des Radikalanions des 2,2'-Azo-isobutans^[11] wegen $q^N = 0.5$ die Proportionalitätskonstante Q^N zu 16.5 G. Damit folgt für das Radikalanion von (2) $q^N = 0.31$. Die Spindichte an C_x errechnet sich mit Hilfe der McConnell-Beziehung und dem für Radikalanionen üblichen $Q^H_{H-H} = -23.7$ G zu $q^C_x = -0.085$. Aufgrund der Normierungsbedingung $\sum q_i = 1$ ergibt sich damit die Spindichte an C_β zu 0.28, wobei

q^C_α ein – theoretisch begründetes – negatives Vorzeichen zugeordnet wurde. HMO-Spindichteberechnungen nach dem McLachlan-Verfahren^[12] mit den Parametern, die beim Radikalanion des Azobenzols verwendet wurden, ergeben unter Vernachlässigung des Einflusses der tert.-Butylsubstituenten $q^N = 0.30$, $q^C_\alpha = -0.10$ und $q^C_\beta = 0.30$.

Im Massenspektrum fällt unter den relativ wenigen Signalen im Fragmentionenbereich von (2) das bei $m/q = 153$ besonders auf, da es bei Elektronenstoßspannungen über 20 eV das Basissignal bildet und auch bei 16 eV noch 80% der Intensität des Moleküliions aufweist, während dann von den übrigen Fragmentionen nur noch M – 56 und M – 57 (Abspaltung von tert.-Butyl-Radikalen bzw. von Isobutyl-) Intensitäten über 5% besitzen. Das Fehlen eines halbzahligen Signals bei $m/q = 153.5$ beweist, daß das Signal bei 153 (genaue Masse 153.1515) nicht einem doppelt geladenen Moleküliion, sondern einem Ion C₁₀H₁₉N⁺ zuzuordnen ist. Im Gegensatz zu Azobenzol, das bevorzugt unter Spaltung der C–N-Bindung fragmentiert^[13], findet bei (2) also sehr leicht eine Spaltung der N=N-Bindung statt.

Versuche, sterisch weniger gehinderte Nitroalkene in die entsprechenden Divinylazoverbindungen umzuwandeln, waren bisher erfolglos.

3,8-Di-tert.-butyl-2,2,9,9-tetramethyl-5,6-diaza-deca-3,5,7-trien (2)

Zu einer Lösung von 1.85 g (10 mmol) (1) in 4 ml trockenem Äther wird bei –15°C (Eis-Kochsalz) unter Inertgas langsam eine Grignard-Lösung aus 1.46 g Magnesium (60 mmol) und 5.56 g tert.-Butylchlorid (60 mmol) getropft. Nach 10 min Rühren unter Kühlung wird mit wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert. Die wäßrige Phase wird einmal mit Äther ausgezogen; die vereinigten Ätherextrakte werden zweimal mit Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknen der ätherischen Lösung mit Magnesiumsulfat und Abziehen des Äthers kristallisiert ein Teil des Produktes (2) aus. Das Filtrat wird mit Äthanol aufgenommen, worauf in der Kälte weiteres (2) auskristallisiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol erhält man 56.1 mg (3.7%) analysenreines (2); $F_p = 182\text{--}183^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 7. Mai 1973 [Z 835]

- [1] Reaktionen sterisch gehinderter Nitroverbindungen, 3. Mitteilung. 2. Mitteilung: A. Berndt, *Tetrahedron Lett.* 1970, 173. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie den Chemischen Werken Hüls und der Deutschen Shell AG unterstützt.
- [2] A. Berndt, *Tetrahedron* 25, 37 (1969).
- [3] G. Ege: *Zahlentafeln zur Massenspektrometrie und Elementaranalyse*. Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- [4] H. H. Perkampus, I. Sandemann u. C. J. Timmons: *UV-Atlas organischer Verbindungen*. Butterworths, London, und Verlag Chemie, Weinheim, Bd. II, C 7/5.
- [5] J. Schantl, *Monatsh. Chem.* 103, 1705 (1972).
- [6] H. Rau, *Angew. Chem.* 85, 248 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 224 (1973).
- [7] J. Buckingham u. R. D. Guthrie, *J. C. S. Chem. Comm.* 1967, 1241.
- [8] J. Griffiths, *Chem. Soc. Rev.* 1, 481 (1972).
- [9] A. J. Fatiadi, *J. Res. Nat. Bur. Stand. A* 71, 277 (1967).
- [10] A. G. Evans, J. C. Evans, P. J. Emes, C. L. James u. P. J. Pomery, *J. Chem. Soc. B* 1971, 1484, und dort zit. Lit.
- [11] U. Krynitz, F. Gerson, N. Wiberg u. M. Veith, *Angew. Chem.* 81, 745 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 755 (1969).
- [12] A. D. McLachlan, *Mol. Phys.* 3, 233 (1960).
- [13] J. H. Bowie, G. E. Lewis u. R. G. Cooks, *J. Chem. Soc. B* 1967, 621.