

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, νCN), 619 cm<sup>-1</sup> (st, νCS), 601 cm<sup>-1</sup> (sst, νCS, νAl-C), 458 cm<sup>-1</sup> (sst, δSCN), 393 cm<sup>-1</sup> (sst, δSCN).

Tabelle 1. Charakteristische IR-Absorptionen der Verbindungen [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>MSCN]<sub>3</sub>.

Klasse	Schwingungstyp	M = Al	M = Ga [a]	M = In [a]
E'	ν CN	2075 sst [b]	2150 sst	2128 sst
E'	ν CS	627 sst	665 sst	649 sst
A <sub>2</sub> '	ν <sub>as</sub> MC <sub>2</sub>	627 sst	578 st	522 st
E'	ν <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).

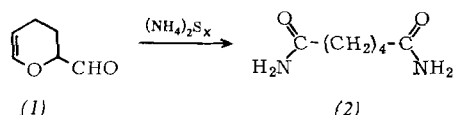
[4] J. R. Hall, L. A. Woodward u. E. A. V. Ebsworth, Spectrochim. Acta 20, 1249 (1964).

## 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-

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 592]

[\*] 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. 2531 283 (23. Juni 1948), Röhm u. Haas Co.; Chem. Zbl. 1951 II, 2517; H. Feichtinger, DBP. 1003 212 (22. Jan. 1955), Ruhrchemie AG.; Chem. Zbl. 1957, 10882; B. Brähler, J. Reese u. R. Zimmermann, Angew. Chem. 74, 468 (1962).

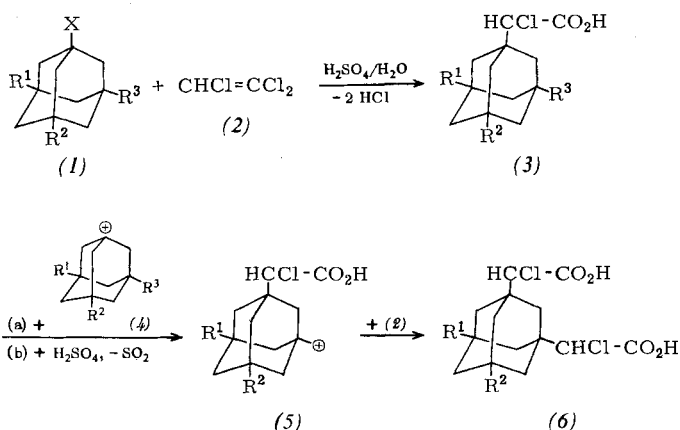
[3] H. Schulz u. H. Wagner, Angew. Chem. 62, 110, 117 (1950).

[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.



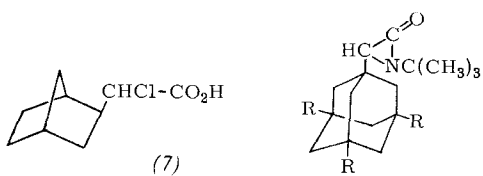
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X	Ausb. (%)		(3), Fp (°C)	Methylester von (6) Kp (°C/Torr)
				(3)	(6)		
H	H	H	Br	20	65 [a]	141–142	174–176/0,5
CH <sub>3</sub>	H	H	Br	26	55 [a]	118–119	174–176/0,4
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Br	28	37 [a]	130–131	160–162/0,1
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</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 Hydridaustausch [Weg (a)] verlorene (1) nicht berücksichtigt. Die eigentlichen Synthesausbeuten liegen deshalb höher als angegeben.

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-bis-chloressigsäuren (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-

säuren mit (2) und Schwefelsäure erhält man 1-Carboxymethyl-3-adamantan-chloressigsäuren.

Die Umsetzung von Norbornen mit (2) liefert 2-*exo*-Norbornan-chloressigsäure (7) (Fp = 46–50 °C) mit 66 % Ausbeute.



(8a), R = H; (8b), R = CH<sub>3</sub>

In wäßriger Natronlauge tauschen 1-Adamantan-chloressigsäuren schon bei 90 °C das Chloratom schnell gegen Hydroxyl aus. Vermutlich wird dabei eine  $\alpha$ -Lacton-Zwischenstufe durchlaufen, weil die Verseifungsgeschwindigkeit von der Hydroxidionen-Konzentration unabhängig ist. Ebenso wie *N*-tert.-Butyl- $\alpha$ -bromcarbonsäureamide<sup>[2]</sup> gehen *N*-tert.-Butylamide von (3) bei der Einwirkung von Kalium-tert.-butylat in die stabilen  $\alpha$ -Lactame (8a) (Fp = 58–59 °C) und (8b) (Fp = 85–86 °C) über. Im IR-Spektrum (KBr-Preßling) erscheinen die für Aziridone charakteristischen Absorptionsmaxima der Carbonylgruppen bei 1820 cm<sup>-1</sup>.

#### Darstellung von 3,5,7-Trimethyl-1-adamantan-chloressigsäure:

Eine Mischung von 30 g 1-Brom-3,5,7-trimethyladamantan und 90 g Trichloräthylen wird bei 103–106 °C im Verlauf von 4 Std. unter Rühren in 240 ml 90-proz. Schwefelsäure getropft. Man rührt weitere 2 Std. bei der angegebenen Temperatur, läßt abkühlen und hydrolysiert mit gemahlenem Eis. Das abgeschiedene Produkt läßt sich durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Schütteln mit Äther von der neutralen Fraktion befreien. Aus der alkalischen Lösung fallen beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure 29,5 g der Carbonsäure (Fp = 173–175 °C) aus. Die Substanz schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 175–176 °C.

Eingegangen am 29. August 1967 [Z 595]

[\*] Dr. K. Bott  
Forschungslaboratorium, Chemische Werke Hüls AG.  
437 Marl

[1] K. Bott u. H. Hellmann, *Angew. Chem.* 78, 932 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 870 (1966); K. Bott, *Chem. Ber.* 100, 978 (1967).

[2] J. C. Sheehan u. J. H. Beeson, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 362 (1967).

### Auftreten von Cyclododecasschwefel in Schwefelschmelzen

Von Max Schmidt und H.-D. Block<sup>[\*]</sup>

Die physikalischen Eigenschaften des flüssigen Schwefels sind seit langem intensiv untersucht worden<sup>[1]</sup>, aber erst die theoretischen Ansätze von Powell und Eyring<sup>[2]</sup>, Gee<sup>[3]</sup> und besonders von Tobolsky und Eisenberg<sup>[4]</sup> ermöglichten eine befriedigende Deutung des ungewöhnlichen Verhaltens im gesamten flüssigen Zustandsbereich. Grundlage der derzeit anerkannten Theorie ist die Annahme von temperaturabhängigen Gleichgewichten zwischen Cyclooctaschwefel und Catenaoctaschwefel als „Monomere“ sowie Poly-Catenaoctaschwefel als „Polymeres“.

Wir berichten über Experimente, die diese Grundlage in Frage stellen und zumindest eine Verfeinerung, wenn nicht gar Änderung der theoretischen Deutung erforderlich machen. Die Aufarbeitung von Schwefel, der bei 120 °C, 140 °C, 165 °C, 190 °C, 220 °C, 290 °C, 340 °C, 350 °C und 370 °C geschmolzen und dann durch Kühlung mit Luft, kaltem Wasser oder flüssiger Luft rasch in den festen Zustand überführt wurde, liefert in jedem Fall reproduzierbar kristallinen Cyclododeca-

schwefel<sup>[5]</sup>, S<sub>12</sub>, wenn auch nur mit einer „Ausbeute“ von ca. 0,1 %. Der als Ausgangsmaterial verwendete Schwefel war frei von S<sub>12</sub>, ebenso wie der beim Kettenaufbau durch Zersetzung von Thiosulfat mit Säure gebildete S<sub>8</sub> und S<sub>8</sub><sup>[6]</sup>. Langsames Abkühlen der Schmelzen (im Verlauf von 10 Stunden) führt dagegen zu reinem S<sub>8</sub>. Dieser Befund beweist, daß in Schwefelschmelzen neben S<sub>8</sub> zumindest auch S<sub>12</sub>-Ringe im Gleichgewicht vorliegen, von denen sicher nur ein geringer Teil beim Abkühlen den Übergang in die thermodynamisch allein beständigen S<sub>8</sub>-Ringe überlebt. Er legt aber auch die Annahme nahe, daß daneben noch andere, bis jetzt nicht isolierte Ringe S<sub>x</sub> (x < 12 und vor allem x > 12 – vielleicht sogar x ≥ 12?) im Gleichgewicht der Schmelze vorliegen, wie dies von Krebs<sup>[7]</sup> schon früher vermutet wurde. Wie weit der bereits kurz oberhalb des Schmelzpunktes nachgewiesene S<sub>12</sub>-Gehalt auch für den Abfall des „idealen“ Schwefelschmelzpunktes zum „natürlichen“ verantwortlich ist, ist noch offen.

**Versuchsbeispiel:** 20 g Schwefel werden 10 min auf ca. 200 °C erhitzt, nach Abkühlen des Gefäßes mit Leitungswasser möglichst fein zerteilt und 12 Stunden lang bei Raumtemperatur mit 100 ml reinem CS<sub>2</sub> gerührt. Die vom ungelösten Polymeren abfiltrierte klare gelbe Lösung wird im Vakuum auf 20 ml eingengt und dann 12 Std. auf –30 °C gekühlt. Die Mutterlauge wird vom ausgefallenen Schwefel dekantiert, und dieser unter vorsichtigem Schütteln tropfenweise mit soviel reinem CS<sub>2</sub> (ca. 10 ml) versetzt, bis der gesamte gelbe S<sub>8</sub> gelöst ist und nur noch die charakteristischen viereckigen Kristallplättchen von S<sub>12</sub> zurückbleiben. Nach Abhebern der Lösung wird mit 1 ml CS<sub>2</sub> gewaschen und die verbleibende Kristallsuspension schließlich auf Filterpapier getrocknet. Es werden so ca. 20 mg S<sub>12</sub> vom Fp = 140–142 °C (nach Umkristallisieren aus Benzol 146–148 °C) isoliert (ca. 0,1 % „Ausbeute“).

Eingegangen am 2. August 1967 [Z 610]

[\*] Prof. Dr. Max Schmidt und Dipl.-Chem. H.-D. Block  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Röntgenring 11

[1] J. A. Pulis u. C. H. Massin in B. Meyer: *Elemental Sulfur*. Wiley, New York 1965, S. 109–123.

[2] R. Powell u. H. Eyring, *J. Amer. chem. Soc.* 65, 648 (1943).

[3] G. Gee, *Trans. Faraday Soc.* 48, 515 (1952).

[4] A. V. Tobolsky u. A. Eisenberg, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 780 (1959).

[5] M. Schmidt u. E. Wilhelm, *Angew. Chem.* 78, 1020 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 964 (1966).

[6] M. Schmidt u. D. Block, unveröffentlicht.

[7] H. Krebs in: *Silicium, Schwefel, Phosphate. Colloquium der Sektion für Anorganische Chemie der IUPAC*. Verlag Chemie, Weinheim 1955, S. 113.

### Durch Aceton sensibilisierte Photodimerisierung von Uracil

Von C. H. Krauch, D. M. Krämer, P. Chandra, P. Mildner, H. Feller und A. Wacker<sup>[\*]</sup>

Bestrahlt man eine 10<sup>-3</sup> M Lösung von Uracil in Aceton/Wasser (1:3) mit Licht der Wellenlänge 315 nm (1×10<sup>6</sup> erg/mm<sup>2</sup>), so entstehen mit quantitativer Ausbeute vier Produkte, von denen wir eines als das syn-Kopf-Kopf-Dimere des Uracils nach seinem R<sub>F</sub>-Wert<sup>[1]</sup> identifiziert haben. Bei Acetonkonzentrationen über 50 % lagert Uracil bei Bestrahlung zu etwa 5 % auch Aceton an. Diese photosensibilisierte Dimerisierung des Uracils dürfte für molekularbiologische Untersuchungen vorteilhafter sein als die strahlenchemische Dimerisierung mit UV-Licht<sup>[2]</sup>, bei der Uracil auch Wasser an die 5,6-Doppelbindung anlagert<sup>[3]</sup>. Bestrahlt man Cytosin in wäßrigem Aceton, so findet man eine Veränderung des Moleküls (u.a. durch Anlagerung von Aceton) erst bei Strahldosen, bei denen Uracil bereits weitgehend umgesetzt worden ist. Adenin und Guanin werden nicht angegriffen. Über die