

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.

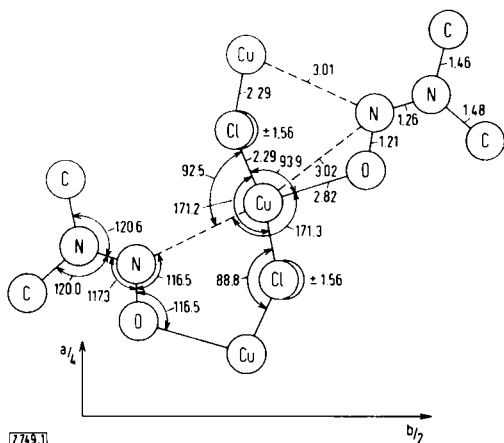
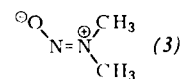


Abb. 1. (001)-Projektion zweier Formeleinheiten von (1) mit Abständen (Å) und Winkeln.

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).

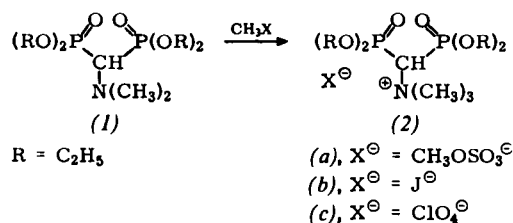
[8] J. D. Dunitz, Acta crystallogr. 10, 307 (1957).

[9] F. Rogowski, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 244 (1942).

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

Von H. Groß und B. Costisella[*]

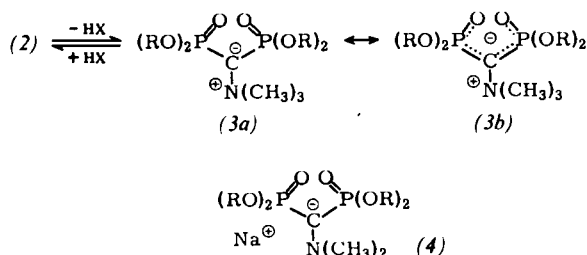
Das aus Dimethylformamidacetal und Diäthylphosphit leicht zugängliche 1,1-Bis(diäthylphosphono)trimethylamin (1) [1] läßt sich durch Umsetzung mit Dimethylsulfat oder Methyljodid in Dioxan bei Raumtemperatur glatt in die Quartärsalze (2a) bzw. (2b) überführen, die durch mehrmaliges Waschen mit Äther 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 ($J = 8 \text{ Hz}$), $\tau_{\text{--N}(\text{CH}_3)_3} = 6,10$ 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

Kaliumcarbonat-Lösung und schüttelt anschließend mit Benzol aus, so erhält man nach Abtrennen der organischen Phase, Trocknen und Eindampfen im Vakuum eine farblose, kristalline Verbindung vom Fp = 38–40 °C, der nach Elementaranalyse und spektralen Daten die Struktur des *N*-Ylids (3),



Trimethylammonium - bis(diäthylphosphono)methylid, zukommt. ¹H-NMR-Spektrum: $\tau_{CH_3-CH_2-} = 8,74$ Triplet ($J = 7$ Hz), 6,07 Multiplett ($J = 4$ Hz), $\tau_{-N(CH_3)_3} = 6,47$ Singulett. Das bei (1)^[1] und (2) als Triplet bei $\tau = 6,80$ bzw. 4,12 liegende Signal des Phosphonatprotons ist verschwunden. Die ³¹P-NMR-Spektren^[2] der Verbindungen (1)–(3) sowie von (4) [Na-Salz von (1)]^[3] zeigten folgende Signale: (1): –18 ppm, (2): –11 ppm, (3): –28 ppm, (4): –33 ppm. Die wesentlich negativere Verschiebung bei (3) gegenüber (2) zeigt die Delokalisierung des freien Elektronenpaares des Carbanions im Sinne von (3b); hierauf ist vermutlich die Stabilität des Ylids zurückzuführen^[4]. Die gleiche Delokalisierung zeigt sich beim Vergleich der chemischen Verschiebungen von (1) und (4).

Das Ylid (3) ist leicht löslich in Wasser und kann daraus durch Eindampfen oder durch Extraktion unverändert wiedergewonnen werden. Bei Zusatz von Perchlorsäure zu einer Lösung von (3) in Dioxan und Zusatz von Äther erhält man das Perchlorat (2c) zurück.

Eingegangen am 15. März 1968 [Z 759]

[*] Doz. Dr. H. Groß und Dipl.-Chem. B. Costisella
Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee

[1] H. Groß u. B. Costisella, Angew. Chem. 80, 364 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 391 (1968).

[2] Dr. E. Gründemann, Dr. W. Wiecker und Dipl.-Chem. A. R. Grimmer danken wir für die Aufnahmen der ¹H- und der ³¹P-NMR-Spektren.

[3] (4) erhält man aus (1) und NaH in Dioxan.

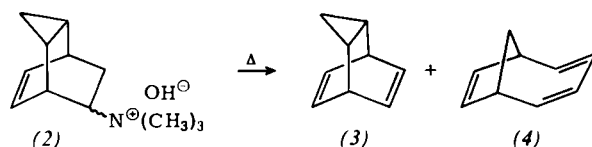
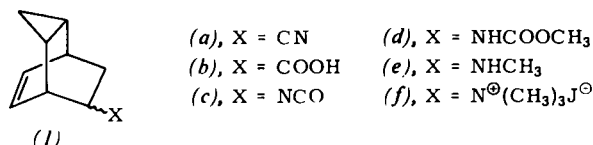
[4] Ein analoger Effekt wird zur Erklärung der Stabilität des von Z. Arnold, Chem. and Ind. 1960, 1478; Coll. czech. Chem. Commun. 26, 1113 (1961), beschriebenen Trimethylammonium-dicyano-methylids angenommen.

Valenzisomerisierungen von C₉H₁₀-Kohlenwasserstoffen^[1]

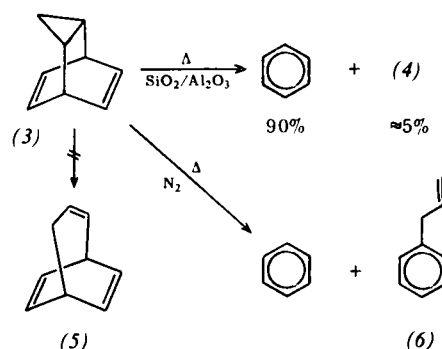
Von J. Daub und P. von R. Schleyer^[*]

Das zunehmende Interesse an der Darstellung, den Umwandlungen und den Eigenschaften von C₉H₁₀-Kohlenwasserstoffen und verwandten Systemen^[2–9] entspricht den besonderen Eigenschaften dieser Verbindungen. Wir beschreiben hier das Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien (3), ein bisher nicht bekanntes Glied der C₉H₁₀-Familie.

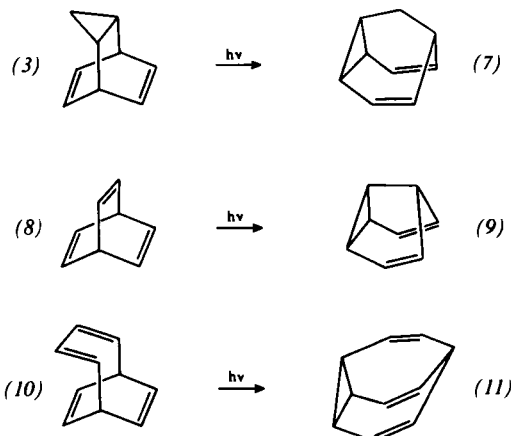
Das Diels-Alder-Addukt (1a) aus Cycloheptatrien und Acrylnitril erhielten wir bei 170 °C mit 44 % Ausbeute als 60:40-Gemisch der *endo*- und *exo*-Isomere. Die Umwandlung von (1a) in (3) gelang mit den üblichen Methoden über die Zwischenstufen (1b) und (2)^[10]. Der letzte Schritt, die Pyrolyse des Ammoniumsalzes (2), ergab mit 55 % Ausbeute eine C₉H₁₀-Fraktion (Kp = 83–86 °C/40 Torr), die sich als 4:1-Gemisch von (3) und dem Isomerisierungsprodukt Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (4) erwies^[4,6–8]. Letzteres könnte durch kationische Umlagerung entstehen.



Nach der Reinigung durch präparative Gaschromatographie^[11] wurde (3) spektroskopisch charakterisiert: IR in CCl₄: 3050, 3005, 2955, 1630, 1580, 1435, 1355, 1250, 1215, 1095, 1040, 1020, 965, 900, 710 und 670 cm^{–1}; NMR in CCl₄: Multipletts bei $\tau = 9,4$ und 8,9 (Cyclopropan-CH₂ bzw. -CH), $\tau = 6,4$ (Brückenkopf-H) und Quartetts bei $\tau = 4,1$ und 3,55 (Vinyl-H). Die Hydrierung von (3) ergibt unter Aufnahme von zwei mol Wasserstoff das Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonan^[12], Fp = 125 °C, IR in CCl₄: 3075, 3005, 1030 cm^{–1}, NMR in CCl₄: $\tau = 9,65$, 9,15 (Cyclopropan-CH₂ bzw. -CH), $\tau = 8,72$, 8,44 (CH₂) und $\tau = 8,15$ (Brückenkopf-H).



Pyrolysiert man (3) unter Stickstoff und in Gegenwart eines SiO₂-Al₂O₃-Katalysators bei 240 °C, so erhält man mit 90 % Ausbeute Benzol. Die erhoffte Ringöffnung zum Bicyclo[3.2.2]nona-2,6,8-trien (5)^[7] trat nicht ein, aber es entstand als Nebenprodukt eine kleine Menge (4). Die Pyrolyse von (3) im Stickstoffstrom über Raschigringen bei 310 °C ergab Benzol und Allylbenzol (6) im Verhältnis 2:1. Weder (4) noch (5) bildeten sich unter diesen Bedingungen. Die Bildung von Benzol läßt vermuten, daß bei diesen Reaktionen auch Cyclopropan entstand, doch haben wir dies nicht geprüft.



Die Photolyse von (3) [1-proz. Lösung in Pentan/Aceton (1:1 v/v), 450-W-Hanovia-Lampe, kein Filter] führt zum Tricyclo[3.3.1.0^{2,8}]nona-3,7-dien (Barbaralan) (7), dessen NMR-Spektrum mit dem beschriebenen Spektrum^[9] über-