

## Struktur des Nitroso- und des Nitrodimethylamins

Von P. Rademacher<sup>[\*]</sup>, R. Stølevik<sup>[\*\*]</sup> und W. Lüttke<sup>[\*]</sup>

Herrn Professor H. Brockmann zum 65. Geburtstag gewidmet

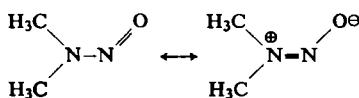
Im Rahmen systematischer Untersuchungen an Donor-Acceptor-Molekülen D-A haben wir die Struktur von Molekülen mittlerer Größe, in denen ein Elektronendonator D direkt mit einem Elektronenacceptor A verknüpft ist, mit Elektronenbeugungs-, IR-, Raman- und NMR-Messungen sowie durch quantenchemische Rechnungen bestimmt. Eine kürzlich veröffentlichte Arbeit über die Struktur des Dimethylnitrosamin-kupfer(II)-chlorids<sup>[1]</sup>,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NO}\text{CuCl}_2$ , veranlaßt uns, die Ergebnisse für die Molekülgeometrie des Nitrosodimethylamins (1) und des Nitrodimethylamins (2) mitzuteilen.

Die Elektronenbeugung von gasförmigem (1) und (2) wurde in der üblichen Weise<sup>[2]</sup> gemessen. Die Molekülparameter (Abstände, Winkel, Wurzeln aus den mittleren Quadraten der Schwingungsamplituden, Schrumpfparameter) wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus den Streuintensitätskurven ermittelt. Bei beiden Molekülen zeigten sich keine signifikanten Abweichungen von der Planarität der Gerüste; dieser Befund wurde durch quantenchemische Rechnungen sowie durch spektroskopische Messungen<sup>[3]</sup> erhärtet.

Für die Molekülgeometrie wurden folgende Daten (Standardabweichungen in Klammern) erhalten:

Symmetrie	$C_s$	$C_{2v}$
Bindungslängen (Å):		
N-O	1,235 (2)	1,223 (2)
N-N	1,344 (2)	1,382 (3)
C-N	1,461 (2)	1,460 (3)
C-H	1,129 (3)	1,121 (5)
Bindungswinkel (°):		
N-N-O	113,6 (2)	114,8 (7)
O-N-O		130,4 (1.3)
C'-N-N	120,3 (3)	116,2 (3)
C''-N-N	116,4 (3)	116,2 (3)
N-C-H	109,6 (8)	101,9 (1.9)

Beim Vergleich der Strukturdaten des gasförmigen (1) mit denen des im  $\text{CuCl}_2$ -Komplex<sup>[1]</sup> gebundenen Moleküls (3) fällt auf, daß letzteres zwar die gleiche C-N-Länge aufweist wie (1), die N-N- und die N-O-Bindung im Komplexliganden dagegen um 0,08 bzw. 0,02 Å deutlich kürzer sind und zugleich der N-N-O- und der C'-N-N-Winkel um 4° größer. Der gegenüber dem freien Molekül (1) in (3) am stärksten verkürzte Abstand N-N spricht dafür, daß der



Elektronenfluß von der Dimethylamino- zur Nitroso-gruppe durch die Komplexbindung noch verstärkt wird, um eine festere Bindung zwischen Ligand und Zentralatom zu ermöglichen.

In diesem Verhalten unterscheidet sich (1) deutlich von Azomethan, das im gasförmigen Zustand<sup>[4]</sup> die gleichen Moleküldimensionen aufweist wie als Ligand im  $\text{CuCl}_2$ -Komplex<sup>[5]</sup>.

Der Unterschied der N-N-Abstände von (1) und (2) (0,04 Å) läßt sich dahingehend deuten, daß die Nitrosogruppe gegenüber der Dimethylaminogruppe als stärkerer Elektronen-acceptor wirkt als die Nitrogruppe.

Ausführliche Mitteilungen über die Elektronenbeugungs-Untersuchungen erscheinen demnächst an anderer Stelle<sup>[6]</sup>.

Eingegangen am 21. Juni 1968 [Z 843]

[\*] Dipl.-Chem. P. Rademacher und Prof. Dr. W. Lüttke  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Windausweg 2

[\*\*] Cand. real. R. Stølevik  
Kjemisk Institutt Universitet i Oslo  
Blindern, Oslo 3 (Norwegen)

[1] U. Klement u. A. Schmidpeter, Angew. Chem. 80, 444 (1968);  
Angew. Chem. internat. Edit. 7, 470 (1968). In Abb. 1 dieser Zuschrift wurde der Wert für den Abstand Cu-O irrtümlich mit 2,82 statt richtig mit 2,28 Å wiedergegeben. — Anmerkung der Redaktion.

[2] A. Almenningen, O. Bastiansen, A. Haaland u. H. M. Seip, Angew. Chem. 77, 877 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 819 (1965).

[3] P. Rademacher u. W. Lüttke, unveröffentlicht.

[4] W. West u. R. Killingworth, J. chem. Physics 6, 1 (1938).

[5] I. D. Brown u. J. D. Dunitz, Acta crystallogr. 13, 28 (1960).

[6] P. Rademacher u. R. Stølevik, Acta chem. scand., im Druck.

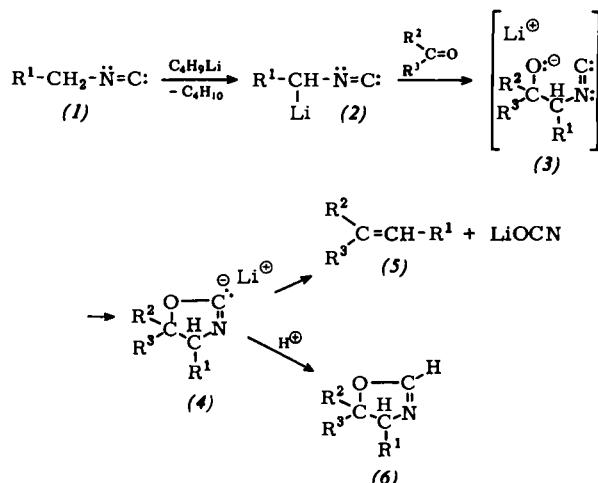
## Carbonyl-Olefinierung mit $\alpha$ -metallierten Isocyaniden

Von U. Schöllkopf und F. Gerhart<sup>[\*]</sup>

Herrn Professor H. Brockmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Wie der Erfolg der Wittig-Reaktion<sup>[1]</sup> beweist, benötigt der Organiker dringend Verfahren zur positionsspezifischen Umwandlung von Carbonylverbindungen in Olefine.

Wir haben nun gefunden, daß bei der Umsetzung von  $\alpha$ -metallierten Isocyaniden (2) mit Aldehyden und Ketonen Olefine (5) entstehen, die ihre Doppelbindung an der Stelle tragen, an der sich ursprünglich die Carbonylgruppe befand. Die Olefinierungs-Reagentien (2) erhält man aus Isocyaniden (1)<sup>[2]</sup> und Basen wie Butyllithium. Entscheidende Zwischenstufen sind die metallierten Oxazoline (4), die aus den Carbonyl-Addukten (3) durch Cyclisierung zustandekommen und dann zu Olefin (5) und Metallcyanat fragmentieren. Je nach Art der Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  vollzieht sich dieser Zerfall mehr oder minder bereitwillig. Die Zwischenstufen (4) bzw. (3) lassen sich mit Protonen (6) abfangen, wobei die Oxazoline gebildet werden<sup>[3]</sup>.



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	T (°C)[a]	Produkt	Ausb. (%)
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-65	1,1-Diphenyl-äthylen [b]	40
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-70	1,1,2-Triphenyl-äthylen [c]	74
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	65	α-Methyl-styrol	65
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH	H	65	1-Phenyl-1,3-butadien [d]	28
CH <sub>2</sub> -CH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-70	1,1-Diphenyl-1,3-butadien [e]	38
CH <sub>2</sub> =CH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	65	1-Phenyl-1,3-butadien	41
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	65	trans-α-Methyl-stilben	44
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		65	Benzyliden-cyclohexan	10

[a] Zersetzungstemperatur von (1); Metallierung und Carbonyladdition bei -70 °C; Tetrahydrofuran als Solvens.

[b] Neben 2-(Diphenylhydroxymethyl)-5,5-diphenyloxazolin.

[c] Neben geringen Mengen 2-(Diphenylhydroxymethyl)-4,5,5-triphenyloxazolin.

[d] Neben 5-(β-Styryl)oxazolin.

[e] Neben 2-(Diphenylhydroxymethyl)-5,5-diphenyl-4-vinyloxazolin.

Die metallierten Isocyanide (2) sind reaktiver als die Triphenylphosphinalkylene. So setzt sich z.B. α-Lithium-benzhydrylisocyanid noch bei -70 °C glatt mit Benzaldehyd zum 1,1,2-Triphenyläthylen (30% Ausbeute) um, während Triphenylphosphin-diphenylmethylen gegen Aldehyde und Ketone inert ist<sup>[1]</sup>.

#### 1,1,2-Triphenyläthylen:

Eine Lösung von 50 mmol Butyllithium in 45 ml Pentan wurde mit 150 ml trockenem Tetrahydrofuran verdünnt. Dazu tropfte man bei -70 °C die Lösung von 5,85 g (50mmol) Benzylisocyanid in 30 ml Tetrahydrofuran. In die intensiv gelbrote Lösung wurden bei -70 °C 9,1 g (50 mmol) Benzophenon, gelöst in 50 ml Tetrahydrofuran, eingetropft. Man ließ auf Raumtemperatur kommen, engte im Vakuum am Rotationsverdampfer ein, versetzte den Rückstand mit 100 ml Wasser, schüttelte die Lösung mit 400 ml Äther aus und trocknete den Extrakt über Magnesiumsulfat. Beim Stehen kristallisierten geringe Mengen von 2-(Diphenylhydroxymethyl)-4,5,5-triphenyloxazolin aus, das abfiltriert wurde. Nach Abziehen des Äthers hinterblieben 13,3 g Rückstand. 3,5 g davon wurden über 300 g Silicagel chromatographiert. Mit Chloroform ließen sich 2,5 g (74 %) 1,1,2-Triphenyläthylen eluieren.

#### α-Methyl-styrol:

Bei -70 °C bereitete man aus Methylisocyanid und Butyllithium in Tetrahydrofuran (analog der obigen Vorschrift) 50 mmol Isocyanmethylolithium. Dazu tropfte man unter Röhren bei -70 °C 2,05 g (50 mmol) Acetophenon und erhielt 40 Std. unter Rückfluß (Stickstoffatmosphäre). Man goß in 600 ml Wasser, extrahierte fünfmal mit je 100 ml Pentan und trocknete über Magnesiumsulfat. Die übliche Aufarbeitung lieferte 3,8 g (65 %) α-Methyl-styrol vom Kp = 60-61 °C/18 Torr.

Eingegangen am 21. August 1968 [Z 863]

[\*] Prof. Dr. U. Schöllkopf und Dr. F. Gerhart  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Windausweg 2

[1] G. Wittig u. U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1959); Zusammenfassungen: U. Schöllkopf, Angew. Chem. 71, 260 (1959); J. Levisalles, Bull. Soc. chim. France 1958, 1021; S. Tripett, Advances org. Chem. 1, 83 (1960); B. Pelc, Chem. Listy 53, 177 (1959); L. A. Yanovskaya, Usp. Chim. 30, 813 (1961); S. Tripett, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 17, 406 (1963); A. Maercker, Org. Reactions 14, 270 (1965).

[2] Zur Synthese von Isocyaniden s. I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer u. K. Offermann, Angew. Chem. 77, 492 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 472 (1965).

[3] Über die Synthese von Oxazolinen mit α-metallierten Isocyaniden s. U. Schöllkopf u. F. Gerhart, Tetrahedron Letters, im Druck.

#### Kristallstruktur von 2,6-Dimethyl-4-phenylphosphabenzol

Von J. C. J. Bart und J. J. Daly<sup>[\*]</sup>

Die unerwartet große chemische Verschiebung im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des von Märkl<sup>[1]</sup> beschriebenen 2,4,6-Triphenylphosphabenzols,  $\delta = -178,2$  ppm (in Pyridin;  $\delta_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0$ ), zeigt eine beträchtliche Entschirmung des Phosphorkernes an: diese Verbindung hat als erste ein Phosphor enthaltendes Ringsystem mit anscheinend aromatischem Charakter.

Hingegen ergab eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[2]</sup> von 1,2,3-Triphenyl-1,2,3-triphosphaindand<sup>[3]</sup> keinerlei Anzeichen für eine Verkürzung der P-C- oder P-P-Bindungslängen; obwohl der Fünfring planar ist, sind die P-C-Bindungen nicht in der Ringebene. Der Fünfring ist also nicht-aromatisch.

Wir haben nun auch die Kristallstruktur von 2,6-Dimethyl-4-phenylphosphabenzol<sup>[4]</sup> untersucht. Die Verbindung (Fp = 62-63 °C) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $P\bar{2}1_2\bar{1}2_1$  mit  $a = 7,312$ ,  $b = 14,333$ ,  $c = 10,820$  Å; die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten  $C_{13}H_{13}P$  (Mol.-Gew. = 200,2).

Die Strukturbestimmung [Hilger-Watts-Lineardiffraktometer<sup>[5]</sup>; dreidimensionale Patterson- und zweidimensionale (Okl-Projektion) Fouriersynthese; Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Berücksichtigung individueller anisotroper Temperaturfaktoren] erreichte einen R-Faktor von 0,077 für 925 Ebenen. Die Wasserstoffatome wurden noch nicht lokalisiert. Die Ergebnisse sind aus der Abbildung zu entnehmen.

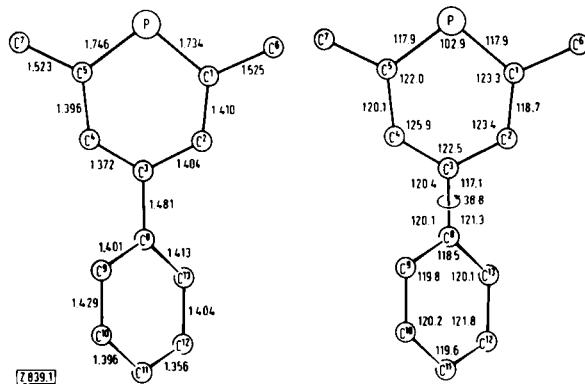


Abb. 1. Projektion eines 2,6-Dimethyl-4-phenylphosphabenzol-Moleküls entlang a. Linke Seite: Bindungslängen (Å); maximale Standardabweichung  $\pm 0,012$  Å. Rechte Seite: Bindungswinkel (°); maximale Standardabweichung  $\pm 0,8$  °.

Das Molekül hat annähernd  $C_2$ -Symmetrie mit einer Symmetriechse durch P und C<sup>11</sup>. Die beiden Sechsringe sind innerhalb der methodischen Fehlertgrenzen planar; der Diederwinkel zwischen den besten Ringebenen (W = Z) beträgt 39 ° und stimmt angenähert mit dem entsprechenden Winkel in Biphenyl (42 ° in der Dampfphase)<sup>[6]</sup> überein. Obwohl der C-P-C-Winkel (103 °) relativ klein ist, wie auch in  $P(C_6H_5)_3$  (103 °)<sup>[7]</sup> und im Phosphamethincyanin-Kation $[(C_9H_9NS)P]^+$  (105 °)<sup>[8]</sup>, wird durch Aufweitung der P-C-C- und C-C-C-Winkel (Mittel: 123,3 °) Planarität erreicht; eine ähnliche Beobachtung wurde schon beim Pyridin<sup>[9]</sup> gemacht, allerdings sind in diesem Falle nur die N-C-C-Winkel größer als 120 °. Die wesentlich gleichen P-C-Abstände lassen sich mit 1,740 Å zwischen den Werten für P=C-Doppelbindung (1,65<sup>[10]</sup> und 1,68<sup>[11]</sup> Å) und den P-C-Bindungslängen in  $P(C_6H_5)_3$  (1,83 Å) einordnen. Im Phosphabenzolring weichen die C-C-Abstände nur wenig vom Mittelwert 1,396 Å ab.