

[**] 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, 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. 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.

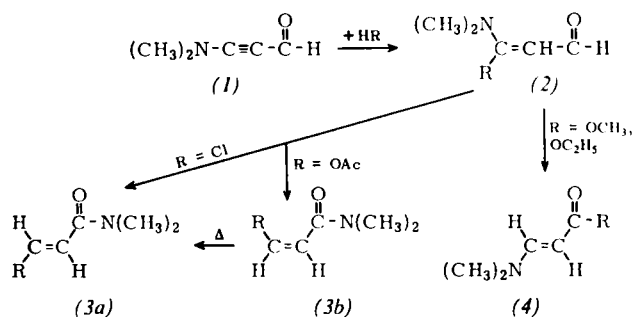
[5] Von allen beschriebenen Verbindungen wurden korrekte Analysendaten erhalten.

[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*-Methylanilino)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)