

Komplexe von (1) mit Übergangsmetallsalzen wie NiCl_2 oder CoCl_2 sind weniger beständig. In Lösungsmitteln wurde keine Reaktion beobachtet. Erst beim Zusammenschmelzen der Komponenten bilden sich grüne bzw. blaue Substanzen, die sich an feuchter Luft bald verfärbten. Sie besitzen die Zusammensetzung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNC}_6\text{H}_5]_2\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) und zeigen die für schwache Komplexe zu erwartenden magnetischen Momente.

Eingegangen am 5. Juli 1965 [Z 16]

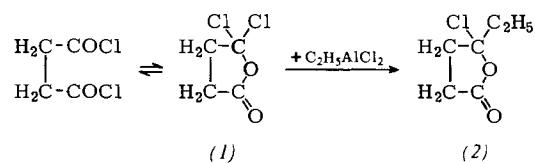
- [1] H. Zimmer u. G. Singh, J. org. Chemistry 29, 3412 (1964).
- [2] D. Seyferth u. S. O. Grim, J. Amer. chem. Soc. 83, 1610 (1961).
- [3] L. Horner u. H. Oediger, Liebigs Ann. Chem. 627, 142 (1959).

Eine einstufige Synthese von γ -Ketocarbonsäuren [1]

Von Dr. H. Reinheckel, Dr. K. Haage und R. Gensike

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

Bernsteinsäure-dichlorid (1) wird bei -30°C durch $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ (Molverhältnis 1:0,4) oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ (Molverhältnis 1:1,2) glatt zu γ -Ketocapronsäurechlorid alkiliert, das nur in der cyclischen Form (2) vorliegt [2]. (2) ist bei dieser Temperatur auch überschüssigem Äthyl-aluminium-halogenid gegenüber beständig. Die Hydrolyse des gesamten Ansatzes in verdünnter H_2SO_4 bei -25°C ergab γ -Ketocapronsäure mit 90 % Ausbeute.

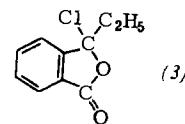


Diese Reaktion lässt sich auf höhere Alkylaluminium-halogenide übertragen (siehe Tabelle). Höhere Alkylaluminium-halogenide gewinnt man aus den entsprechenden Trialkylaluminium-Verbindungen [3]. Man kann diese aber auch direkt für die Alkylierung einsetzen, wenn man ein Gemisch aus Bernsteinsäure-dichlorid und 2 Mol AlCl_3 vorlegt. Dieses Verfahren ist auch für Triäthylaluminium anwendbar, besitzt hier aber wegen der leichten Zugänglichkeit des $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ keine besondere Bedeutung.

Alkylierungsmittel	erhaltene Säure	Ausb. [%]	Fp [°C]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	γ -Ketocapronsäure	90	34–35
$\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$		87	33–35
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$		61	33–35
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{AlCl}_2$	γ -Ketocapronsäure	80	67
$(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_3\text{Al}$		69	66–67
$(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{Al}$	γ -Ketolaurinsäure	81	78
$(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})_3\text{Al}$	γ -Ketopalmitinsäure	40	91

Auch Phthalsäure-dichlorid lässt sich auf diese Weise zu γ -Ketosäuren alkylieren. Beide Isomere des Phthalylchlorids reagieren mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ zum cyclischen γ -Ketosäurechlorid (3), dessen Hydrolyse zur Propiophenon-o-carbonsäure, $\text{Fp} = 93^\circ\text{C}$, führt. Die Ausbeuten betragen

74 % (symmetrische Form des Phthalylchlorids) und 65 % (asymmetrische Form).



Eingegangen am 5. Juli 1965 [Z 17]

- [1] 5. Mitteilung über Reaktionen mit Aluminium-alkylen. — 4. Mitteilung: H. Reinheckel u. D. Jahnke, Chem. Ber., im Druck.
- [2] J. Cason u. E. Reist, J. org. Chemistry 23, 1492 (1958).
- [3] H. Reinheckel u. K. Haage, J. prakt. Chem., im Druck.

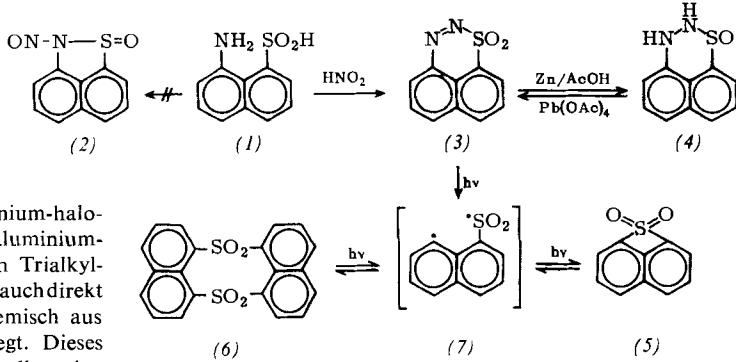
Synthese von Thieto[2.3.4-ij]naphthalin-1.1-dioxyd, einem 1.8-verbrückten Naphthalin-Derivat

Von Doz. Dr. R. W. Hoffmann und Dipl.-Chem. W. Sieber

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Bei der Diazotierung von 1-Aminonaphthalin-8-sulfinsäure (1) entsteht [1.2.3]-Thiadiazino[4.5.6-ij]naphthalin-1.1-dioxyd (3) ($\text{Fp} = 191^\circ\text{C}$) und nicht, wie Reiszert [1] vermutete, das N-Nitrosothiazolo[3.4.5-ij]naphthalin-S-oxyd (2). Dies folgt aus der Reduktion von (3) mit Zn/Eisessig in Äthanol zum Dihydroderivat (4) (Zers.-P. 218°C , Ausbeute 88 %) und dessen Reoxydation zu (3) mit Bleitetraacetat in Methylenchlorid (Ausbeute 50 %).

Im Gegensatz zum 1.2.3-Benzothiadiazol-1.1-dioxyd [2], das einen fünfgliedrigen Heteroring enthält, spaltet (3) erst oberhalb 200°C etwas Schwefeldioxyd und Stickstoff ab und liefert das schon von Reiszert [1] beschriebene „Naphthothiamblau“. Dieses entsteht auch als Hauptprodukt bei der Photolyse von (3) in Benzol (36 Std., 15°C , Quarzlampe Q 81 der Quarzlampen GmbH Hanau). Daneben erhält man unter



Stickstoff-Entwicklung Thieto[2.3.4-ij]naphthalin-1.1-dioxyd (5) (25 % Ausbeute) und Dinaphtho[1.8-bc:1'.8'-fg][1.5]dithiocin-S.S'S'-tetroxyd (6) (Ausbeute 3 %), die folgende Eigenschaften haben:

(5): $\text{Fp} = 184^\circ\text{C}$, Mol.-Gew. 190 (massenspektrometr.), 197 (osmometr. in Aceton), λ_{max} in Äthanol: 316 m μ ($\log \epsilon = 2,6$), 284 m μ (3,7), 274 m μ (3,6), 225 m μ (4,6).

(6): Zersetzung oberhalb 200°C , Mol.-Gew. 380 (massenspektrometr.) 375 (ebullioskop. im Tetrahydrofuran/ H_2O -Azeotrop), λ_{max} in Tetrahydrofuran: 295 m μ ($\log \epsilon = 3,1$).

(6) fiel beim Einengen der Reaktionslösung an; (5) erhält man nach völligem Entfernen des Lösungsmittels durch Extraktion des Rückstandes mit Cyclohexan.

Die IR-Spektren beider Verbindungen enthalten charakteristische Sulfon-Banden bei 1315 und 1130–1165 cm $^{-1}$.

Die Photolyse von (5) in Äthanol liefert bis zu 54 % (6); bei analoger Bestrahlung von (6) erhält man 20 % (5). Möglicherweise tritt bei diesen Reaktionen das Diradikal (7) als Zwischenstufe auf.