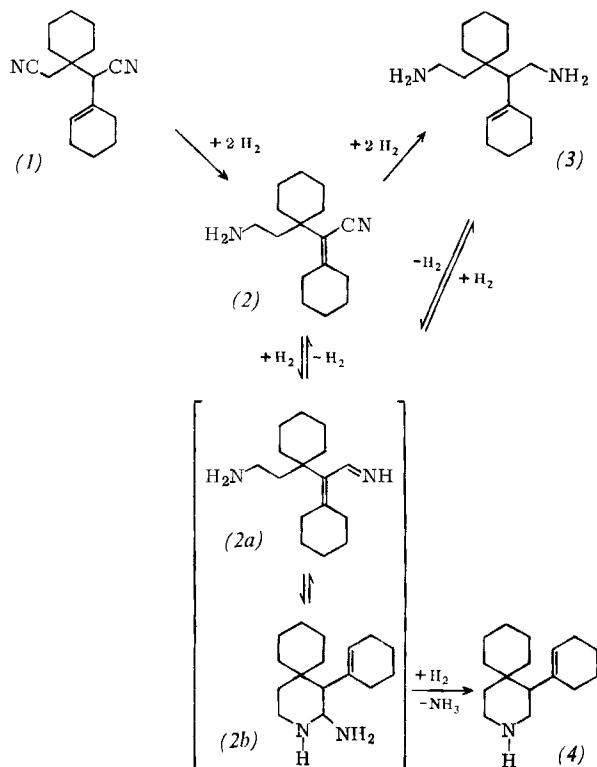


vorzugt 1,5-Diamino-2-(1-cyclohexenyl)-3,3-pentamethylpentan (3),  $F_p = 59^\circ\text{C}$ . Bei höheren Temperaturen ist



(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).

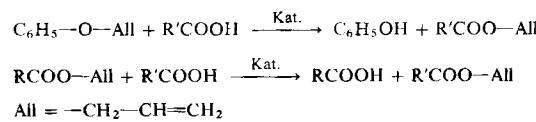
[3] H.-J. Arpe u. I. Leupold, Angew. Chem. 84, 767 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 722 (1972).

## Triphenylphosphanpalladium-katalysierte Abspaltung von Allylgruppen mit Ameisensäure

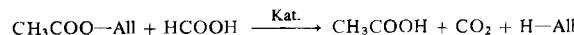
Von H. Hey und H.-J. Arpe<sup>[1]</sup>

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		74 26 [b]
		1-Phenyl- propen 0.08		
		3-Phenyl- propen 0.02		
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

dehyd<sup>[3]</sup> und Alkenen<sup>[4]</sup> mit Ameisensäure an Übergangsmetall-Katalysatoren. Bei der Umsetzung von Allylacetat mit DCOOD und CH<sub>3</sub>COOH (1:1) entsteht Monodeuteroiopropen, nicht jedoch mit HCOOH und CH<sub>3</sub>COOD (1:1). Wir beobachteten zusätzlich einen kinetischen Isotopeneffekt: Bei 80°C verlief die Entallylierung beim zweiten Versuch doppelt so schnell wie beim ersten. Demnach wird die CH-Bindung der Ameisensäure *langsam* gespalten, wie auch beim oxidativen Abbau der Ameisensäure an einem Pd<sup>II</sup>/Cu<sup>II</sup>-Katalysator<sup>[5]</sup>.

Bei unvollständigem Umsatz von Allylacetat und Ameisensäure enthielt die Reaktionslösung etwa 2% Allylformiat, das bereits bei 60°C an Triphenylphosphanpalladiumacetat glatt in CO<sub>2</sub> und Propen zerfällt. Die Spaltung eines substituierten Ameisensäure-allylesters, 2,7-Octadienylformiat, in Gegenwart von Palladiumacetat und Dimethylformamid wurde kürzlich beschrieben<sup>[6]</sup>.

Eingegangen am 5. September 1973 [Z 918]

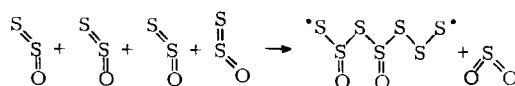
- [1] G. Hata, K. Takahashi u. A. Miyake, Chem. Commun. 1970, 1392.
- [2] K. Takahashi, A. Miyake u. G. Hata, Bull. Chem. Soc. Jap. 45, 230 (1972).
- [3] R. S. Coffey, Chem. Commun. 1967, 923.
- [4] M. E. Volpin, V. P. Kuklev, V. O. Chernyshev u. I. S. Kolomnikov, Tetrahedron Lett. 1971, 4435.
- [5] A. Aquilo, J. Catal. 13, 283 (1969).
- [6] S. Gardner u. D. Wright, Tetrahedron Lett. 1972, 163.

## Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften: SSO versus OSO<sup>[1]</sup>

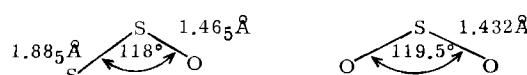
Von Hans Bock, Bahman Solouki, Pavel Rosmus und Ralf Steudel<sup>[\*]</sup>

Herrn Professor Werner Schultheis zum 70. Geburtstag gewidmet

Schwefel verbrennt bei Sauerstoff-Unterdruck zu Gemischen von Schwefeldioxid und Dischwefeloxid<sup>[2]</sup>. Diese beiden dreiatomigen, iso(valenz)elektronischen Moleküle unterscheiden sich in ihrem chemischen Verhalten beträchtlich: So polymerisiert SSO – im Gegensatz zu OSO – beim Auftauen ausgefrorener Kondensate oder sogar in der Gasphase bei Partialdrücken > 1 Torr radikalisch<sup>[3]</sup> unter teilweiser Redox-Disproportionierung zu Polyschwefeloxiden<sup>[2]</sup>:



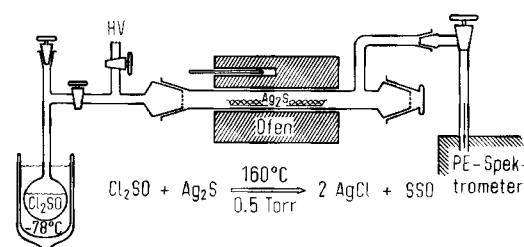
Die in Gasentladungsgemischen (S + SO<sub>2</sub>)<sup>[4]</sup> mikrowellen-spektroskopisch bestimmte Struktur von SSO<sup>[2]</sup>



[\*] Prof. Dr. H. Bock und Dipl.-Chem. B. Solouki  
Chemische Institute der Universität  
6 Frankfurt am Main 70, Theodor-Stern-Kai 7  
Dr. P. Rosmus  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
6 Frankfurt am Main, Robert-Mayer-Straße 11  
Prof. Dr. R. Steudel  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität  
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

zeigt gegenüber der von OSO neben geringer Winkelverengung eine verlängerte SO-Bindung; die SS-Bindung ist jedoch relativ kurz<sup>[4]</sup>. Welche elektronischen Veränderungen bringt der Austausch O → S mit sich?

Das Photoelektronen(PE)-Spektrum des stabilen OSO ist seit langem bekannt<sup>[5]</sup>. Für die Messung am instabilen SSO mußte zunächst ein Darstellungsverfahren gefunden werden, das – anders als die Gasentladung (S + SO<sub>2</sub>)<sup>[4]</sup> – mehrere Stunden einen gleichbleibenden Molekülstrahl mit mehr als 75% SSO garantiert. Dies gelang uns durch Synthese aus Thionylchlorid und Silbersulfid<sup>[3]</sup> unmittelbar vor dem Spektrometereinlaß.



Die PE-Spektren von SSO und OSO (Abb. 1) überlappen in keinem Bereich völlig, so daß die ersten sechs Banden von SSO eindeutig identifiziert werden können.

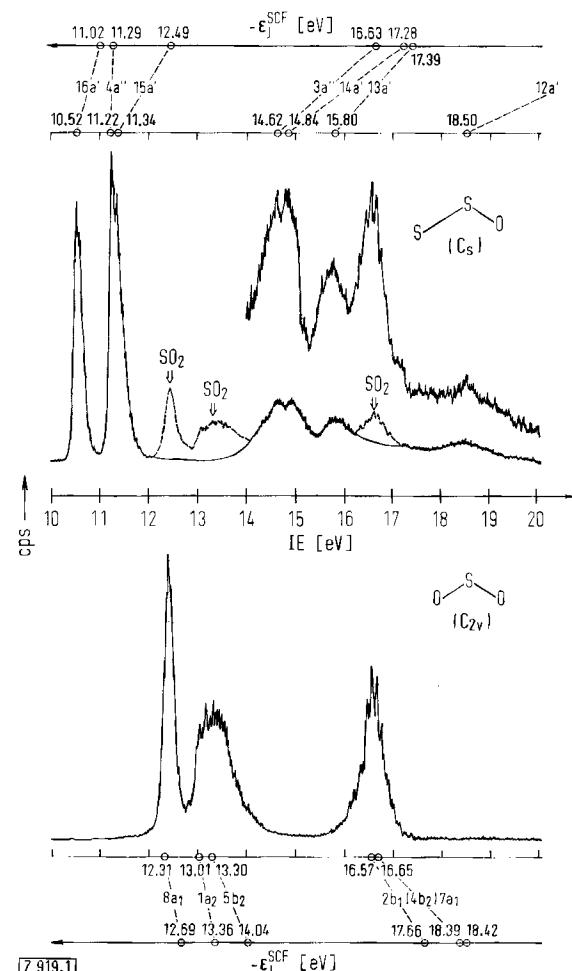


Abb. 1. PE-Spektren von SSO und OSO (– Verunreinigung SO<sub>2</sub>) mit Zuordnung nach ab-initio-Orbitalenergien – ε<sub>j</sub><sup>SCF</sup>.