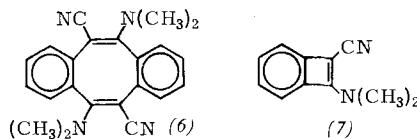
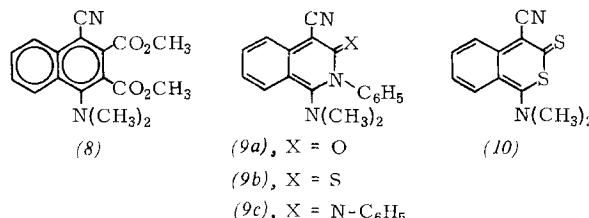


Mit  $\text{PCl}_5$  in Äther erhält man aus *o*-(Cyanmethyl)benzoesäure das kristallisierte Säurechlorid (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  entsteht ein Isochinolin<sup>[4]</sup>), das ohne weitere Reinigung in Benzol mit wässrigem Dimethylamin zum Amid (1)<sup>[5]</sup> umgesetzt werden kann (schwachgelbes Öl,  $K_p = 128^\circ\text{C}/0,005 \text{ Torr}$ ). Erhitzen von (1) mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  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  $-40^\circ\text{C}$  mit einer starken Base (z.B.  $\text{NaH}$ , K-tert.-Butylat,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgJ}$ ), so wird die Lösung augenblicklich tiefdunkelblau. Neben der Farbe<sup>[3]</sup> 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  $-20^\circ\text{C}$ , 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  $\text{CH}_3\text{SH}$ -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  $-40^\circ\text{C}$ .

(4) ist Ausgangsprodukt für Cycloadditionen (jeweils bei  $-40^\circ\text{C}$  in DMF; Aufarbeitung durch Eingießen der Reaktionsgemische bei  $20^\circ\text{C}$  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*]- $\alpha$ -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).

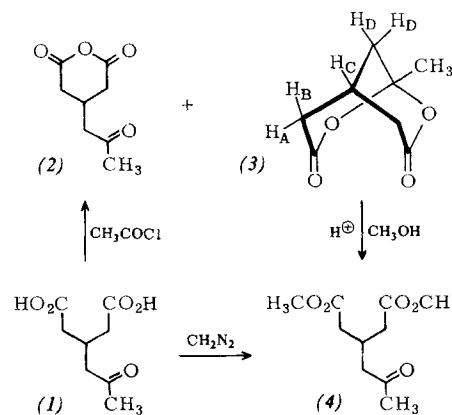
[4] G. Simchen, Angew. Chem. 78, 674 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 663 (1966).

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

## Dehydratisierung der $\beta$ -Acetonyl-glutarsäure

Von E. Winterfeldt [\*]

Bei der Darstellung des Anhydrids (2)<sup>[1]</sup> der  $\beta$ -Acetonylglutarsäure (1) durch Erhitzen (2 Std., ca.  $50^\circ\text{C}$ ) 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  $1750 \text{ cm}^{-1}$ , sowie intensive Banden bei  $940$ ,  $1050$  und  $1130 \text{ cm}^{-1}$ . 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  $\text{H}_D$  erwartungsgemäß als breites Singulett (Halbwertsbreite: 4,5 Hz) bei  $\tau = 7,78$  (Intensitätsverhältnis 3:2), da die Kopplung mit  $\text{H}_C$  nur klein ist. Die Protonen  $\text{H}_A$  und  $\text{H}_B$  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  $\text{H}_C$ .

(3) läßt sich mit methanolischer Salzsäure in den  $\beta$ -Acetonylglutarsäuredimethylester (4) überführen (IR:  $1730$ ,  $1150 \text{ cm}^{-1}$ ; 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<sup>[1,2]</sup>; 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<sup>[3]</sup>,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{OH}$ , Eindampfen, Lösen des