

nis 1:1 reagiert sie bei -5°C in Toluol zum Allylidenimin (4a), das nach Destillation bei 0°C im Hochvakuum im Destillat durch die Reaktion mit Bis(triphenylphosphin)-äthylennickel^[2] zum π -Komplex (3a) nachgewiesen werden kann (Ausbeute 30 %). Die auf diesem Wege erstmals erhaltenen Lösungen von freiem Allylidenimin sind stets mit kleinen Mengen Diisobutylaluminium-acetylacetonat oder/und Ammoniak verunreinigt.

Die Isolierung des Allylidenimins in reiner Form und mit höherer Ausbeute gelang auf folgendem Wege: (1a) reagiert mit Bis(triphenylphosphin)-äthylennickel^[2] unter Verdrängung des Äthylens mit hoher Ausbeute zum schwerlöslichen, orangefarbenen N-Allyliden-diisobutylaluminium-amid-bis-(triphenylphosphin)nickel (2a)^[3]. Dieses reagiert mit Acetylaceton im gleichen Sinne wie (1a), jedoch läßt sich in diesem Falle das Imin in Form des gut kristallisierten, tiefroten Komplexes (3a) (Ausbeute 84 %) vom löslichen Diisobutylaluminiumacetylacetonat abtrennen. Die Identität der auf beiden Wegen (1a) \rightarrow (4a) \rightarrow (3a) und (1a) \rightarrow (2a) \rightarrow (3a) erhaltenen Produkte wurde durch das IR-Spektrum gesichert. Allylidenimin (4a) kann im Hochvakuum mit Triphenylphosphit aus dem π -Komplex (3a) verdrängt werden. Es fällt dann als Destillat in reiner, lösungsmittelfreier Form mit Ausbeuten von ca. 50 % an. Ausbeuten von ca. 65 % werden erzielt, wenn das Imin in Toluollösung aus (3a) verdrängt und anschließend im Hochvakuum destilliert wird.

Allylidenimin ist bei -80°C eine farblose Flüssigkeit, die im Massenspektrum das Molekülion bei $m/e = 55$ zeigt. Das bei -70°C in Perdeuteriotoluol (50 %) aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum stimmt mit der Struktur (4a) überein: $\tau = 4,55$ (H_A , Dublett), $\tau = 4,47$ (H_B , Dublett), $\tau = 3,43$ (H_C , Multiplett), $\tau = 1,95$ (H_D , Doppeldublett), $\tau = -1,22$ (H_E , Dublett) mit $J_{\text{DE}} = 16$ Hz; das Signal von H_E erscheint erst, wenn das Spektrum der lösungsmittelfreien Verbindung bei -70°C aufgenommen wird; ab -40°C ist die Dublettstruktur nicht mehr zu erkennen^[4]. Anhand des ^1H -NMR-Spektrums konnte gezeigt werden, daß sich die reine Verbindung selbst bei -70°C im Verlaufe einiger Stunden verändert^[**]. Offenbar tritt Polymerisation oder Oligomerisation ein; in verdünnten Lösungen dagegen polymerisiert die Verbindung bei 20°C erst innerhalb von Tagen.

Analog wurde durch Addition von Diisobutylaluminiumhydrid an Methacrylnitril das Aluminiumamid (1b) hergestellt (farblose Kristalle, $K_p = 125\text{--}130^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr; Ausbeute 98 %). Die Umsetzung mit Bis(triphenylphosphin)-äthylennickel lieferte den Komplex (2b) (Ausbeute 89 %). Überraschenderweise führt in diesem Fall die Umsetzung mit Acetylaceton im Molverhältnis 1:1 nicht zur vollständigen Protolyse der Al-N-Bindung; erst bei einem Molverhältnis von 3:1 wird die Al-N-Bindung quantitativ gespalten. Dabei fällt schwerlösliches Aluminium-trisacetylacetonat an, das die Isolierung des Komplexes (3b) erschwert. Diese Schwierigkeit entfällt, wenn man (2b) mit Wasser spaltet. Die Aldimin- π -Komplexe (3a) und (3b) sind hydrolysebeständig. Das 2-Methylallylidenimin (4b) erhält man wie das Allylidenimin durch Verdrängung aus dem π -Komplex mit Triphenylphosphit (Ausbeute in Toluol 84 %). Das ^1H -NMR-Spektrum von (4b) bei -70°C in Perdeuteriotoluol (50 %): $\tau = 4,88$ und $4,63$ (H_A und H_B , Singletts), $\tau = 8,06$ (CH_3C Singlett), $\tau = 2,12$ (H_D , Dublett), $\tau = 0,08$ (H_E , Dublett), $J_{\text{DE}} = 16$ Hz. Das Massenspektrum zeigt das Molekülion bei $m/e = 69$.

Die bisher unbekannten Verbindungen (4a) und (4b) sind als mögliche Zwischenstufen der Ammonooxidation von Propylen bzw. Isobuten zu Acrylnitril bzw. Methacrylnitril diskutiert worden^[5].

Eingegangen am 4. Juli 1967 [Z 554]

[*] Dr. B. Bogdanović und Dipl.-Ing. M. Velić
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[**] Den Herren Dr. E. G. Hoffmann, Dr. D. Henneberg und ihren Mitarbeitern danken wir für die Aufnahme und Diskussion der ^1H -NMR- und Massenspektren.

[1] B. Bogdanović, Angew. Chem. 77, 1010 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 954 (1965).

[2] G. Wilke u. G. Herrmann, Angew. Chem. 74, 693 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 549 (1965); G. Herrmann, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1963.

[3] Die Nickelkomplexe vom Typ (2) und (3) werden in einer weiteren Publikation ausführlich beschrieben.

[4] Ähnliche Effekte beobachteten J. B. Lambert, W. L. Oliver u. J. D. Roberts im Falle der Ketimine: J. Amer. chem. Soc. 87, 5086 (1965).

[5] D. J. Hadley, Chem. and Ind. 1961, 238; W. F. Brill u. J. H. Finley, Ind. Engng. Chem. Prod. Res. Dev. 3, (2) 89 (1964).

Diäthylcarbamoyllithium (Lithiumoxydiäthylaminocarben) aus Bis(diäthylcarbamoyl)quecksilber

Von U. Schöllkopf und F. Gerhart^[*]

In der organischen Chemie fehlt es an Agentien zur einstufigen nucleophilen Einführung von Carbonsäure-Funktionen^[1]. Alkalimetall-Verbindungen von Ameisensäure-Derivaten sollten sich hierfür am besten eignen, doch sind sie anscheinend instabil^[2]. Wir prüfen gegenwärtig, ob sie sich nicht doch bei tiefen Temperaturen bereiten lassen oder ob man sie nicht – möglicherweise in ihren tautomeren Carben-Formen – durch komplexe Bindung an Schwermetall-atome^[3] stabilisieren kann.

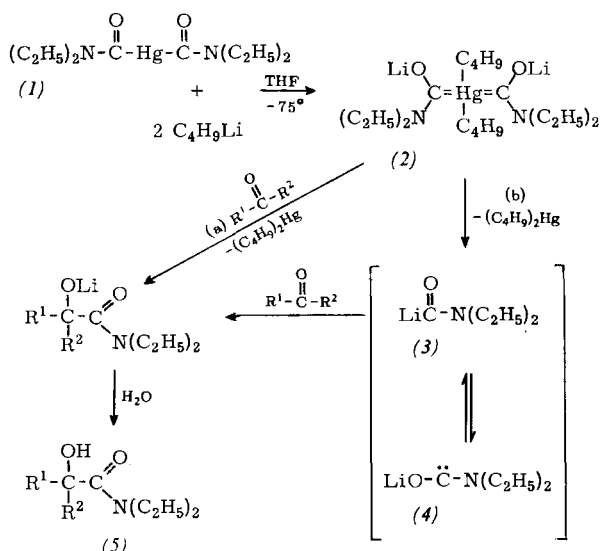
Als wir Bis(diäthylcarbamoyl)quecksilber (1)^[4] bei ca. -75°C in Tetrahydrofuran mit zwei Äquivalenten n-Butyllithium umsetzten, erhielten wir Diäthylcarbamoyllithium (3) – oder ein ihm äquivalentes Reagens (4) (vgl. unten) –, das mit Carbonylverbindungen zu α -Hydroxycarbonsäure-diäthylamiden (5) und mit Tributylzinnchlorid zu Tributyl-diäthylcarbamoyl-zinn reagiert. Die Zinn-Verbindung siedet bei $118^{\circ}\text{C}/0,1$ Torr; IR: $\nu_{\text{C=O}}$ 1570 cm^{-1} , NMR: (N-CH_2 , CCl_4) $\tau = 6,66$ (q), $6,17$ (q); CO-Entwicklung mit verd. HCl.

Elektrophil	Produkt (nach Hydrolyse)	Ausb. (%)
Benzaldehyd	Mandelsäure-diäthylamid	71
Acetophenon	Atrolactinsäure-diäthylamid	66
Benzophenon	Diphenylglykolsäure-diäthylamid	75
Benzoylchlorid	Phenylglyoxylsäure-diäthylamid	65
Benzoessäure-äthylester	Phenylglyoxylsäure-diäthylamid[a]	31
Methanol	N,N-Diäthylformamid	54
[O-D]-Methanol	N,N-Diäthyl-deuteroformamid	51
Methyljodid	N,N-Diäthylacetamid	23
Quecksilber(II)-chlorid	Bis(diäthylcarbamoyl)quecksilber	68
Tributyl-zinnchlorid	Tributyl-diäthylcarbamoyl-zinn	74

[a] Neben Hydroxy-phenyl-malonsäure-diäthylamid.

Die Umsetzungen dürften mit einer Addition des Butyllithiums an das Quecksilberatom von (1) beginnen, wobei der Dibutylquecksilber - Lithiumoxydiäthylaminocarben - Komplex (2) entsteht. Ob dieser unmittelbar mit dem Elektrophil (z.B. der Carbonylverbindung) reagiert (Weg a) oder ob intermediär Diäthylcarbamoyllithium (3) oder das damit tautomere Lithiumoxydiäthylaminocarben (4) auftritt (Weg b) müssen wir vorderhand offen lassen.

Atrolactinsäure-diäthylamid: Zur Suspension von 7 g (17,5 mmol) feinstgepulvertem (1)^[4] in 70 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) tropft man bei -70 bis -78°C in 15 min unter intensivem Rühren 25 ml einer 1,4 M Lösung von n-Butyllithium in Pentan. Die intensiv gelbe Lösung fügt man bei -70°C zu 4,2 g (35 mmol) Acetophenon, gelöst in 50 ml wasserfreiem THF. Das Solvens wird im Rotationsverdampfer im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit 25 ml Wasser versetzt, mit Äther extrahiert und wie üblich aufgearbeitet. Die Destillation liefert 3,91 g Dibutylqueck-



silber ($K_p = 47^\circ C/0,1$ Torr) und 5,1 g (66 %) Atrolactinsäure-diäthylamid ($K_p = 115-118^\circ C/0,3$ Torr, $F_p = 90^\circ C$ aus Petroläther vom $K_p = 70-80^\circ C$).

Eingegangen am 11. Juli 1967 [Z 555]

[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf und Dipl.-Chem. F. Gerhart
Organisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[1] Über Versuche zur Einführung der Carboxylgruppe mit metallierten Orthothioameisensäureestern siehe D. Seebach, Angew. Chem. 79, 468 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 442 (1967).

[2] Vgl. J. C. Powers, R. Seidner u. T. G. Parsons, Tetrahedron Letters 1965, 1713. Bei der Einwirkung von Alkalimetallen auf *N,N*-disubstituierte Formamide sind Folgeprodukte intermediärer Carbamoyl-Metall-Verbindungen nachweisbar: H. Brederick, F. Effenberger u. R. Gleiter, Angew. Chem. 77, 964 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 951 (1965).

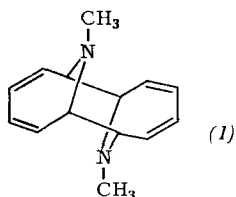
[3] Über Metall-Carben-Komplexe siehe E. O. Fischer u. A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967); U. Schöllkopf u. F. Gerhart, Angew. Chem. 79, 578 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 560 (1967); P. W. Yolly u. R. W. Pettit, J. Amer. chem. Soc. 88, 5044 (1966).

[4] U. Schöllkopf u. F. Gerhart, Angew. Chem. 78, 675 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 664 (1966).

Röntgenstrukturanalyse eines Dimeren des *N*-Methylazepins

Von G. Habermehl und S. Göttlicher[*]

Hafner und Mondt^[1] erhielten bei der Reduktion von Azepin-1-carbonsäureestern mit Lithiumalanat *N*-Methylazepin. Dieses dimerisiert oberhalb $0^\circ C$ sehr rasch. Es entstehen zwei Isomere, von denen eines bei $171^\circ C$, das andere bei $66^\circ C$ schmilzt. Auf Grund spektroskopischer Daten und des Dipolmoments wurde der bei $171^\circ C$ schmelzenden Verbindung die Struktur eines *N,N*-Dimethyl-13,14-diazatricyclo-[6.4.1.12.7]tetradeca-3,5,9,11-tetraens (1) zugeordnet.



Zur Sicherung der angegebenen Konstitution und Konfiguration haben wir eine röntgenographische Strukturuntersuchung des Bishydrobromids dieser Verbindung ($F_p = 240^\circ C$) durchgeführt.

Das Bishydrobromid kristallisiert aus 50-proz. Äthanol triklin mit zwei Molekülen Wasser. Die Raumgruppe ist $P\bar{1}$; die Gitterkonstanten sind $a = 8,14 \text{ \AA}$; $b = 8,77 \text{ \AA}$; $c = 7,15 \text{ \AA}$; $\alpha = 94,5^\circ$; $\beta = 94,0^\circ$; $\gamma = 125,0^\circ$. Die Elementarzelle enthält ein zentrosymmetrisches Molekül.

Zwei- und dreidimensionale Elektronendichteberechnungen nach der Schweratommethode ergaben, daß die von Hafner und Mondt angegebene Struktur richtig ist. Die Verfeinerungen wurden mit Hilfe von Differenz-Fourier-Synthesen sowie mit Hilfe von Kleinst-Quadrate-Rechnungen durchgeführt. Bindungsabstände und Winkel befinden sich in Übereinstimmung mit den theoretischen Werten.

Eingegangen am 7. Juli 1967 [Z 556]

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Habermehl und Dr. S. Göttlicher
Institut für Organische Chemie und Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] K. Hafner u. J. Mondt, Angew. Chem. 78, 823 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 839 (1966).

10-Chlor-9-fluorbicyclo[6.2.0]deca-2,4,6,9-tetraen und 3-Chlor-2-fluorbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien

Von G. Schröder und Th. Martini[*]

Wir untersuchen das Verhalten von Cyclooctatetraen gegenüber Reagentien, die zur 1,2-Cycloaddition fähig sind, und berichten hier über die Reaktion mit 1,1-Dichlor-2,2-difluoräthylen.

Erhitzt man in einer Ampulle 30 g Cyclooctatetraen mit 40 g 1,1-Dichlor-2,2-difluoräthylen 70 Std. auf ca. $115^\circ C$, so entstehen 4,7 g des Cycloadduktes $C_{10}H_8F_2Cl_2$ (1)^[1], $K_p = 53^\circ C/0,05$ Torr, das durch fraktionierende Destillation von nicht umgesetztem Ausgangsmaterial abgetrennt werden kann. Die spektralen Daten^[2] von (1) sind: UV-Spektrum: $\lambda_{max} = 246 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 1800$); NMR-Spektrum: zwei Multipletts zentriert bei $\tau = 4,2$ und $6,3$ (relative Intensitäten 3:1).

(1) reagiert analog anderen Derivaten des Cyclooctatriens^[3] glatt mit Dienophilen. Dieses Verhalten sowie die allgemeinen Vorstellungen über 1,2/1,2-Cycloadditionen^[4] sprechen für *cis*-Konfiguration der beiden Brückenkopf-H-Atome.

6,5 g (1) reagieren mit CH_3Li (aus 15 g CH_3J und 1,5 g Li) in 250 ml Äther bei ca. $-20^\circ C$ glatt zu 10-Chlor-9-fluorbicyclo[6.2.0]deca-2,4,6,9-tetraen (2). Das Gemisch wird bei $0^\circ C$ mit wäßrigem NH_4Cl zersetzt, die ätherische Phase abgetrennt, getrocknet, und der Äther am Rotationsverdampfer bei maximal $0^\circ C$ und einem Druck von ca. 1 Torr abdestilliert [Rohausbeute an (2) 70 %]. Durch Säulenchromatographie (bas. Al_2O_3 , Petroläther $K_p = 30-35^\circ C$) bei $0^\circ C$ erhält man (2) in reiner Form (Ausbeute ca. 30 %). Die Konstitution von (2) folgt aus der Annahme, daß das C-Skelett von (1) bei der Enthalogenierung mit CH_3Li intakt bleibt, und aus den spektralen Daten^[2]. UV-Spektrum: ausgeprägte Schulter bei $246 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 2400$); NMR-Spektrum: wenig strukturiertes Multiplett bei $\tau = 4,3$ sowie breites, gut strukturiertes Multiplett zwischen $\tau = 6,1$ und $\tau = 7,1$ (relative Intensitäten 3:1).

Die Verbindung (2) ist eine flüssige, farblose Substanz und thermolabil. Ihre Halbwertszeit läßt sich NMR-spektroskopisch ermitteln und beträgt bei $20^\circ C$ in CCl_4 ca. 8 Std. In Substanz lagern sich 1-2 g (2) beim Stehen bei Raumtemperatur unter Halogenwasserstoffabspaltung fast explosionsartig in α -Chlor- und α -Fluornaphthalin um^[5]. In Lösung (z.B. CCl_4) erhält man beim gelinden Erwärmen die gleichen Endprodukte in etwa gleicher Zusammensetzung (8 Teile α -Chlor- und 1 Teil α -Fluornaphthalin, gaschromatographische Analyse). Wir vermuten, daß über 2-Chlor-1-fluor-[10]annulene^[6] 1,9-Dihalogen-9,10-dihydronaphthaline entstehen, die unter HF- bzw. HCl-Eliminierung die Endprodukte bilden.