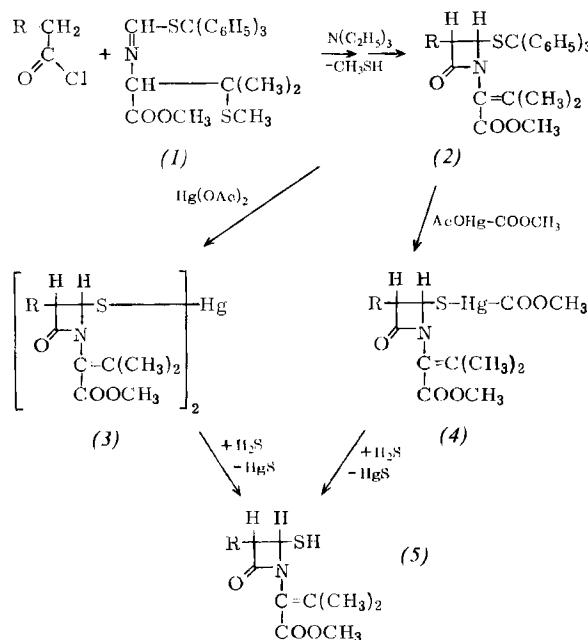


Die Tritylthioazetidinone (2) reagieren mit Quecksilber(II)-acetat bzw. mit Methoxycarbonylquecksilberacetat bei Raumtemperatur in Methanol in guten Ausbeuten zu den Quecksilberthio-azetidinonen vom Typ (3) bzw. (4). Diese relativ unpolaren Verbindungen lassen sich durch Chromatographie über Kieselgel unzersetzt reinigen.

Mit Schwefelwasserstoff in inertnen Lösungsmitteln reagieren (3) und (4) bereits in der Kälte momentan unter Abscheidung von Quecksilbersulfid. Dabei bilden sich quantitativ die relativ stabilen 4-Mercapto-2-azetidinone (5).



Die Struktur der Verbindungen (5) (Tabelle 1) wurde durch IR- ($3.9 \mu\text{m}$ (SH), $5.6 \mu\text{m}$ (Lactam-CO)) und NMR-Spektren (das SH-Proton tritt als Dublett mit $J=8 \text{ Hz}$ im Bereich von $\delta=2 \text{ ppm}$ auf), bei kristallinen Verbindungen auch durch Elementaranalyse bestätigt.

Tabelle 1. Aus (2) über (3) oder (4) dargestellte Mercapto-azetidinone (5).

| R | Konfiguration | (5) Ausb. [%] | Fp [°C] | (3) oder (4) Fp [°C] | Ausb. [%] |
|-------------------|---------------|---------------------|------------|----------------------------|--------------|
| a N ₃ | cis | 100 | Öl | (3) amorph | 70 |
| b N ₃ | trans | 100 | Öl | (3) amorph | 68 |
| c Phthalimido | cis | 80 | 160–162 | (3) 228 (Zers.) | 80 |
| d Phthalimido | trans | 98 | 155–156 | (4) 180 (Zers.) | 96 |
| e Phenylacetamido | cis | 100 | 105–107 | (4) amorph | 83 |

cis-2-(2-Methoxycarbonylquecksilberthio-4-oxo-3-phenylacetamido-1-azetidinyl)-3-methylcrotonsäuremethylester (4e)

2.95 g (5 mmol) *cis*-2-*e*^[3] und 3.2 g (10 mmol) Methoxycarbonylquecksilberacetat^[4] werden in 50 ml Methanol und 10 ml Methylenechlorid 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Aufarbeiten mit Wasser und Methylenechlorid wird der ölige Rückstand der organischen Phase über Kieselgel (Woelm, 0.02–0.5 mm, desaktiviert mit 10% Wasser, $2.5 \times 110 \text{ cm}$ -Säule) mit Äthylacetat/Cyclohexan 2:1 chromatographiert. (4e), $R_F=0.19$, wird als amorpher Schaum eluiert. Ausbeute 2.5 g (83%).

cis-2-(2-Mercapto-4-oxo-3-phenylacetamido-1-azetidinyl)-3-methylcrotonsäuremethylester (5e)

Durch eine Lösung von 0.6 g (1 mmol) (4e) in 10 ml Methylenechlorid von 0°C wird während 4 h ein schwacher Schwefelwasserstoffstrom geleitet. Anschließend wird vom ausgefallenen Quecksilbersulfid abgesaugt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der harzige Rückstand (0.36 g, Ausb. quantitativ) ist reines (5e). Nach Lösen in Benzol und Kühlen auf 10°C erhält man farblose Kristalle vom Fp = 105–107 °C.

Ein eingegangen am 28. September 1973 [Z 914]

[1] Zusammenfassung: a) D. H. R. Barton, Pure Appl. Chem. 33, 1 (1973); b) E. H. Flynn: Cephalosporins and Penicillins. Chemistry and Biology. Academic Press, New York 1972; c) R. D. G. Cooper u. D. O. Spry in [1b], S. 225, 234, 242; K. Heusler in [1b], S. 264f.; P. A. Lemke u. D. R. Brannon in [1b], S. 385.

[2] R. Lattrell, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[3] R. Lattrell u. G. Lohaus, Liebigs Ann. Chem. 1973, im Druck.

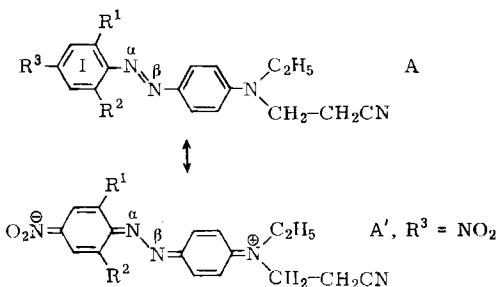
[4] W. Schoeller, W. Schrauth u. W. Essers, Ber. Deut. Chem. Ges. 46, 2864 (1913).

Sterische Hinderung bei stark polaren 2,6-disubstituierten Azobenzolen

Von Ernst Hoyer, Rudolf Schickflüß und Willi Steckelberg^[*]

Herrn Professor Werner Schultheis zum 70. Geburtstag gewidmet

Azobenzole vom Typ A sind technisch interessante Dispersionsfarbstoffe für Polyesterfasern, wobei durch Substitution in 2-, 4- und 6-Stellung des Ringes I Farbtöne von gelb bis violett erhalten werden können. Um die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Farbe zu klären, wurden die Substituenten R¹, R² und R³ systematisch



variiert und die Absorptionsspektren der erhaltenen Farbstoffe (1)–(33) im Bereich der langwelligen $\pi-\pi^*$ -Bande, die Farbton und Farbstärke der Verbindungen bestimmt, gemessen.

Es ist bekannt, daß *trans*-Azobenzol planar ist^[1] und daß Substituenten in 2-Stellung zur Azobrücke durch sterische Hinderung zu einer Verdrillung des substituierten Phenylringes gegenüber der $-\text{N}=\text{N}-$ Bindung führen können^[2–5]. Diese Arbeiten, die sich im wesentlichen auf wenig polare, durch Methylgruppen und Halogenatome symmetrisch substituierte Azobenzole beziehen, lassen aber keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen sterischer Hinderung und Lage der $\pi-\pi^*$ -Bande erkennen.

Wir fanden, daß diese Bande bei stark polaren Verbindungen des Typs A, R³ = NO₂, durch sterische Hinderung besonders beeinflußt wird, wenn R¹ und R² Halogen oder

[*] Dr. E. Hoyer, Dr. R. Schickflüß und Dr. W. Steckelberg
Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt (Main) 80

tetraedrisch gebaute Substituenten sind. Die Bande verschiebt sich außerordentlich stark nach kürzeren Wellenlängen, und ihre Intensität nimmt ab [Tabelle 1, (1)–(9)].

Tabelle 1. Absorptions- (λ_{\max}) und Extinktionsmaxima (ϵ) der $\pi-\pi^*$ -Bande von Azobenzolen der Formel A (in Methanol). Die Verbindungen wurden durch Säulenchromatographie und Umkristallisieren gereinigt, sind dünn-schichtchromatographisch einheitlich und liefern korrekte Elementaranalysen.

| Verb. | R ¹ | R ² | R ³ | λ_{\max} [nm] | ϵ | |
|-------|---|-----------------|-----------------|---|------------|-------|
| (1) | [a] | H | H | NO ₂ | 453 | 44000 |
| (2) | | CH ₃ | H | NO ₂ | 454 | 42000 |
| (3) | CH ₃ | | CH ₃ | NO ₂ | 383 | 24000 |
| (4) | Cl | | H | NO ₂ | 475 | 40000 |
| (5) | Cl | | Cl | NO ₂ | 417 | 31000 |
| (6) | CF ₃ | | H | NO ₂ | 480 | 44000 |
| (7) | CF ₃ | | Br | NO ₂ | 423 | 26000 |
| (8) | SO ₂ CH ₃ | | H | NO ₂ | 500 | 35000 |
| (9) | SO ₂ CH ₃ | | Br | NO ₂ | 433 | 30000 |
| (10) | COCl ₆ H ₅ | | H | NO ₂ | 482 | 40000 |
| (11) | COCl ₆ H ₅ | | Br | NO ₂ | 503 | 41000 |
| (12) | NO ₂ | | H | NO ₂ | 491 | 38000 |
| (13) | NO ₂ | | Br | NO ₂ | 498 | 34000 |
| (14) | NO ₂ | | NO ₂ | NO ₂ | 520 | 48000 |
| (15) | CN | | H | NO ₂ | 504 | 45000 |
| (16) | CN | | CN | NO ₂ | 549 | 38000 |
| (17) | CN | | Br | NO ₂ | 506 | 37000 |
| (18) | [a] | H | H | H | 399 | 40000 |
| (19) | CH ₃ | | H | H | 402 | 18000 |
| (20) | H | | H | CH ₃ | 399 | 53000 |
| (21) | Cl | | H | H | 412 | 37000 |
| (22) | H | | H | Cl | 409 | 42000 |
| (23) | CF ₃ | | H | H | 416 | 34000 |
| (24) | H | | H | CF ₃ | 416 | 41000 |
| (25) | SO ₂ C ₂ H ₅ | | H | H | 429 | 45000 |
| (26) | H | | H | SO ₂ C ₂ H ₅ | 430 | 40000 |
| (27) | COCl ₆ H ₅ | | H | H | 419 | 36000 |
| (28) | H | | H | COCl ₆ H ₅ | 432 | 43000 |
| (29) | NO ₂ | | H | H | 425 | 36000 |
| (30) | CN | | H | H | 434 | 42000 |
| (31) | H | | H | CN | 433 | 45000 |
| (32) | NO ₂ | | NO ₂ | H | 450 | 27000 |
| (33) | Cl | | Cl | H | 396 | 22000 |

[a] Bridgeman und Peters [8] kamen bei Messungen in Äthanol zum gleichen Ergebnis.

Ist dagegen auch nur einer der Substituenten R¹ und R² ein „planar“ aufgebauter Substituent (—NO₂, Carbonylfunktion), so scheint eine stärkere sterische Beeinflussung des Azobenzolsystems dadurch vermieden zu werden, daß solche Substituenten unter Aufgabe ihrer coplanaren Einstellung zum Phenylkern I der Hinderung durch die Azobrücke ausweichen [(1), (10)–(14)].

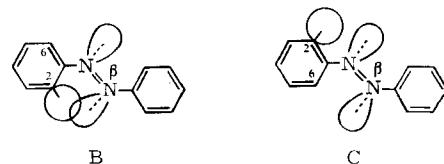
Für diese Deutung spricht, daß bei derartigen Substituenten der bathochrome Einfluß in 4-Stellung zur Azogruppe größer ist als in 2-Stellung [(18), (27)–(29), (1)], während er bei kugelförmigen oder tetraedrischen in 2- und 4-Stellung praktisch gleich ist [(18)–(26)].

Eine Substitution mit Nitrilgruppen bewirkt keine sterischen Effekte [(1), (15)–(17), (30), (31)].

Stark vermindert wird die hypsochrome Verschiebung bei 2,6-disubstituierten Azobenzolen, wenn die Nitrogruppe in 4-Stellung (R³) fehlt [vgl. (18), (21), (33) mit (1), (4), (5)].

Eine sterische Hinderung drückt sich nach Tabelle 1 in der Lage von λ_{\max} nur dann prägnant aus, wenn 1. R¹ und R² raumfüllende Substituenten sind und 2. ein stark polares, mesomericfähiges Azobenzolsystem vorliegt. Eine qualitative Erklärung wurde bereits für ähnliche Verhältnisse in der Stilbenreihe gegeben^[6].

Planares trans-Azobenzol mit einem Substituenten an C-2 kann die Konformationen B oder C einnehmen, von



denen C sterisch günstiger ist als B. Daher ist eine stärkere sterische Hinderung erst dann zu erwarten, wenn C-2 und C-6 eines Phenylringes substituiert sind und ein Substituent zwangsläufig mit den sp²-Elektronen des β-ständigen N-Atoms überlappen muß. Bei stark polaren Azobenzolen vom Typ A, R³=NO₂, sind chinoide Strukturen, z. B. A', an der Mesomerie stärker beteiligt als bei weniger polaren Azobenzolen. Dies führt zu einer Verkürzung des Abstandes zwischen Substituent und β-N-Atom.

Da A' am angeregten Zustand stärker beteiligt ist als am Grundzustand^[6, 7] und daher die sterische Hinderung im angeregten Zustand größer ist als im Grundzustand, bewirkt sie stets eine kurzwellige Verschiebung der $\pi-\pi^*$ -Banden.

Eingegangen am 5. September 1973 [Z 916]

- [1] J. M. Robertson, J. Chem. Soc. 1941, 409.
- [2] P. H. Gore u. O. W. Wheeler, J. Org. Chem. 26, 3295 (1961).
- [3] E. Haselbach u. E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 51, 16 (1968).
- [4] S. Yamamoto, N. Nishimura u. S. Hasegawa, Bull. Chem. Soc. Jap. 44, 2018 (1971).
- [5] D. Geggou, K. A. Muszkat u. E. Fischer, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3907 (1968).
- [6] R. N. Beale u. E. M. F. Roe, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2302 (1952).
- [7] H. A. Staab: Einführung in die theoretische organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1970, 4. Aufl.
- [8] J. Bridgeman u. A. T. Peters, J. Soc. Dyers Colour. 86, 519 (1970).

Hydrierung eines substituierten Glutarsäuredinitrils

Von I. Leupold und H.-J. Arpe^[*]

Herrn Professor Werner Schultheis zum 70. Geburtstag gewidmet

Geeignet substituierte Diamine mit zumindest vier C-Atomen zwischen den Aminogruppen sind gesuchte Ausgangsverbindungen für Polykondensationen mit Dicarbonsäuren zu transparenten Polyamiden. Dinitrile ermöglichen einen wirtschaftlichen Zugang. Mit Kobalt-Katalysatoren und einem großen NH₃-Überschuß gelingt es, sie zu Diaminen zu hydrieren. Daneben erhält man unter NH₃-Abspaltung z. B. aus den Grundkörpern Bernsteinsäure- und Glutarsäuredinitril Pyrrolidine bzw. Piperidine^[1, 2].

Bei der katalytischen Hydrierung von 2-(1-Cyclohexenyl)-3,3-pentamethylenglutarsäuredinitril (1) sind ebenfalls das Diamin (3) und das Piperidin-Derivat (4) zu erhalten. Darüberhinaus läßt sich auch das partiell hydrierte Aminonitril (2) isolieren. Je nach Reaktionsbedingungen überwiegt eines der Produkte (2), (3) und (4) mit einer nicht hydrierbaren Doppelbindung (s. Arbeitsvorschrift).

Die primäre Nitrilgruppe wird leichter hydriert als die sekundäre, so daß unter gleichzeitiger Wanderung der Doppelbindung in die Konjugation 2-Cyclohexyliden-3,3-pentamethylen-5-aminovaleronitril (2), Fp=148°C, erhalten werden kann. Da die Cyclisierung zum 3-Aza-1-(1-cyclohexenyl)-spiro[5.5]undecan (4), Fp=50°C, durch die sperrigen Cyclohexanringe behindert wird, entsteht unterhalb 150°C unter Rückwanderung der Doppelbindung be-

[*] Dr. I. Leupold und Dr. H.-J. Arpe
Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt (Main) 80