

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- ( $\lambda_{\max}$ ) und Extinktionsmaxima ( $\epsilon$ ) 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 <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\epsilon$	
(1)	[a]	H	H	NO <sub>2</sub>	453	44000
(2)		CH <sub>3</sub>	H	NO <sub>2</sub>	454	42000
(3)	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	383	24000
(4)	Cl		H	NO <sub>2</sub>	475	40000
(5)	Cl		Cl	NO <sub>2</sub>	417	31000
(6)	CF <sub>3</sub>		H	NO <sub>2</sub>	480	44000
(7)	CF <sub>3</sub>		Br	NO <sub>2</sub>	423	26000
(8)	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		H	NO <sub>2</sub>	500	35000
(9)	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		Br	NO <sub>2</sub>	433	30000
(10)	COCl <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		H	NO <sub>2</sub>	482	40000
(11)	COCl <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		Br	NO <sub>2</sub>	503	41000
(12)	NO <sub>2</sub>		H	NO <sub>2</sub>	491	38000
(13)	NO <sub>2</sub>		Br	NO <sub>2</sub>	498	34000
(14)	NO <sub>2</sub>		NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	520	48000
(15)	CN		H	NO <sub>2</sub>	504	45000
(16)	CN		CN	NO <sub>2</sub>	549	38000
(17)	CN		Br	NO <sub>2</sub>	506	37000
(18)	[a]	H	H	H	399	40000
(19)	CH <sub>3</sub>		H	H	402	18000
(20)	H		H	CH <sub>3</sub>	399	53000
(21)	Cl		H	H	412	37000
(22)	H		H	Cl	409	42000
(23)	CF <sub>3</sub>		H	H	416	34000
(24)	H		H	CF <sub>3</sub>	416	41000
(25)	SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		H	H	429	45000
(26)	H		H	SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	430	40000
(27)	COCl <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		H	H	419	36000
(28)	H		H	COCl <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	432	43000
(29)	NO <sub>2</sub>		H	H	425	36000
(30)	CN		H	H	434	42000
(31)	H		H	CN	433	45000
(32)	NO <sub>2</sub>		NO <sub>2</sub>	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 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> ein „planar“ aufgebauter Substituent (—NO<sub>2</sub>, 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)].

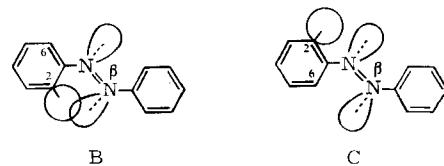
Für diese Deutung spricht, daß bei derartigen Substituenten der bathochrome Einfluß in 4-Stellung zur Azogruppe größer ist als in 2-Stellung [(18), (27)–(29), (1)], während er bei kugelförmigen oder tetraedrischen in 2- und 4-Stellung praktisch gleich ist [(18)–(26)].

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 (R<sup>3</sup>) fehlt [vgl. (18), (21), (33) mit (1), (4), (5)].

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

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 sp<sup>2</sup>-Elektronen des β-ständigen N-Atoms überlappen muß. Bei stark polaren Azobenzolen vom Typ A, R<sup>3</sup>=NO<sub>2</sub>, 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<sup>[6, 7]</sup> 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<sup>[\*]</sup>

Herrn Professor Werner Schultheis zum 70. Geburtstag gewidmet

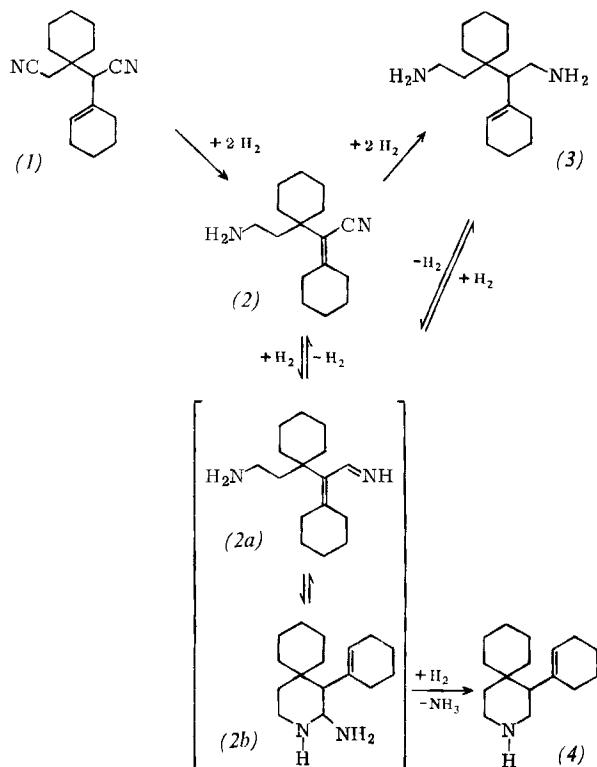
Geeignet substituierte Diamine mit zumindest vier C-Atomen zwischen den Aminogruppen sind gesuchte Ausgangsverbindungen für Polykondensationen mit Dicarbonsäuren zu transparenten Polyamiden. Dinitrile ermöglichen einen wirtschaftlichen Zugang. Mit Kobalt-Katalysatoren und einem großen NH<sub>3</sub>-Überschuß gelingt es, sie zu Diaminen zu hydrieren. Daneben erhält man unter NH<sub>3</sub>-Abspaltung z. B. aus den Grundkörpern Bernsteinsäure- und Glutarsäuredinitril Pyrrolidine bzw. Piperidine<sup>[1, 2]</sup>.

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

vorzugt 1,5-Diamino-2-(1-cyclohexenyl)-3,3-pentamethylpentan (3),  $F_p = 59^\circ\text{C}$ . Bei höheren Temperaturen ist



(4) Hauptprodukt. Diese Reaktion eröffnet einen leichten Zugang zu einem 3-Azaspiro[5.5]undecan.

Die Bildung von (4) dürfte durch intramolekulare Amin-Imin-Addition und hydrierende Desaminierung über die nicht isolierten Zwischenstufen (2a) und (2b) erfolgen. Dafür spricht auch die glatte Reaktion der jeweils einzeln eingesetzten Verbindungen (2) und (3) zum Piperidin (4) bei Hydrierungstemperaturen um  $200^\circ\text{C}$ .

#### Arbeitsvorschrift:

Jeweils 60 g (1)<sup>[3]</sup> werden in einem 1-l-V4A-Autoklaven mit 5 g eines Hydriertkatalysators, der neben  $\text{SiO}_2$  39 Gew.-% Kobalt enthält, bei einem Wasserstoffdruck von 200 bar 24 h gut geschüttelt:

T [ $^\circ\text{C}$ ]	Lösungsmittel [g]	Ausb. [Mol-%]		
		(2)	(3)	(4)
100	150 Dioxan, 75 $\text{NH}_3$	61	35	2
130	100 $\text{NH}_3$	10	75	6
200	150 Dioxan	< 1	< 1	97

Die Auf trennung der Reaktionsgemische erfolgt durch Chromatographie mit Äthanol/konz.  $\text{NH}_3$  (4 : 1) an Kieselgel. Man eluiert die Produkte in der Reihenfolge (2), (4), (3). Die angegebenen Strukturen sind im Einklang mit den C-, H-, N- sowie den  $^1\text{H-NMR}$ -, IR- und MS-Daten.

Eingegangen am 5. September 1973 [Z 917]

[1] R. L. Augustine: Catalytic Hydration. Dekker, New York 1965.

[2] Brit. Pat. 576015; Chem. Abstr. 42, 591 (1948).

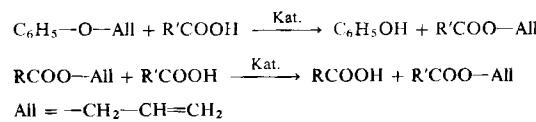
[3] H.-J. Arpe u. I. Leupold, Angew. Chem. 84, 767 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 722 (1972).

## Triphenylphosphanpalladium-katalysierte Abspaltung von Allylgruppen mit Ameisensäure

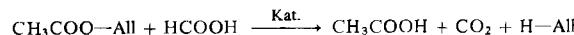
Von H. Hey und H.-J. Arpe<sup>[1]</sup>

Herrn Professor Werner Schultheis zum 70. Geburtstag gewidmet

Allyl-phenyl-äther und Carbonsäure-allylester reagieren an Triphenylphosphanpalladium-Katalysatoren mit Carbonsäuren unter Austausch der Allylgruppe gegen das acide H-Atom der Säure<sup>[1, 2]</sup>.



Beim Versuch, auf diesem Wege Allylformiat aus Allylacetat und Ameisensäure darzustellen, zerfielen jedoch die Ausgangsstoffe zu Essigsäure,  $\text{CO}_2$  und Propen.



Diese Reaktion lässt sich auch auf andere Allyl- und substituierte Allylverbindungen übertragen (Tabelle 1).

Tabelle 1. Beispiele für die Abspaltung von Allylgruppen mit Ameisensäure. Typischer Versuch: Eine Lösung von 112 mg (0.5 mmol) Palladiumacetat und 1.572 g (6.0 mmol) Triphenylphosphan in 75 g (0.75 mol) Allylacetat wurden unter Argon mit 11.5 g (0.25 mol) Ameisensäure versetzt und auf  $90^\circ\text{C}$  erwärmt. Ab  $70^\circ\text{C}$  begann eine lebhafte Gasentwicklung, die innerhalb 1 h beendet war. Die Lösung enthielt außer dem Katalysator und nicht umgesetztem Allylacetat 0.24 mol Essigsäure, das Gas 48 Vol.-%  $\text{CO}_2$ , 50 Vol.-% Propen und 1 Vol.-%  $\text{H}_2$  (Eigenzerfall der Ameisensäure).

Ausgangsverb. Allylverb. [mol]	HCOOH [mol]	Flüssige Produkte [mol]	Gasförmige Produkte [a] [Vol.-%]	CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> [Vol.-%]
Allyl- propionat 0.4	0.05	Propionsäure 0.05	Propen 49	51
Allyl-phenyl- äther 0.36	0.05	Phenol 0.04	Propen 47	52
Methallyl- acetat 0.41	0.05	Essigsäure 0.05	Isobuten 48	52
Crotyl- acetat 0.4	0.05	Essigsäure 0.05	1-Buten 34, <i>trans</i> -2-Buten 7, <i>cis</i> -2-Buten 2.5	
Cinnamyl- acetat 0.2	0.2	Essigsäure 0.1 1-Phenyl- propen 0.08 3-Phenyl- propen 0.02		74 26 [b]
Triallylamin 0.49	0.05	Diallylamin, Allylamin und Folgeprodukte	Propen 17	50 32 [b]

[a] In einer Probe des Gases gemessen.

[b] Durch Eigenzerfall der Ameisensäure entstanden.

Als Katalysatoren eignen sich zusammen mit Triphenylphosphan außer Palladiumacetat auch Bis(pentandionato)-palladium, Palladiumchlorid, Bis(benzonitril)palladiumchlorid und Tetrakis(triphenylphosphan)palladium, ebenso die Kombination von Tributylphosphan und Palladiumacetat. Das Molverhältnis von Pd : P sollte mindestens 1 : 4 betragen, um eine Palladiumabscheidung zu verhindern. Die Reaktion von Allylacetat und Ameisensäure verläuft anders als die formal ähnliche Reduktion von z. B. Butyral-

[\*] Dr. H. Hey und Dr. H.-J. Arpe  
Farbwurke Hoechst AG  
623 Frankfurt (Main) 80