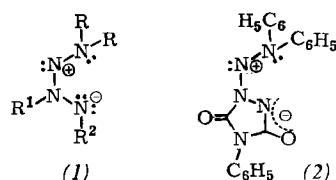


- [4] H. Schmidbaur, K.-H. Mitschke u. J. Weidlein, *Angew. Chem.* 84, 165 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 144 (1972); H. Schmidbaur und H. Stühler, *ibid.* 84, 166 (1972); *ibid.* 11, 145 (1972).
 [5] A. P. Hagen, C. R. Higgins u. P. J. Russo, *Inorg. Chem.* 10, 1657 (1971); R. B. King, M. B. Bisnette u. A. Fronzaglia, *J. Organometal. Chem.* 5, 341 (1966).
 [6] H. Schmidbaur u. W. Tronich, *Chem. Ber.* 100, 1032 (1967); H. Schmidbaur u. W. Malisch, *ibid.* 103, 3448 (1970).
 [7] W. Malisch, H. Schmidbaur u. M. Kuhn, *Angew. Chem.* 84, 538 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 516 (1972).
 [8] J. M. Burlitch, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 4563 (1969).

Die Struktur der Amino-azimine

Von J. E. Weidenborner, Egon Fahr, Monika J. Richter und K.-H. Koch^[*]

Die Addition von Amino-nitrenen an Azoverbindungen führt zur Bildung von Amino-aziminen (1)^[1,2]. Die Struktur^[3] dieser neuartigen Verbindungen konnte nun durch Röntgen-Strukturanalyse des Amino-azimins (2)^[4] bewiesen werden.



Kristallographische Daten: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 12.503 \pm 0.004$, $b = 8.100 \pm 0.006$, $c = 9.610 \pm 0.003$ Å; $\alpha = 96.24 \pm 0.03^\circ$, $\beta = 95.04 \pm 0.02^\circ$, $\gamma = 115.63 \pm 0.03^\circ$, d_{exp} (in wäßriger NaBr-Lösung) $= 1.373 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, d_{ber} (mit $Z = 2$) $= 1.376 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Die Intensitäten wurden mit einem rechnergesteuerten Einkristall-Diffraktometer vom Typ CCXD^[5] gemessen. Insgesamt sind 1717 voneinander unabhängige Reflexe berücksichtigt worden. Nach der üblichen Lorentz-Polarisations-Korrektur erfolgte die Berechnung der normierten Struktur- (E-Faktoren) und der Temperatur-Faktoren nach Wilson^[6]. Die Struktur wurde durch symbolische Addition^[7] unter Zuhilfenahme einer für den IBM-Rechner 360/91 geschriebenen Version des SORTE-Programms bestimmt^[8,9]. Drei Symbole wurden eingeführt und insgesamt 333 Vorzeichen für Reflexe mit $E > 1.45$ festgelegt. Von den acht möglichen, berechneten Elektronendichte-Verteilungen zeigte nur eine eindeutig die Position der 27 Nicht-Wasserstoff-Atome. Dieser Struktur-Vorschlag ergab

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} = 34\%.$$

Die Struktur-Verfeinerung erfolgte nach dem Verfahren der „kleinsten Quadrate“. Die Lage der Wasserstoff-Atome wurde durch Differenz-Synthese bestimmt. Die Punktlagen wurden in die Verfeinerung mit einbezogen,

[*] J. E. Weidenborner
 IBM Research Division
 Thomas J. Watson Research Center
 Yorktown Heights, N. Y. 10598 (USA)
 Prof. Dr. E. Fahr, M. J. Richter und Dr. K.-H. Koch
 Institut für Organische Chemie der Universität
 87 Würzburg, Landwehr

die dann einen R-Wert von 6.1% ergab. Die Molekül-Struktur ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

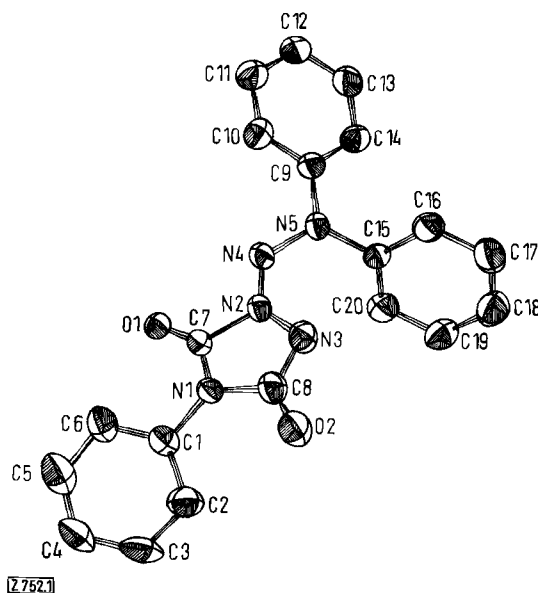


Abb. 1. Struktur von 2-(Diphenylamino-aminylio)-3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-id (2) sowie Bindungs-Abstände und Bindungs-Winkel. Geschätzte Standard-Abweichungen in Klammern, angegeben in Einheiten der letzten Dezimale:

C1 - N1 = 1.435(8) Å	N4 - N5 = 1.340(7) Å
C7 - N1 = 1.333(7) Å	C9 - N5 = 1.429(8) Å
C7 - N2 = 1.497(7) Å	C15 - N5 = 1.447(8) Å
N2 - N3 = 1.360(7) Å	C7 - N1 - C8 = 110.2(9)°
C8 - N3 = 1.344(8) Å	N1 - C7 - N2 = 102.0(7)°
C8 - N1 = 1.445(8) Å	C7 - N2 - N3 = 112.3(8)°
C7 - O1 = 1.197(7) Å	N2 - N3 - C8 = 105.1(8)°
C8 - O2 = 1.211(8) Å	N3 - C8 - N1 = 110.3(8)°
N2 - N4 = 1.269(7) Å	N2 - N4 - N5 = 116.9(9)°

Die Röntgen-Strukturanalyse zeigt überraschenderweise, daß das Molekül durch die Einfachbindungen C7 - N2 und C8 - N1 in zwei isolierte konjugierte Systeme aufgeteilt wird. Die drei N—N-Bindungen sind alle kürzer als normale N—N-Einfachbindungen (1.44 Å^[10,11]); der Abstand N2—N4 ist nur wenig länger als der einer Doppelbindung (1.24 Å^[10,11]). Die Berechnung der sich am besten den Atomlagen des fünfgliedrigen Ringes anpassen- den Ebene erfolgte nach der Methode der „kleinsten Quadrate“. Sie kann durch die Gleichung

$$0.4001 x + 0.7802 y - 0.4808 z = 1.918$$

dargestellt werden. Die Verschiebungen der fünf Atome aus dieser Ebene sind gering, aber signifikant (Standard- Abweichungen in Klammern):

N1	0.017 (5) Å
C7	-0.013 (6) Å
N2	0.004 (5) Å
N3	0.007 (5) Å
C8	-0.015 (6) Å

Eingegangen am 28. September 1972 [Z 752]

[1] K.-H. Koch u. E. Fahr, *Angew. Chem.* 82, 636 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 634 (1970).

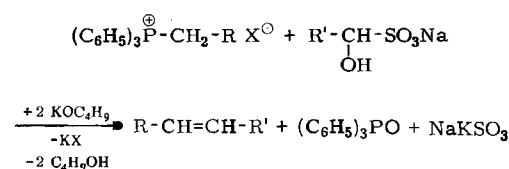
[2] L. Hoesch, M. Karpf, E. Dunkelblum u. A. S. Dreiding, *Chimia* 25, 245 (1971).

- [3] Andere Strukturvorschläge siehe [2] und R. C. Kerber, J. Org. Chem. 37, 1587 (1972).
- [4] Die für die Röntgen-Strukturanalyse benötigten Kristalle wurden durch vorsichtige Umkristallisation der thermisch instabilen Verbindung aus Essigester gewonnen. Zur Darstellung von (2) siehe [1].
- [5] H. Cole, Y. Okaya u. F. W. Chambers: Description and Manual for AXDA III. IBM Research Report No. RC2313.
- [6] A. J. C. Wilson, Nature 150, 151 (1942).
- [7] I. L. Karle u. J. Karle, Acta Crystallogr. 16, 969 (1963).
- [8] A. L. Bednowitz u. B. Post, Acta Crystallogr. 21, 566 (1966).
- [9] Y. Okaya u. A. L. Bednowitz, Acta Crystallogr. 22, 111 (1967).
- [10] L. E. Sutton: Interatomic Distances-Supplement. Spec. Publ. No. 18. The Chemical Society, London 1965.
- [11] International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III. Kynoch Press, Birmingham 1962.

Die Wittig-Reaktion von Triphenyl-alkylen-phosphoranen mit Natrium- α -hydroxysulfonaten

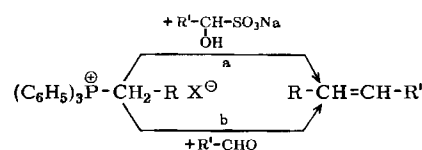
Von Gerhard Koszmehl und Bodo Bohn^[*]

Die Olefinsynthese nach Wittig aus Triphenyl-alkylenphosphoranen und Aldehyden^[1] gelingt, wie wir jetzt fanden, auch aus diesen Phosphoranen und Natrium- α -hydroxysulfonaten (Aldehyd-Hydrogensulfit-Addukten) der aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Reihe. Gegenüber der normalen Wittig-Reaktion zeichnet sich die neue Reaktion, die unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wird, durch allgemein höhere Ausbeuten und reinere Produkte aus. Diese werden in einer sterisch begünstigten, wenn nicht sogar stereospezifischen Reaktion gebildet und fallen oftmals sofort mit dem Schmelzpunkt der reinen *trans*- oder *all-trans*-Verbindung an. Der sterische Verlauf der Reaktion hängt sehr stark vom Lösungsmittel sowie von Art und Menge der eingesetzten Base ab. Mechanistische Untersuchungen sind im Gange.



Die besten Ergebnisse bezüglich des sterischen Verlaufs sowie der Ausbeute werden bei 1- bis 2-stündiger Umsetzung bei 60°C in wasserfreiem DMF unter Zusatz von 2.2 mol K-tert.-Butanolat erzielt. Der Anteil an *trans*- oder *all-trans*-Verbindung wurde außer durch den Vergleich der Schmelzpunkte durch IR- und NMR-Spektren sowie gaschromatographisch überprüft.





In einigen Fällen läßt sich ein stereobegünstigter oder stereoselektiver Ablauf der normalen Wittig-Reaktion durch zugesetztes NaHSO_3 erreichen, was auch durch den Zusatz von Li-Salzen bis zu einem gewissen Grade möglich ist^[2, 3]



[*] Prof. Dr. G. Koszmehl und Dipl.-Chem. B. Bohn
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Thielallee 63-67

Tabelle 1 zeigt, daß bei der Umsetzung der Triphenylalkyl-phosphoniumsalze mit den Natrium- α -hydroxysulfonaten höhere Rohausbeuten und höhere Schmelzpunkte der Rohprodukte erhalten werden als bei Umsetzungen mit den Aldehyden.

Tabelle 1. Umsetzung von Triphenyl-alkylen-phosphoranen a) mit Natrium- α -hydroxysulfonaten und b) mit Aldehyden. Bedingungen: 1- bis 2-stündige Reaktion bei 60°C in DMF unter N₂.

R	X	R'	Weg	Roh- Ausb. [%]	Roh- Fp [°C]	Fp [°C] [a]
C ₆ H ₅	Cl	C ₆ H ₅	a	91	125	124-125
C ₆ H ₅	Cl	C ₆ H ₅	b	$\left\{ \begin{array}{l} 45 \\ 50 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 122 \\ \text{ölig-fest} \end{array} \right.$	124-125
H ₃ C-C ₆ H ₄	Br	H ₃ C-C ₆ H ₄	a	89	180	177-178[4]
H ₃ C-C ₆ H ₄	Br	H ₃ C-C ₆ H ₄	b	79	150-170	177-178[4]
H ₃ CO-C ₆ H ₄	Cl	O ₂ N-C ₆ H ₄	a	82	128-130	129-130[5]
H ₃ CO-C ₆ H ₄	Cl	O ₂ N-C ₆ H ₄	b	43	105-125	129-130[5]
H ₃ CO-C ₆ H ₄	Cl	O ₂ N-C ₆ H ₄ [b]	b	85	132-134	129-130[5]
C ₆ H ₅	Cl	C ₆ H ₄ -CH=CH	a	60	148	152-153[6]
C ₆ H ₅	Cl	C ₆ H ₄ -CH=CH	b	53	145-146	152-153[6]
	Cl	 -CH=CH	a[c]	81	173-174	170-171[7]
	Cl	 -CH=CH	b[d]	53	$\left\{ \begin{array}{l} 165-167 \\ 85-110 \end{array} \right.$	170-171[7]

[a] Fp der reinen *trans*- oder *all-trans*-Verbindung.
 [b] Unter Zusatz von 1 oder 2 Äquivalenten NaHSO_3 .
 [c] Diese Verbindung wurde auch aus Triphenyl-phenyl-phosphoniumchlorid und $\text{NaO}_3\text{S}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{SO}_3\text{Na}$ dargestellt; Roh-Ausb. 85%, Roh-Fp = 171–172°C.
 [d] Diese Verbindung wurde auch aus Triphenyl-phenyl-phosphoniumchlorid und $(\text{OHC}-\text{CHO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dargestellt; Roh-Ausb. 73%, Roh-Fp = 154–165°C.

Bei der Umsetzung von Alkyl-diphenyl-oxophosphoranen, Alkylphosphonaten sowie Alkylphosphinaten mit Natrium- α -hydroxysulfonaten entstehen ebenfalls Olefine.

Eingegangen am 29. November 1972 [Z 758]

- [1] G. Wittig, *Angew. Chem.* **68**, 505 (1956).
- [2] M. Schlosser u. K. F. Christmann, *Liebigs Ann. Chem.* **708**, 1 (1967).
- [3] M. Schlosser, K. F. Christmann u. A. Piskala, *Chem. Ber.* **103**, 2814 (1970).
- [4] M. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **33**, 406 (1960).
- [5] R. Ketcham, D. Jambotkar u. L. Martinelli, *J. Org. Chem.* **27**, 4666 (1962).
- [6] S. Misumi u. M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **36**, 399 (1963).
- [7] P. Ribereau u. P. Pastour, *Bull. Soc. Chim. France* **1969**, 2076.

Nitril/Amin-Komproportionierung zu zwei Iminen^[**]

Von *Hans-Dieter Scharf* und *Ludwig Kamm*^[*]

Eine überraschend verlaufende, unkatalysierte Wasserstoffübertragung von Aminen mit α -Wasserstoffatom auf eine aromatische Nitrilgruppe unter Bildung zweier Iminfunktionen beobachteten wir beim Erhitzen des violetten

[*] Prof. Dr. H.-D. Scharf und Dipl.-Chem. L. Kamm
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1

[**] Diese Arbeit wurde durch Sachmittel des Fonds der chemischen Industrie unterstützt.