

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.

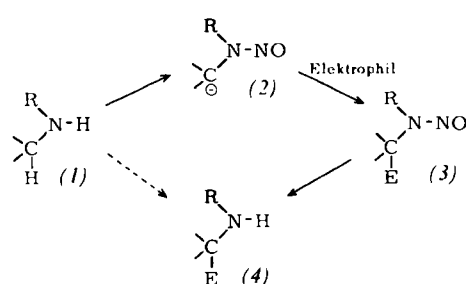
[6] T. Reetz u. J. F. Powers, US-Pat. 3 172 903; *Chem. Abstr.* 63, 2981 (1965).

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

C—C-Verknüpfungen in α -Stellung zum Stickstoff sekundärer Amine. Lithium-dimethylnitrosamin^[**]

Von Dieter Seebach und Dieter Enders^[*]

Keefer und Fodor berichteten 1970 über den H/D-Austausch in α -Stellung zum nitrosierten Stickstoff sekundärer Amine^[2]. 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),



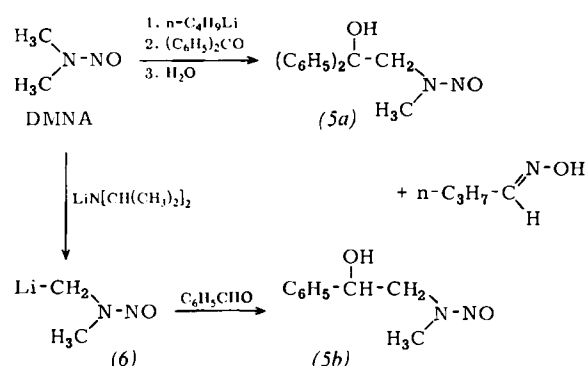
Reaktion mit Elektrophilen zu (3) und Abspaltung^[3] der Nitrosogruppe würde die nützliche und bisher nicht mögliche elektrophile Substitution (1) \rightarrow (4) gestatten^[4].

[*] 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^[3].

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 $-80^\circ C$ 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 $-80^\circ C$ 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 ($-80^\circ C$, insgesamt 40 ml THF/n-Hexan 8:2 pro 10 mmol) wurden die Elektrophile zugegeben und 5–10 Std. bei $-80^\circ C$ belassen].

Elektrophil	(5), R [a]	Ausb. [%]	Fp [$^\circ C$] oder Kp [$^\circ C$ /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 = $70^\circ C$ /35 Torr [6].

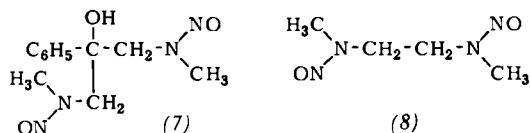
[d] Kp = $96-98^\circ C$ /13 Torr [6].

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

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

nicht identifiziertes Produkt. In der Tabelle sind die Verbindungen (5) zusammengestellt, die wir mit verschiedenen Elektrophilen erhielten.

Mit Benzoylchlorid isolierten wir ein Produkt (75%, $F_p = 110^\circ\text{C}$), dem wir aufgrund von Elementaranalyse, IR-Spektrum (intensive Bande bei 3300 cm^{-1}) und osmotrischer Molgewichtsbestimmung (gef. 270, ber. 252) die Struktur eines Diadduktes (7) zuordnen; mit Jod entsteht das Dimere (8) (95%, $F_p = 57^\circ\text{C}$, identisch mit authenti-



scher Vergleichsprobe^[7]). Die Übertragung der neuen Reaktion auf andere Elektrophile und Nitrosamine wird zur Zeit untersucht.

Eingegangen am 1. Februar 1972 [Z 582]

- [1] H. Druckrey, R. Preussmann, S. Ivankovic u. D. Schmähl, Z. Krebsforsch. 69, 103 (1967).
 [2] L. K. Keefer u. C. H. Fodor, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5747 (1970); vgl. auch R. R. Fraser u. Y. Y. Wigfield, Tetrahedron Lett. 1971, 2515.
 [3] Übersicht über Darstellung und Reaktionen von Nitrosaminen: A. L. Fridman, F. M. Mukhametshin u. S. S. Novikov, Usp. Khim. 40, 34 (1971).
 [4] Die Gruppierung $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2^\oplus$ zur nucleophilen Einführung einer primären Aminomethylgruppe steht in Form von mehreren Reagentien zur Verfügung: $\text{N}\equiv\text{C}^\oplus$, $\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_2^\oplus$, $:\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2^\oplus$ [U. Schöllkopf, Angew. Chem. 82, 795 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 763 (1970)], $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2^\oplus$ [Th. Kauffmann, E. Köppelmann u. H. Berg, Angew. Chem. 82, 138 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 163 (1970)].
 [5] a) P. Rademacher u. W. Lüttke, Spectrochim. Acta 27 A, 715 (1971), u. dort zit. Lit.; b) G. J. Karabatsos u. R. A. Taller, J. Amer. Chem. Soc. 86, 4373 (1964), u. dort zit. Lit.
 [6] R. Preussmann, Dissertation, Universität Freiburg 1966.
 [7] P. Schneider, Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 3076 (1895).

Strukturisomere Metallchelate unsymmetrischer *o,o'*-Dihydroxyazoverbindungen

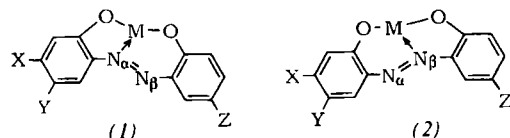
Von Helmut Pfitzner^[*]

Metallkomplexverbindungen von *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffen wurden erstmalig vor sechs Jahrzehnten hergestellt^[1]; seitdem ist diese Verbindungsklasse intensiv untersucht und auf ihre technische Anwendbarkeit hin geprüft worden^[2].

Vielfach ist diskutiert worden, welches der beiden Stickstoffatome der Azobrücke dem komplex gebundenen Metall als Ligand zuzuordnen sei; bei unsymmetrischen *o,o'*-Dihydroxyazoverbindungen sind zwei strukturisomere Metallchelate, (1) und (2), denkbar, die als N_α - bzw. N_β -Isomere bezeichnet werden können.

Wir haben diese Frage an den 1:1-Kupfer(II)- und 1:1-Nickel(II)-Komplexverbindungen^[3] des unsymmetrisch substituierten *o,o'*-Dihydroxyazobenzols geprüft.

[*] Dr. H. Pfitzner
 Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Farbenlaboratorium
 67 Ludwigshafen

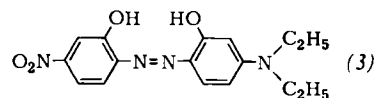


- (a), $M = \text{Cu}$
 $X = \text{Cl}, \text{SO}_2\text{NH}_2$
 $Y = \text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$
 $Z = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{Cyclohexyl}$
 (b), $M = \text{Ni}$
 $X = \text{H}, \text{Cl}, \text{OCH}_3, \text{NO}_2, \text{SO}_2\text{NH}_2$
 $Y = \text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{NO}_2$
 $Z = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{NHCOCH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{Cyclohexyl}$

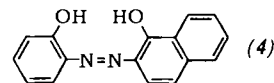
Die chromatographische Untersuchung ergab, daß in vielen Fällen zwei Verbindungen gleicher Zusammensetzung nachgewiesen werden können, die etwa im Verhältnis 1:1 entstehen. Die chromatographische Trennung gelingt an Kieselgel mit Pyridin/Benzol (ca. 1:9). Die Farbtöne der Isomeren sind nach dem visuellen Eindruck gleich; nur bei den Nitro-Verbindungen sind Unterschiede erkennbar.

Besonders gute Trenneffekte zeigten die Metallkomplexe (1a)/(2a) und (1b)/(2b). Auffallend ist, daß die isomeren Nickelchelate in ihren R_f -Werten stärker voneinander abweichen als die entsprechenden Kupferkomplexe.

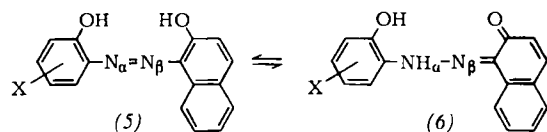
Eine starke Polarisierung des Moleküls, wie in (3), führt zur Bildung nur eines Metallkomplexes.



Bei den symmetrischen Metallchelaten des *o,o'*-Dihydroxyazobenzols ($X = \text{H}$ und $Y = Z$) sind erwartungsgemäß keine Isomeren nachzuweisen; ebenso wenig sind sie bei den Kupfer- und Nickelkomplexen der symmetrischen *o,o'*-Dihydroxyazonaphthaline aufzufinden. Dagegen lassen sich die Komplexverbindungen des unsymmetrischen Grundkörpers (4) und seiner Derivate chromatographisch



in die N_α - und N_β -Isomeren trennen. *o,o'*-Dihydroxyazofarbstoffe vom Typ (5) und (6), die β -Naphthol als Kupplungskomponente enthalten, ergeben stets nur einen



Komplextyp (N_α), der von der Chinonhydrazonform dieser Verbindungsklasse abzuleiten ist^[4]; gleiches gilt für Pyrazolonfarbstoffe, die in der Ketohydrazonform vorliegen^[5].

Soweit einheitliche Isomere isoliert wurden, konnte festgestellt werden, daß die Isomerisierung von N_α nach N_β