

Struktur des Nitroso- und des Nitrodimethylamins

Von P. Rademacher^[*], R. Stølevik^[**] und W. Lüttke^[*]

Herrn Professor H. Brockmann zum 65. Geburtstag gewidmet

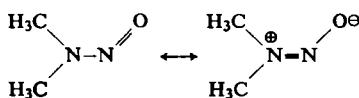
Im Rahmen systematischer Untersuchungen an Donor-Acceptor-Molekülen D-A haben wir die Struktur von Molekülen mittlerer Größe, in denen ein Elektronendonator D direkt mit einem Elektronenacceptor A verknüpft ist, mit Elektronenbeugungs-, IR-, Raman- und NMR-Messungen sowie durch quantenchemische Rechnungen bestimmt. Eine kürzlich veröffentlichte Arbeit über die Struktur des Dimethylnitrosamin-kupfer(II)-chlorids^[1], $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NO}\text{CuCl}_2$, 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^[2] 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^[3] erhärtet.

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

	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}' \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{N}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C}'' \end{array}$ (1)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}' \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{N} \text{---} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C}'' \end{array}$ (2)
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 CuCl_2 -Komplex^[1] 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^[4] die gleichen Moleküldimensionen aufweist wie als Ligand im CuCl_2 -Komplex^[5].

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^[6].

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 Zu-
schrift 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 α -metallierten Isocyaniden

Von U. Schöllkopf und F. Gerhart^[*]

Herrn Professor H. Brockmann zum 65. Geburtstag gewidmet

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

Wir haben nun gefunden, daß bei der Umsetzung von α -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)^[2] 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^[3].

