

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

[1] K. Hafner u. J. Schneider, Liebig's 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. 944 852 (1956), Chem. Abstr. 52, 16300b (1958). Wir danken der Badischen Anilin- und Sodafabrik 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. H₂SO₄ in wasserfreiem Methanol; (1c) durch Addition von Dimethylamin an Propiolsäuremethylester in Tetrahydrofuran bei 20 °C.

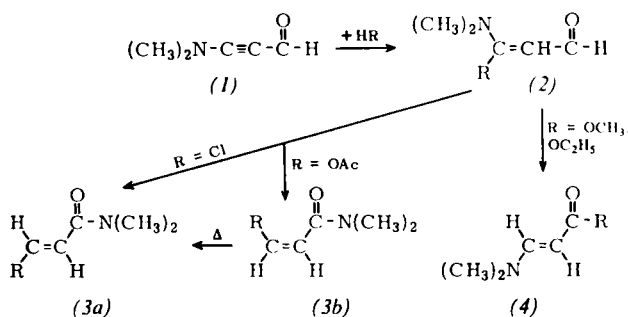
[5] Von allen beschriebenen Verbindungen wurden korrekte Analysendaten erhalten.

[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.

Eine neuartige Umlagerung substituierter 3-Aminopropenale^[**]

Von M. Neuenschwander und K. Hafner^[*]

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^[1], der sich bei der Aufarbeitung in isomerenfreies^[2] *trans*-3-Chlor-*N,N*-dimethylacrylamid (3a), R = Cl, umlagert (Ausbeute 80 %)^[3]. Die intensive Bande des UV-Spektrums von (3a), R = Cl, liegt bei dem für Säureamide ähnlicher 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^[4]); 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^[2] *cis*-3-Acetoxy-*N,N*-dimethylacrylamid (3b), R = OAc, 80 % [NMR in CDCl₃: $\tau = 2,58/D$ ($J = 7,5$ 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 stabilere *trans*-Isomer (3a), R = OAc, umlagert [NMR in CDCl₃: $\tau = 1,73/D$ ($J = 12$ 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/H₂, 20 °C, in Benzol).



Mit äquimolarer Menge Diäthylamin oder mit einem Überschuß von Methanol oder Äthanol^[5] reagiert (1) mit hoher Stereoselektivität^[6] zu den isolierbaren Aldehyden (2), R = N(C₂H₅)₂, OCH₃ bzw. OC₂H₅, deren Umlagerungstendenz weniger ausgeprägt ist als die der Addukte von (1) mit HCl oder Essigsäure und in der Reihe OCH₃ > OC₂H₅ >

N(C₂H₅)₂ abnimmt: Während 3-(Diäthylamino)-3-(dimethylamino)prop-2-en-1-al (2), R = N(C₂H₅)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 = OCH₃ [gelbes Öl, Ausb. 90 %, NMR in CDCl₃: $\tau = 0,72/D$ ($J = 8$ Hz)/1H; $\tau = 5,46/D$ /1H; $\tau = 6,16/S/3H$; $\tau = 7,06/S/6H$] in CHCl₃ auf 60 °C der isomere *trans*-3-(Dimethylamino)acrylsäuremethylester (4), R = OCH₃ [57 % Ausb., Fp = 46–47 °C, λ_{max} in CH₂Cl₂: 278 nm, log $\epsilon = 4,28$, NMR in CDCl₃: $\tau = 2,57/D$ ($J = 13$ 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 = OCH₃, 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^[7] 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. Fr. 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 CH₂Cl₂: $\lambda_{max} = 297$ nm; NMR in CDCl₃: $\tau = 0,45/D$ /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*-Methyl-anilino)prop-2-en-1-al (NMR in CDCl₃: $\tau = 0,73/S$ /1H; τ ca. 2,75/M/5H; $\tau = 6,62/S/3H$; IR in CCl₄: $\nu_{C\equiv C} = 2170$ cm⁻¹) durch Umlagerung *trans*-3-Chlor-*N*-methylacrylanilid [NMR in CDCl₃: $\tau = 2,3-2,9/M/6H$, 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(C₂H₅)₂, OCH₃, OC₂H₅, 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).

Struktur des Dimethylnitrosamin-kupfer(II)-chlorids^[1]

Von U. Klement und A. Schmidpeter^[*] [2]

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^[3], später aber ¹H-NMR-spektroskopisch eine Koordination des Nitroso-Sauerstoffs gefunden^[4]. Bei den Nitrosamin-Komplexen der Übergangsmetallhalogenide sprachen die IR-Spektren zwar ebenfalls für eine Bindung an den Sauerstoff^[4,5], die Verhältnisse blieben aber insofern unklar, als die Stöchiometrie der 1:1-Komplexe mit Metall(II)-halogeniden nahelegte, daß sie das Nitrosamin nicht als nur einzähnigen Liganden enthalten.

Wir haben das in wohl ausgebildeten, aber sehr leicht spaltbaren, roten Kristallen anfallende (CH₃)₂N-NOCuCl₂ (1)

röntgenographisch untersucht. Die Gitterkonstanten (in Å) betragen $a = 6,376$, $b = 14,685$, $c = 7,265$; die Raumgruppe ist D_{2h}^{16} -Pnam. Nach der zu $2,07 \text{ g/cm}^3$ gefundenen Dichte enthält die Zelle vier Formeleinheiten. Es wurden 730 Reflexe mit dem Zählrohr gemessen und für Absorption und den Lorentz-Polarisationsfaktor korrigiert. Die isotrope Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate führte zu einem R-Wert von 15 %; weitere Verfeinerungen sind im Gange.

Das Strukturgerüst bilden leicht gewellte, parallel zur x-Achse durch den Kristall laufende CuCl_2 -Ketten, in denen die Kupferatome durch Chlor-Doppelbrücken verknüpft sind. Der Abstand benachbarter Ketten beträgt in der y-Richtung $7,34 \text{ Å}$, in der z-Richtung $3,6 \text{ Å}$. In der x-Richtung sind die Ketten um $0,5 \text{ Å}$ gegeneinander verschoben. Die Nitrosamin-Moleküle sind vollkommen planar und mit den Kupferatomen in gleicher Ebene parallel zu (001) wechselständig zu beiden Seiten einer Kette angeordnet. Sie wenden der Kette dabei die Nitrosogruppe zu, die etwa parallel zur Kettenachse ausgerichtet ist. Die Nitrosamin-Moleküle benachbarter Ketten liegen invertiert übereinander. Die Planarität wurde zunächst unabhängig von der Raumgruppensymmetrie nachgewiesen, indem in der nichtzentrosymmetrischen Untergruppe $C_{2v}^9\text{-Pna}2_1$ gerechnet wurde. Die weitere Verfeinerung und die Reflexstatistik zeigten, daß es sich um die zentrosymmetrische Raumgruppe handelt und alle Atome außer Chlor in der Spiegelebene liegen. Die Schichtstruktur kommt auch in der extremen Spaltbarkeit parallel zu (001) zum Ausdruck.

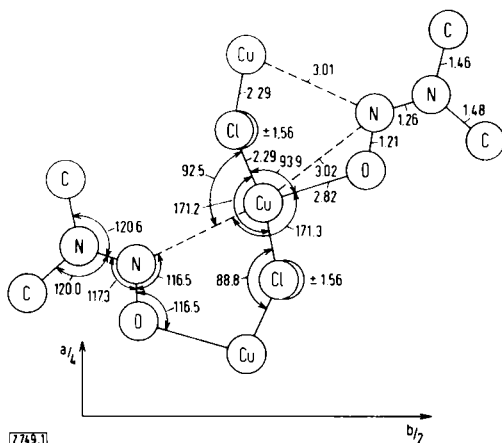
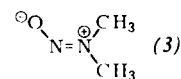


Abb. 1. (001)-Projektion zweier Formeleinheiten von (1) mit Abständen (Å) und Winkeln.

Die gefundene Struktur erinnert zunächst an die des 1,2,4-Triazol-kupfer(II)-chlorids (2) [6]. Das Kupferatom ist in beiden Fällen angenähert oktaedrisch umgeben von vier Chloratomen und *trans*-ständig von zwei Donatorfunktionen zweier Ligandenmoleküle. An die Stelle der benachbarten Stickstoffatome des Rings in (2) treten in (1) die Atome der Nitrosogruppe. In beiden Fällen infolge der Verbrückung der Kupferatome über die Ligandenmoleküle die CuCl_2 -Kette gefaltet. Im Detail unterscheiden sich die Strukturen (1) und (2) jedoch grundsätzlich. In (2) und in den Verbindungen L_2CuCl_2 ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ [7], Pyridin [8]) bilden die Chloratome um ein Cu einen Rhombus mit zwei kurzen Cu-Cl-Abständen von 2,28 bis $2,34 \text{ Å}$ und zwei langen von 2,77 bis $3,05 \text{ Å}$, in (1) bilden sie dagegen ein Quadrat mit einheitlich kurzen Cu-Cl-Abständen. Während dort also zwei Chloratome in der Richtung der Jahn-Teller-Verzerrung liegen, sind es hier offenbar die Donatoratome des Liganden. Entsprechend sind die Abstände Cu-O und Cu-N hier erheblich länger als im $(\text{H}_2\text{O})_2\text{CuCl}_2$ mit $2,01 \text{ Å}$ [7] und im $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{CuCl}_2$ mit $2,02 \text{ Å}$ [8]. Der Abstand Cu-O ist jedoch kürzer und der Abstand Cu-N viel länger als man es in der Achse der Jahn-Teller-Verzerrung erwarten sollte (für beide etwa $2,6 \text{ Å}$). Die Bindung des Cu an das Nitrosamin konzentriert sich mithin auf den Sauerstoff. Der Nitroso-Stickstoff ist von zwei benachbarten Kupferatomen einer

Kette gleichweit entfernt. Der große Unterschied zwischen Cu-O- und Cu-N-Abstand wird dadurch ermöglicht, daß das Cu um $0,2 \text{ Å}$ aus der Ebene der umgebenden Chloratome in Richtung auf den Sauerstoff heraustritt. Es liegt somit ein Übergang von oktaedrischer zu quadratisch-pyramidaler Umgebung vor.

Das komplex gebundene Nitrosamin wird am besten durch die Grenzformel (3) beschrieben.



Sie macht auch die schwache Bindung des Nitroso-Stickstoffs verständlich: seine Beanspruchung führt zu benachbarten positiven Partialladungen. Die Bindungslängen des freien Dimethylnitrosamins sind nicht bekannt. Den besten Anhaltspunkt bieten die Werte des Methylnitrits [9]; zieht man die spektroskopisch belegte stärkere Beteiligung des freien Elektronenpaars des Amino-Stickstoffs in Rechnung, so lassen sich für Nitrosamin N-O zu $1,27 \text{ Å}$ und N-N zu $1,37 \text{ Å}$ abschätzen. Gegenüber diesen Werten ist der N-N-Abstand in (1) erwartungsgemäß deutlich verkürzt, bemerkenswerterweise aber auch der N-O-Abstand.

Eingegangen am 13. März 1968 [Z 749]

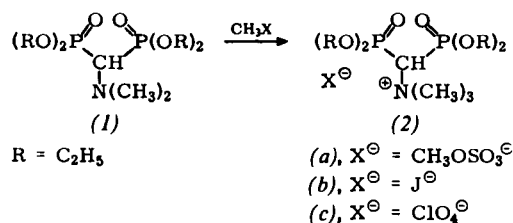
[*] Dr. U. Klement und Dr. A. Schmidpeter
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

- [1] 3. Mitteilung über Reaktionen von Nitrosaminen mit Elektrophilen. – 2. Mitteilung: [4].
[2] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit durch Leihgeräte und Sachbeihilfen.
[3] J. Goubeau, Angew. Chem. 73, 305 (1961).
[4] A. Schmidpeter, Chem. Ber. 96, 3275 (1963).
[5] R. D. Brown u. G. E. Coates, J. chem. Soc. (London) 1962, 4723.
[6] J. A. J. Jarvis, Acta crystallogr. 15, 964 (1962).
[7] D. Harker, Z. Krist. 93, 136 (1936); C. H. MacGillavry u. J. M. Bijvoet, ibid. 94, 231 (1936).
[8] J. D. Dunitz, Acta crystallogr. 10, 307 (1957).
[9] F. Rogowski, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 244 (1942).

Trimethylammonium-bis(diäthylphosphono)-methylid, ein stabiles N-Ylid

Von H. Groß und B. Costisella[*]

Das aus Dimethylformamidacetal und Diäthylphosphit leicht zugängliche 1,1-Bis(diäthylphosphono)trimethylamin (1) [1] läßt sich durch Umsetzung mit Dimethylsulfat oder Methyljodid in Dioxan bei Raumtemperatur glatt in die Quartärsalze (2a) bzw. (2b) überführen, die durch mehrmaliges Waschen mit Äther rein erhalten werden. [(2a): Ausbeute: 76 %.



Fp = $105\text{--}106^\circ\text{C}$; (2b): Ausbeute: 85 %, Fp = $116\text{--}118^\circ\text{C}$, NMR-Spektrum: $\tau_{\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--}} = 8,58$ Triplett ($J = 7 \text{ Hz}$), $5,65$ Multiplett ($J = 8 \text{ Hz}$), $\tau_{\text{--N(CH}_3)_3} = 6,10$ Singulett, $\tau_{\text{CH--}} = 4,12$ Triplett ($J = 20 \text{ Hz}$). (2a) gab bei Umsetzung mit Silberperchlorat in wäßrigem Medium das Perchlorat (2c), Ausbeute: 90 %, Fp = $134\text{--}135^\circ\text{C}$.

Das Phosphonat-Proton von (2) ist wie das von (1) [1] sehr acid: Rührt man (2a) ca. 30 min mit gesättigter wäßriger