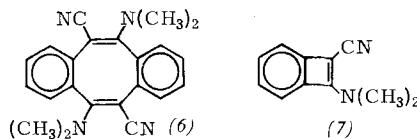
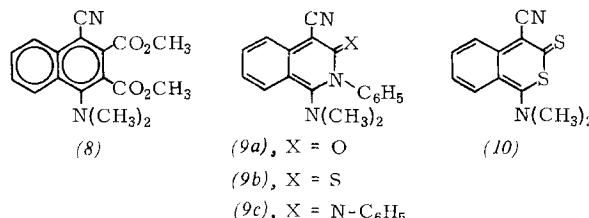


Mit PCl_5 in Äther erhält man aus *o*-(Cyanmethyl)benzoesäure das kristallisierte Säurechlorid (in CH_2Cl_2 entsteht ein Isochinolin^[4]), das ohne weitere Reinigung in Benzol mit wässrigem Dimethylamin zum Amid (1)^[5] umgesetzt werden kann (schwachgelbes Öl, $K_p = 128^\circ\text{C}/0,005 \text{ Torr}$). Erhitzen von (1) mit P_2S_5 in Pyridin liefert das unreine *o*-(Cyanmethyl)thiobenzoesäureamid (2) ($F_p = 140\text{--}145^\circ\text{C}/0,01 \text{ Torr}$) als tiefrotes Öl, das mit Methyljodid glatt zum farblosen Quartärsalz (3) reagiert ($K_p = 168\text{--}171^\circ\text{C}$). Versetzt man die Lösung von (3) in DMF bei -40°C mit einer starken Base (z.B. NaH , K-tert.-Butylat, $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$), so wird die Lösung augenblicklich tiefdunkelblau. Neben der Farbe^[3] sprechen die folgenden Umsetzungen dafür, daß das *o*-Chinodimethan 5-(Cyanmethyl)-6-(dimethylamino-methylthiomethylen)-1,3-cyclohexadien (4) entstanden ist. Steigt die Temperatur der blauen Lösung von (4) in DMF auf -10 bis -20°C , so schlägt die Farbe nach gelbbraun um, und nach Eingießen des Gemisches in Wasser kann in ca. 50-proz. Ausbeute das 5,11-Dicyan-6,12-bis(dimethylamino)dibenzo[*a,e*]-



cyclooctatetraen (6) isoliert werden [farblose Kristalle, $F_p = 236\text{--}238^\circ\text{C}$; $\nu(\text{CN}) = 2195 \text{ cm}^{-1}$]. Elementaranalyse, osmotisch in Chloroform bestimmtes Molekulargewicht sowie IR- und NMR-Spektren bestätigen die angegebene Struktur. Wir nehmen an, daß (6) direkt durch Dimerisierung von (4) und CH_3SH -Abspaltung aus dem Primärprodukt entsteht, da keine Hinweise für intermediär auftretendes Benzocyclobutadien (7) vorliegen. Das auch bei Raumtemperatur stabile *o*-Chinodimethan (5) erhält man durch Umsetzung von (4) mit 2,4-Dinitrofluorbenzol (rotviolette Kristalle, goldgelb glänzend, $F_p = 146\text{--}148^\circ\text{C}$, $\lambda_{\max}(\text{DMF}) = 540 \mu\text{m}$) in DMF bei -40°C .

(4) ist Ausgangsprodukt für Cycloadditionen (jeweils bei -40°C in DMF; Aufarbeitung durch Eingießen der Reaktionsgemische bei 20°C in Wasser). Acetylendicarbonsäuredimethylester liefert mit (4) 1-Cyan-4-dimethylamino-naphthalin-2,3-dicarbonsäuredimethylester (8) (blaßgelbe Nadeln, $F_p = 131\text{--}133^\circ\text{C}$; $\lambda_{\max}(\text{DMF}) = 377 \mu\text{m}$). 2,3-Dihydroisoquinoline (9) entstehen in guten Ausbeuten durch



Umsetzung von (4) mit Phenylisocyanat [(9a): orangefarbene Prismen, $F_p = 240\text{--}242^\circ\text{C}$], Phenylsenföl [(9b): rote Prismen, $F_p = 246\text{--}248^\circ\text{C}$] und Diphenylcarbodiimid [(9c): dunkelviolette Prismen, $F_p = 234\text{--}236^\circ\text{C}$]. Schwefelkohlenstoff reagiert mit (4) unter Bildung des 4-Cyan-1-dimethylamino-benzo[*d*]- α -dithiopyrons (10) (rote Nadeln, $F_p = 232\text{--}234^\circ\text{C}$).

Eingegangen am 1. Dezember 1966 [Z 389]

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dr. E. Kutter und Dr. H. Kast
Institut für Organische Chemie der Universität München
8 München 2, Karlstraße 23

[1] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

[2] R. Gompper, R. R. Schmidt u. E. Kutter, Liebigs Ann. Chem. 684, 37 (1965); R. Gompper u. E. Kutter, Chem. Ber. 98, 1365 (1965); R. Gompper u. R. R. Schmidt, ibid. 98, 1385 (1965).

[3] R. Gompper, E. Kutter u. H.-U. Wagner, Angew. Chem. 78, 545 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 517 (1966).

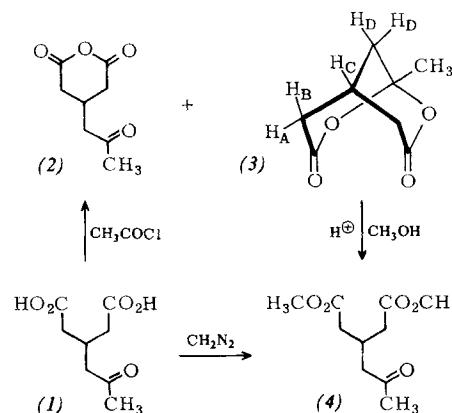
[4] G. Simchen, Angew. Chem. 78, 674 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 663 (1966).

[5] Erstmals von G. Simchen (persönl. Mitteilung) in mäßiger Ausbeute aus der Säure mit Dimethylcarbamidsäurechlorid hergestellt.

Dehydratisierung der β -Acetonyl-glutarsäure

Von E. Winterfeldt [*]

Bei der Darstellung des Anhydrids (2)^[1] der β -Acetonylglutarsäure (1) durch Erhitzen (2 Std., ca. 50°C) mit Acetylchlorid wurde als Nebenprodukt in etwa 20-proz. Ausbeute eine sehr viel höher schmelzende ($F_p = 170^\circ\text{C}$) und in Äther viel schwerer lösliche zweite Verbindung erhalten. Ihr IR-Spektrum zeigt keine Anhydrid-Banden, aber eine breite intensive Carbonylbande bei 1750 cm^{-1} , sowie intensive Banden bei 940 , 1050 und 1130 cm^{-1} . Die Vermutung, daß das Dilacton (3) gebildet wurde, kann durch Elementaranalyse und NMR-Spektrum bestätigt werden.



Das Signal der Methylgruppe erscheint als Singulett bei $\tau = 8,28$, das der beiden identischen Protonen H_D erwartungsgemäß als breites Singulett (Halbwertsbreite: 4,5 Hz) bei $\tau = 7,78$ (Intensitätsverhältnis 3:2), da die Kopplung mit H_C nur klein ist. Die Protonen H_A und H_B liefern ein verkümmertes AB-Quartett bei $\tau = 7,25$ ($J_{AB} = 19 \text{ Hz}$), bei dem die beiden inneren Linien nahezu zusammenfallen; auch hier beobachtet man nur schwache Kopplung mit H_C .

(3) läßt sich mit methanolischer Salzsäure in den β -Acetonylglutarsäuredimethylester (4) überführen (IR: 1730, 1150 cm^{-1} ; NMR: $\tau_{\text{OCH}_3} = 6,39$; $\tau_{\text{OC}-\text{CH}_3} = 7,90$; $\tau = 7,4\text{--}7,7$; Intensitätsverhältnis 6:3:7), der aus der Dicarbonsäure mit Diazomethan in Äther bei Raumtemperatur in 5 min erhalten wird.

Eingegangen am 2. Dezember 1966 [Z 391]

[*] Priv.-Doz. Dr. E. Winterfeldt
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
1 Berlin 12, Hardenbergstraße 34

[1] E. Winterfeldt, Chem. Ber. 97, 2463 (1964).

Metallkomplexe der Diäthylthiophosphinsäure

Von W. Kuchen und H. Hertel [*]

Metallkomplexe der Diäthylthiophosphinsäure zeigen in elektronendonator-freien Lösungsmitteln eine stärkere Tendenz zur Assoziation als die entsprechenden Dithiophosphinato-Komplexe^[1,2]; der Einfluß verschiedener Faktoren auf die Assoziation tritt daher deutlicher zutage. Zur Darstellung der Komplexe verwendeten wir Natrium-diäthylthiophosphinat, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{ONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, das in farblosen Blättchen ($F_p = 58\text{--}59^\circ\text{C}$) durch Neutralisation der Thiophosphinsäure^[3], $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{OH}$, Eindampfen, Lösen des

Rückstandes in Aceton und Fällen mit Ligroin erhalten wird.

Aus wässrigen Metallsalz-Lösungen wurden bei Zugabe von Natrium-diäthylthiophosphinat Komplexe des Typs (1) gefällt und aus Isopropanol umkristallisiert. Die Komplexe mit den Zentralatomen Zn(II) ($F_p = 186\text{--}188^\circ\text{C}$), Cd(II) ($F_p = 119\text{--}122^\circ\text{C}$), In(III) ($F_p = 133^\circ\text{C}$) und Pb(II) ($F_p = 99$ bis 102°C) bilden farblose Kristalle, die — wie thermogravimetrische Untersuchungen zeigen — unter Zersetzung schmelzen.

Aus stöchiometrischen Mengen $(C_2H_5)_2P(S)OH$ und $CoCO_3$ in siedendem Benzol erhält man nach mehreren Stunden eine tiefblaue viscose Lösung des Co(II)-Komplexes, der aus Isopropanol in intensiv blauen Kristallen ($F_p = 186\text{--}188^\circ\text{C}$) erhalten wird und mit dem Zn(II)-Komplex Mischkristalle bildet.

Sämtliche Komplexe sind in organischen Lösungsmitteln (z.B. Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Alkoholen, Aceton) leicht löslich. Osmometrische Molekulargewichtsbestimmungen zeigen, daß der oktaedrische In(III)-Komplex in Benzol innerhalb eines weiten Konzentrationsbereichs (von ca. 0,005 bis ca. 0,1 mol/l) nahezu monomer vorliegt, während die tetraedrischen Komplexe stark assoziiert sind. Der Assoziationsgrad der tetraedrischen Komplexe nähert sich mit steigender Konzentration einem Grenzwert, der vom Lösungsmittel (siehe Abb. 1) und vom Zentralion (siehe Tab. 1) abhängt; bei Extrapolation auf unendliche Verdünnung resultiert stets das Monomere. Viscosimetrische

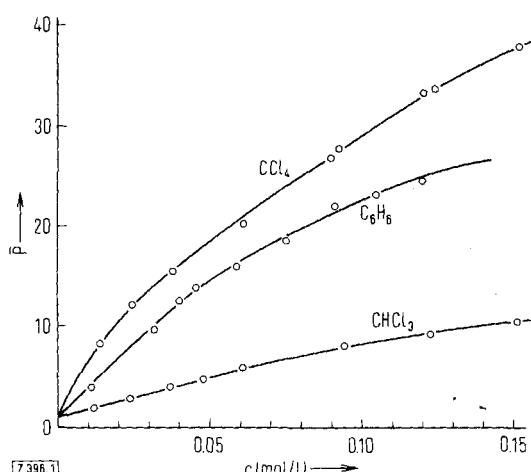


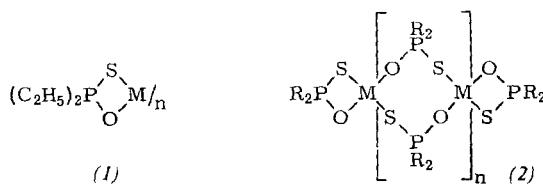
Abb. 1. Aus den osmometrisch [4] ermittelten scheinbaren Zahlenmittel-Molekulargewichten für $Co[(C_2H_5)_2P(S)O]_2$ bestimmte Assoziationsgrade $\bar{\rho}$ bei 37°C in CCl_4 , C_6H_6 und $CHCl_3$ (Molekulargewicht des Monomeren: 333,27).

Tabelle 1. Mittlere Assoziationsgrade von Komplexen $M[(C_2H_5)_2P(S)O]_2$ in Benzol bei 37°C .

mol/l	Cd(II)	Co(II)	Zn(II)
0,01	2,2	4,0	5,6
0,05	2,5	14,0	17,4
0,10	2,5	22,6	23,6
0,15	—	27,4	27,6

Untersuchungen [5] an den Co(II)- und Zn(II)-Komplexen ergeben einen sehr starken Anstieg der reduzierten Viscosität η_{sp}/c mit steigender Konzentration. Auch die Art der Chalkogenatome ist für die Assoziation von Bedeutung. Für die Cd(II)-Komplexe beispielsweise nimmt der Assoziationsgrad in der Reihe $Cd[(C_2H_5)_2P(Se)Se]_2 < Cd[(C_2H_5)_2P(Se)S]_2 < Cd[(C_2H_5)_2P(S)]_2 < Cd[(C_2H_5)_2P(S)O]_2$ von 1,75 bis 2,5 zu (bei $c = 0,07 \text{ mol/l}$, osmometr. in Benzol bei 37°C).

Wir nehmen an, daß die Assoziation über Chelatbrücken gemäß Formel (2) erfolgt, wie dies bereits für Metallkomplexe von Dialkyldithiophosphinsäuren [1, 2] und Phosphinsäuren [6] postuliert oder nachgewiesen wurde. Vor allem der Einfluß der Hybridisierung der Metallionen und



der Radien der Donatoratome sprechen für unsere Annahme [1], daß aus sterischen Gründen spannungsärmere Brückenstrukturen gebildet werden. Daß bei der Assoziation nicht etwa eine höhere Koordinationszahl angestrebt wird, läßt sich am Co(II)-Komplex zeigen: Die Elektronenspektren ($\lambda_{max} = 605 \text{ m}\mu$; $\log \epsilon = 2,591$), aufgenommen an Benzol- und Tetrachlorkohlenstoff-Lösungen unterschiedlicher Konzentration, zeigen nach Intensität und Lage der Absorptionsmaxima stets eine tetraedrische Koordination des Metalls an [7], die offensichtlich auch in den Kristallen vorliegt, da ein magnetisches Moment $\mu_{eff} = 4,63 \text{ B.M.}$ gefunden wird [8].

In Pyridin, das als Elektronendonator wirkt, ist der Co-Komplex monomer, das Elektronenspektrum ($\lambda_{max} = 515 \text{ m}\mu$; $\log \epsilon = 1,496$) weist hier auf oktaedrische Koordination des Co hin [7]. In Übereinstimmung hiermit gelang es, rosa Bis(diäthylthiophosphinato)-tetrapyridino-kobalt(II), $[(C_2H_5)_2P(S)O]_2Co(C_5H_5N)_4$ ($F_p = 63\text{--}64^\circ\text{C}$; $\mu_{eff} = 4,98 \text{ B.M.}$ [8]; Nichtelektrolyt in Pyridin) zu isolieren, in dem der Phosphinsäurerest als einzähniger Ligand fungiert.

Eingegangen am 2. Dezember 1966 [Z 396]

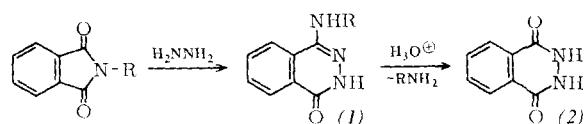
[*] Prof. Dr. W. Kuchen und Dipl.-Chem. H. Hertel
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
51 Aachen, Templergraben 55

- [1] W. Kuchen u. J. Metten, Angew. Chem. 72, 584 (1960).
- [2] W. Kuchen, J. Metten u. A. Judat, Chem. Ber. 97, 2306 (1964).
- [3] W. Kuchen u. H. Meyer, Z. anorg. allg. Chem. 333, 71 (1964).
- [4] M. J. R. Cantow, R. S. Porter u. J. F. Johnson, J. polymer Sci. 2, 2547 (1964), unter Verwendung eines Dampfdruckosmometers der Fa. Knauer, Berlin.
- [5] G. V. Schulz u. H. J. Cantow in Houben-Weyl, Bd. III, Teil 1, Georg Thieme, Stuttgart 1955, S. 431.
- [6] B. P. Block, J. Simkin u. L. Ocone, J. Amer. chem. Soc. 84, 1749 (1962); G. E. Coates u. D. S. Golightly, J. chem. Soc. (London) 1962, 2523; C. E. Wilkes u. R. A. Jacobson, Inorg. Chem. 4, 99 (1965).
- [7] F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame u. M. Goodgame, J. Amer. chem. Soc. 83, 4690 (1961); C. K. Jørgensen, Acta chem. scand. 16, 2017 (1962).
- [8] B. N. Figgis u. R. W. Nyholm, J. chem. Soc. (London) 1954, 12.

Zur Synthese von 4-Amino-phthalazin-1-onen [1]

Von W. Flitsch und H. Peters [*]

N-substituierte Phthalimide reagieren nach der Ing-Manske-Reaktion mit Hydrazin zu primären Aminen und Phthalazin-1,4-dion (2) [2]. 4-Amino-phthalazin-1-one (1), die Zwischenstufen der Reaktion sein sollen [3], waren bisher mit Ausnahme der Stammverbindung (1a), $R = H$ [4], unbekannt.



4-Amino-phthalazin-1-one lassen sich auf folgenden Wegen darstellen:

1. Reaktion von 1,4-Dichlorphthalazin [5, 7] mit primären Aminen und Hydrolyse der 1-Amino-4-chlorphthalazine (3) mit konzentrierter Schwefelsäure, sofern der Rest R (z.B. H, CH_3) stabil ist.