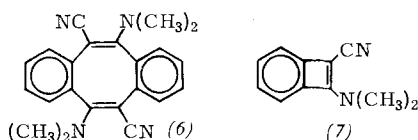
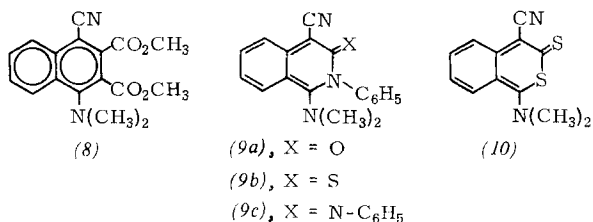


Mit PCl_5 in Äther erhält man aus *o*-(Cyanmethyl)benzoesäure das kristallisierte Säurechlorid (in CH_2Cl_2 entsteht ein Isochinolin^[4]), das ohne weitere Reinigung in Benzol mit wässrigem Dimethylamin zum Amid (1)^[5] umgesetzt werden kann (schwachgelbes Öl, $K_p = 128^\circ\text{C}/0,005$ Torr). Erhitzen von (1) mit P_2S_5 in Pyridin liefert das unreine *o*-(Cyanmethyl)thiobenzoessäureamid (2) ($F_p = 140\text{--}145^\circ\text{C}/0,01$ 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, osmotrisch 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, $F_p = 146\text{--}148^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{max}}(\text{DMF}) = 540\text{ m}\mu$) 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-dimethylaminonaphthalin-2,3-dicarbonsäuredimethylester (8) (blaßgelbe Nadeln, $F_p = 131\text{--}133^\circ\text{C}$; $\lambda_{\text{max}}(\text{DMF}) = 377\text{ m}\mu$). 2,3-Dihydroisochinoline (9) entstehen in guten Ausbeuten durch



Umsetzung von (4) mit Phenylisocyanat [(9a): orange 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-dimethylaminobenzo[*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).

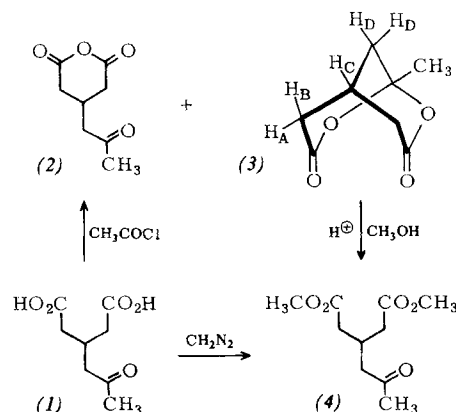
[4] G. Simchen, Angew. Chem. 78, 674 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 663 (1966).

[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 -Acetonyl-glutarsäure (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 -Acetonyl-glutarsäuredimethylester (4) überführen (IR: $1730, 1150\text{ cm}^{-1}$; NMR: $\tau_{\text{OCH}_3} = 6,39$; $\tau_{\text{OC-CH}_3} = 7,90$; $\tau = 7,4\text{--}7,7$; 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