

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, νCN), 619 cm⁻¹ (st, νCS), 601 cm⁻¹ (sst, νCS, νAl-C), 458 cm⁻¹ (sst, δSCN), 393 cm⁻¹ (sst, δSCN).

Tabelle 1. Charakteristische IR-Absorptionen der Verbindungen [(C₂H₅)₂MSCN]₃.

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 ₂ '	ν _{as} MC ₂	627 sst	578 st	522 st
E'	ν _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).

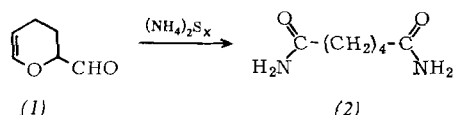
[4] J. R. Hall, L. A. Woodward u. E. A. V. Ebsworth, Spectrochim. Acta 20, 1249 (1964).

Synthese von Dicarbonsäuren durch Willgerodt-Kindler-Reaktion

Von H. Feichtinger und W. Konkol[*]

Mit der Willgerodt-Kindler-Reaktion sind Carbonsäuren und Carbonsäurederivate zugänglich^[1]. Auch Oxalsäure- und Malonsäure-Derivate sind auf diesem Wege aus Vinyl- bzw. Propenyläthern erhalten worden^[2], 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)^[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-

adipinaldehyd(5) der Formel (C₆H₁₀O₂S)_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 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).

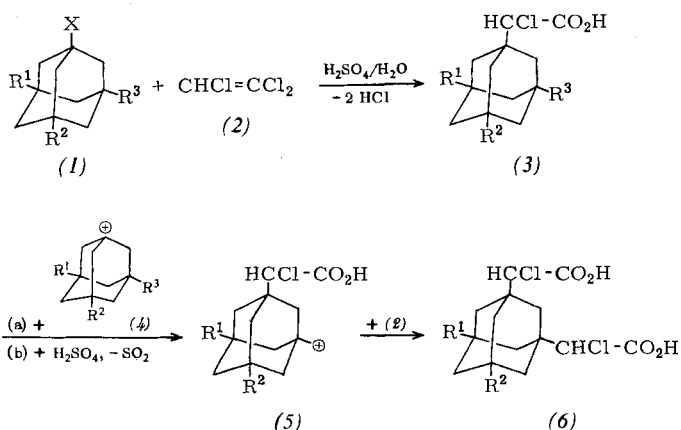
[3] H. Schulz u. H. Wagner, Angew. Chem. 62, 110, 117 (1950).

[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^[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), Fp (°C)	Methylester von (6) Kp (°C/Torr)
				(3)	(6)		
H	H	H	Br	20	65 [a]	141–142	174–176/0,5
CH ₃	H	H	Br	26	55 [a]	118–119	174–176/0,4
CH ₃	CH ₃	H	Br	28	37 [a]	130–131	160–162/0,1
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 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-