

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⁻¹ (st, vCN), 619 cm⁻¹ (st, vCS), 601 cm⁻¹ (sst, vCS, vAl-C), 458 cm⁻¹ (sst, δSCN), 393 cm⁻¹ (sst, δSCN).

Tabelle 1. Charakteristische IR-Absorptionen der Verbindungen $[(C_2H_5)_2MSCN_3]$.

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 ₂ ''	v _{as} MC ₂	627 sst	578 st	522 st
E'	v _s MC ₂	555 m	534 st	468 st
E'	δ SCN	501 st	476 mst	468 st
A ₂ ''	δ SCN	438 sst	454 mst	450 Sch

[a] Zuordnung der MC₂-Valenzschwingungen unter Berücksichtigung des Schwingungsspektrums von Ga(CH₃)₃ und In(CH₃)₃ [4].

[b] Zahlen in cm⁻¹; 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 $(C_6H_{10}O_2S)_x$ (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, 10882; B. Brähler, J. Reese u. R. Zimmermann, Angew. Chem. 74, 468 (1962).

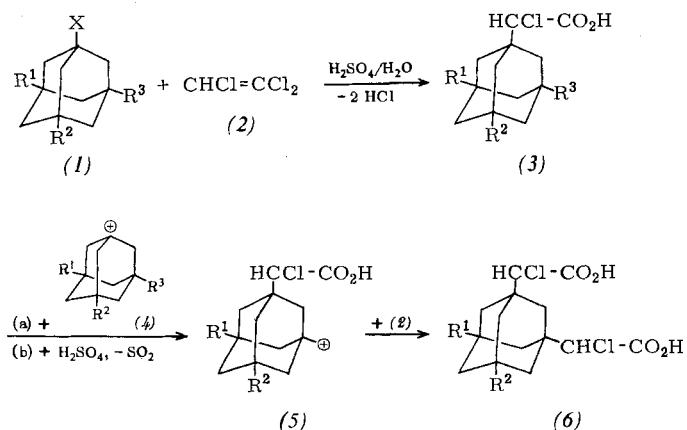
[3] H. Schulz u. H. Wagner, Angew. Chem. 62, 110, 117 (1950).

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

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

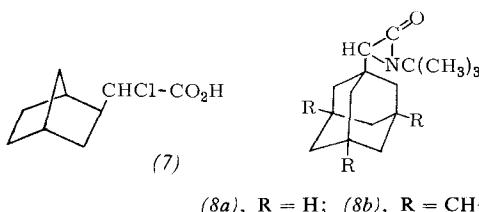
Aus den primär gebildeten 1-Adamantan-chloressigsäuren (3) mit Wasserstoffatomen in der Brückenkopfstellung entstehen (a) durch Hydridübertragung auf (4) oder (b) durch Oxidation mit Schwefelsäure neue Carboniumionen (5), die in einem weiteren Syntheseschritt zu 1,3-Adamantan-bischloressigsäuren (6) 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-

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)^[3] liefert unter den genannten Bedingungen nur sehr wenig (2). Das aus wässrigem Ammoniak und (1) entstehende cyclische trimere Aldimin^[4] des 2-Formyl-2,3-dihydropyrans (4), sowie der aus (3) und Schwefelwasserstoff erhaltene 2-Hydroxy-thio-

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

Die Umsetzung von Norbornen mit (2) liefert 2-*exo*-Norbornan-chloressigsäure (7) ($F_p = 46\text{--}50^\circ\text{C}$) mit 66 % Ausbeute.



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

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 $103\text{--}106^\circ\text{C}$ im Verlauf von 4 Std. unter Röhren in 240 ml 90-proz. Schwefelsäure getropft. Man röhrt 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 ($F_p = 173\text{--}175^\circ\text{C}$) aus. Die Substanz schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Cyclohexan bei $175\text{--}176^\circ\text{C}$.

Ein 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).

schwefel^[5], S_{12} , wenn auch nur mit einer „Ausbeute“ von ca. 0,1 %. Der als Ausgangsmaterial verwendete Schwefel war frei von S_{12} , ebenso wie der beim Kettenaufbau durch Zersetzung von Thiosulfat mit Säure gebildete S_6 und S_8 ^[6]. Langsames Abkühlen der Schmelzen (im Verlauf von 10 Stunden) führt dagegen zu reinem S_8 . Dieser Befund beweist, daß in Schwefelschmelzen neben S_8 zumindest auch S_{12} -Ringe im Gleichgewicht vorliegen, von denen sicher nur ein geringer Teil beim Abkühlen den Übergang in die thermodynamisch allein beständigen S_8 -Ringe überlebt. Er legt aber auch die Annahme nahe, daß daneben noch andere, bis jetzt nicht isolierte Ringe S_x ($x < 12$ und vor allem $x > 12$ – vielleicht sogar $x \geq 12$?) im Gleichgewicht der Schmelze vorliegen, wie dies von Krebs^[7] schon früher vermutet wurde. Wie weit der bereits kurz oberhalb des Schmelzpunktes nachgewiesene S_{12} -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_2 gerührt. Die vom ungelösten Polymeren abfiltrierte klare gelbe Lösung wird im Vakuum auf 20 ml eingeeignet und dann 12 Std. auf -30°C gekühlt. Die Mutterlauge wird vom ausgesunkenen Schwefel dekantiert, und dieser unter vorsichtigem Schütteln tropfenweise mit soviel reinem CS_2 (ca. 10 ml) versetzt, bis der gesamte gelbe S_8 gelöst ist und nur noch die charakteristischen vierseitigen Kristallplättchen von S_{12} zurückbleiben. Nach Abheben der Lösung wird mit 1 ml CS_2 gewaschen und die verbleibende Kristallsuspension schließlich auf Filterpapier getrocknet. Es werden so ca. 20 mg S_{12} vom $F_p = 140\text{--}142^\circ\text{C}$ (nach Umkristallisieren aus Benzol $146\text{--}148^\circ\text{C}$) isoliert (ca. 0,1 % „Ausbeute“).

Ein 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. Massen 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.

Auftreten von Cyclododecaschwefel in Schwefelschmelzen

Von Max Schmidt und H.-D. Block^[*]

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

Durch Aceton sensibilisierte Photodimerisierung von Uracil

Von C. H. Krauch, D. M. Krämer, P. Chandra, P. Mildner, H. Feller und A. Wacker^[*]

Bestrahlt man eine 10^{-3} M Lösung von Uracil in Aceton/Wasser (1:3) mit Licht der Wellenlänge 315 nm ($1 \times 10^6\text{ erg/mm}^2$), so entstehen mit quantitativer Ausbeute vier Produkte, von denen wir eines als das syn-Kopf-Kopf-Dimere des Uracils nach seinem R_f -Wert^[1] 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^[2], bei der Uracil auch Wasser an die 5,6-Doppelbindung anlagert^[3]. Bestrahlt man Cytosin in wässrigem Aceton, so findet man eine Veränderung des Moleküls (u.a. durch Anlagerung von Aceton) erst bei Strahlendosen, bei denen Uracil bereits weitgehend umgesetzt worden ist. Adenin und Guanin werden nicht angegriffen. Über die