

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 (±)-Form sowohl an CaCl_2 als auch an CaO das gleiche Verhältnis trans-Olefin: cis-Olefin (siehe Tabelle).

Katalysator	trans-2-Chlor-2-buten: cis-2-Chlor-2-buten bei der		Temp. [°C]
	meso-Form	(±)-Form	
CaCl_2	4,4	4,4	188
CaO	1,95	2,0	217
Al_2O_3 basisch	1,2	3,3	216
Al_2O_3 sauer	0,52	21	177

Diese Übereinstimmung zwischen meso- und (±)-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 vorauszu- sehen war. Offenbar ist seine Lebensdauer größer als die Dauer einiger Umdrehungen.

An Al_2O_3 verläuft die Eliminierung dagegen zum Teil stereo- spezifisch (Tabelle), und zwar – überraschenderweise – unter Bevorzugung der trans-Eliminierung. Die Lebensdauer des Carbonium-Ions relativ zur Dauer einer Umdrehung ist auf Al_2O_3 also kleiner als auf CaO und CaCl_2 , offenbar gerade etwa von der Größenordnung einer Umdrehung, so daß sich die Ausgangskonfiguration teilweise noch auf die Pro- dukte auswirkt. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Stereospezifität ab.

Eingegangen am 1. Juni 1964 [Z 748]

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

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

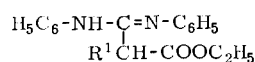
Neue Synthese von Dibenzo[b.g]1.8-naphthyridinen

Von Dr. A. K. Mallams [*]

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

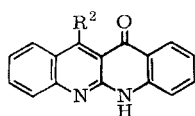
Dziewoński und Dymek [1] isolierten Dibenzo[b.g]1.8- naphthyridine (4) aus der Mischung der Verbindungen, die beim Erhitzen von Acetanilid mit Diphenylharnstoff ent- stehen. Unsere neue Synthese aus den Amidinen (1) und Poly- phosphorsäure liefert die Verbindungen in ausgezeichneten Ausbeuten und frei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

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



(1): $\text{R}^1 = \text{CH}_3\text{CO}$

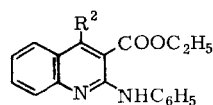
(2): $\text{R}^1 = \text{COOC}_2\text{H}_5$



(3): $\text{R}^2 = \text{CH}_3$

(4): $\text{R}^2 = \text{OH}$

(7): $\text{R}^2 = \text{Cl}$



(5): $\text{R}^2 = \text{OH}$

(6): $\text{R}^2 = \text{Cl}$

naphthyrid-12-on (3), gelbe Nadeln aus verdünnter Essig- säure, $\text{Fp} = 304\text{--}308^\circ\text{C}$. Geringere Mengen Polyphosphor- säure 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 Er- hitzen mit 20 g Polyphosphorsäure auf 140°C zu 11-Hydroxy- dibenzo[b.g]1.8-naphthyrid-12-on (4) um, gelbe Nadeln aus Essigsäure, $\text{Fp} > 400^\circ\text{C}$, Ausbeute 100 %. Geringere Men- gen 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. Aus- beute kristallines (4). Aus dem sauren Filtrat läßt sich nach dem Neutralisieren das Zwischenprodukt 4-Hydroxy-2-phe- nylaminochinolin-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 quan- titativer Ausbeute.

Die 4-Chlor-Verbindung (6) wurde in 94-proz. Ausbeute beim Kochen von 0,1 g (5) am Rückfluß mit 2 ml bidestilliertem 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 POCl_3 in 65-proz. Ausbeute dargestellt wer- den, schwach gelbe Nadeln aus Äthanol, $\text{Fp} > 400^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 25. Mai 1964 [Z 752]

[*] Jetzige Anschrift: Organic Research Division, African Ex- plosives and Chemical Industries, Modderfontein, Transvaal, Südafrika.

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

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

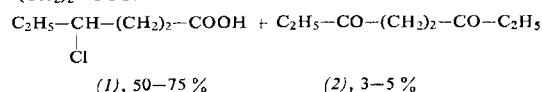
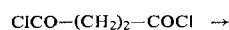
[3] W. E. Tischtschenko u. N. W. Koschin, J. allg. Chem. (russ.) 4, 1021 (1934).

Umsetzung von Bernsteinsäure-dichlorid zu γ -Chlorcapronsäure

Von Dr. H. Reinheckel

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

HöhereDicarbonsäure-dichloride werden durch $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$ analog den Dicarbonsäure-halbesterechloriden oder norma- len Säurechloriden alkyliert 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 γ -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 frei- gesetzt.

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

