

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<sub>2</sub>-Ketten, in denen die Kupferatome durch Chlor-Doppelbrücken verknüpft sind. Der Abstand benachbarter Ketten beträgt in der y-Richtung 7,34 Å, in der z-Richtung 3,6 Å. In der x-Richtung sind die Ketten um 0,5 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<sub>2v</sub><sup>9</sup>-Pna<sub>2</sub> gerechnet wurde. Die weiteren Verfeinerungen 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.

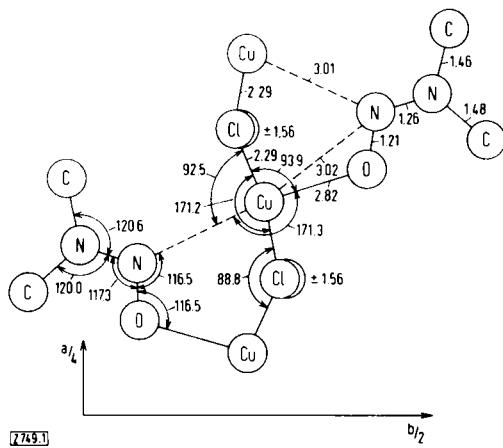
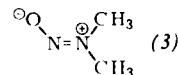


Abb. 1. (001)-Projektion zweier Formeleinheiten von (1) mit Abständen (Å) und Winkeln.

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 ist infolge der Verbrückung der Kupferatome über die Ligandenmoleküle die CuCl<sub>2</sub>-Kette gefaltet. Im Detail unterscheiden sich die Strukturen (1) und (2) jedoch grundsätzlich. In (2) und in den Verbindungen L<sub>2</sub>CuCl<sub>2</sub> (L = H<sub>2</sub>O [7], Pyridin [8]) bilden die Chloratome um ein Cu einen Rhombus mit zwei kurzen Cu-Cl-Abständen von 2,28 bis 2,34 Å und zwei langen von 2,77 bis 3,05 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 (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>CuCl<sub>2</sub> mit 2,01 Å [7] und im (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>CuCl<sub>2</sub> mit 2,02 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 Å). Die Bindung des Cu an das Nitrosamin konzentriert sich mithin auf den Sauerstoff. Der Nitro-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 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 Methylnitrats<sup>[9]</sup>; zieht man die spektroskopisch belegte stärkere Beteiligung des freien Elektronenpaares des Amino-Stickstoffs in Rechnung, so lassen sich für Nitrosamin N—O zu 1,27 Å und N—N zu 1,37 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).

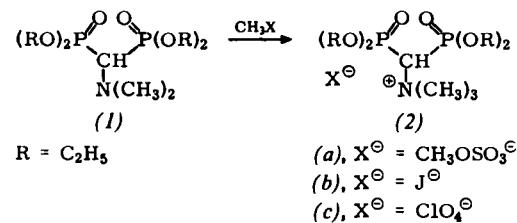
[8] J. D. Dunitz, Acta crystallogr. 10, 307 (1957).

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

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

Von *H. Groß* und *B. Costisella* [\*]

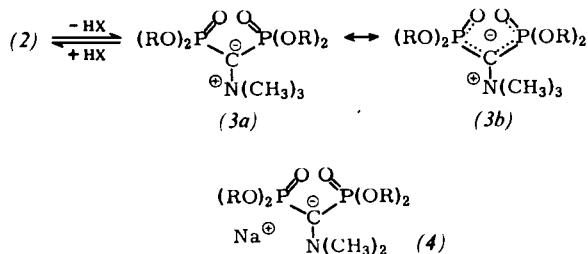
Das aus Dimethylformamidacetal und Diäthylphosphit leicht zugängliche 1,1-Bis(diäthylphosphono)trimethylamin (1) [1] lässt sich durch Umsetzung mit Dimethylsulfat oder Methyljodid in Dioxan bei Raumtemperatur glatt in die Quartärsalze (2a) bzw. (2b) überführen, die durch mehrmaliges Waschen mit Äther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



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

Das Phosphonat-Proton von (2) ist wie das von (1)<sup>[1]</sup> sehr  
acid: Röhrt 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  $F_p = 38\text{--}40^\circ\text{C}$ , der nach Elementaranalyse und spektralen Daten die Struktur des *N*-Ylids (3),



Trimethylammonium - bis(diäthylphosphono)methylid, kommt.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum:  $\tau_{\text{CH}_3-\text{CH}_2} = 8,74$  Tripplett ( $J = 7 \text{ Hz}$ ), 6,07 Multiplett ( $J = 4 \text{ Hz}$ ),  $\tau_{-\text{N}(\text{CH}_3)_3} = 6,47$  Singulett. Das bei (1)<sup>[1]</sup> und (2) als Tripplett bei  $\tau = 6,80$  bzw. 4,12 liegende Signal des Phosphonatprotons ist verschwunden. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren<sup>[2]</sup> der Verbindungen (1)–(3) sowie von (4) [Na-Salz von (1)]<sup>[3]</sup> 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<sup>[4]</sup>. 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. Wecker und Dipl.-Chem. A. R. Grimmer danken wir für die Aufnahmen der  $^1\text{H}$ - und der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren.

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

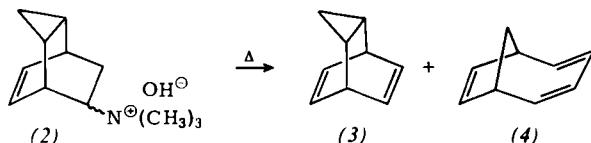
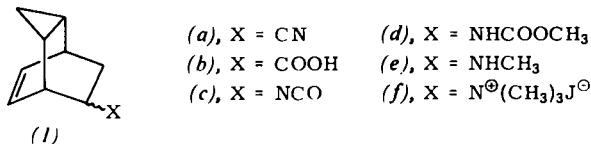
[4] Ein analoger Effekt wird zur Erklärung der Stabilität des von Z. Arnold, Chem. and Ind. 1960, 1478; Coll. czech. Chem. Commun. 26, 1113 (1961), beschriebenen Trimethylammonium-di-cyano-methylids angenommen.

### Valenzisomerisierungen von $\text{C}_9\text{H}_{10}$ -Kohlenwasserstoffen<sup>[1]</sup>

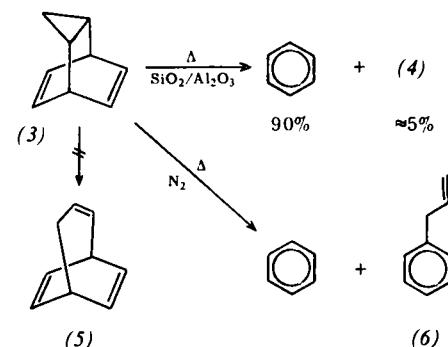
Von J. Daub und P. von R. Schleyer<sup>[\*]</sup>

Das zunehmende Interesse an der Darstellung, den Umwandlungen und den Eigenschaften von  $\text{C}_9\text{H}_{10}$ -Kohlenwasserstoffen und verwandten Systemen<sup>[2–9]</sup> entspricht den besonderen Eigenschaften dieser Verbindungen. Wir beschreiben hier das Tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]nona-6,8-dien (3), ein bisher nicht bekanntes Glied der  $\text{C}_9\text{H}_{10}$ -Familie.

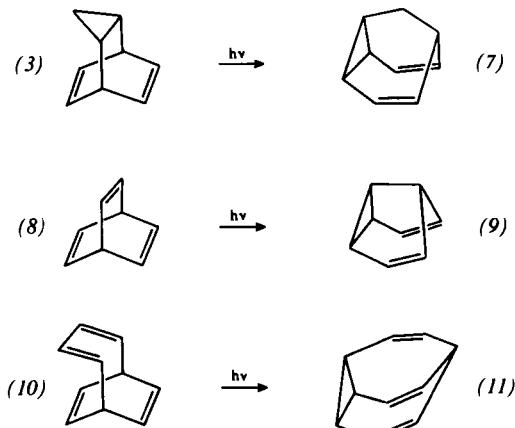
Das Diels-Alder-Addukt (1a) aus Cycloheptatrien und Acrylnitril erhielten wir bei  $170^\circ\text{C}$  mit 44 % Ausbeute als 60:40-Gemisch der *endo*- und *exo*-Isomere. Die Umwandlung von (1a) in (3) gelang mit den üblichen Methoden über die Zwischenstufen (1b) und (2)<sup>[10]</sup>. Der letzte Schritt, die Pyrolyse des Ammoniumsalzes (2), ergab mit 55 % Ausbeute eine  $\text{C}_9\text{H}_{10}$ -Fraktion ( $K_p = 83\text{--}86^\circ\text{C}/40 \text{ Torr}$ ), die sich als 4:1-Gemisch von (3) und dem Isomerisierungsprodukt Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trien (4) erwies<sup>[4,6–8]</sup>. Letzteres könnte durch kationische Umlagerung entstehen.



Nach der Reinigung durch präparative Gaschromatographie<sup>[11]</sup> wurde (3) spektroskopisch charakterisiert: IR in  $\text{CCl}_4$ : 3050, 3005, 2955, 1630, 1580, 1435, 1355, 1250, 1215, 1095, 1040, 1020, 965, 900, 710 und  $670 \text{ cm}^{-1}$ ; NMR in  $\text{CCl}_4$ : Multipletts bei  $\tau = 9,4$  und 8,9 (Cyclopropan- $\text{CH}_2$  bzw. - $\text{CH}$ ),  $\tau = 6,4$  (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<sup>2,4</sup>]nonan<sup>[12]</sup>,  $F_p = 125^\circ\text{C}$ , IR in  $\text{CCl}_4$ : 3075, 3005, 1030  $\text{cm}^{-1}$ , NMR in  $\text{CCl}_4$ :  $\tau = 9,65$ , 9,15 (Cyclopropan- $\text{CH}_2$  bzw. - $\text{CH}$ ),  $\tau = 8,72$ , 8,44 ( $\text{CH}_2$ ) und  $\tau = 8,15$  (Brückenkopf-H).



Pyrolysiert man (3) unter Stickstoff und in Gegenwart eines  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators bei  $240^\circ\text{C}$ , so erhält man mit 90 % Ausbeute Benzol. Die erhoffte Ringöffnung zum Bicyclo[3.2.2]nona-2,6,8-trien (5)<sup>[7]</sup> trat nicht ein, aber es entstand als Nebenprodukt eine kleine Menge (4). Die Pyrolyse von (3) im Stickstoffstrom über Raschigringen bei  $310^\circ\text{C}$  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 Cyclopropen 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<sup>2,8</sup>]nona-3,7-dien (Barbaralan) (7), dessen NMR-Spektrum mit dem beschriebenen Spektrum<sup>[9]</sup> über-