

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-tricarbonsäure-triäthylester (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. Kutsuma u. S. Sugawara, Tetrahedron 3, 175 (1958).

[3] J. Dickstein, M. Bodnar u. R. M. Hoergerle, 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).

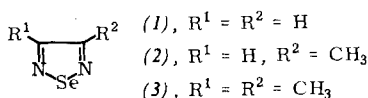
## Synthese von 1,2,5-Selenadiazol und einigen Derivaten

Von V. Bertini<sup>[\*]</sup>

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 ( $K_p = 142^\circ\text{C}/770\text{ Torr}$ ,  $n_D^{25} = 1,6179$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 282\text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,85$ <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>,  $K_p = 162^\circ\text{C}/770\text{ Torr}$ ,  $n_D^{25} = 1,5807$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 287\text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,83$  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>,  $F_p = 87^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 287\text{ m}\mu$ ,  $\log \epsilon = 3,88$ <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 Heterocyklen 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-Butylendiamin.

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<sup>[\*]</sup>

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

Die Metalloctoate 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 Metalloctoat 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  $\frac{1}{2}$  Std. unter Rückfluß, so erhält man das dunkelgrüne Kobalt(III)-acetylacetonat mit 70 % Ausbeute.

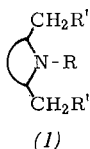
Eingegangen am 13. April 1967 [Z 495]

[\*] 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. Lichtenthaler, T. Nakagawa und A. El-Scherbiney<sup>[\*]</sup>

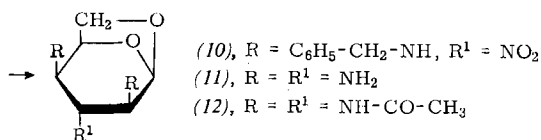
Die Umsetzung von 1,4- oder 1,5-Dialdehyden mit primärem Amin und durch Carboxy- oder Carbonylgruppen aktivierter Methylenverbindung ergibt Produkte des Typs (1) (Robinson-Schöpf-Synthese<sup>[2]</sup>). Wir fanden, daß dagegen mit Nitro-



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


 (3), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-NH, R<sup>1</sup> = NO<sub>2</sub>  
 (4), R = OH, R<sup>1</sup> = NO<sub>2</sub>  
 (5), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-NH, R<sup>1</sup> = NH<sub>2</sub>  
 (6), R = R<sup>1</sup> = NH<sub>2</sub> · HCl  
 (7), R = R<sup>1</sup> = NH-CO-CH<sub>3</sub>

Das Reaktionsprinzip läßt sich auf „Zuckerdialdehyde“ 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-tridesoxy- $\beta$ -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.



Angew. Chem. / 79. Jahrg. 1967 / Nr. 11

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)  $\rightarrow$  (3), spricht, können Mechanismen wie Nitromethan-Cyclisierung der primär aus Dialdehyd und Amin gebildeten zweifachen Schiffschen 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.

[\*] Doz. Dr. F. W. Lichtenhaler, Dr. T. Nakagawa und  
Dipl.-Ing. A. El-Scherbiney  
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).

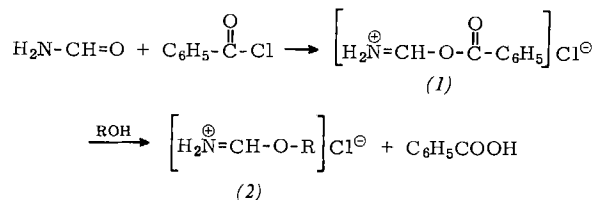
[3] H. Hellmann u. G. Opitz:  $\alpha$ -Aminoalkylierung. Verlag Chemie, Weinheim 1960, S. 157 ff.

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

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

Von *R. Ohme* und *E. Schmitz* [\*]

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



Zwischenprodukt der Reaktion dürfte das gemischte Säureanhydrid (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.