

fach konjugative Wechselwirkung zwischen den Dreiringen hin, wie sie auch zwischen Cyclopropaneinheiten und Doppelbindungen angenommen wird^[3-5].

Die Planarität des sechsgliedrigen Ringes bedarf einer Aufweitung der „intracyclischen“ Bindungswinkel ($\approx 120^\circ$), wodurch die von diesem Ring ausgehenden C—H-Bindungen etwas in Richtung zur Ringebene gekippt werden (mittlerer Winkel 28°).

Diese Befunde zeigen, daß dem zentralen C_6H_6 -Gerüst eine Struktur zwischen der eines Cyclohexans mit sp^3 -hybridisierten C-Atomen und der von Benzol (sp^2 -C) zukommt.

Eingegangen am 14. Mai 1973 [Z 850]

[1] H. Prinzbach u. D. Stusche, *Angew. Chem.* 82, 836 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 799 (1970); *Helv. Chim. Acta* 54, 755 (1971); D. L. Dalrymple u. S. P. B. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 7098 (1971); M. Engelhard u. W. Lüttke, *Angew. Chem.* 84, 346 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 310 (1972); D. Stusche, M. Breuninger u. H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* 55, 2352 (1972); E. Vogel, H.-J. Altenbach u. C.-D. Sommerfeld, *Angew. Chem.* 84, 986 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 939 (1972); R. Schwesinger u. H. Prinzbach, *ibid.* 84, 990 (1972), bzw. 11, 942 (1972); C. H. Foster u. G. A. Berchtold, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 7939 (1972).

[2] (1), Fp = $104-105^\circ C$, ist durch Photooxygenierung von 7-Cyantropiden und anschließende Thermolyse des dabei entstehenden Epidioxy-Derivats erhältlich; M. Yagihara, T. Asao u. Y. Kitahara, noch unveröffentlicht.

[3] J. Heller, A. S. Dreiding, R. Grieb u. A. Niggli, *Angew. Chem.* 84, 170 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 236 (1972).

[4] C. J. Fritchie, *Acta Crystallogr.* 20, 27 (1966).

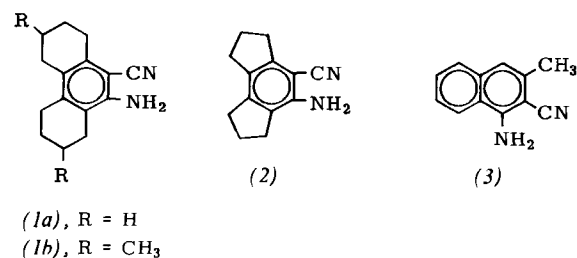
[5] K. J. Hwang, J. Donohue u. C. Tsai, *Acta Crystallogr. B* 28, 1727 (1972).

Eliminierung der Nitrilgruppe aus *o*-Aminonitrilen

Von Julian Mirek und Janusz Sepiol^[*]

9-Amino-10-cyan-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-phenanthren (1a) läßt sich durch Cyclisierung von (2-Cyclohexyliden-cyclohexyliden)-malodinitril mit konzentrierter Schwefelsäure bei $0^\circ C$ mit fast quantitativer Ausbeute herstellen^[1]. Kürzlich wurde (2-Cyclopentyliden-cyclopentyliden)-malodinitril thermisch ($160^\circ C$) zu 4-Amino-5-cyan-hexahydro-*as*-indacen (2) cyclisiert^[2]. Ähnlich geht (1-Methyl-2-phenyl-äthyliden)-malodinitril in konzentrierter Schwefelsäure bei Raumtemperatur mit guter Ausbeute in 1-Amino-2-cyan-3-methyl-naphthalin (3) über^[3].

Nach Jäger^[1] läßt sich die Cyangruppe in (1a) infolge sterischer Hinderung nicht verseifen; in (2) und (3) hydrolysiert sie nur schwer zur Amidgruppe^[2,3]. Dagegen haben wir festgestellt, daß die *o*-Aminonitrile (1a), (1b), (2) und (3) durch mehrstündiges Erhitzen ($200^\circ C$) im Autoklaven mit alkoholischer Natronlauge in die Amine um-



[*] Doz. Dr. J. Mirek und Dipl.-Chem. J. Sepiol
Institut für Chemie der Universität
PL 30-060 Kraków (Polen)

gewandelt werden. Diese „Denitrilierung“ verläuft wahrscheinlich über die *o*-Aminocarbonsäure (oder deren Anion), die unter den Reaktionsbedingungen instabil ist (Tabelle 1).

Tabelle 1. Denitrilierung von (1a), (1b), (2) und (3).

Nitril	Reaktionszeit [h]	Amin	
		Ausb. [%]	Fp [$^\circ C$]
(1a)	8	74	65–66
(1b)	8	71	76–77
(2)	7	46	45–46
(3)	6	82	50–51 [a]

[a] Fp = $51-52^\circ C$ [4].

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

5 g *o*-Aminonitrilderivat und 5 g Natriumhydroxid in 80 ml Äthanol wurden in einem Autoklaven einige Stunden auf $200^\circ C$ erhitzt. Die ammoniakhaltige alkoholische Lösung wurde von Natriumcarbonat abfiltriert, das Filtrat mit 60 ml Wasser verdünnt und das Äthanol abdestilliert. Der zuerst ölig ausfallende Niederschlag kristallisiert beim Abkühlen. Das auskristallisierte Amin wurde durch Sublimation in Vakuum und anschließende Umkristallisation aus Petroläther gereinigt.

Die Strukturen der neuen Amine aus (1a), (1b) und (2) wurden durch analytische und spektroskopische Untersuchungen gesichert.

Eingegangen am 12. Juni 1973 [Z 866]

[1] H. Jäger, *Chem. Ber.* 95, 242 (1962).

[2] G. Le Guillanton, *C. R. Acad. Sci. C* 274, 895 (1972).

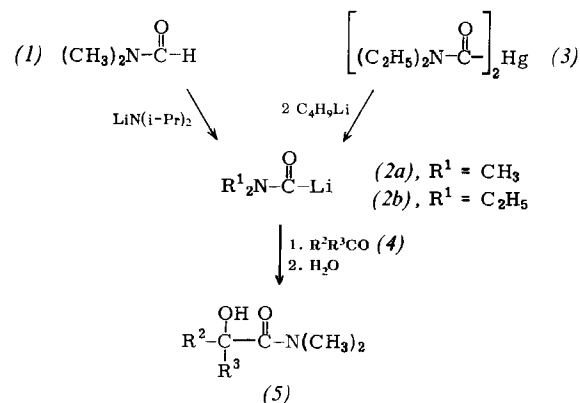
[3] E. Campaigne, D. R. Maulding u. W. L. Roelofs, *J. Org. Chem.* 29, 1543 (1964).

[4] V. Veselý u. J. Kapp, *Chem. Listy* 18, 201 (1924).

Dimethylcarbamoyl-lithium aus Dimethylformamid und Lithiumdiisopropylamid; Synthese von α -Hydroxy-carbonsäuredimethylamiden

Von Béla Bánhidai und Ulrich Schöllkopf^[*]

Vor einigen Jahren berichteten wir über die Darstellung von Diäthylcarbamoyl-lithium (2b) durch Spaltung von Bis(diäthylcarbamoyl)quecksilber (3) mit Butyllithium^[1,2].



[*] Dr. B. Bánhidai und Prof. Dr. U. Schöllkopf
Organisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2