

[\*\*] *M. N.* dankt der schweizerischen Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie für ein Stipendium. *Frl. M. Ruppert* gilt unser Dank für geschickte experimentelle Mitarbeit.

[1] *K. Hafner* u. *J. Schneider*, Liebigs Ann. Chem. 624, 37 (1959); *K. Hafner* u. *G. Schneider*, *ibid.* 672, 194 (1964); *K. Hafner* u. *M. Kreuder*, Angew. Chem. 73, 657 (1961); *K. Hafner*, *R. Fleischer* u. *K. Fritz*, Angew. Chem. 77, 42 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 69 (1965).

[2] *F. Wille* u. *F. Knörre*, Chem. Ber. 85, 841 (1952); DBP. 944852 (1956), Chem. Abstr. 52, 16300b (1958). Wir danken der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG, Ludwigshafen, für die Überlassung von (1a).

[3] *E. Benary*, Chem. Ber. 63, 1573 (1930).

[4] Propiolsäure nach *V. Wolf*, Chem. Ber. 86, 735 (1953); Methylester durch zweitägiges Kochen unter Rückfluß mit 10% konz.  $H_2SO_4$  in wasserfreiem Methanol; (1c) durch Addition von Dimethylamin an Propiolsäuremethylester in Tetrahydrofuran bei 20°C.

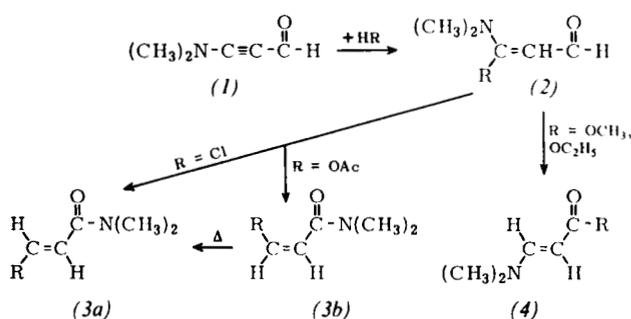
[5] Von allen beschriebenen Verbindungen wurden korrekte Analysendaten erhalten.

[6] Gesamtausbeute über alle Stufen. Die Acetylene wurden durch Kugelrohrdestillation bei  $10^{-4}$  Torr und Ofentemperaturen von 20°C (4a), 40°C (4b) und 30°C (4c) gereinigt. Die Ausbeuten sinken bei höheren Temperaturen rasch ab.

### Eine neuartige Umlagerung substituierter 3-Aminopropenale<sup>[\*\*]</sup>

Von *M. Neuenschwander* und *K. Hafner*<sup>[\*]</sup>

3-(Dimethylamino)prop-2-in-1-al (1) liefert bei Zugabe von äquimolarer Menge HCl in wasserfreiem Tetrahydrofuran bei 0°C den reaktiven Aldehyd (2),  $R = Cl$ <sup>[1]</sup>, der sich bei der Aufarbeitung in isomerenfreies<sup>[2]</sup> *trans*-3-Chlor-*N,N*-dimethylacrylamid (3a),  $R = Cl$ , umlagert (Ausbeute 80%)<sup>[3]</sup>. Die intensive Bande des UV-Spektrums von (3a),  $R = Cl$ , liegt bei dem für Säureamide ähnlicher Struktur charakteristischen Wert von 216 nm (n-Hexan), das AB-System der Vinylprotonen im NMR-Spektrum bei  $\tau = 2,77$  und 3,32 ( $J = 13$  Hz)<sup>[4]</sup>; die Hydrierung von (3a),  $R = Cl$ , mit Pd-Mohr (20°C, in Benzol) liefert *N,N*-Dimethylpropionamid. Bei der analogen Umsetzung von (1) mit Eisessig kann der Aldehyd (2),  $R = OAc$ , nicht isoliert werden; man erhält vielmehr isomerenfreies<sup>[2]</sup> *cis*-3-Acetoxy-*N,N*-dimethylacrylamid (3b),  $R = OAc$ , 80% [NMR in  $CDCl_3$ ;  $\tau = 2,58/D$  ( $J = 7,5$  Hz)/1H;  $\tau = 4,43/D$ /1H;  $\tau = 6,90$  und  $6,94/2S/6H$ ;  $\tau = 7,75/S/3H$ ], das sich beim Erhitzen auf 60°C in das thermodynamisch stabilere *trans*-Isomer (3a),  $R = OAc$ , umlagert [NMR in  $CDCl_3$ ;  $\tau = 1,73/D$  ( $J = 12$  Hz)/1H;  $\tau = 3,73/D$ /1H;  $\tau = 6,93/S/6H$ ;  $\tau = 7,79/S/3H$ ]. (3b),  $R = OAc$ , läßt sich zu 3-Acetoxy-*N,N*-dimethylpropionamid hydrieren (Pd/ $H_2$ , 20°C, in Benzol).



Mit äquimolarer Menge Diäthylamin oder mit einem Überschuß von Methanol oder Äthanol<sup>[5]</sup> reagiert (1) mit hoher Stereoselektivität<sup>[6]</sup> zu den isolierbaren Aldehyden (2),  $R = N(C_2H_5)_2$ ,  $OCH_3$  bzw.  $OC_2H_5$ , deren Umlagerungstendenz weniger ausgeprägt ist als die der Addukte von (1) mit HCl oder Essigsäure und in der Reihe  $OCH_3 > OC_2H_5 >$

$N(C_2H_5)_2$  abnimmt: Während 3-(Diäthylamino)-3-(dimethylamino)prop-2-en-1-al (2),  $R = N(C_2H_5)_2$ , bei 60 bis 80°C nur in Spuren umgelagert wird, entsteht beim Erhitzen von 3-Methoxy-3-(dimethylamino)prop-2-en-1-al (2),  $R = OCH_3$  [gelbes Öl, Ausb. 90%, NMR in  $CDCl_3$ :  $\tau = 0,72/D$  ( $J = 8$  Hz)/1H;  $\tau = 5,46/D$ /1H;  $\tau = 6,16/S/3H$ ;  $\tau = 7,06/S/6H$ ] in  $CHCl_3$  auf 60°C der isomere *trans*-3-(Dimethylamino)acrylsäuremethylester (4),  $R = OCH_3$  [57% Ausb., Fp = 46–47°C,  $\lambda_{max}$  in  $CH_2Cl_2$ : 278 nm,  $\log \epsilon = 4,28$ , NMR in  $CDCl_3$ :  $\tau = 2,57/D$  ( $J = 13$  Hz)/1H;  $\tau = 5,50/D$ /1H;  $\tau = 6,35/S/3H$ ;  $\tau = 7,09/S/6H$ ], dessen Konstitution auch durch Vergleich mit dem aus Propiolsäuremethylester und Dimethylamin dargestellten (4),  $R = OCH_3$ , gesichert wurde.

Die neuartige Umlagerung der 3-Aminopropenalderivate (2) verläuft offenbar mit hoher Stereoselektivität; eine viergliedrige cyclische Zwischenstufe oder ein entsprechender Übergangszustand ist wahrscheinlich. Die zur Aufklärung des Mechanismus<sup>[7]</sup> wichtige Konfiguration der Aldehyde (2) kann aus den vorliegenden Befunden nicht festgelegt werden. Mit dem weiteren Studium dieser Reaktion sind wir beschäftigt.

Eingegangen am 15. Januar 1968 [Z 713b]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[\*] Dr. M. Neuenschwander und Prof. Dr. K. Hafner  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[\*\*] *M. N.* dankt der schweizerischen Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie für ein Stipendium. *Frl. M. Ruppert* gilt unser Dank für geschickte experimentelle Mitarbeit.

[1] Der Aldehyd (2),  $R = Cl$ , läßt sich bei schonender Aufarbeitung in unreiner Form gewinnen [UV in  $CH_2Cl_2$ :  $\lambda_{max} = 297$  nm; NMR in  $CDCl_3$ :  $\tau = 0,45/D$ /1H und  $\tau = 4,80/D$  ( $J = 7$  Hz) 1H;  $\tau = 6,81/S/6H$ ].

[2] Kontrolle der Reinheit durch NMR-Spektren.

[3] Analog entsteht bei der Addition von HCl an 3-(*N*-Methylanilin)prop-2-in-1-al (NMR in  $CDCl_3$ :  $\tau = 0,73/S/1H$ ;  $\tau$  ca. 2,75/M/5H;  $\tau = 6,62/S/3H$ ; IR in  $CCl_4$ :  $\nu_{C\equiv C} = 2170$   $cm^{-1}$ ) durch Umlagerung *trans*-3-Chlor-*N*-methylacrylanilid [NMR in  $CDCl_3$ :  $\tau = 2,3-2,9/M/6H$ , darin  $\tau = 2,64/D$  ( $J = 13$  Hz);  $\tau = 3,78/D$  ( $J = 13$  Hz)/1H;  $\tau = 6,63/S/3H$ ].

[4] Für Kopplungskonstanten ähnlicher Verbindungen vgl. *E. Winterfeldt* u. *H. Preuss*, Chem. Ber. 99, 450 (1966).

[5] Da die Reaktionsgeschwindigkeit in verdünnten äquimolaren Lösungen zu klein ist, wurde die Umsetzung im entsprechenden Alkohol ausgeführt.

[6] Nach den NMR-Spektren werden die Addukte (2),  $R = N(C_2H_5)_2$ ,  $OCH_3$ ,  $OC_2H_5$ , mit einer Stereoselektivität von ca. 90% gebildet.

[7] Zum sterischen Verlauf von Additionen an  $C\equiv C$ -Bindungen vgl. *R. Huisgen*, *B. Giese* u. *H. Huber*, Tetrahedron Letters 1967, 1883 (dort weitere Zitate); *E. Winterfeldt*, Angew. Chem. 79, 389 (1967) (dort weitere Zitate); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 423 (1967).

### Struktur des Dimethylnitrosamin-kupfer(II)-chlorids<sup>[1]</sup>

Von *U. Klement* und *A. Schmidpeter*<sup>[\*]</sup> [2]

Nitrosamine bilden mit Halogeniden der Metalle und Nichtmetalle Additionsverbindungen. Potentiell besitzen alle drei Gerüstatome des Nitrosamins Donatorfunktion. Bei Halogeniden mit ausgeprägtem Lewis-Säure-Charakter wurde zunächst eine Koordination des Amin-Stickstoffs angenommen<sup>[3]</sup>, später aber  $^1H$ -NMR-spektroskopisch eine Koordination des Nitroso-Sauerstoffs gefunden<sup>[4]</sup>. Bei den Nitrosamin-Komplexen der Übergangsmetallhalogenide sprachen die IR-Spektren zwar ebenfalls für eine Bindung an den Sauerstoff<sup>[4,5]</sup>, die Verhältnisse blieben aber insofern unklar, als die Stöchiometrie der 1:1-Komplexe mit Metall(II)-halogeniden nahelegte, daß sie das Nitrosamin nicht als nur einzähnigen Liganden enthalten.

Wir haben das in wohl ausgebildeten, aber sehr leicht spaltbaren, roten Kristallen anfallende  $(CH_3)_2N-NOCuCl_2$  (1)