

Abb. 1. IR-Spektren von $\text{BaJ}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4), $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5), $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6).

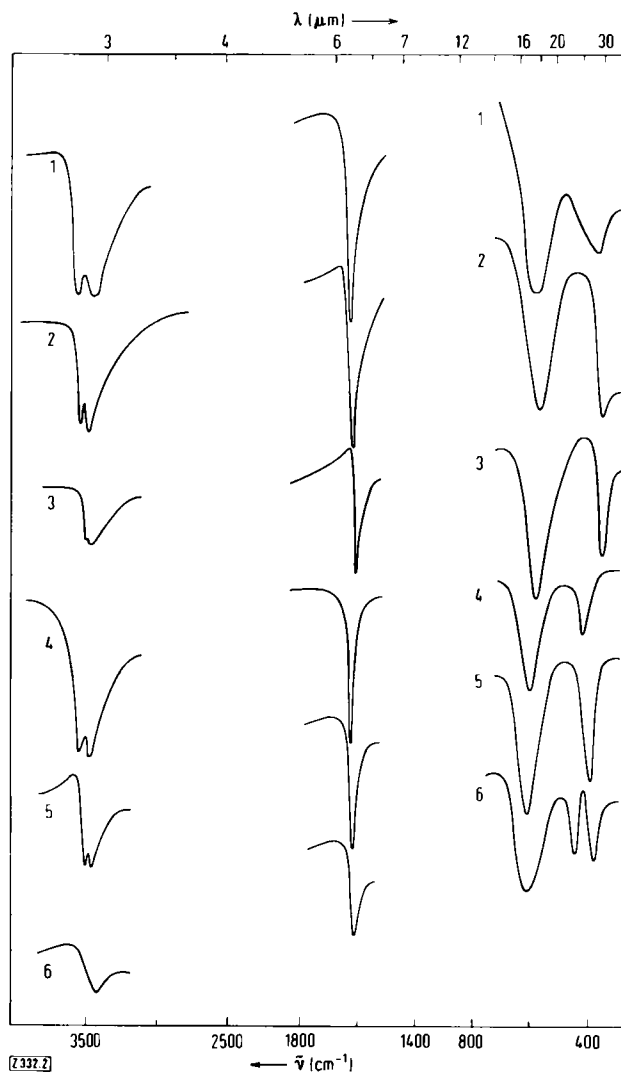


Abb. 2. IR-Spektren von $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{BaBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{BaJ}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4), $\text{SrBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5), $\text{SrJ}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6).

$\text{SrCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{SrJ}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ waren röntgenographisch nicht faßbar. Es zeigte sich der schon bei den Erdkalimetallhydroxiden^[2] festgestellte Effekt, daß durch IR-Spektren eindeutig charakterisierbare Verbindungen röntgenographisch nicht nachgewiesen werden können. Für die Beobachtung der Gitterschwingungen einer Struktur genügt offensichtlich schon die Nahordnung weniger Elementarzellen.

Die Darstellung der Erdalkalimetallhalogenid-Monohydrate gelingt durch Entwässern der Hexa- oder Dihydrate bei 75–100°C im Vakuum bis zum Erreichen des berechneten Gewichtes. Die Vorbereitung der z. T. sehr hygroskopischen Präparate für die Messung der IR-Spektren (Nujol, KBr; Beckman IR 10) und Röntgen-Pulveraufnahmen ($\text{Cu}_{K\alpha}$) wurde in einem Trockenkasten vorgenommen.

Eingegangen am 11. November 1970 [Z 332]

[*] Prof. Dr. H. D. Lutz, Dipl.-Chem. H.-J. Klüppel und cand. chem. G. Kho
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zulpicher Straße 47

[1] Gitterschwingungsspektren, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Stiftung Volkswagenwerk unterstützt. – 5. Mitteilung: H. D. Lutz, R. Heider u. R.-A. Becker, Spektrochim. Acta, im Druck.

[2] H. D. Lutz, R. Heider u. R.-A. Becker, Z. Naturforsch. 24b, 1657 (1969).

[3] H. D. Lutz, Spektrochim. Acta 24 A, 2107 (1968); H. D. Lutz u. R. Heider, Z. Naturforsch. 24a, 476 (1969).

[4] A. T. Jensen, Struct. Rep. 8, 133 (1940); Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd. 17, 1 (1940); 20, 1 (1942); 22, 3 (1945).

[5] E. Bang, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd. 33, 23 (1961).

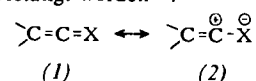
[6] O. Mügge, Neues Jb. Mineralog. Geol. Paläontol., Abh., I, 174 (1889).

[7] B. K. Vajnshtein u. Z. G. Pinsker, Zh. Fiz. Khim. 23, 1058 (1949).

Cycloadditionen von Ketenimininen an Inamine^{1**1}

Von Léon Ghosez und Cécilia de Perez^{1*}

Woodwards und Hoffmanns Annahme^[2], daß Ketene (1a) ihre Reaktivität bei [2 + 2]-Cycloadditionen ihrer Fähigkeit verdanken, sich elektronisch wie „Pseudo“vinyl-Kationen (2a) zu verhalten, ist inzwischen vielfach bestätigt worden^[1].



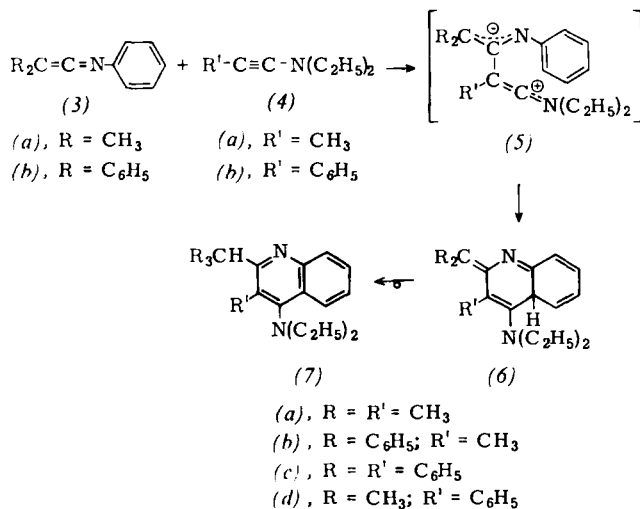
(1) (2)

(a), X = O; (b), X = N-R

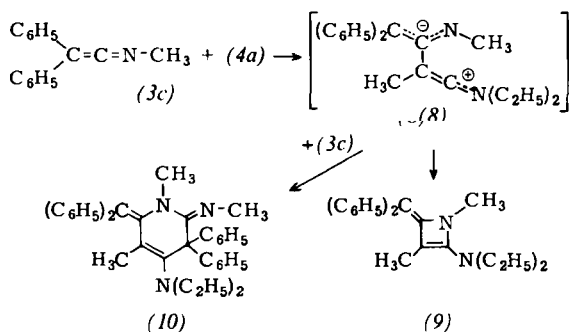
Der Ersatz des Sauerstoffs in (1a) durch Stickstoff mit verschiedenartigen Substituenten eröffnet die Möglichkeit, den Vinylion-Charakter des Kumulens (2b) zu verändern und die Aus-

wirkungen der Substituenten auf das Verhalten von (2b) bei Cycloadditionen zu studieren.

Hier soll die schrittweise polare Cycloaddition von *N*-methyl- und *N*-phenylsubstituierten Ketenimininen an die stark nucleophilen Inamine (Alkylamine) beschrieben werden. Wir fanden, daß die *N*-Phenylketenimine (3a) und (3b) sich an die Inamine (4a) und (4b) bei Raumtemperatur in Äther oder Acetonitril zu den 4-Aminochinolin-Derivaten (7a)–(7d) als einzigen isolierbaren Addukten cycloaddieren. Diese Reaktion bietet eine einfache Möglichkeit zur Synthese von 4-Aminochinolin.



Im Gegensatz dazu reagieren *N*-Methyl-diphenylketenimin (3c) und (4a) in Acetonitril nur sehr langsam (7 Tage) miteinander zum 1 : 1- und 2 : 1-Addukt, denen wir vor allem aufgrund der Massenspektren die Strukturen eines 2-Diäthylamino-1,3-dimethyl-4-diphenylmethylen-azet-2-ins (9) bzw. eines substituierten 4-Amino-2-imino-tetrahydropyridins (10) zuordnen.



Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante beschleunigen die Reaktionen. So dauert die Bildung von (7d) in Äther etwa drei Tage, in Acetonitril nur 6–7 Std. Alle diese Cycloadditionen verlaufen aber weit langsamer als die entsprechenden Reaktionen mit Ketenen^[3]. Die Reaktivität entspricht etwa dem „Vinylum“-Charakter des Kumulens:



Unsere Beobachtungen sind mit einem Reaktionsverlauf über die stabilisierten 1,4-Dipole (5) oder (8) im Einklang, die zum sechsgliedrigen Ring (6) bzw. zum viergliedrigen Ring (9) cyclisieren. (8) kann auch von einem weiteren Molekül Ketenimin als (10) abgefangen werden.

2-Benzhydryl-4-diäthylamino-3-phenylchinolin (7c)

Eine Mischung von 0.329 g (1.9 mmol) (4b) und 0.431 g (1.6 mmol) (3b) in 10 ml Acetonitril wurden unter Stickstoff bei Raumtemperatur aufbewahrt. Nach 10 Std. konnten 0.318 g kristallines (7c) abfiltriert werden. Eindampfen des Filtrats und Umkristallisieren des Rückstandes aus Äther/Pentan steigerte die Ausbeute auf insgesamt 0.431 g (61%).

Eingegangen am 4. Januar 1971 [Z 333]

[*] Prof. Dr. L. Ghosez und C. de Perez
Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse
Université de Louvain, Naamsestraat 96
B-3000 Louvain (Belgien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds de la Recherche Fondamentale Collective unterstützt.

[1] A. Roussel, E. Cossement u. L. Ghosez, unveröffentlicht; M. Rey, S. Roberts, A. Dieffenbacher u. A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 53, 417 (1970); W. T. Brady, R. Roe Jr., E. F. Hoff u. F. H. Parry, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 146 (1970); W. T. Brady, F. H. Parry, R. Roe Jr. u. E. F. Hoff Jr., *Tetrahedron Lett.* 1970, 819; P. R. Brook, T. M. Harrison u. A. J. Duke, *Chem. Commun.* 1970, 589; M. Rey, S. Roberts, A. S. Dreiding, A. Roussel, H. Vanlierde u. L. Ghosez, noch unveröffentlicht; L. Ghosez, R. Montaigne, A. Roussel, H. Vanlierde u. P. Mollet, *Tetrahedron*, im Druck.

[2] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 781 (1969).

[3] M. Delaunoy u. L. Ghosez, *Angew. Chem.* 81, 33 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 72 (1969); M. E. Kuehne u. P. J. Sheehan, *J. Org. Chem.* 33, 4406 (1968).

Anionen aus Phosphan-Komplexen: Deprotonierung mit PH_2^-

Von Gerd Becker und E. A. V. Ebsworth^[1]

Die Komplexverbindungen $(\text{PH}_3)_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ und $[\text{P}_2\text{H}_4\text{Mo}(\text{CO})_4]$ reagieren mit Kalium in flüssigem Ammoniak, wobei anscheinend auch Anionen des Typs $[(\text{PH}_2)_2\text{Mo}(\text{CO})_4]^{2-}$ entstehen; zumindest im erstgenannten Fall ist das Reak-

Verb.	Fp (°C) (Ausb. (%))	m/e	UV [b]	NMR [c]
(7a)	[a] (85)	256(M ⁺)	314 (4.12) 309 (3.17) 223 (44.7)	1.05(6 Methyl-H/t); 1.35(6 Methyl-H/d); 2.45(3 Methyl-H/s); 3.32(4 Methylen-H + 1 Methin-H/m); 7.40 (2 arom. H/m); 7.90 (2 arom. H/m)
(7b)	137–139 (67)	380(M ⁺)	322 (5.2) 309 (4.17) 234 (52.7)	1.01(6 Methyl-H/t); 2.38(3 Methyl-H/s); 3.30(4 Methylen-H/q); 5.92(1 Methin-H/s); 7.45(12 arom. H/m); 8.0(2 arom. H/m)
(7c)	156 (61)	442(M ⁺)	322 (4.5) 234 (54.2)	0.92(6 Methyl-H/t); 2.87(4 Methylen-H/q); 5.45(1 Methin-H/s); 7.00–8.3(19 arom. H/m)
(7d)	69.4 (52)	318(M ⁺)	320 (4.33) 230 (46.4)	0.95(6 Methyl-H/t); 1.23(6 Methyl-H/d); 2.90(4 Methylen-H + 1 Methin-H/m); ≈ 7.40 (7 arom. H/m); ≈ 8.10 (2 arom. H/m)
(9)	137.3 (35)	318(M ⁺) 207 205 113	–	0.83(6 Methyl-H/t); 2.13(3 Methyl-H/s); 3.20(4 Methylen-H/q); 3.26(3 Methyl-H/s); ≈ 7.30(10 arom. H/m)
(10)	180.8 (34)	525(M ⁺) 455 318 207	–	0.50(6 Methyl-H/t); 1.66(3 Methyl-H/s); 2.30(2 Methylen-H/q); 2.70(3 Methyl-H + 2Me- thylen-H/s + q); 3.22 (3 Methyl-H/s); 6.80– 7.70(20 arom. H/m)

[a] Kp = 140–142°C/0.7–0.9 Torr.

[b] λ_{max} (nm), ε · 10⁻³ (in Cyclohexan).

[c] δ-Werte, TMS intern (in CDCl₃).