

Durch Variation der Verweilzeit am Katalysator ließ sich zeigen, daß die genannten Olefine Primärprodukte sind und daß sie unter den Versuchsbedingungen nicht isomerisieren. Überraschenderweise ergeben die meso- und die ( $\pm$ )-Form sowohl an  $\text{CaCl}_2$  als auch an  $\text{CaO}$  das gleiche Verhältnis trans-Olefin:cis-Olefin (siehe Tabelle).

| Katalysator                     | trans-2-Chlor-2-but-en:<br>cis-2-Chlor-2-but-en bei der<br>meso-Form | ( $\pm$ )-Form | Temp.<br>[°C] |
|---------------------------------|--|----------------|---------------|
| $\text{CaCl}_2$                 | 4,4  | 4,4            | 188           |
| $\text{CaO}$                    | 1,95   | 2,0            | 217           |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ basisch | 1,2  | 3,3            | 216           |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ sauer   | 0,52   | 21             | 177           |

Diese Übereinstimmung zwischen meso- und ( $\pm$ )-Form bleibt über den gesamten untersuchten Temperaturbereich (170 bis 350 °C) erhalten. Mit steigender Temperatur wird lediglich die Bevorzugung des trans-Olefins geringer.

Die Befunde lassen sich deuten, wenn man einen zweistufigen Reaktionsverlauf annimmt. Das intermediär entstehende Carbonium-Ion ist frei drehbar, was freilich kaum vorauszusehen war. Offenbar ist seine Lebensdauer größer als die Dauer einiger Umdrehungen.

An  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verläuft die Eliminierung dagegen zum Teil stereospezifisch (Tabelle), und zwar – überraschenderweise – unter Bevorzugung der trans-Eliminierung. Die Lebensdauer des Carbonium-Ions relativ zur Dauer einer Umdrehung ist auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  also kleiner als auf  $\text{CaO}$  und  $\text{CaCl}_2$ , offenbar gerade etwa von der Größenordnung einer Umdrehung, so daß sich die Ausgangskonfiguration teilweise noch auf die Produkte auswirkt. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Stereospezifität ab.

Eingegangen am 1. Juni 1964 [Z 748]

[1] VII. Mitteilung zum Mechanismus von Kontakteliminierungen. – VI. Mitteilung: P. Andréu, M. Heunisch, E. Schmitz u. H. Noller, Z. Naturforsch. Teil b, im Druck.

[2] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie mit Geräten und Geldmitteln unterstützt.

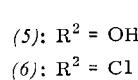
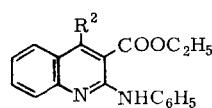
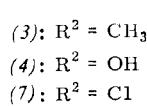
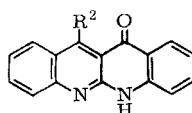
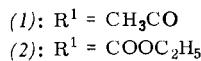
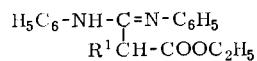
## Neue Synthese von Dibenzo[b,g]1.8-naphthyridinen

Von Dr. A. K. Mallams [\*]

Department of Chemistry, University of the Witwatersrand, Johannesburg (Südafrika)

Dziewoński und Dymek [1] isolierten Dibenzo[b,g]1.8-naphthyridine (4) aus der Mischung der Verbindungen, die beim Erhitzen von Acetanilid mit Diphenylharnstoff entstehen. Unsere neue Synthese aus den Amidinen (1) und Polyphosphorsäure liefert die Verbindungen in ausgezeichneten Ausbeuten und frei von Nebenprodukten.

Aus 2 g 2-(N,N'-Diphenylguanyl)-acetessigester (1) [2] bildete sich beim 1-stündigen Erhitzen mit 20 g Polyphosphorsäure in 94-proz. Ausbeute 11-Methyldibenzo[b,g]1.8-



naphthyrid-12-on (3), gelbe Nadeln aus verdünnter Essigsäure,  $\text{Fp} = 304\text{--}308^\circ\text{C}$ . Geringere Mengen Polyphosphorsäure erniedrigen die Ausbeute. (3) ist unlöslich in heißen verdünnten Alkalien und löslich in heißen Mineralsäuren. Äthanolische Lösungen fluoreszieren gelbgrün.

2 g des Amidins (2) [2,3] setzten sich beim 1-stündigen Erhitzen mit 20 g Polyphosphorsäure auf 140 °C zu 11-Hydroxydibenzo[b,g]1.8-naphthyrid-12-on (4) um, gelbe Nadeln aus Essigsäure,  $\text{Fp} > 400^\circ\text{C}$ , Ausbeute 100 %. Geringere Mengen Polyphosphorsäure (10 g) erniedrigen die Ausbeute. Wenn die Reaktion nach 20 min durch Eingießen in 80 ml kaltes Wasser abgebrochen wird, erhält man in 20-proz. Ausbeute kristallines (4). Aus dem sauren Filtrat läßt sich nach dem Neutralisieren das Zwischenprodukt 4-Hydroxy-2-phenylaminochinolin-3-carbonsäure-äthylester (5) in 35-proz. Ausbeute abfangen, schwach gelbe Nadeln aus verdünntem Äthanol,  $\text{Fp} = 185\text{--}187^\circ\text{C}$ . 0,2 g (5) ergaben beim Erhitzen mit 2 g Polyphosphorsäure auf 140 °C in 1 Std. (4) in quantitativer Ausbeute.

Die 4-Chlor-Verbindung (6) wurde in 94-proz. Ausbeute beim Kochen von 0,1 g (5) am Rückfluß mit 2 ml bidestilliertem  $\text{POCl}_3$  in 10 min erhalten, farblose Nadeln aus verdünntem Äthanol,  $\text{Fp} = 62\text{--}63^\circ\text{C}$ . Analog konnte aus 0,1 g (4) die 11-Chlor-Verbindung (7) durch 3-stündiges Kochen mit 6 ml bidestilliertem  $\text{POCl}_3$  in 65-proz. Ausbeute dargestellt werden, schwach gelbe Nadeln aus Äthanol,  $\text{Fp} > 400^\circ\text{C}$ .

Eingegangen am 25. Mai 1964 [Z 752]

[\*] Jetzige Anschrift: Organic Research Division, African Explosives and Chemical Industries, Modderfontein, Transvaal, Südafrika.

[1] K. Dziewoński u. W. Dymek, Roczniki Chem. 20, 38 (1946).

[2] W. Traube u. A. Eymé, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 3176 (1899).

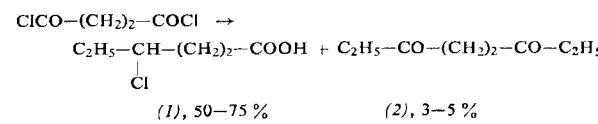
[3] W. E. Tischtschenko u. N. W. Koschin, J. allg. Chem. (russ.) 4, 1021 (1934).

## Umsetzung von Bernsteinsäure-dichlorid zu $\gamma$ -Chlorcapronsäure

Von Dr. H. Reinheckel

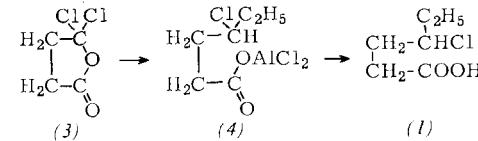
Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Adlershof

Höhere Dicarbonsäure-dichloride werden durch  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$  analog den Dicarbonsäure-halbesterchloriden oder normalen Säurechloriden alkaliert und ergeben Diketone [1]. Ein davon abweichendes Verhalten zeigt Succinylchlorid, das nur Spuren von Octan-3,6-dion (2) ergibt und in der Hauptsache in  $\gamma$ -Chlorcapronsäure (1) übergeht. Diese Substanz ist durch einen Alkylierungs- und einen Reduktionsschritt



an einer Carboxylfunktion entstanden, während die zweite Carboxylgruppe erhalten bleibt. Die Ausbeute an (1) hängt sehr von den Reaktionsbedingungen ab. Als Nebenprodukt entweicht Äthan; Äthylen wird nur in geringer Menge freigesetzt.

Die Reaktion muß an der unsymmetrischen, cyclischen Form des Bernsteinsäure-dichlorids, dem  $\gamma$ - $\gamma$ -Dichlor- $\gamma$ -butyrolacton (3), einsetzen. Eine der beiden Carboxylgruppen geht in ein Aluminiumsalz (4) über, so daß sie selbst durch großen



Überschuß an Äthyl-aluminium-Verbindung nicht weiter angegriffen werden kann.

$\gamma$ -Chlorcapronsäurechlorid reagiert unter gleichen Bedingungen normal zu 6-Chloroctan-3-on.

Reduzierende Eigenschaften von Alkyl-aluminium-Verbindungen sind außerhalb der Dialkyl-aluminium-hydride hauptsächlich beim Triisobutyl-aluminium bekannt [2]. Triäthyl-aluminium wirkt nur in Ausnahmefällen als Reduktionsmittel [2, 3]. Halogenkohlenwasserstoffe [4] oder Ketone [5] können durch Triäthyl-Al und in geringem Maße auch durch Diäthyl-Al-chlorid reduziert werden. Die beschriebene Umsetzung ist unseres Wissens das erste Beispiel für eine Reduktionswirkung von  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$  in stöchiometrischem Verhältnis organischen Verbindungen gegenüber.

Eingegangen am 1. Juni 1964 [Z 743]

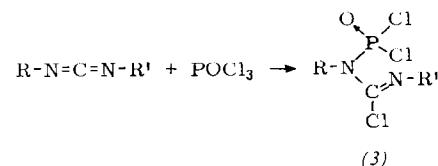
[1] H. Bertsch u. H. Reinheckel, Fette, Seifen, Anstrichmittel 64, 881 (1962).

[2] K. Ziegler, K. Schneider u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 623, 9 (1959).

[3] H. Meerwein, G. Hinz, H. Majert u. H. Sönke, J. prakt. Chem. 214, 226 (1937).

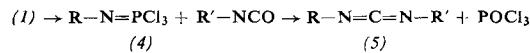
[4] H. Reinheckel, Angew. Chem. 75, 1206 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 65 (1964).

[5] S. Pasynkiewicz, W. Dahlig u. T. Wojnarowski, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] 38, 67 (1964).



Methylengruppe im Substituenten R, sondern auch mit dem Phosphornucleus gekoppelt. Die chemische Verschiebung der Tripletpaare gleicher Intensität in Tetrachlorkohlenstoff beträgt für (1b) 192 Hz [3,2 ppm;  $\delta_{\text{PH}}$  = 28 Hz] und für (1c) 215 Hz [3,6 ppm;  $\delta_{\text{PH}}$  = 34 Hz] relativ zu Tetramethylsilan. Beim Dimethyllderivat (1a) wurden zwei Doublets bei 198 Hz [3,3 ppm;  $\delta_{\text{PH}}$  = 20 Hz] und 173 Hz [2,9 ppm;  $\delta_{\text{PH}}$  = 21 Hz] beobachtet. Vermutlich sind die beiden Doublets durch geometrische Isomerie verursacht, d.h. die Methylgruppen befinden sich entweder auf der gleichen oder der entgegengesetzten Seite des ebenen Vierrings. Geometrische Isomerie bei dimeren Phosphazenen wurde auch von Trippett [3] beschrieben.

Beim Erhitzen in einem indifferenten Lösungsmittel über 100 °C fragmentieren 2-Phospha-1,3-diazetidinone wie erwartet zu Trichlorphosphazenen (4) und Isocyanat ( $\text{v}_{\text{N}}=\text{C}=\text{O} = 4,42 \mu$ ). Diese Spaltprodukte reagieren nun miteinander zu Carbodiimid (5) ( $\text{v}_{\text{N}}=\text{C}=\text{N} = 4,7 \mu$ ) und Phosphoroxychlorid [4].



Eingegangen am 5. Juni 1964 [Z 758]

[1] H. Eilingsfeld, M. Seefelder u. H. Weidinger, Angew. Chem. 72, 836 (1960).

[2] H. Ulrich, J. N. Tilley u. A. A. R. Sayigh: Abstracts A, XIXth International Congress of Pure and Applied Chemistry. London 1963, S. 251.

[3] S. Trippett, J. chem. Soc. (London) 1962, 4731.

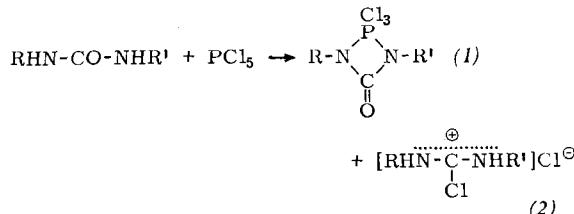
[4] H. Ulrich u. A. A. R. Sayigh, Angew. Chem. 74, 900 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 595 (1962); J. chem. Soc. (London) 1963, 5558.

## 2-Phospha-1,3-diazetidinone, eine neue Verbindungsklasse

Von Dr. H. Ulrich und Dr. A. A. R. Sayigh

The Carwin Company, Division of The Upjohn Company, North Haven, Conn. (USA)

Bei der Reaktion 1,3-disubstituierter Harnstoffe mit Phosphortetrachlorid entstehen neben den bereits beschriebenen Chloroformamidin-hydrochloriden (2) [1] Trichlor-2-phospha-1,3-diazetidinone (1). Die Verteilung der Reaktionsprodukte ist hauptsächlich von den Substituenten und in untergeordnetem Maß auch von der Polarität des Lösungsmittels abhängig. Primäre Alkylgruppen begünstigen den Angriff des  $\text{PCl}_5$  am Stickstoff unter Bildung von (1), während sekundäre Alkylgruppen fast ausschließlich zu einer Reaktion des  $\text{PCl}_5$  am Sauerstoff unter Bildung von (2) beitragen. Die gleichen Gesetzmäßigkeiten wurden von uns bei der Reaktion 1,3-disubstituierter Harnstoffe mit Phosgen gefunden [2]. Die Komponenten reagieren bereits beim gelinden Erwärmen in Tetrachlorkohlenstoff unter kräftiger HCl-Entwicklung.



(1a):  $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$  ( $K_p = 78-79 \text{ }^{\circ}\text{C}/1,5 \text{ Torr}$ ; Ausb.: 71,9 %)

(1b):  $\text{R} = \text{R}' = -(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  ( $K_p = 105-108 \text{ }^{\circ}\text{C}/0,3 \text{ Torr}$ ; Ausb.: 71 %)

(1c):  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  (nichtdestillierbares Öl)

Die Struktur der Trichlor-2-phospha-1,3-diazetidinone (1) wurde durch Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektroskopie sichergestellt. Die IR-Carbonyl-Absorption bei  $5,6 \mu$  ist in Einklang mit der postulierten gespannten Ringstruktur. Die isomere Verbindung (3), die aus Dialkylcarbodiimiden und Phosphoroxychlorid zugänglich ist, zeigt wie erwartet eine  $\text{C}=\text{N}$ -Absorption bei  $6,0 \mu$ .

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Varian A 60) von (1b) und (1c) ist die  $\text{CH}_2$ -Gruppe (eines Substituenten R) in Nachbarstellung zum Stickstoff nicht nur mit den Protonen der benachbarten

## Darstellung von wasserfreiem Kaliumhexarhodano-aluminat und sein Verhalten in flüssigem Ammoniak

Von Prof. Dr. O. Schmitz-Dumont und Dipl.-Chem. B. Ross

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

Versetzt man die Lösung von 6 Mol Kaliumrhodanid in Acetonitril mit 1 Mol wasserfreiem Aluminiumchlorid, so fällt Kaliumchlorid aus. Unter Feuchtigkeitsausschluß wird vom Kaliumchlorid abfiltriert und die Lösung im Vakuum bei Raumtemperatur zur Trockne gedampft. Als Rückstand verbleibt ein schwach rosafarbener, kristallines Rhodanosalz  $\text{K}_3[\text{Al}(\text{SCN})_6]\text{CH}_3\text{CN}$  (1). Durch Erwärmen auf  $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$  im Stickstoffstrom erhält man die acetonitrifreie Verbindung  $\text{K}_3[\text{Al}(\text{SCN})_6]$  (2).

In Wasser lösen sich (1) und (2) farblos mit saurer Reaktion. Mit flüssigem Ammoniak bildet sich eine hellgelbe Lösung. Sie hinterläßt beim Eindampfen ein Gemisch aus einem Ammoniakat des Aluminiumrhodanids und Kaliumrhodanid. (1) und (2) verhalten sich danach in flüssigem Ammoniak analog dem Kaliumhexarhodanoitanat(IV) [1].

Die Umsetzung von 3 Mol Kaliumrhodanid mit 1 Mol wasserfreiem Aluminiumchlorid in Acetonitril führt unter Auffällung von nur 2 Mol Kaliumchlorid zu einer Lösung des Komplexsalzes  $\text{K}[\text{Al}(\text{SCN})_3\text{Cl}]$  (3). Dieser Komplex ist nur in Lösung beständig. Es ist anzunehmen, daß das Komplexion noch Acetonitril als Ligand an  $\text{Al}^{3+}$  gebunden enthält:  $[\text{Al}(\text{SCN})_3\text{Cl}(\text{NCCH}_3)_2]^{-1}$ . Der beim Abdampfen des Acetonitrils verbleibende Rückstand besteht aus Kaliumchlorid und