

beim Abdampfen 9.86 g (67%) kristallines 4-Pyrrolidino-pyridin, das nach Umkristallisation aus Pentan bei 57°C schmolz.

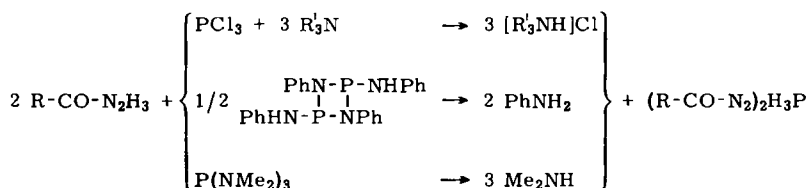
Eingegangen am 27. Dezember 1971 [Z 581 b]

- [1] Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. Thieme Verlag, Stuttgart 1957, Bd. XI/1, S. 68.  
 [2] W. S. Johnson u. B. G. Buell, J. Amer. Chem. Soc. 74, 4517 (1952).  
 [3] J. D. Wilson, J. S. Wagner u. H. Weingarten, J. Org. Chem. 36, 1613 (1971).  
 [4] R. I. Fryer, J. V. Earley, G. F. Field, W. Zally u. L. H. Sternbach, J. Org. Chem. 34, 1143 (1969).  
 [5] H. Vorbrüggen, Angew. Chem. 84, 347 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 4 (1972).  
 [6] A. E. Pierce: Silylation of Organic Compounds. Pierce Chem. Co., Rockford, Ill. 1968.  
 [7] W. Steglich u. G. Höfle, Tetrahedron Lett. 1970, 4727.  
 [8] H. H. Fox u. W. Wenner, J. Org. Chem. 16, 225 (1951).  
 [9] W. K. Detweiler u. E. D. Amstutz, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1483 (1952).

## Spirophosphorane aus Acylhydrazinen und Phosphor(III)-Verbindungen<sup>[1]</sup>

Von Alfred Schmidpeter und Jörg Luber<sup>[\*]</sup>

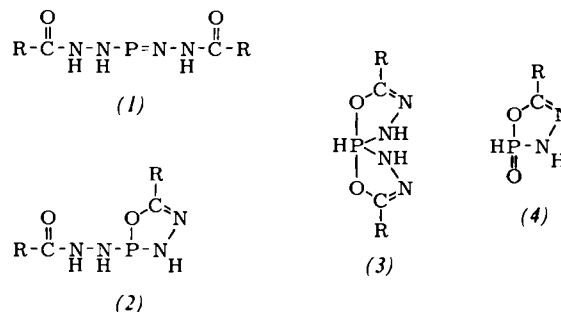
In zwei Patentschriften<sup>[2,3]</sup> wurde über die Reaktion von Carbonsäurehydraziden mit P<sup>III</sup>-Verbindungen berichtet: Mit PCl<sub>3</sub> oder PBr<sub>3</sub> und einem Halogenwasserstoff-Acceptor oder auch mit Diaminodiazadiphosphetiden sollen jeweils Produkte entstehen, in denen ein Phosphoratom



drei Wasserstoffatome zweier Hydrazidmoleküle substituiert. Wir haben gefunden, daß sich solche Verbindungen besonders einfach durch Erwärmen des Hydrazids mit Tris(dimethylamino)phosphan (unter gleichen Bedingungen hingegen nicht mit Trimethylphosphit) erhalten lassen.

Den Produkten waren früher die Strukturen (1) oder (2) zugeschrieben worden<sup>[2,3]</sup>. Formulierung (1) mit zwei-

Diazadiphosphetidin-Rings die normale Dreifachkoordination erreicht. Die fraglichen Verbindungen sind jedoch monomer. Wird die Koordinationslücke des Phosphors in (1) intramolekular durch den Sauerstoff eines Acylhydrazinrestes abgedeckt und zum Ladungsausgleich ein Proton auf den Nachbarstickstoff verschoben, so gelangt man zur anderen Formulierung (2). Auch sie kann nicht zutreffen, da sich die Reste R darin in unterschiedlicher Umgebung befinden, das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (z. B. für R = CH<sub>3</sub>) sie jedoch als äquivalent ausweist.



Eine symmetrische, spirocyclische Struktur (3) kommt zustande, wenn auch der Sauerstoff des zweiten Acylhydrazinrestes am Phosphor koordiniert und zur Tilgung der resultierenden Ladungen ein stickstoffgebundenes Proton auf den Phosphor übertragen wird. Sie läßt sich außer durch die Äquivalenz von R auch durch die Äquivalenz der NH-Protonen, die sich in einer Triplett-Aufspaltung des <sup>31</sup>P-NMR-Signals zu erkennen gibt, durch die PH-Valenz-

schwingungsbande, die <sup>1</sup>J<sub>PH</sub>-Kopplung sowie die für penta-koordinierten Phosphor charakteristische große zugehörige Kopplungskonstante<sup>[4]</sup> (Richtwert für einen O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-umgebenen Phosphor: 765 Hz<sup>[5]</sup>) und hohe <sup>31</sup>P-Abschirmung beweisen (vgl. Tabelle).

Zwischen (2) und (3) wäre an sich ein Tautomeriegleichgewicht nicht unmöglich. Ein Anteil der Phosphan-Form

Tabelle. Kennzeichnende IR- und NMR-Daten von (3) (Verschiebungen gegen TMS bzw. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zu höherem Feld positiv, Signalmultiplizität in Klammern).

R	ν PH (cm <sup>-1</sup> )	ν CN (cm <sup>-1</sup> )	PH	NH	δ <sup>1</sup> H · 10 <sup>6</sup> CH <sub>3</sub>	δ <sup>31</sup> P · 10 <sup>6</sup>	J <sub>PH</sub> (Hz)	J <sub>PNH</sub> (Hz)
CH <sub>3</sub>	2460	1650	-8.60 (2)	-7.40 (2)	-1.86	+51.9 (2 × 3)	810	35
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2460	1630	-8.61 (2)	-8.73 (2)		+55.5 (2 × 3)	828	36
4-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N	2450	1625						

fach koordiniertem Phosphor ist von vornherein auszuschließen. Alle Phosphor(III)-imidamide erwiesen sich bisher als dimer, wobei der Phosphor unter Bildung eines

(2) ist allerdings weder spektroskopisch noch chemisch nachweisbar; sonst für Phosphane charakteristische Reaktionen – z. B. mit siedendem CCl<sub>4</sub> oder mit S<sub>8</sub> in siedendem Benzol – bleiben aus. Die Verbindungen (3) sind in ihrer diesbezüglichen Stabilität den sich von N-unsubstituierten α-Aminoalkoholen herleitenden PH-Spirophosphoranen<sup>[6,7]</sup> mindestens vergleichbar. Von Wasser in Dimethyl-

[\*] Priv.-Doz. Dr. A. Schmidpeter und Dipl.-Chem. J. Luber  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 8 München 2, Meiserstraße 1

formamid wird (3) zu einer faßbaren Zwischenstufe, wahrscheinlich (4) ( $R = CH_3$ ;  $\delta^{31}P = +7.8 \cdot 10^{-6}$ ;  $J_{PH} = 653$  Hz), beim Kochen schließlich vollständig hydrolysiert.

#### 2,2'-Spirobi(1,3,4,2-oxadiazaphospholine):

Eine Lösung von 0.1 mol  $P(NMe_2)_3$  in 50 ml Benzol wird mit 0.05 mol Acylhydrazin einige Stunden zum Sieden erhitzt. Aus der Reaktionslösung kristallisiert (3) beim Abkühlen in ungefähr 90% Ausbeute aus. Mit  $R = 4-C_5H_4N$  ist das Produkt auch bei Siedetemperatur kaum löslich.

Eingegangen am 5. November 1971 [Z 583]

[1] 4. Mitteilung über vier- und fünfgliedrige Phosphorheterocyclen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 1., 2. und 3. Mitteilung: J. Ebeling u. A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* 81, 707 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 674 (1969); A. Schmidpeter, H. Roßknecht u. K. Schumann, *Z. Naturforsch.* 25b, 1182 (1970); A. Schmidpeter u. W. Zeiß, *Angew. Chem.* 83, 397 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 396 (1971).

[2] H. Schmidt, F. Meyer u. G. Domagk, DBP 961 346 (1957).

[3] H. Weidinger u. H. Eilingsfeld, DBP 1 144 274 (1963).

[4] M. Sanchez, L. Beslier, J. Roussel u. R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 3053.

[5] A. Schmidpeter u. K. Schumann, EUCHEM-Conf. „Organic Chemistry of Phosphorus“, Elmau 1971.

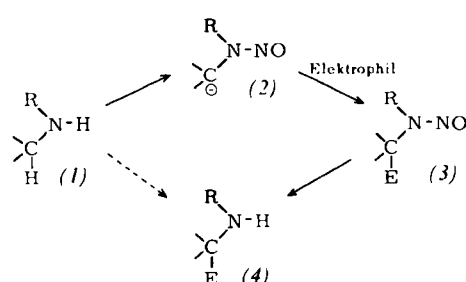
[6] T. Reetz u. J. F. Powers, US-Pat. 3 172 903; *Chem. Abstr.* 63, 2981 (1965).

[7] M. Sanchez, I. F. Brazier, D. Houalla u. R. Wolf, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1967, 3920.

### C—C-Verknüpfungen in $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff sekundärer Amine. Lithium-dimethylnitrosamin<sup>[\*\*]</sup>

Von Dieter Seebach und Dieter Enders<sup>[\*]</sup>

Keefer und Fodor berichteten 1970 über den H/D-Austausch in  $\alpha$ -Stellung zum nitrosierten Stickstoff sekundärer Amine<sup>[2]</sup>. Die synthetische Verwendung entsprechender Anionen (2) würde völlig neuartige Wege zur Herstellung von Aminen eröffnen. Nitrosierung eines sekundären Amins (1), Überführung in ein Metallderivat von (2),



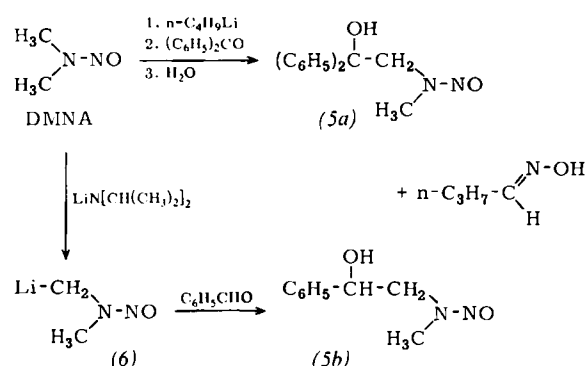
Reaktion mit Elektrophilen zu (3) und Abspaltung<sup>[3]</sup> der Nitrosogruppe würde die nützliche und bisher nicht mögliche elektrophile Substitution (1)  $\rightarrow$  (4) gestatten<sup>[4]</sup>.

[\*] Prof. Dr. D. Seebach und cand. chem. D. Enders  
Institut für Organische Chemie der Universität  
63 Gießen, Ludwigstraße 21

[\*\*] Da Nitrosamine gefährliche organspezifische Carcinogene sind [1], müssen alle Manipulationen mit ihnen unter Wahrung der nötigen Vorsichtsmaßnahmen durchgeführt werden. An neuen Typen von Nitrosaminen, die bei Reaktionen metallierter Nitrosamine zugänglich sind, ist die Krebsforschung interessiert. Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Druckrey, Freiburg, und Herrn Dr. R. Preussmann, Heidelberg, für Diskussionen. – Die Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Am Beispiel des Dimethylamins konnten wir mit einer Reihe von Elektrophilen die Folge (1)  $\rightarrow$  (2)  $\rightarrow$  (3) realisieren; über Entnitrosierungen (3)  $\rightarrow$  (4) liegen umfassende Untersuchungen vor<sup>[3]</sup>.

Unsere ersten Versuche, Dimethylnitrosamin (DMNA) mit Organolithium-Verbindungen zu metallieren, zeigten, daß der nucleophile Angriff am Nitroso-Stickstoff mit dem H/Li-Austausch an der Methylgruppe konkurriert: aufeinanderfolgende Zugabe von n-Butyllithium und Benzophenon zu einer DMNA-Lösung in THF bei  $-80^\circ\text{C}$  lieferte das Addukt (5a) und Butanal-oxim. Ähnlich führten Umsetzungen von Methyl-, tert.-Butyl- und Phenyllithium mit Benzaldehyd als elektrophiler Komponente nur zu maximal 75% NMR-spektroskopisch im Rohprodukt nachweisbarem Alkohol (5b).



Mit Lithiumdiisopropylamid dagegen gelingt praktisch quantitative Metallierung von DMNA zu (6); gibt man äquimolare Mengen Benzaldehyd 10 min nach dem Amid zu, so läßt sich (5b) in >95% Ausbeute isolieren. Wie die abnehmenden Ausbeuten an (5b) bei verzögerter Zugabe des Aldehyds zeigen, zerfällt das Lithiumderivat (6) bei  $-80^\circ\text{C}$  mit einer Halbwertszeit von etwa 2 Std. in ein noch

Tabelle. Ausbeuten (nicht optimiert) und Schmelz- oder Siedepunkte der aus DMNA hergestellten Nitrosamine (5) [a] [10 min nach Vereinigung äquimolarer Mengen DMNA und Lithiumdiisopropylamid ( $-80^\circ\text{C}$ , insgesamt 40 ml THF/n-Hexan 8:2 pro 10 mmol) wurden die Elektrophile zugegeben und 5–10 Std. bei  $-80^\circ\text{C}$  belassen].

Elektrophil	(5), R [a]	Ausb. [%]	Fp [ $^\circ\text{C}$ ] oder Kp [ $^\circ\text{C}/\text{Torr}$ ] [b]
Methyljodid	$CH_3$	75	80/30 [c]
n-Butyljodid	$n-C_4H_9$	75	100/10 [d]
Benzylbromid	$C_6H_5-CH_2$	95	100/0.1 [e]
n-Butanal	$n-C_3H_7-CHOH$	80	120/1
Benzaldehyd	$C_6H_5-CHOH$	95	73
Cyclohexanon	1-Hydroxy-cyclohexyl	90	63 (140/0.2)
2-Cyclohexen-1-on	1-Hydroxy-2-cyclohexenyl	75 [f]	140/0.5
Benzophenon	$(C_6H_5)_2COH$	70	113.5

[a] Die neuen Verbindungen zeigten korrekte Elementaranalysen und die charakteristischen IR- [5a] und NMR-Spektren [5b] von Nitrosaminen.

[b] Badtemperatur bei Kurzwegdestillation.

[c] Kp =  $70^\circ\text{C}/35$  Torr [6].

[d] Kp =  $96-98^\circ\text{C}/13$  Torr [6].

[e] Kp =  $116^\circ\text{C}/2$  Torr [6].

[f] Die Spektren weisen höchstens auf eine Spur Michael-Addukt hin.