

Im Gegensatz zur Bildung von (1a) gelang die Bildung von (1b) aus Alkalialz und Halogen nicht. Bei der Dehydrierung von (3b) mit Bleidioxid in Dioxan entstand ein Radikal, das ein ESR-Spektrum mit sieben Linien in gleichem Abstand und im Intensitätsverhältnis 1:1:2:1:2:1:1 ergab. Die Feinstruktur läßt sich als Kopplung des ungepaarten Elektrons mit zwei nicht äquivalenten Stickstoffkernen interpretieren;  $J_{N1} = 7,98$  Gauss;  $J_{N2} = 3,99$  Gauss,  $g = 2,0062$  (in Dioxan). Rassat et al.<sup>[2]</sup> erhielten bei der Oxidation von Lophin mit  $p$ -Nitroperbenzoësäure ebenfalls ein Radikal, das im ESR-Spektrum ein Signal mit sieben Linien im Intensitätsverhältnis 1:1:2:1:2:1:1 zeigte und dem sie die Struktur (1b) zuschrieben.  $J_{N1} = 8,4$  Gauss;  $J_{N2} = 4,2$  Gauss (in Methylenchlorid). Das durch Dehydrierung von (3b) mit Bleidioxid gebildete Radikal hat im Gegensatz zu (1a) eine ungewöhnlich hohe Lebensdauer. Obwohl sein ESR-Spektrum mit der Struktur (1b) verträglich wäre, erscheint uns der Nachweis des Radikals (1b) noch nicht gesichert.

Das Imidazolyl-N,N'-dioxid (2a) zeigt ein ESR-Spektrum mit fünf äquidistanten Linien im Intensitätsverhältnis 1:2:3:2:1, entsprechend der Kopplung des ungepaarten Elektrons mit den beiden äquivalenten Stickstoffkernen der NO-Gruppen.  $J_N = 3,89$  Gauss,  $g = 2,0071$ ;  $\lambda_{\max} = 613$  nm (in Dimethylformamid).

(2a) ist das stabilste Radikal der untersuchten Reihe. Sein Zerfall in Dimethylformamid, der ESR-spektroskopisch verfolgt werden konnte, läßt sich formal durch die Gleichung  $(dc/dt) = -k c^2$ <sup>5</sup> ( $c$  = Radikalkonzentration),  $k = 3,6 \cdot 10^3 l^{1,5} M^{-1,5} sec^{-1}$  beschreiben.

Das ESR-Spektrum von (2b) entspricht in Linienzahl und Intensitätsverhältnis dem von (2a).  $J_N = 3,61$  Gauss,  $g = 2,0071$ ;  $\lambda_{\max} = 548$  nm (in Dimethylformamid).

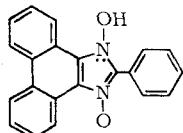
Das ESR-Spektrum von (2c) besteht aus zwölf äquidistanten Linien, deren Intensitäten sich wie 1:3:5:7:9:11:11:9:7:5:3:1 verhalten. Das Multiplett läßt sich durch Kopplung des Radikalelektrons mit den beiden äquivalenten Stickstoffkernen und den drei äquivalenten Protonen der Methylgruppe an C-2 interpretieren.  $J_N = 6,92$  Gauss,  $J_H = 3,46$  Gauss,  $g = 2,0067$  (in Dioxan).

Ersetzt man in (2c) die Methylgruppe an C-2 durch Phenyl, so gelangt man zum Radikal (2d), dessen ESR-Spektrum erwartungsgemäß wieder fünf Linien in gleichem Abstand und im Intensitätsverhältnis 1:2:3:2:1 zeigt, entsprechend der Kopplung des Radikalelektrons mit den beiden Stickstoffkernen.  $J_N = 7,24$  Gauss,  $g = 2,0068$  (in Dioxan).

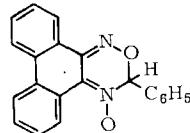
Die als Ausgangsmaterialien verwendeten 1-Hydroxyimidazole (3a) und (3b) wurden durch Kondensation von Phenanthrenchinon-monoxim bzw. Benzalmonoxim mit konz. Ammoniak und Benzaldehyd in Äthanol dargestellt. (3a): farblose Kristalle,  $F_p = 232-235^\circ C$  (verfestigt sich nach dem Schmelzen zu einer Substanz vom  $F_p = 285-290^\circ C$ ). (3b): farblose Kristalle,  $F_p = 240-241^\circ C$  (Zers.).

Die 1-Hydroxyimidazol-N-oxide (4c) und (4d) wurden nach Literaturvorschriften<sup>[3,4]</sup> hergestellt. (4b) wurde von Bodendorf und Towliati<sup>[5]</sup> und unabhängig davon von uns auf ähnlichen Weg durch Kondensation von  $\alpha$ -Benzilmonoxim und  $\alpha$ -Benzaldoxim synthetisiert. (4b): farblose Kristalle,  $F_p = 231-232^\circ C$  (Zers.).

Die Verbindung (4a) erhielten wir bei 5-10°C durch Kondensation von Phenanthrenchinon-dioxim und Benzaldehyd in Äthanol, das mit Chlorwasserstoff gesättigt wurde, farblose Kristalle,  $F_p = 188-189^\circ C$  (Zers.). Bei 60-65°C bildete sich neben (4a) das Isomer (5) als Hauptprodukt. (5): gelbe Kristalle,  $F_p = 184-185^\circ C$ .



(4a)



(5)

Die Strukturen der Verbindungen (3a), (3b), (4a), (4b) und (5) wurden durch IR-, NMR- und Massenspektren sowie durch Reduktion mit Wasserstoff über Raney-Nickel in Äthanol gesichert. Durch Aufnahme von einem bzw. zwei mol Wasserstoff gingen (3a), (3b) und (4a), (4b) in die entsprechenden Imidazole über. Aus (5) bildete sich durch Aufnahme von vier mol Wasserstoff Benzylalkohol und 9,10-Phenanthrendiamin.

Eingegangen am 23. August 1967 [Z 597]

[\*] Dipl.-Chem. K. Volkamer, Dr. H. Baumgärtel und Prof. Dr. H. Zimmermann  
Institut für Organische Chemie der Universität  
8 München 2, Karlstraße 23

[1] H. Zimmermann, H. Baumgärtel u. F. Bakke, Angew. Chem. 73, 808 (1961); H. Baumgärtel u. H. Zimmermann, Z. Naturforsch. 18b, 406 (1963); Chem. Ber. 99, 843 (1966).

[2] G. Chapelet-Letourneux, H. Lemaire u. A. Rassat, Bull. Soc. chim. France 11, 3283 (1965).

[3] J. B. Wright, J. org. Chemistry 29, 1620 (1964).

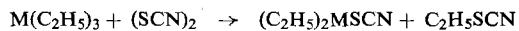
[4] G. La Parola, Gaz. chim. ital. 75, 216 (1945).

[5] K. Bodendorf u. H. Towliati, Arch. Pharmaz. 298 (5), 293 (1965).

### Diäthyl-metall-thiocyanate von Aluminium, Gallium und Indium

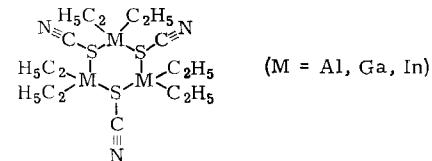
Von K. Dehnicke[\*]

Äquivalente Mengen von Triäthyl-aluminium, -gallium und -indium reagieren mit Dirhodan in Benzol exotherm und quantitativ nach der Gleichung



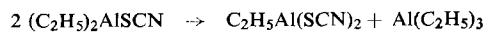
Beim Abdestillieren des Lösungsmittels und des Äthylthiocyanats hinterbleiben die Diäthyl-metall-thiocyanate mit  $M = Al$ ,  $Ga$ ,  $In$  als gelbe, viskose, sehr reaktionsfähige, sauerstoff-empfindliche, hygroskopische Öle. Während sich die Verbindungen mit  $M = Al$  und  $In$  beim Destillieren im Vakuum bei  $180^\circ C$  zersetzen, läßt sich Diäthyl-gallium-thiocyanat bei  $145^\circ C / 10^{-3}$  Torr unzerstört destillieren. In reinem Zustand ist die Galliumverbindung gegen Wasser inert. Die Indiumverbindung bildet bei längerem Stehen in der Kälte gelbe Kristalle vom  $F_p = 51^\circ C$ .

Kryoskopische Bestimmungen des Molekulargewichts in Benzol ergaben, daß die Diäthyl-metall-thiocyanate trimer vorliegen. Nach den IR-Spektren (Tabelle 1) handelt es sich um ebene sechsgliedrige Metall-Schwefel-Ringe (Symmetrie  $D_{3h}$ ). Beweise dafür sind die hochfrequente CN-Valenz-



schwingung, die der CN-Dreifachbindung entspricht, die langwellige Absorption der CS-Valenzschwingung, entsprechend einer C-S-Bindung<sup>[1]</sup>, sowie das streng einfache Auftreten dieser Banden, die bei Vorliegen der Punktgruppe  $D_{3h}$  nur als Gegenaktenschwingungen (Klasse  $E'$ ) zu beobachten sind, während beim gewellten Sechsring (Symmetrie  $C_{3v}$ ) auch die Gleichtaktschwingungen (Klasse  $A_1$ ) auftreten müßten. Die Diäthyl-metall-thiocyanate sind daher den entsprechenden Diäthyl-metall-aziden  $[(C_2H_5)_2MN_3]_3$  ( $M = Al$ <sup>[2]</sup>,  $Ga$ <sup>[3]</sup>) an die Seite zu stellen.

Beim Erhitzen von  $[(C_2H_5)_2AlSCN]_3$  auf  $180^\circ C$  im Vakuum erhält man Äthyl-aluminium-dithiocyanat in Form eines blaßgelben, in Benzol unlöslichen Kristallpulvers:



Bei 210 °C verläuft diese Reaktion explosionsartig. Nach dem Löslichkeitsverhalten und dem IR-Spektrum ist das Dithiocyanat als Koordinationspolymer aufzufassen, in dem die Aluminiumatome durch die Schwefelatome der SCN-Gruppen miteinander verknüpft sind. Charakteristische IR-Absorptionen liegen bei 2050 cm<sup>-1</sup> (st, vCN), 619 cm<sup>-1</sup> (st, vCS), 601 cm<sup>-1</sup> (sst, vCS, vAl-C), 458 cm<sup>-1</sup> (sst, δSCN), 393 cm<sup>-1</sup> (sst, δSCN).

Tabelle 1. Charakteristische IR-Absorptionen der Verbindungen  $[(C_2H_5)_2MSCN]_n$ .

Klasse	Schwingungstyp	M = Al	M = Ga [a]	M = In [a]
E'	v CN	2075 sst [b]	2150 sst	2128 sst
E'	v CS	627 sst	665 sst	649 sst
A <sub>2</sub> "	v <sub>as</sub> MC <sub>2</sub>	627 sst	578 st	522 st
E'	v <sub>s</sub> MC <sub>2</sub>	555 m	534 st	468 st
E'	δ SCN	501 st	476 mst	468 st
A <sub>2</sub> "	δ SCN	438 sst	454 mst	450 Sch

[a] Zuordnung der MC<sub>2</sub>-Valenzschwingungen unter Berücksichtigung des Schwingungsspektrums von Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und In(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [4].

[b] Zahlen in cm<sup>-1</sup>; sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, Sch = Schulter.

Eingegangen am 24. August 1967 [Z 596]

[\*] Priv.-Doz. Dr. K. Dehnicke  
Laboratorium für anorganische Chemie  
der Technischen Hochschule  
7 Stuttgart-N, Schellingstraße 26

[1] H. Siebert: Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie. Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1966.

[2] J. Müller u. K. Dehnicke, Z. anorg. allg. Chem. 348, 261 (1966).

[3] J. Müller u. K. Dehnicke, J. organometallic Chem. 7, P1 (1967).

[4] J. R. Hall, L. A. Woodward u. E. A. V. Ebsworth, Spectrochim. Acta 20, 1249 (1964).

adipinaldehyd(5) der Formel(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S)<sub>x</sub> (Fp = 133–143 °C) ergeben eine geringere Ausbeute an Adipinsäurediamid als (1). Somit ist das Auftreten von (3) bis (5) als Zwischenstufen wenig wahrscheinlich.

Eingegangen am 15. Juni und 4. September 1967 [Z 597]

[\*] Dr. H. Feichtinger und Dr. W. Konkol  
Ruhrchemie AG.  
42 Oberhausen-Holten

[1] M. Carmack u. M. A. Spielman, Org. Reactions 3, 83 (1949).

[2] Ch. L. Levesque, US.-Pat. 2 531 283 (23. Juni 1948), Röhm u. Haas Co.; Chem.Zbl. 1951 II, 2517; H. Feichtinger, DBP. 1 003 212 (22. Jan. 1955), Ruhrchemie AG.; Chem. Zbl. 1957, 10 882; B. Brähler, J. Reese u. R. Zimmermann, Angew. Chem. 74, 468 (1962).

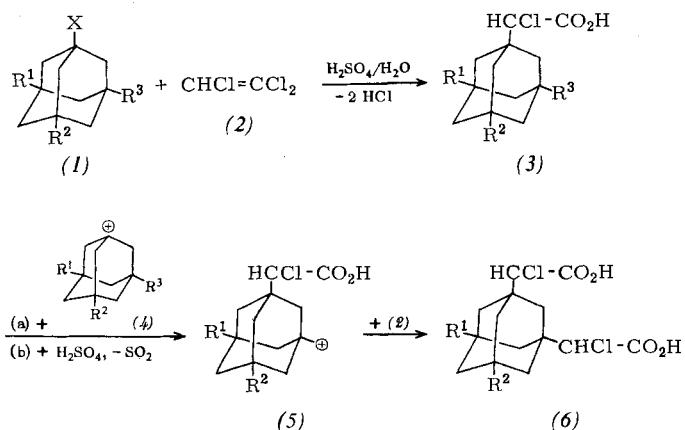
[3] H. Schulz u. H. Wagner, Angew. Chem. 62, 110, 117 (1950).

[4] Siehe [3], S. 111, 117.

## Synthese von Adamantan- und Norbornan-chloressigsäuren mit Trichloräthylen

Von K. Bott [\*]

Die Methode der Carbonsäuresynthese mit 1,1-Dichloräthylen<sup>[1]</sup> lässt sich auf Trichloräthylen (2) übertragen. Bei den hohen Reaktionstemperaturen (80–115 °C) besitzen aber nur Carbonium-Ionen der Adamantan- und Norbornan-Reihe eine für die Anlagerung an (2) hinreichende Stabilität in konzentrierter Schwefelsäure.



R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	Ausb. (%) (3)	Ausb. (%) (6)	(3), Fp (°C)	Methylester von (6) Kp (°C/Torr)
H	H	H	Br	20	65 [a]	141–142	174–176/0,5
CH <sub>3</sub>	H	H	Br	26	55 [a]	118–119	174–176/0,4
CH <sub>3</sub>	·CH <sub>3</sub>	H	Br	28	37 [a]	130–131	160–162/0,1
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	Br	—	88		160–162/0,1
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	94	—	175–176	
H	H	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	H	86	—	162–164	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	OAc	95	—	209–211	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	H	86	—	209–211	

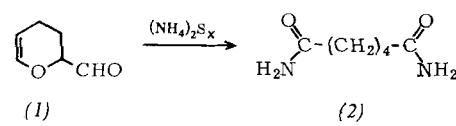
[a] Bei der Berechnung der Ausbeuten wurde das durch Hydridtausch [Weg (a)] verlorene (1) nicht berücksichtigt. Die eigentlichen Synthesearausbeuten liegen deshalb höher als angegeben.

## Synthese von Dicarbonsäuren durch Willgerodt-Kindler-Reaktion

Von H. Feichtinger und W. Konkol [\*]

Mit der Willgerodt-Kindler-Reaktion sind Carbonsäuren und Carbonsäurederivate zugänglich<sup>[1]</sup>. Auch Oxalsäure- und Malonsäure-Derivate sind auf diesem Wege aus Vinyl- bzw. Propenyläthern erhalten worden<sup>[2]</sup>, also aus Verbindungen mit zwei funktionellen Gruppen.

Eine Möglichkeit zur Synthese von Dicarbonsäuren und ihren Derivaten mit weiter auseinanderliegenden Säuregruppierungen erschien uns die Ringöffnung. Wir haben jetzt ein erstes Beispiel für dieses Prinzip gefunden. 2-Formyl-2,3-dihydropyran (1) reagiert unter den üblichen Bedingungen (5 Std. bei 160 °C in Pyridin) unmittelbar zu Adipinsäurediamid (2) mit 25–30 % Ausbeute.



Neben (2) sind Adipinsäuremonoamid (5–10 %) sowie geringe Mengen an oxidativen Abbauprodukten, wie Glutarsäurediamid (6–8 %) und Bernsteinsäurediamid (1–2 %), nachgewiesen worden.

Zum Reaktionsmechanismus können wir folgende Befunde anführen: 2-Hydroxyadipinaldehyd (3)<sup>[3]</sup> liefert unter den genannten Bedingungen nur sehr wenig (2). Das aus wäßrigem Ammoniak und (1) entstehende cyclische trimere Aldimin<sup>[4]</sup> des 2-Formyl-2,3-dihydropyrans (4), sowie der aus (3) und Schwefelwasserstoff erhaltene 2-Hydroxy-thio-

Aus den primär gebildeten 1-Adamantan-chloressigsäuren (3) mit Wasserstoffatomen in der Brückenkopfstellung entstehen (a) durch Hydridübertragung auf (4) oder (b) durch Oxidation mit Schwefelsäure neue Carboniumionen (5), die in einem weiteren Syntheseschritt zu 1,3-Adamantan-bischloressigsäuren (6) reagieren. Das als Gemisch von (3) und (6) anfallende Produkt kann man nach Veresterung mit Methanol durch fraktionierende Destillation in die Komponenten zerlegen. Durch Erhitzen von 1-Adamantanessig-