

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

Katalysator	trans-2-Chlor-2-but-en: cis-2-Chlor-2-but-en bei der meso-Form	(\pm)-Form	Temp. [°C]
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 (\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 Al_2O_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 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 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.

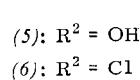
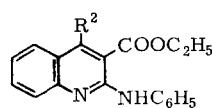
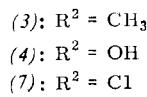
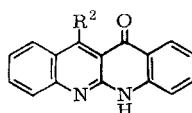
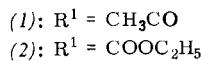
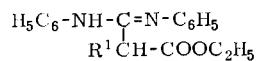
Neue Synthese von Dibenzo[b,g]1.8-naphthyridinen

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 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 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).

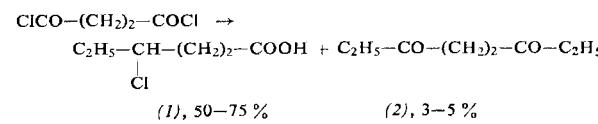
[3] W. E. *Tischtschenko* u. N. W. *Koschin*, J. allg. Chem. (russ.) 4, 1021 (1934).

Umsetzung von Bernsteinsäure-dichlorid zu γ -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 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 freigesetzt.

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

