

ALFRED SCHMIDPETER

Reaktionen von Nitrosaminen mit Elektrophilen, II¹⁾

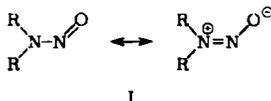
Nitrosamin-Additionsverbindungen

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

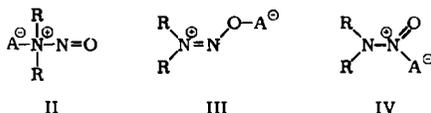
(Eingegangen am 4. Juli 1963)

Dialkylnitrosamine bilden mit vielen Metall- und Nichtmetallhalogeniden 1:1- bzw. 1:2-Additionsverbindungen. Für einige Verbindungen ließ sich mit Hilfe der protonenmagnetischen Resonanz die Bindung der Acceptormolekel an den Sauerstoff des Nitrosaminsystems beweisen.

Das Bindungssystem der Dialkylnitrosamine (I) läßt sich nach



beschreiben. Eine erhebliche Beteiligung der polaren Grenzformel wird unter anderem durch das ¹H-NMR-Spektrum belegt. Es zeigt im Falle des Dimethylnitrosamins bei Raumtemperatur zwei Signale²⁾, für deren gegenseitige chemische Verschiebung wir ziemlich lösungsmittelunabhängig den Wert 0.7 ppm fanden. Die beiden Methylgruppen sind demnach ungleichwertig, nämlich *cis*- bzw. *transständig* zum Nitrosylsauerstoff. Aus der Temperaturabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums wurde für die Rotationshinderung um die N—N-Bindung eine Energieschwelle von 23 kcal/Mol berechnet²⁾. Die obige Mesomerie legt nahe, daß in einem Nitrosamin entweder der Aminstickstoff oder der Nitrosylsauerstoff als nucleophiles Zentrum mit einer Acceptormolekel A reagieren kann. Schließlich ist auch eine gewisse Donorfunktion des zentralen Stickstoffatoms in Betracht zu ziehen. In der vorliegenden Arbeit wird über einige Additionsverbindungen der Dialkylnitrosamine mit elektrophilen Metall- und Nichtmetallhalogeniden berichtet. Für diese bestehen demnach die Strukturmöglichkeiten II, III und IV.



Zu diesem Strukturproblem liegen im Falle der bereits bekannten Dialkylnitrosamin-Verbindungen von BF₃ IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen vor. Maßgeblich jedoch auf Grund des chemischen Befundes, daß die Verbindungen bei der thermischen Zersetzung NO abspalten, wurde ihnen Struktur II (A = BF₃) mit einer Bindung des Bors an den tertiären Stickstoff zuerkannt³⁾. Additionsverbindun-

¹⁾ I. Mittel.: A. SCHMIDPETER, Tetrahedron Letters [London] 1963, 1421.

²⁾ C. E. LOONEY, W. D. PHILLIPS und E. L. REILLY, J. Amer. chem. Soc. 79, 6136 [1957].

³⁾ J. GOUBEAU, Angew. Chem. 73, 305 [1961].

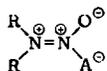
gen der den Nitrosaminen strukturanalogen Carbonsäureamide mit Elektrophilen kennt man seit langem. In jüngerer Zeit an solchen Verbindungen durchgeführte spektroskopische Untersuchungen sprechen teils für eine Bindung des Acceptors an den Amidstickstoff⁴⁾, in anderen Fällen jedoch eindeutig für eine Bindung an den Carbonylsauerstoff^{5,6)}.

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN

Durch Umsetzung von Dimethylnitrosamin mit der entsprechenden Acceptorverbindung teils in Methylenechlorid, teils ohne Lösungsmittel (in einem Fall auch in Äthanol), haben wir die Additionsverbindungen $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{OPCl}_5$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{OSbCl}_5$, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{O}]_2\text{AlCl}_3$, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{O}]_2\text{ZnBr}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{OCdCl}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{OCuCl}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{OCuCl}_2$, $[(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{O}]_2\text{PdCl}_2$ sowie $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{OSO}_3$ erhalten. Sie sind sämtlich kristallin und im festen Zustand bei Feuchtigkeitsausschluß beständig. Ihre Beständigkeit in Lösung ist recht unterschiedlich. Während sich z. B. $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{OSbCl}_5$ unverändert umkristallisieren läßt, zerfallen verdünnte Lösungen von $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{OCdCl}_2$ in Methanol und von $[(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{O}]_2\text{PdCl}_2$ in Methylenechlorid langsam unter Abscheidung des Metallhalogenids. Auch $[(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{O}]_2\text{AlCl}_3$ verliert in Lösung einen Teil des gebundenen Nitrosamins. Die braunroten Kristalle von $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{OCuCl}_2$ sind in CCl_4 unlöslich, „verwittern“ darin jedoch allmählich. In allen genannten Fällen beruht der Zerfall auf der Verminderung der im Dissoziationsgleichgewicht stehenden Nitrosamin-Konzentration durch Verdünnung. Versuche haben gezeigt, daß überschüssiges Nitrosamin die Lösungen stabilisiert. Die Stabilität der Additionsverbindungen hängt auch von der Nitrosaminkomponente ab. Mit *N*-Nitrosopiperidin haben wir zwar unschwer die prächtig kristallisierende Verbindung $(\text{CH}_2)_5\text{N}_2\text{OCuCl}_2$ erhalten, nicht aber eine definierbare CdCl_2 -Verbindung.

STRUKTUR

Von den Verbindungen des Dimethylnitrosamins mit BF_3 , PCl_5 , SbCl_5 , AlCl_3 und ZnBr_2 haben wir $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen. Alle weisen zwei intensitätsgleiche Signale auf. Diese sind gegenüber denjenigen des Dimethylnitrosamins nach niedrigeren Feldstärken verschoben und zwar in verschiedenem Maße, so daß die gegenseitige chemische Verschiebung hier nur mehr etwa 0.4 ppm (0.6 ppm beim $[(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{O}]_2\text{ZnBr}_2$) beträgt. Die beiden Signale müssen wie beim Dimethylnitrosamin selbst einer *cis*- und einer *trans*-Methylgruppe zugeschrieben werden. Ungleichwertigkeit der Methylgruppen setzt voraus, daß die sp^2 -Hybridisierung des Aminstickstoffs erhalten geblieben und der Acceptor somit an den Sauerstoff gebunden ist. Auch Struktur IV ist auszuschließen; ein π -Anteil der N—N-Bindung könnte hier nur durch Beteiligung der energetisch sehr ungünstigen, nebenstehenden Grenzformel zustandekommen.



4) M. MARTINETTE, S. MIZUSHIMA und J. V. QUAGLIANO, *Spectrochim. Acta* [London] **15**, 77 [1959].

5) R. N. HASZELDINE, *J. chem. Soc.* [London] **1954**, 4145.

6) W. GERRARD, M. F. LAPPERT, H. PYSZORA und J. W. WALLIS, *J. chem. Soc.* [London] **1960**, 2144.

Struktur III kann somit in den genannten Fällen als gesichert gelten. Eine zusätzliche Bestätigung liefert das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{OPCl}_5$. Fungierte die Dimethylaminogruppe als Koordinationsstelle, so müßte man eine erhebliche $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ -Kopplung (J in der Größenordnung von 10 Hz) erwarten. Die Signale zeigen jedoch keine Aufspaltung.

Von Diäthyl- und Dipropylnitrosamin-bortrifluorid sind die Dipolmomente zu 7.3 bzw. 7.5 D bestimmt worden⁷⁾. Die Dipolmomente anderer BF_3 -Additionsverbindungen ($(\text{CH}_3)_3\text{NBF}_3$; 5.8 D⁸⁾) bleiben beträchtlich hinter diesen Werten zurück. Struktur III bietet mit der großen Entfernung der Partialladungen eine gute Erklärung für die Höhe der gefundenen Momente.

Ein überzeugender Strukturbeweis für die Nitrosaminverbindungen der Übergangsmetallhalogenide ließ sich auf Grund der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bisher nicht führen. Die IR-Spektren (s. Tab.) dienen zunächst der Charakterisierung der Substanzen, erlauben aber auch einen Vergleich im Hinblick auf strukturelle Unterschiede zwischen den Verbindungen. Neben einer grundsätzlichen Übereinstimmung der Spektren läßt sich für einige Banden ein Gang und eine Verschiebung der Intensitätsverhältnisse etwa in der Reihenfolge abnehmender Lewis-Acidität der Acceptormolekel erkennen. Dabei lassen sich die Verbindungen mit Halogeniden der Hauptgruppenelemente einigermaßen deutlich von den fünf zuletzt aufgeführten mit Halogeniden von Nebengruppenelementen abgrenzen. Die Möglichkeit, daß hier eine andere Bindungsart vorliegt, muß somit offengelassen werden. Im einzelnen können die Banden um 1500/cm und 1200/cm, deren Frequenzhöhe sich im wesentlichen gegenläufig ändert, als antisymmetrische bzw. symmetrische Valenzschwingung der NNO -Gruppe gedeutet werden, die Banden bei 1100/cm und 850/cm als ν_{as} und ν_{s} der NC_2 -Gruppe. Vom Versuch einer vollständigen Zuordnung haben wir abgesehen, solange diese bei den Nitrosaminen selbst nicht restlos gesichert ist. Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit erschien eine Notiz⁹⁾

IR-Spektren (2.5–15 μ) von Additionsverbindungen des Dimethylnitrosamins

Acceptor	(cm ⁻¹)							
PCl_5	1553 m	1429 w	1304 w	1167 s	1105 m	1029 w	847 m	724 vs
SbCl_5	1534 m		1274 m	1179 s	1109 m	1027 w		713 s
BF_3	1580 m	1410 w	1305 m	1229 s		1048 m		
AlCl_3	1522 m	1406 w	1309 s	1255 s		1052 m	853 m	739 vs
FeCl_3	1499 m	1433 m	1297 m	1229 s	1089 m	1040 w	841 m	714 vs
ZnBr_2	1490 m	1408 w	1305 s	1252 s	1103 m	1043 w	838 w	704 s
CdCl_2	1490 m	1403 w	1330 s	1277 s	1095 m	1042 m	842 w	700 s
CoCl_2	1493 m	1418 w	1323 s	1256 s	1109 m	1042 w	849 m	700 s
NiCl_2	1497 m	1422 m	1332 s	1279 s	1111 m	1044 w	853 m	702 s
CuCl_2	1479 s	1410 m	1337 s	1277 s	1089 s	1040 m	841 m	688 s
PdCl_2	1493 s	1401 w	1351 s	1277 s	1107 s	1046 m	868 m	689 s

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach.

7) J. GOUBEAU und H. DUYSER unveröffentlicht, Dissertat. H. DUYSER, Univ. Göttingen 1952.

8) G. M. PHILLIPS, J. S. HUNTER und L. E. SUTTON, J. chem. Soc. [London] 1945, 146.

9) R. D. BROWN und G. E. COATES, J. chem. Soc. [London] 1962, 4723.

über die Darstellung einiger Dialkylnitrosamin-Komplexe von PdCl_2 . Aus der Abwesenheit einer starken Bande im Bereich 1550–1600/cm wird hier auf das Vorliegen einer Pd–O-Koordination geschlossen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danke ich für ein Stipendium. Fräulein H. HUMMEL danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden in Nujol mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer Infracord aufgenommen. Der Bereich um 1400/cm enthält außer den angeführten weitere, vom Nujol-spektrum überlagerte Banden. Das Spektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{OBF}_3$ weist außerdem die starken Absorptionen der BF_3 -Gruppe auf. Die Verbindungen des Dimethylnitrosamins mit FeCl_3 (gelb, aus den Komponenten in Äther) und NiCl_2 (grün, durch Erhitzen der Komponenten auf 100°) wurden nur durch das IR-Spektrum identifiziert. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Varian A-60 PMR-Spektrometer bei 60 MHz aufgenommen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

$(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{OBF}_3$: Darstellung vgl.⁷⁾ $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: δ in $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ –3.09 und –3.47 ppm gegen TMS als äußeren Standard.

$(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{OPCl}_5$: 26.3 g PCl_5 , suspendiert in 130 ccm CH_2Cl_2 , werden unter Kühlen und Rühren mit 12.0 ccm Dimethylnitrosamin in 50 ccm CH_2Cl_2 versetzt, wobei sich PCl_5 nach und nach löst und sich zugleich ein farbloser, kristalliner Bodenkörper bildet. Nach 3 Stdn. bei Raumtemperatur wird dieser abgetrennt und mit CH_2Cl_2 gewaschen. Es werden 31.3 g analysenreines Produkt erhalten. Die Verbindung ist gut löslich in CH_3NO_2 und daraus in großen, klaren, hygroskopischen Kristallen erhältlich. Beim Erhitzen auf über 85° erfolgt lebhaftige Zersetzung. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: δ in CH_3NO_2 –4.31 und –3.82 ppm gegen TMS als äußeren Standard.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_5\text{N}_2\text{OP}$ (282.3) Ber. C 8.51 H 2.14 Cl 62.79 P 10.97
Gef. C 8.61 H 2.13 Cl 62.03 P 11.09

$(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{OSbCl}_5$: In die gekühlte Lösung von 6.0 g SbCl_5 in 10 ccm CH_2Cl_2 werden 1.5 g Dimethylnitrosamin eingetropt; das Reaktionsprodukt wird mit 20 ccm CCl_4 gefällt. Nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 erhält man 6.4 g klare, farblose Kristalle vom Schmp. 162–163°. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: δ in $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ –3.28 und –3.68 ppm gegen TMS als äußeren Standard.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{Cl}_5\text{N}_2\text{OSb}$ (373.1) Ber. C 6.44 H 1.62 Cl 47.51 N 7.51
Gef. C 6.80 H 1.71 Cl 47.26 N 7.65

$[(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{O}]_2\text{AlCl}_3$: 4.5 g im Chlorwasserstoffstrom sublimiertes, farbloses AlCl_3 werden in 15.0 ccm Dimethylnitrosamin eingetragen. Es entsteht unter Erwärmung eine Lösung, aus der sich beim Kühlen farblose Kristalle abscheiden. Ausb. 5.4 g. Die Verbindung ist hygroskopisch und zersetzt sich bei etwa 230° nach vorherigem Sintern. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: δ in $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ –3.20 und –3.60 ppm gegen TMS als äußeren Standard.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{AlCl}_3\text{N}_4\text{O}_2$ (281.5) Ber. C 17.07 H 4.30 Cl 37.78 N 19.90
Gef. C 17.70 H 4.56 Cl 37.69 N 19.80

$[(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{O}]_2\text{ZnBr}_2$: 10.0 g wasserfreies ZnBr_2 reagieren mit 5.0 ccm Dimethylnitrosamin unter Erwärmen zu einem Kristallkuchen. Nach Waschen mit Äther erhält man ein farbloses, hygroskopisches Pulver. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum: δ in $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ –3.13 und –3.75 gegen TMS als inneren Standard.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$ (383.4) Ber. C 12.87 H 3.24 Br 42.81 N 15.01
Gef. C 12.02 H 3.10 Br 42.84 N 14.94

$(CH_3)_2N_2OCdCl_2$: 6.0 g wasserfreies $CdCl_2$ reagieren mit 8.0 ccm *Dimethylnitrosamin* unter Erwärmen. Nach Auswaschen des Reaktionsproduktes mit Äther erhält man 8.1 g farbloses Pulver. Umkristallisieren aus *Dimethylnitrosamin*/Methanol liefert die Verbindung in seidigen Nadelchen. In Methanol löst sich die Substanz leicht, zerfällt darin jedoch unter Abscheidung von $CdCl_2$. Beim Erhitzen auf über 100° zersetzt sie sich, ohne bis 350° zu schmelzen.

$C_2H_6CdCl_2N_2O$ (257.4) Ber. C 9.33 H 2.35 Cd 43.67 Cl 27.65 N 10.88
Gef. C 9.67 H 2.53 Cd 44.86 Cl 27.58 N 10.24

$(CH_3)_2N_2OCoCl_2$: 4.7 g wasserfreies $CoCl_2$ lösen sich in 11.0 ccm *Dimethylnitrosamin* unter Erwärmen unvollständig. Aus der tiefblauen Lösung scheidet sich nach mehrmaligem Digerieren mit absol. Äther ein taubenblaues Kristallpulver ab. Die Farbe schlägt bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit rasch nach Rosa um. Beim Erhitzen auf über 100° zersetzt sich die Verbindung ohne zu schmelzen.

$C_2H_6Cl_2CoN_2O$ (203.9) Ber. C 11.78 H 2.97 Cl 34.77 N 13.74
Gef. C 11.57 H 3.05 Cl 34.89 N 13.22

$(CH_3)_2N_2OCuCl_2$: 3.5 g wasserfreies $CuCl_2$ in 35 ccm absol. Äthanol werden, mit 4.0 ccm *Dimethylnitrosamin* versetzt. Aus der grünen Lösung scheiden sich 4.3 g rote Kristalle ab. Durch Umkristallisieren läßt sich die Verbindung in zentimetergroßen, braunroten Säulen erhalten. Im verschlossenen Gefäß unbegrenzt haltbar, an der Luft langsam verwitternd.

$C_2H_6Cl_2CuN_2O$ (208.5) Ber. C 11.52 H 2.90 Cl 34.00 Cu 30.47
Gef. C 11.81 H 3.05 Cl 34.03 Cu 30.22

$(CH_2)_5N_2OCuCl_2$: Wie vorstehend werden aus 2.0 g $CuCl_2$ und 2.5 ccm *N-Nitroso-piperidin* 3.4 g braunrote, stäbchenförmige Kristalle erhalten. Beide $CuCl_2$ -Verbindungen zersetzen sich oberhalb 100° ohne zu schmelzen.

$C_5H_{10}Cl_2CuN_2O$ (248.6) Ber. Cl 28.53 Gef. Cl 28.47

$[(CH_3)_2N_2O]_2PdCl_2$: 1.0 g wasserfreies $PdCl_2$ wird mit 5.0 ccm *Dimethylnitrosamin* auf 100° erhitzt. Der nach dem Abkühlen angefallene Bodenkörper wird aus *Dimethylnitrosamin* umkristallisiert. Äther fällt aus der Mutterlauge eine 2. Fraktion. Ausb. 1.4 g goldgelbe, luftbeständige Kristalle. In CH_2Cl_2 löst sich die Verbindung zunächst, zerfällt dann aber unter Ausfällung von $PdCl_2$. Schmp. 165° (Zers.).

$C_4H_{12}Cl_2N_4O_2Pd$ (325.8) Ber. C 14.75 H 3.71 Cl 21.77 N 17.20
Gef. C 15.07 H 3.82 Cl 21.60 N 16.91

$(CH_3)_2N_2OSO_3$: Beim Leiten von SO_3 über eine gerührte Lösung von 2.5 g *Dimethylnitrosamin* in 10 ccm CH_2Cl_2 fällt eine farblose Substanz aus, die aus *Dimethylnitrosamin* mit CH_2Cl_2 umgefällt wird. Ausb. 2.1 g. Die Substanz ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich oberhalb 100° .

$C_2H_6N_2O_4S$ (154.2) Ber. N 18.17 SO_3 51.94 Gef. N 18.09 SO_3 51.20