

quenzen von (2) bis (7) sind interessant, weil der Bereich von 1500–1550 cm^{-1} bis jetzt als charakteristisch für NO-Brücken angesehen wurde [2]. Das Molekulargewicht der Verbindungen konnte nicht ermittelt werden, weil (2) bis (4) in Lösung zu unbeständig und (5) bis (7) fast unlöslich sind. Die Gegenwart von NO-Brücken kann allerdings wenigstens für (2) bis (4) ausgeschlossen werden, denn zwei NO-Brücken würden die Koordinationszahl des Ir(I) auf den unwahrscheinlichen Wert sieben erhöhen.

Eingegangen am 7. Oktober 1963 [Z 604]

[1] M. Angoletta, Gazz. chim. ital. 92, 811 (1962).

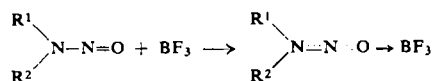
[2] R. B. King u. M. B. Bisnette, J. Amer. chem. Soc. 85, 2527 (1963).

Nitrosamin-Bortrifluorid-Komplexe [1]

Von Priv.-Doz. Dr. D. Klamann und Dr. W. Koser

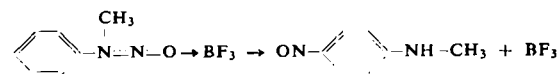
ESSO-Forschungslaboratorien Hamburg-Harburg

Beim Vereinigen äquimolarer Lösungen aliphatischer Nitrosamine und Bortrifluorid-ätherat oder beim Einleiten von gasförmigem Bortrifluorid in die ätherischen oder benzolischen Lösungen der Nitrosamine bei Raumtemperatur oder 0°C werden farblose, kristalline Komplexe der Zusammensetzung 1:1 erhalten. Mit Alkali lassen sich die N-Nitrosamine aus diesen Komplexen wiedergewinnen.



R¹ = Alkyl, Aryl; R² = Alkyl; R¹ + R² = cyclischer Rest

Die Stabilität der BF₃-Nitrosamin-Komplexe nimmt mit den Elektronendonator-Eigenschaften der am Amin-Stickstoff haftenden Reste und damit entsprechend der Theorie mit steigender Elektronendichte des >N=N=O-Systems zu. Die BF₃-Komplexe aliphatischer und heterocyclischer Nitrosamine können unter Feuchtigkeitsausschluß monatelang ohne Veränderung aufbewahrt werden. Das Nitrosamin des N-Monomethylanilins bildet quantitativ einen hellgelben BF₃-Komplex, der sich jedoch nach kurzer Zeit unter Dunkelgrün-Färbung in das p-Nitroso-N-methylanilin umlagert. Durch den Phenylkern wird die N=N-Bindung so stark belastet, daß die NO-Gruppe unter Ablösung des Bortrifluorids nach dem Fischer-Hepp-,Umlagerungs“-Mechanismus weiterreagiert:



Ein Komplex des Diphenyl-nitrosamins läßt sich nicht mehr isolieren; beim Zusammengeben der Nitrosamin- und Bortrifluorid-ätherat-Lösung färbt sich das Reaktionsgemisch auch unter strengstem Feuchtigkeitsausschluß bei -20°C sofort tief blauschwarz unter Abscheidung eines geringen, schwarzen Niederschlags.

Die Bortrifluorid-Komplexe der Nitrosamine zeigen eine charakteristische IR-Bande bei 1500–1560 cm^{-1} (vgl. Tabelle 1), die im Bereich der von S. Hünig [2] dem mesomeren System >N=N⁺=O-R⁻ X⁻ zugeordneten Bande zwischen 1540 und 1575 cm^{-1} liegt. Nach spektroskopischen pK-Wert-Messungen lassen sich N-Nitrosamine primär am Sauerstoff protonieren [3]. Die O-Alkylierung der N-Nitrosamine [2] und der spektroskopische Nachweis einer Komplexbildung über das Sauerstoffatom bei Pd(II)-Komplexen von N-Nitrosaminen [4] lassen darauf schließen, daß bei den BF₃-Nitrosamin-Komplexen ebenfalls der Sauerstoff als Donoratom auftritt.

Tabelle 1. Nitrosamin-BF₃-Komplexe R¹R²N=NO...BF₃.

R ¹	R ²	Fp [°C] [a]	IR-Banden [cm ⁻¹] [b]
CH ₃	CH ₃	120–122	1560
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	51–52	1540
CH ₃	C ₆ H ₁₁	97,5–99	1540
C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₁₁	131–132	1500 (Sch.)
CH ₃	C ₆ H ₅	ca. 65 (Zers.)	
	R + R ₁ = (CH ₂) ₃	184,5 (Zers.)	1520
	R + R ₁ = (CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	170–172 (Zers.)	1535

[a] Im geschlossenen Rohr ermittelt, nicht korrigiert

[b] Gemessen in Nujol.

Die in einem Manipulator (glove box) unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß in quantitativer Ausbeute hergestellten, meist farblosen Kristalle wurden mit Äther gewaschen und im Vakuum-Exsikkator von anhaftendem Lösungsmittel befreit. Die BF₃-Nitrosamin-Komplexe sind stark hygroskopisch.

Eingegangen am 11. Oktober 1963 [Z 597]

[1] Kurze Originalmitteilung, die an anderer Stelle nicht mehr veröffentlicht wird.

[2] S. Hünig, L. Geldern u. E. Lücke, Angew. Chem. 75, 476 (1963).

[3] W. S. Layne, H. H. Jaffé u. H. Zimmer, J. Amer. chem. Soc. 85, 435 (1963).

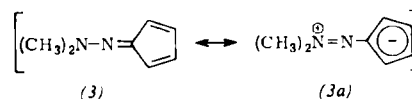
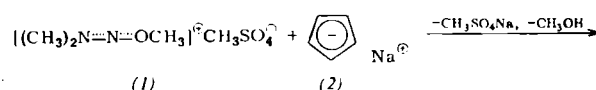
[4] R. D. Brown u. G. E. Coates, J. chem. Soc. (London) 1962, 4723.

Cyclopentadienon-hydrazon

Von Prof. Dr. K. Hafner und cand. chem. K. Wagner

Institut für Organische Chemie der Universität München

Durch Alkylierung von Dimethyl-nitrosamin mit Dimethylsulfat erhielten wir Trimethyl-nitros-immonium-methosulfat (1) [1]. Dieses reagiert mit Cyclopentadien-natrium (2) in Tetrahydrofuran unter Bildung des monomeren Cyclopentadienon-N,N-dimethylhydrazons (3) (orange Blättchen, Fp = 14°C; Kp = 107–108°C/10 Torr; λ_{max} = 267,7 (3,31); 326,5 (4,41) mμ (lg ε) (in n-Hexan)).



(3) ist das erste als Monomeres beständige, im Fünfring unsubstituierte Cyclopentadienon-Derivat. Es läßt sich im Vakuum unersetzt destillieren und zeigt auch bei 200°C keine Tendenz zur Dimerisierung oder zur Reaktion mit Dienophilen. Sein Dipolmoment von 3,3 D weist auf eine gewisse Beteiligung der dipolaren Struktur (3a) am Grundzustand

