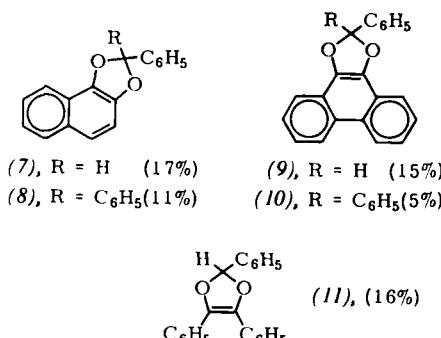


falls (5). Außerdem gibt (1) wie Diazofluoren<sup>[6]</sup> bei der Photolyse in Cyclohexan (90 ml, 10<sup>-3</sup> mol, 48 Std.) in 38 % Ausbeute 9,9'-Bifluorenyl (6).

Wir fanden, daß auch die Verbindungen (7)–(11) zu Arylcaben fragmentieren, die sich mit Methanol absangen lassen (in Klammern sind die Ausbeuten an Methyläther angegeben):



Alle Produkte wurden gas- und elutionschromatographisch getrennt und durch Vergleich mit authentischen Substanzen identifiziert<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 9. Februar 1968 [Z 754]

[\*] Dr. R. M. G. Nair und Prof. Dr. G. W. Griffin  
Department of Chemistry, Louisiana State University  
Lakefront, New Orleans, La., 70122 (USA)

[\*\*] Dr. E. Meyer  
Cassella A.G.  
6 Frankfurt/Main

[1] Die Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society unterstützt.

[2] Die Lösungen wurden sorgfältig entgast und im zugeschmolzenen Rohr bei 40–70 °C bestrahlten. Als Strahlungsquelle diente ein luftgekühlter Rayonet RPR-100 Chamber Reactor (The Southern New England Ultraviolet Co., Middletown, Conn., USA) mit sechzehn 8-Watt-Quecksilber-Niederdrucklampen oder das größere Modell RPR-208. Die mitgeteilten Ausbeuten beziehen sich auf Reaktionen im letzten genannten Apparat.

[3] Man erhält die Verbindung (Fp = 281 °C) mit 81 % Ausbeute durch Addition von Diazofluoren an 3,4,5,6-Tetrachlor-o-benzochinon in Äther unter Stickstoff. Die Lösung wird unter Rückfluß erhitzt, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hat. Nach Entfernen des Lösungsmittels kristallisiert man den Rückstand aus Äthanol/Acetonitril um.

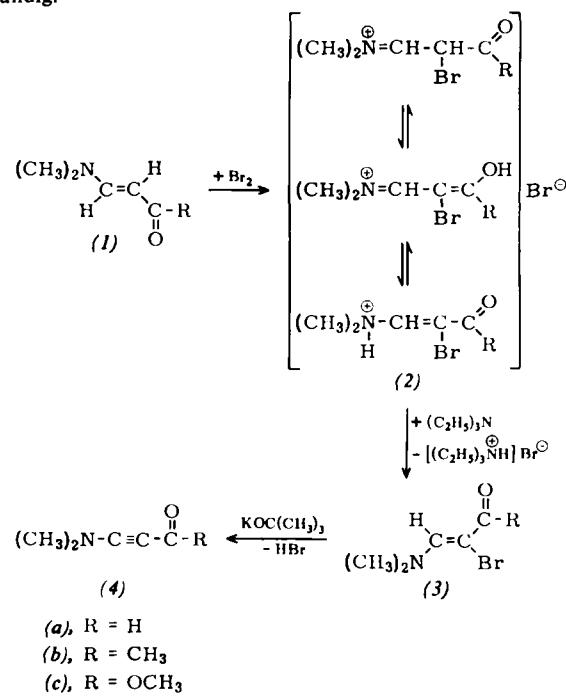
[4] [a] W. von E. Doering u. M. Jones jr., Tetrahedron Letters 1963, 791; [b] M. Jones jr. u. K. R. Rettig, J. Amer. chem. Soc. 87, 4013 (1965).

## Äthinyloge Säureamide und Urethane<sup>[\*\*]</sup>

Von K. Hafner und M. Neuenschwander<sup>[\*]</sup>

Vinyloge Säureamide bewährten sich als Ausgangsverbindungen für die Darstellung polycyclisch konjugierter, nichtbenzoïder π-Elektronensysteme<sup>[1]</sup>. Die bisher unbekannten äthinylogen Säureamide sollten zur synthetischen Erschließung neuartiger ungesättigter Ringsysteme beitragen; das Studium der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen war deshalb von Interesse.

Äthinyloge Säureamide und Urethane lassen sich einfach und mit guten Ausbeuten aus den entsprechenden vinylogen Verbindungen (1) darstellen. Die Bromierung von 3-(Dimethylamino)prop-2-en-1-al (1a)<sup>[2]</sup>, 4-(Dimethylamino)but-3-en-2-on (1b)<sup>[3]</sup> und 3-(Dimethylamino)acrylsäuremethylester (1c)<sup>[4]</sup> führt nahezu quantitativ zu den Hydrobromiden (2), die mit Triäthylamin mit über 90 % Ausbeute die Bromide (3) liefern<sup>[5]</sup>. Durch Eliminierung von HBr mit Kalium-tert.butylat werden aus (3) die Acetylene (4) mit Ausbeuten von ca. 70 %<sup>[6]</sup> gewonnen. (4a), ein blaßgelbes Öl, ist nur unterhalb –50 °C längere Zeit haltbar, dagegen sind (4b) und (4c) bei Raumtemperatur einige Stunden beständig.



	R	Ausb. (%)	Fp (°C)	UV(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) λ <sub>max</sub> (nm); log ε	IR(CCl <sub>4</sub> ) ν≡C (cm <sup>-1</sup> )	NMR(CDCl <sub>3</sub> ) (τ)
(3a)	H	95	54–56	294; 4,39	—	1,23/S/1 H; 2,78/S/1 H; 6,69/S/6 H.
(3b)	CH <sub>3</sub>	95	63–65	305; 4,01	—	2,30/S/1 H; 6,77/S/6 H; 7,67/S/3 H.
(3c)	OCH <sub>3</sub>	90	31–32	293; 4,05	—	2,23/S/1 H; 6,27/S/3 H; 6,82/S/6 H.
(4a)	H	70	—	282; 4,26	2165 2145	0,92/S/1 H; 6,95/S/6 H.
(4b)	CH <sub>3</sub>	75	—	277; 4,23	2165	7,02/S/6 H; 7,79/S/3 H.
(4c)	OCH <sub>3</sub>	70	35–37	255; 4,08	2195	6,33/S/3 H; 7,10/S/6 H.

[5] H. Dietrich, G. W. Griffin u. R. C. Petterson, Tetrahedron Letters 1968, 153.

[6] W. Kirmse, L. Horner u. H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 614, 19 (1958); W. Kirmse, ibid. 666, 9 (1963).

[7] Wir danken Dr. M. Jones jr., Princeton University, für die IR-Spektren von (2a) und (2b).

Eingegangen am 15. Januar 1968 [Z 713a]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[\*] Prof. Dr. K. Hafner und Dr. M. Neuenschwander  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[\*\*] M. N. dankt der schweizerischen Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie für ein Stipendium. Frl. M. Ruppert gilt unser Dank für geschickte experimentelle Mitarbeit.

[1] K. Hafner u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 624, 37 (1959); K. Hafner u. G. Schneider, ibid. 672, 194 (1964); K. Hafner u. M. Kreuder, Angew. Chem. 73, 657 (1961); K. Hafner, R. Fleischer u. K. Fritz, Angew. Chem. 77, 42 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 69 (1965).

[2] F. Wille u. F. Knörre, Chem. Ber. 85, 841 (1952); DBP. 944852 (1956), Chem. Abstr. 52, 16300b (1958). Wir danken der Badischen Anilin- und Soda-fabrik AG, Ludwigshafen, für die Überlassung von (1a).

[3] E. Benary, Chem. Ber. 63, 1573 (1930).

[4] Propiolsäure nach V. Wolf, Chem. Ber. 86, 735 (1953); Methylester durch zweitägiges Kochen unter Rückfluß mit 10% konz.  $H_2SO_4$  in wasserfreiem Methanol; (1c) durch Addition von Dimethylamin an Propiolsäuremethylester in Tetrahydrofuran bei 20°C.

[5] Von allen beschriebenen Verbindungen wurden korrekte Analysendaten erhalten.

[6] Gesamtausbeute über alle Stufen. Die Acetylene wurden durch Kugelrohrdestillation bei  $10^{-4}$  Torr und Ofentemperaturen von 20°C (4a), 40°C (4b) und 30°C (4c) gereinigt. Die Ausbeuten sinken bei höheren Temperaturen rasch ab.

$N(C_2H_5)_2$  abnimmt: Während 3-(Diäthylamino)-3-(dimethylamino)prop-2-en-1-al (2),  $R = N(C_2H_5)_2$ , bei 60 bis 80°C nur in Spuren umgelagert wird, entsteht beim Erhitzen von 3-Methoxy-3-(dimethylamino)prop-2-en-1-al (2),  $R = OCH_3$  [gelbes Öl, Ausb. 90%, NMR in  $CDCl_3$ :  $\tau = 0,72/D$  ( $J = 8$  Hz)/1H;  $\tau = 5,46/D/1H$ ;  $\tau = 6,16/S/3H$ ;  $\tau = 7,06/S/6H$ ] in  $CHCl_3$  auf 60°C der isomere *trans*-3-(Dimethylamino)acrylsäuremethylester (4),  $R = OCH_3$  [57% Ausb.,  $F_p = 46-47^\circ C$ ,  $\lambda_{max}$  in  $CH_2Cl_2$ : 278 nm,  $\log \epsilon = 4,28$ , NMR in  $CDCl_3$ :  $\tau = 2,57/D$  ( $J = 13$  Hz)/1H;  $\tau = 5,50/D/1H$ ;  $\tau = 6,35/S/3H$ ;  $\tau = 7,09/S/6H$ ], dessen Konstitution auch durch Vergleich mit dem aus Propiolsäuremethylester und Dimethylamin dargestellten (4),  $R = OCH_3$ , gesichert wurde.

Die neuartige Umlagerung der 3-Aminopropenalderivate (2) verläuft offenbar mit hoher Stereoselektivität; eine viergliedrige cyclische Zwischenstufe oder ein entsprechender Übergangszustand ist wahrscheinlich. Die zur Aufklärung des Mechanismus<sup>[7]</sup> wichtige Konfiguration der Aldehyde (2) kann aus den vorliegenden Befunden nicht festgelegt werden. Mit dem weiteren Studium dieser Reaktion sind wir beschäftigt.

Eingegangen am 15. Januar 1968 [Z 713b]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[\*] Dr. M. Neuenschwander und Prof. Dr. K. Hafner  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[\*\*] M. N. dankt der schweizerischen Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie für ein Stipendium. Frl. M. Ruppert gilt unser Dank für geschickte experimentelle Mitarbeit.

[1] Der Aldehyd (2),  $R = Cl$ , läßt sich bei schonender Aufarbeitung in unreiner Form gewinnen [UV in  $CH_2Cl_2$ :  $\lambda_{max} = 297\text{nm}$ ; NMR in  $CDCl_3$ :  $\tau = 0,45/D/1H$  und  $\tau = 4,80/D$  ( $J = 7$  Hz) 1H;  $\tau = 6,81/S/6H$ ].

[2] Kontrolle der Reinheit durch NMR-Spektren.

[3] Analog entsteht bei der Addition von HCl an 3-(*N*-Methylanilino)prop-2-en-1-al (NMR in  $CDCl_3$ :  $\tau = 0,73/S/1H$ ;  $\tau$  ca. 2,75/M/5H;  $\tau = 6,62/S/3H$ ; IR in  $CCl_4$ :  $\nu_{C\equiv C} = 2170\text{ cm}^{-1}$ ) durch Umlagerung *trans*-3-Chlor-*N*-methylacrylanilid [NMR in  $CDCl_3$ :  $\tau = 2,3-2,9/M/6H$ , darin  $\tau = 2,64/D$  ( $J = 13$  Hz);  $\tau = 3,78/D$  ( $J = 13$  Hz)/1H;  $\tau = 6,63/S/3H$ ].

[4] Für Kopplungskonstanten ähnlicher Verbindungen vgl. E. Winterfeldt u. H. Preuss, Chem. Ber. 99, 450 (1966).

[5] Da die Reaktionsgeschwindigkeit in verdünnten äquimolaren Lösungen zu klein ist, wurde die Umsetzung im entsprechenden Alkohol ausgeführt.

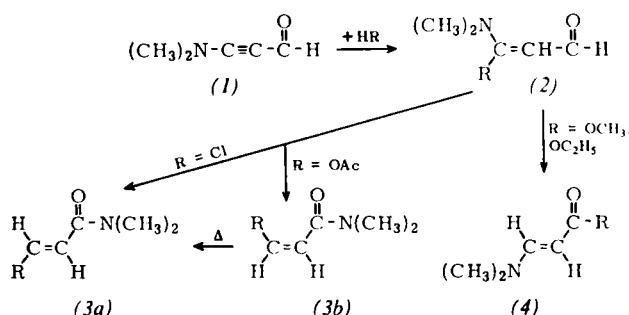
[6] Nach den NMR-Spektren werden die Addukte (2),  $R = N(C_2H_5)_2$ ,  $OCH_3$ ,  $OC_2H_5$ , mit einer Stereoselektivität von ca. 90% gebildet.

[7] Zum sterischen Verlauf von Additionen an  $C\equiv C$ -Bindungen vgl. R. Huisgen, B. Giese u. H. Huber, Tetrahedron Letters 1967, 1883 (dort weitere Zitate); E. Winterfeldt, Angew. Chem. 79, 389 (1967) (dort weitere Zitate); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 423 (1967).

## Eine neuartige Umlagerung substituierter 3-Aminopropenale<sup>[\*\*]</sup>

Von M. Neuenschwander und K. Hafner<sup>[\*]</sup>

3-(Dimethylamino)prop-2-en-1-al (1) liefert bei Zugabe von äquimolarer Menge HCl in wasserfreiem Tetrahydrofuran bei 0°C den reaktiven Aldehyd (2),  $R = Cl$ <sup>[1]</sup>, der sich bei der Aufarbeitung in isomerenfreies<sup>[2]</sup> *trans*-3-Chlor-*N,N*-dimethylacrylamid (3a),  $R = Cl$ , umlagert (Ausbeute 80%)<sup>[3]</sup>. Die intensive Bande des UV-Spektrums von (3a),  $R = Cl$ , liegt bei dem für Säureamide ähnlichen Struktur charakteristischen Wert von 216 nm (n-Hexan), das AB-System der Vinylprotonen im NMR-Spektrum bei  $\tau = 2,77$  und 3,32 ( $J = 13$  Hz)<sup>[4]</sup>; die Hydrierung von (3a),  $R = Cl$ , mit Pd-Mohr (20°C, in Benzol) liefert *N,N*-Dimethylpropionamid. Bei der analogen Umsetzung von (1) mit Eisessig kann der Aldehyd (2),  $R = OAc$ , nicht isoliert werden; man erhält vielmehr isomerenfreies<sup>[2]</sup> *cis*-3-Acetoxy-*N,N*-dimethylacrylamid (3b),  $R = OAc$ , 80% [NMR in  $CDCl_3$ :  $\tau = 2,58/D$  ( $J = 7,5$  Hz)/1H;  $\tau = 4,43/D/1H$ ;  $\tau = 6,90$  und 6,94/2S/6H;  $\tau = 7,75/S/3H$ ], das sich beim Erhitzen auf 60°C in das thermodynamisch stabile *trans*-Isomer (3a),  $R = OAc$ , umlagert [NMR in  $CDCl_3$ :  $\tau = 1,73/D$  ( $J = 12$  Hz)/1H;  $\tau = 3,73/D/1H$ ;  $\tau = 6,93/S/6H$ ;  $\tau = 7,79/S/3H$ ]. (3b),  $R = OAc$ , läßt sich zu 3-Acetoxy-*N,N*-dimethylpropionamid hydrieren (Pd/H<sub>2</sub>, 20°C, in Benzol).



Mit äquimolarer Menge Diäthylamin oder mit einem Überschuß von Methanol oder Äthanol<sup>[5]</sup> reagiert (1) mit hoher Stereoselektivität<sup>[6]</sup> zu den isolierbaren Aldehyden (2),  $R = N(C_2H_5)_2$ ,  $OCH_3$  bzw.  $OC_2H_5$ , deren Umlagerungstendenz weniger ausgeprägt ist als die der Addukte von (1) mit HCl oder Essigsäure und in der Reihe  $OCH_3 > OC_2H_5 >$

## Struktur des Dimethylnitrosamin-kupfer(II)-chlorids<sup>[1]</sup>

Von U. Klement und A. Schmidpeter<sup>[\*]</sup><sup>[2]</sup>

Nitrosamine bilden mit Halogeniden der Metalle und Nichtmetalle Additionsverbindungen. Potentiell besitzen alle drei Gerüstatome des Nitrosamins Donatorfunktion. Bei Halogeniden mit ausgeprägtem Lewis-Säure-Charakter wurde zunächst eine Koordination des Amin-Stickstoffs angenommen<sup>[3]</sup>, später aber <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch eine Koordination des Nitroso-Sauerstoffs gefunden<sup>[4]</sup>. Bei den Nitrosamin-Komplexen der Übergangsmetallhalogenide sprachen die IR-Spektren zwar ebenfalls für eine Bindung an den Sauerstoff<sup>[4,5]</sup>, die Verhältnisse blieben aber insofern unklar, als die Stöchiometrie der 1:1-Komplexe mit Metall(II)-halogeniden nahelegte, daß sie das Nitrosamin nicht als einzähnigen Liganden enthalten.

Wir haben das in wohlausgebildeten, aber sehr leicht spaltbaren, roten Kristallen anfallende  $(CH_3)_2N-NOCuCl_2$  (1)