

mittelbar 2,6-Dioxoadamantan-1,3-dicarbonsäure-diäthylester (4),  $K_p = 203\text{--}206^\circ\text{C}/3\text{ Torr}$ ,  $F_p = 113\text{--}114^\circ\text{C}$ . Als Beweis für die Struktur dieses Produktes diente die Wolff-Kishner-Reduktion zur bekannten Adamantan-1,3-dicarbonsäure<sup>[4]</sup>. Wir nehmen an, daß bei der Umwandlung (2)  $\rightarrow$  (4) intermediär 9-Oxobicyclo[3.3.1]nonan-3,3,7-tricarbonsäuretriäthylester (3) entsteht, der dann eine cyclisierende Esterkondensation erleidet.

(4) konnte mit Äthylenglykol in das Monoketal (5) ( $F_p = 118^\circ\text{C}$ ) übergeführt werden, dessen Struktur durch Bildung eines Pyrazolons (6) ( $F_p = 183\text{--}184^\circ\text{C}$ ) mit *p*-Nitrophenylhydrazin bewiesen wurde. Die katalytische Hydrierung von (5) ergab das Hydroxyketal (7) ( $F_p = 99^\circ\text{C}$ ), aus dem bei Verseifung 2-Hydroxy-6-oxoadamantan-1,3-dicarbonsäure-diäthylester (8) ( $F_p = 111\text{--}112^\circ\text{C}$ ) entsteht. Durch Wolff-Kishner-Reduktion von (8) wurde 2-Hydroxyadamantan-1,3-dicarbonsäure (9) ( $F_p = 229\text{--}230^\circ\text{C}$ ) erhalten.

Eingegangen am 14. April 1967 [Z 498]

- [\*] Prof. Dr. H. Stetter und Dr. H. G. Thomas  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
51 Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1  
[1] R. P. Nelson u. R. G. Lawton, J. Amer. chem. Soc. 88, 3884 (1966).  
[2] T. Kutsuna u. S. Sugawara, Tetrahedron 3, 175 (1958).  
[3] J. Dickstein, M. Bodnar u. R. M. Hoegerle, US.-Pat. 3094554 (1963); Chem. Abstr. 59, 12647 (1963).  
[4] V. Prelog u. R. Seiwert, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1644 (1941); H. Stetter u. C. Wulff, Chem. Ber. 93, 1369 (1960).

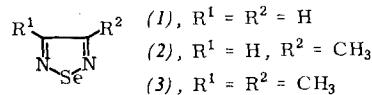
## Synthese von 1,2,5-Selenadiazol und einigen Derivaten

Von V. Bertini[\*]

Weinstock et al.<sup>[1]</sup> haben kürzlich 1,2,5-Selenadiazol (1)<sup>[2]</sup> mit 7% Ausbeute synthetisiert. Uns gelang die Darstellung dieser Verbindung ( $K_p = 142^\circ\text{C}/770\text{ Torr}$ ,  $n_D^{25} = 1,6179$ ,  $\lambda_{\max} = 282\text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,85$ <sup>[3]</sup> in Isooctan) mit einer Ausbeute von 43%.

Äthylendiamin (0,045 mol) in 30 ml Dimethylformamid wird langsam zu einer Lösung von 0,135 mol  $\text{SeO}_2$  in 110 ml Dimethylformamid gegeben. Man erhitzt das Gemisch 40 min unter Rückfluß auf  $120^\circ\text{C}$  und trennt das Produkt durch Wasserdampfdestillation ab.

Unter gleichen Bedingungen erhält man aus 0,03 mol Propylendiamin und 0,09 mol  $\text{SeO}_2$  mit 35% Ausbeute das 3-Methyl-1,2,5-selenadiazol (2)<sup>[2]</sup>,  $K_p = 162^\circ\text{C}/770\text{ Torr}$ ,  $n_D^{25} = 1,5807$ ,  $\lambda_{\max} = 287\text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,83$  in Isooctan.



Wie aliphatische vic. Diamine reagieren auch vic. Dioxime mit  $\text{SeO}_2$  zu Derivaten des 1,2,5-Selenadiazols. So entsteht 3,4-Dimethyl-1,2,5-selenadiazol (3)<sup>[2]</sup>,  $F_p = 87^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\max} = 287\text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,88$ <sup>[3]</sup> in Isooctan, mit 45% Ausbeute, wenn man 0,006 mol Dimethylglyoxim und 0,03 mol  $\text{SeO}_2$  in 30 ml Dimethylformamid 45 min unter Rückfluß kocht. Das Produkt wird durch Wasserdampfdestillation abgetrennt und aus n-Pentan umkristallisiert.

Die Verbindungen (1) bis (3) lassen sich auch mit  $\text{Se}_2\text{Cl}_2$  statt  $\text{SeO}_2$  darstellen, doch verläuft die Reaktion dann stark exotherm (die Reagentien müssen bei 5 bis  $10^\circ\text{C}$  gemischt werden), und die Ausbeuten sind etwas geringer.

Mit  $\text{CdCl}_2$  bilden die Verbindungen (1) bis (3) Komplexe, die sich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln nur wenig lösen. Sie können zur Reinigung der Heterocyclen dienen, da sich die Selenadiazole aus ihnen durch Wasserdampfdestillation wieder freisetzen lassen.

Die Reduktion der Verbindungen (1) bis (3) mit  $\text{H}_2\text{S}$  bei Raumtemperatur ergibt elementares Selen in stöchiometrischer Menge und Äthylendiamin, Propylendiamin bzw. 2,3-Butyldiamin.

Eingegangen am 30. März 1967 [Z 481]

[\*] Dr. V. Bertini  
Istituto di Chimica Organica, Facoltà di Scienze,  
Università di Pisa  
Via Risorgimento, 35  
Pisa (Italien)

[1] L. M. Weinstock, P. Davis, D. M. Mulvey u. J. C. Schaeffer, Angew. Chem. 79, 315 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 364 (1967).

[2] V. Bertini u. P. Pino, Ital. Pat.-Anmeldung Nr. 32911 A/67, 8. März 1967.

[3] Maximum mit Feinstruktur.

## Eine einfache Methode zur Darstellung von Acetylacetonaten

Von G. Stöckelmann, A. Kettrup und H. Specker[\*]

Metallacetylacetone sind für die analytische und technische Chemie von Bedeutung. Wir fanden, daß die handelsüblichen Metallsalze der 2-Äthylcapronsäure (Octoate) billige und hervorragende Ausgangssubstanzen für die Darstellung vieler Metallacetylacetone sind. Auch Metallnaphthenate und -stearate sind geeignet. Der Vorteil dieser Metallsalze, besonders der Octoate, liegt in ihrer guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, z.B. Benzin, Benzol, Chloroform. Damit entfällt die bei der Synthese von Metallchelaten in Wasser oder stark polaren Lösungsmitteln oft schwierige Kontrolle des pH-Wertes.

Die Metallacetylacetone fallen schon in der Kälte nach dem Zusammengießen des  $\beta$ -Diketons und der Lösung des Metallocatoates in Benzol oder Petroläther in kristalliner Form aus. So gelang uns die Darstellung der Acetylacetonate von  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Zn}$  und  $\text{Cu}$ .

Die Metallocatoate wurden zum größten Teil in der handelsüblichen Form (Lösungen in Waschbenzin, Metallgehalt 8%) verwendet. Sie lassen sich jedoch auch einfach aus Metallacetaten oder -oxiden und der freien Säure gewinnen. Die Essigsäure wird durch Destillation entfernt. Das meist hochviskose Metallocatoat wird heiß in Waschbenzin gelöst. Nicht umgesetztes Acetat wird abfiltriert.

### Kobalt(II)-acetylacetonat:

Im Dreihalskolben werden 0,1 mol Kobalt(II)-octoat mit 0,2 mol Acetylaceton in 100 ml Benzol 5 min bei Raumtemperatur unter Stickstoff gerührt. Der rosa Komplex fällt in Form schuppenförmiger Kristalle mit 80% Ausbeute aus. Arbeitet man ohne Stickstoffatmosphäre und kocht  $1/2$  Std. unter Rückfluß, so erhält man das dunkelgrüne Kobalt(III)-acetylacetonat mit 70% Ausbeute.

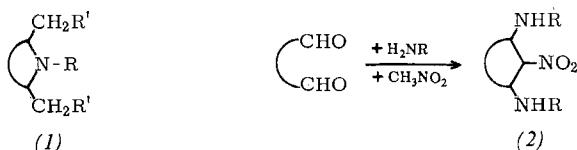
Eingegangen am 13. April 1967 [Z 495]

[\*] Dipl.-Chem. G. Stöckelmann, Dr. A. Kettrup und Prof. Dr. H. Specker  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bochum  
z. Zt. Institut für Spektrochemie  
46 Dortmund, Bunsen-Kirchhoff-Straße

## Synthese cyclischer 1,2,3-Triamine durch Umsetzung von Dialdehyden mit Nitromethan und Benzylamin<sup>[1]</sup>

Von F. W. Lichtenhaller, T. Nakagawa und A. El-Scherbiny[\*]

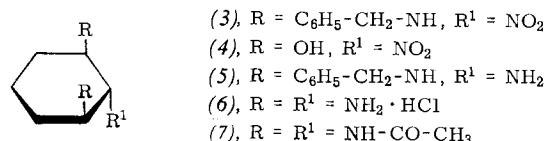
Die Umsetzung von 1,4- oder 1,5-Dialdehyden mit primärem Amin und durch Carboxy- oder Carbonylgruppen aktiverter Methylenverbindung ergibt Produkte des Typs (1) (Robinson-Schöpf-Synthese<sup>[2]</sup>). Wir fanden, daß dagegen mit Nitro-



methan als Methylen-Komponente analog dessen zweifacher Aminomethylierung<sup>[3]</sup> die cyclischen Nitrodiamine (2) entstehen. So erhält man durch Umsetzung von Glutardialdehyd (25-proz. wäßrige Lösung) mit Nitromethan und Benzylamin im Molverhältnis 1:1,5:4 (1 Std., 0 °C, 12 Std., Raumtemperatur) *trans*-1,3-Bisbenzylamino-2-nitrocyclohexan (3) [Fp = 84–85 °C] mit 60 % Ausbeute. Man fällt das Produkt durch Zugabe von Wasser und reinigt es durch Umkristallisation aus Methanol.

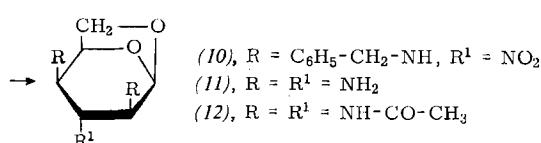
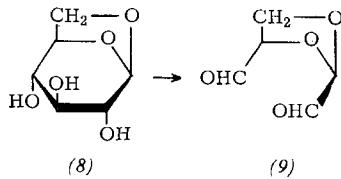
Wird die Reaktion stufenweise durchgeführt, d.h. zunächst mit Nitromethan das Cyclisierungsprodukt (4)<sup>[4]</sup> dargestellt und dieses mit Benzylamin umgesetzt, so läßt sich (3) mit 75 % Ausbeute (bezogen auf eingesetzten Dialdehyd) isolieren.

Katalytische Hydrierung von (3) über Raney-Nickel in Wasser (3 Std.) liefert *trans*-1,3-Bisbenzylamino-2-cyclohexylamin (5), das als Trihydrochlorid (Fp = 217–220 °C) isoliert wurde. Bei Hydrierung über 10 % Palladium/Tierkohle in Methanol/1 n Essigsäure (1:1) tritt neben der Reduktion der Nitrogruppe auch Hydrogenolyse der *N*-Benzyl-Reste ein, unter Bildung von *trans*-Triaminocyclohexan, das als Trihydrochlorid (6) (Fp = 330 °C) und Triacetat (7) (Zer.-P. 329–330 °C) charakterisiert wurde.



Die all-*trans*-Konfiguration der Produkte (3) und (5) bis (7) ergibt sich aus den NMR-Spektren: (3) zeigt bei  $\tau = 5,93$  ein Triplet der Intensität 1:2:1, das auf Grund seiner chemischen Verschiebung H-2 zugeordnet werden muß und dessen Kopplungskonstante von J = 10 Hz die axiale Anordnung der Ringprotonen H-1, H-2 und H-3, d.h. die äquatoriale Orientierung der Substituenten beweist; das Triacetat (7) gibt für die CH<sub>3</sub>-Gruppen nur ein Signal bei  $\tau = 8,10$  (9 H), das die sterische Äquivalenz der Acetaminogruppen und deren äquatoriale Orientierung beweist.

Das Reaktionsprinzip läßt sich auf „Zuckerodialdehyd“ übertragen. So entsteht aus dem durch Perjodat-Oxidation von Lävoglucosan (8) erhältlichen Dialdehyd (9) bei der Umsetzung mit Nitromethan und Benzylamin (Molverhältnis 1:2:4) mit 53 % Ausbeute 2,4-Bisbenzylamino-3-nitro-2,3,4-trideoxy- $\beta$ -D-idosan (10), Fp = 121–123 °C,  $[\alpha]_D^{20} = -73,5^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>), das man auf Grund seiner Schwerlöslichkeit in Wasser isoliert und durch Umkristallisation aus Methanol reinigt.



Katalytische Hydrierung über 10 % Palladium/Tierkohle in Wasser (18 Std.) ergibt 2,3,4-Triamino-2,3,4-trideoxy- $\beta$ -D-idosan (11) als Trihydrochlorid (Zers.-Pkt. 189–190 °C;

$[\alpha]_D^{20} = -48,3^\circ$  in H<sub>2</sub>O), das bei kurzem Erwärmen in Acetanhydrid in das Triacetat (12) (Fp = 257–258 °C,  $[\alpha]_D^{20} = -50^\circ$  in CHCl<sub>3</sub>) übergeht. Die *D*-*ido*-Konfiguration des Triaminocyclodexzuckers ergibt sich aus dem NMR-Spektrum von (12) in [D<sub>6</sub>]-Dimethylsulfoxid: Das anomere Proton gibt bei  $\tau = 4,76$  das erwartete Dublett mit kleinerer Kopplung ( $J_{1,2} = 2$  Hz), sowie für die CH<sub>3</sub>-Gruppen ein Signal bei  $\tau = 8,17$ , dessen Lage drei äquatoriale Acetaminogruppen beweist.

Methylamin und Anilin sind als Amin-Komponenten weniger geeignet. Phenylhydrazin dagegen reagiert mit (4) analog Benzylamin unter Bildung von *trans*-1,3-Bisphenylhydrazinyl-2-nitrocyclohexan (Fp = 130 °C, Ausbeute 15 %), das auch aus (3) durch Umsetzung mit Phenylhydrazin erhalten werden kann (Ausbeute 57 %).

Die Variabilität der Methylenkomponente zeigt die Umsetzung von Glutardialdehyd mit Nitroäthan und Benzylamin, die mit 56 % Ausbeute zum 1,3-Bisbenzylamino-2-methyl-2-nitrocyclohexan (Fp = 98–99 °C) führt, das auch aus dem Cyclisierungsprodukt von Nitroäthan und Glutardialdehyd<sup>[5]</sup> und Benzylamin gebildet wird (Ausbeute 83 %).

Es liegt nahe, diese nach Art einer Mannich-Kondensation ablaufende Reaktion als einen aus Nitromethan-Cyclisierung, Dehydratisierung und Michael-Addition des Amins bestehenden Dreistufenprozeß aufzufassen. Obwohl hierfür die leichte Bildung des Nitrodiamins aus dem Nitrodiol, (4) → (3), spricht, können Mechanismen wie Nitromethan-Cyclisierung der primär aus Dialdehyd und Amin gebildeten zweifachen Schiffsschen Base, oder unter Umständen direkte Verdrängung der OH- durch die NHR-Gruppe nicht ausgeschlossen werden. Daß die Reaktion bei Verwendung von carbonyl- bzw. carboxy-aktivierten Methylenkomponenten zu grundlegend anderen Produkten (Verbindungen des Typs (1)) führt, dürfte auf Unterschiede in der CH-Acidität sowie auf die Reaktionsbedingungen zurückzuführen sein.

Eingegangen am 13. April 1967 [Z 494]

[\*] Doz. Dr. F. W. Lichtenthaler, Dr. T. Nakagawa und Dipl.-Ing. A. El-Scherbiny

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule 61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] 9. Mitteilung über „Nitromethan-Kondensation mit Dialdehyden“. – 8. Mitteilung: F. W. Lichtenthaler u. H. K. Yahya, Chem. Ber. 100, im Druck.

[2] R. Robinson, J. chem. Soc. (London) 111, 762, 876 (1917); C. Schöpf, Angew. Chem. 50, 797 (1937).

[3] H. Hellmann u. G. Opitz:  *$\alpha$ -Aminoalkylierung*. Verlag Chemie, Weinheim 1960, S. 157ff.

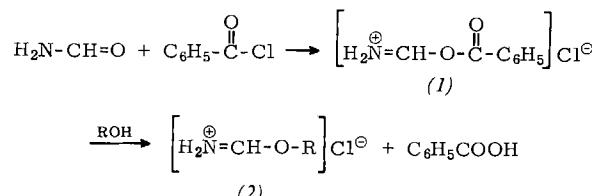
[4] F. W. Lichtenthaler, Chem. Ber. 96, 945 (1963).

[5] F. W. Lichtenthaler, H. Leinert u. H. K. Yahya, Z. Naturforsch. 21b, 1004 (1966).

### Eine einfache Synthese von Formimidäure-alkylestern

Von R. Ohme und E. Schmitz<sup>[\*]</sup>

In der gleichzeitigen Einwirkung von Benzoylchlorid und einem Alkohol auf Formamid fanden wir eine einfache Synthese für Formimidäure-alkylester-hydrochloride (2):



Zwischenprodukt der Reaktion dürfte das gemischte Säure-anhydrid (1) sein. Eine Verbindung der vermutlichen Struktur (1) ist bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Formamid erhalten worden<sup>[1]</sup>. Sie erleidet sehr leicht Alkoholyse zu (2) und Benzoesäure.