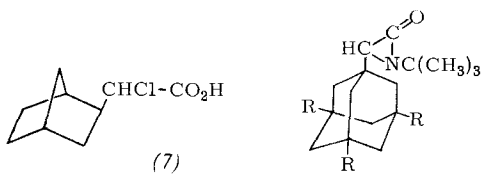


säuren mit (2) und Schwefelsäure erhält man 1-Carboxymethyl-3-adamantan-chloressigsäuren.

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



(8a), R = H; (8b), R = CH₃

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) (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⁻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 103–106 °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^[*]

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] 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^[5], S₁₂, wenn auch nur mit einer „Ausbeute“ von ca. 0,1 %. Der als Ausgangsmaterial verwendete Schwefel war frei von S₁₂, ebenso wie der beim Kettenaufbau durch Zersetzung von Thiosulfat mit Säure gebildete S₈ und S₈^[6]. Langsames Abkühlen der Schmelzen (im Verlauf von 10 Stunden) führt dagegen zu reinem S₈. Dieser Befund beweist, daß in Schwefelschmelzen neben S₈ zumindest auch S₁₂-Ringe im Gleichgewicht vorliegen, von denen sicher nur ein geringer Teil beim Abkühlen den Übergang in die thermodynamisch allein beständigen S₈-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 ≥ 12?) im Gleichgewicht der Schmelze vorliegen, wie dies von Krebs^[7] schon früher vermutet wurde. Wie weit der bereits kurz oberhalb des Schmelzpunktes nachgewiesene S₁₂-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 CS₂ 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 CS₂ (ca. 10 ml) versetzt, bis der gesamte gelbe S₈ gelöst ist und nur noch die charakteristischen viereckigen Kristallplättchen von S₁₂ zurückbleiben. Nach Abhebern der Lösung wird mit 1 ml CS₂ gewaschen und die verbleibende Kristallsuspension schließlich auf Filterpapier getrocknet. Es werden so ca. 20 mg S₁₂ 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^[*]

Bestrahlt man eine 10⁻³ M Lösung von Uracil in Aceton/Wasser (1:3) mit Licht der Wellenlänge 315 nm (1×10⁶ erg/mm²), 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 Strahldosen, bei denen Uracil bereits weitgehend umgesetzt worden ist. Adenin und Guanin werden nicht angegriffen. Über die