

unterschiede der Diene werden vorwiegend von Änderungen in  $E_A$  bedingt; der extrem niedere IgA-Wert ist bemerkenswert konstant. Verbunden mit den Geschwindigkeitsphänomenen bei *cis-trans*-isomeren Dicnophilen [3] und der geringen Lösungsmittelabhängigkeit werten wir unsere Ergebnisse als weiteres Argument für einen Mehrzentrenmechanismus der Diels-Alder-Addition.

Eingegangen am 27. März 1962 [Z 253]

- [1] Vgl. dazu D. Craig, J. J. Shipman u. R. B. Fowler, J. Amer. chem. Soc. 83, 2885 (1961).  
[2] L. J. Andrews u. R. M. Keefer, J. Amer. chem. Soc. 77, 6284 (1955).  
[3] J. Sauer, H. Wiest u. A. Mielert, Z. Naturforsch., im Druck; J. Sauer, D. Lang u. H. Wiest, ebenda, im Druck.

## Diels-Alder-Additionen mit „inversem“ Elektronenbedarf

Von Dr. J. Sauer und H. Wiest

Institut für Organische Chemie der Universität München

Bei normalen Diels-Alder-Additionen erhöhen elektronenanziehende Liganden im Dienophil die Reaktionsgeschwindigkeit ( $R_G$ ), elektronenliefernde setzen sie herab: Formal reagiert das Dienophil als elektronenarme, das Dien als elektronenreiche Komponente.

Die Werte der Tabelle 1 beweisen erstmals die Existenz von Diels-Alder-Additionen mit „inversem“ Elektronenbedarf und beseitigen zugleich in der Literatur bestehende Unklarheiten [1]. Das Dien fungiert dabei als elektronenarme, das Dienophil als elektronenreiche Komponente.

Die Werte der Tabelle 1 erlauben folgende Schlüsse: 1. Einfache Olefine (Nr. 7, 6, 3) übertreffen Maleinsäureanhydrid bei der Addition an Hexachlorcyclopentadien; an 9,10-Dimethylanthracen dagegen addiert sich Maleinsäureanhydrid

etwa 200000-mal rascher als Cyclopenten. Während das aktivste Dienophil Tetracyanäthylen mit dem Anthracen-Abkömmling selbst bei 20 °C fast unmeßbar rasch reagiert [2], konnte es bislang an Hexachlorcyclopentadien noch nicht addiert werden. – 2. Die Konjugation der olefinischen Doppelbindung mit elektronenliefernden Liganden (Nr. 7, 5, 1 und 3, 2) fördert die Addition an Hexachlorcyclopentadien, hemmt dagegen die an 9,10-Dimethylanthracen (Nr. 3, 2). – 3. Die wie bei anderen Dien-Additionen beobachtete geringe Substituentenabhängigkeit der Additions-RG [3], die extrem niederen IgA-Werte sowie der große Einfluß sterischer Faktoren (Nr. 3, 9, 11) legen auch für Dien-Additionen mit „inversem“ Elektronenbedarf einen Ablauf über einen Mehrzentrenprozeß nahe.

Die Möglichkeit einer weiteren Ausdehnung der Dien-Additionen mit „inversem“ Elektronenbedarf auf andere elektro-

nenarme Diene und elektronenreiche Dienophile wird zur Zeit in präparativen Untersuchungen geprüft.

Eingegangen am 27. März 1962 [Z 254]

[1] Vgl. z. B. R. Riemschneider u. B. E. Grabitz, Mh. Chemie, 91, 22 (1960).

[2] Unveröffentl. Versuche mit R. Wiemer, München.

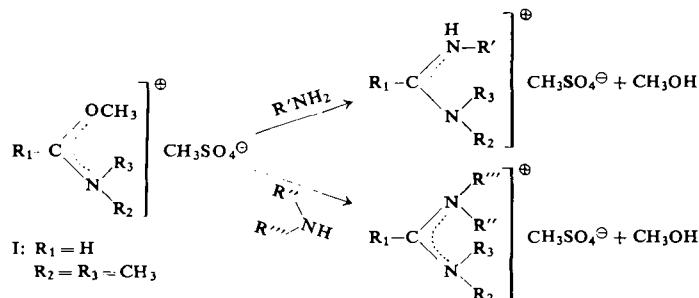
[3] Z. B. E. J. De Witt, C. T. Lester u. G. A. Ropp, J. Amer. chem. Soc. 78, 2101 (1956); I. Benghiat u. E. I. Becker, J. Org. Chemistry 23, 885 (1958).

## Synthese von N,N,N'-trisubstituierten Amidinen, quartären Amidiniumsalzen und Aminalestern

Von Prof. Dr. H. Bredereck, Dr. F. Effenberger und Dipl.-Chem. G. Simchen

Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der T. H. Stuttgart

Komplexe N,N-disubstituierter Säureamide mit Dialkylsulfaten [1] lassen sich unter milden Bedingungen mit prim.



Aminen zu N,N,N'-trisubstituierten Amidiniumsalzen [2], mit sek. Aminen zu quartären Amidiniumsalzen [3-6] umsetzen.

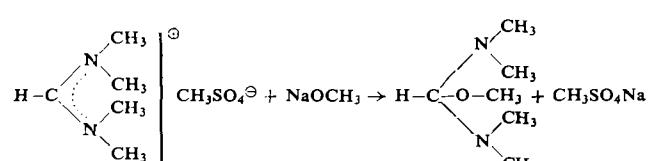
Dienophil	Hexachlorcyclopentadien			9,10-Dimethylanthracen		
	$10^6 \cdot k_2$ (1/Mol·sec)	$E_A$ (kcal/Mol)	IgA	$10^6 \cdot k_2$ (1/Mol·sec)	$E_A$ (kcal/Mol)	IgA
1. Cyclopentadien .....	15200	14,0	5,77	—	—	—
2. p-Methoxy-styrol	1580	—	—	50,0	—	—
3. Styrol .....	750	15,2	5,14	70,1	17,9	5,56
4. p-Nitro-styrol .....	538	—	—	602	—	—
5. 2,3-Dihydrofuran ...	333	—	—	—	—	—
6. Norbornen .....	70,8	—	—	36,2	—	—
7. Cyclopenten .....	59,0	16,2	4,54	7,80	17,6	4,44
8. Maleinsäureanhydrid	29,1	19,1	5,80	1410000	10,9	6,04
9. $\alpha$ -Methylstyrol .....	8,2	—	—	—	—	—
10. Cyclohexen .....	3,0	—	—	—	—	—
11. $\beta$ -Methylstyrol .....	$\sim 2,8$	—	—	—	—	—

Tabelle 1. RG-Konstanten und Arrhenius-Parameter der Diels-Alder-Additionen des Hexachlorcyclopentadiens und 9,10-Dimethylanthracens bei 130 °C in Dioxan

etwa 200000-mal rascher als Cyclopenten. Während das aktivste Dienophil Tetracyanäthylen mit dem Anthracen-Abkömmling selbst bei 20 °C fast unmeßbar rasch reagiert [2], konnte es bislang an Hexachlorcyclopentadien noch nicht addiert werden. – 2. Die Konjugation der olefinischen Doppelbindung mit elektronenliefernden Liganden (Nr. 7, 5, 1 und 3, 2) fördert die Addition an Hexachlorcyclopentadien, hemmt dagegen die an 9,10-Dimethylanthracen (Nr. 3, 2). – 3. Die wie bei anderen Dien-Additionen beobachtete geringe Substituentenabhängigkeit der Additions-RG [3], die extrem niederen IgA-Werte sowie der große Einfluß sterischer Faktoren (Nr. 3, 9, 11) legen auch für Dien-Additionen mit „inversem“ Elektronenbedarf einen Ablauf über einen Mehrzentrenprozeß nahe.

Die Möglichkeit einer weiteren Ausdehnung der Dien-Additionen mit „inversem“ Elektronenbedarf auf andere elektro-

So gibt I mit Methylamin N,N,N'-Trimethylformamidinium-methylsulfat (90 %), aus dem sich in guter Ausbeute das bisher unbekannte freie Trimethylformamidin gewinnen läßt ( $K_p$  108 °C/740;  $n_D^{20}$  1,4490). Aus I und Dimethylamin entsteht N,N,N,N'-Tetramethylformamidinium - methylsulfat (94 %). Dieses läßt sich mit Natriummethylat in ebenfalls guter Ausbeute in das äußerst reaktionsfähige Bis-dimethylamino-methoxy-methan, einen Aminalester [5], überführen ( $K_p$  128 °C,  $n_D^{20}$  1,4158).



Diese Umsetzungen sind auch mit Dialkylsulfatkomplexen höherer Säureamide sowie mit anderen Aminen möglich.

Eingegangen am 2. April 1962 [Z 259]

- [1] H. Bredereck, F. Effenberger u. G. Simchen, Angew. Chem. 73, 493 (1961).
- [2] H. Bredereck, R. Gompper, K. Klemm u. H. Rempfer, Chem. Ber. 92, 837 (1959).
- [3] Z. Arnold, Collect. czechoslov. chem. Commun. 24, 760 (1959).
- [4] Z. Arnold u. F. Sorm, ibid. 23, 452 (1958).
- [5] D. H. Clemens u. W. D. Emmons, J. Amer. chem. Soc. 83, 2588 (1961).
- [6] H. Böhme u. F. Soldan, Chem. Ber. 94, 3109 (1961).

## Neue Synthesen von 2,4-disubstituierten s-Triazinen

Von Prof. Dr. H. Bredereck, Dr. F. Effenberger und Dipl.-Chem. Alfred Hofmann

Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie der T. H. Stuttgart

Bei Synthesen von s-Triazin und N-substituierten s-Triazinen [1] haben wir die Darstellung des 2,4-Diamino-s-triazins u. a. aus Guanidincarbonat und Formamid beschrieben. Wir konnten jetzt durch Umsetzung von Harnstoff, Guanidin, substituierten Guanidinen, Benzamidin und S-Methyl-iso-thioharnstoff mit Formylierungsmitteln (Trisformaminomethan, Orthoameisensäureester, Dimethylformamid - diäthylacetal) in guten Ausbeuten zahlreiche 2,4-disubstituierte Triazine erhalten.

Erhitzen von Harnstoff mit Trisformaminomethan oder Orthoameisensäureester führte zu dem bisher nur sehr schwer zugänglichen [2] 2,4-Dihydroxy-s-triazin.

Guanidin ergab mit Dimethylformamid-diäthylacetal 2,4-Diamino-s-triazin und entspr. Butylguanidin das 2,4-Bisbutylamino-s-triazin, Phenylguanidin das 2,4-Dianilino-s-triazin und p-Tolylguanidin das 2,4-Di-p-toluidino-s-triazin. Die Umsetzung von Benzamidin mit Amcisensäureäthylester oder Dimethylformamid-diäthylacetal führte zum 2,4-Diphenyl-s-triazin. Schließlich lieferte S-Methyl-iso-thioharnstoffhydrochlorid durch Erhitzen mit Dimethylformamid-diäthylacetal das bereits früher von uns beschriebene 2-Methylmercapto-4-amino-s-triazin.

Eingegangen am 2. April 1962 [Z 260]

- [1] H. Bredereck, O. Smerz u. R. Gompper, Chem. Ber. 94, 1883 (1961).

- [2] J. Flament, R. Promel u. R. H. Martin, Helv. chim. Acta 42, 487 (1959); H. Biltz u. E. Gieseler, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 3410 (1913).

## Anisotropie der Triplett-Singulett-Phosphoreszenz aromatischer Verbindungen

Von Priv.-Doz. Dr. F. Dörr und Dipl.-Chem. H. Gropper

Physikalisch-chemisches Institut der T. H. München

Es wurde gefunden, daß der Oszillator der Phosphoreszenz von Farbstoffen nicht in der gleichen Ebene liegt, in der die Oszillatoren der Absorption und Fluoreszenz liegen.

Während die Phosphoresenzspektren zahlreicher Verbindungen genau untersucht sind, war über die Polarisation dieser Lumineszenz bisher wenig bekannt (Farbstoffe [1,2], Phenanthren und Naphthalin [3], Komplexverbindungen des Dibenzoylmethans [4]). Wir benutzten eine bekannte Methode [5,6] zur Bestimmung der relativen Lage von Elektronenoszillatoren zur Untersuchung der Phosphoreszenzpolarisation aromatischer Verbindungen. Untersucht wurden eingefrorene Lösungen von Phenanthren, 5,6-Benzochinolin, 7,8-

Benzochinolin, o-, m-, p-Phenanthrolin, Benzochinoxalin, Triphenylen, Coronen und Chinolin ( $10^{-4}$  bis  $10^{-3}$  molar in Äthanol; ca. 105 °K). Sie wurden mit linear polarisiertem Licht in den verschiedenen Absorptionsbanden zur Lumineszenz angeregt. Dann wurde der relative Polarisationsgrad der Phosphoreszenz gemessen und mit dem der Fluoreszenz verglichen. Ebenso konnte die Polarisation des spektral zerlegten Lumineszenzlichtes in Abhängigkeit von der Wellenlänge, bei konstanter Erregerwellenlänge, bestimmt werden. Die Apparatur wird in der Zeitschrift für Angewandte Physik näher beschrieben werden.

Die Phosphoreszenz des Phenanthrens und seiner Derivate, des Triphenylen und des Coronens ist gegenüber allen Absorptionsbanden stark negativ polarisiert. Der Zahlenwert des Polarisationsgrades ist von der jeweiligen Verbindung und von den Meßbedingungen nur wenig abhängig und liegt zwischen etwa -0,15 und -0,20. Beim Chinolin ist der Wert nur -0,08, bei höherer Konzentration liegt er noch näher bei Null. Der Polarisationsgrad der Phosphoreszenz ist bei allen untersuchten Verbindungen, unabhängig von der Absorptionswellenlänge, nahezu konstant. Die Polarisationsgradkurve des spektral zerlegten Phosphoreszenzlichtes zeigt, daß die O-O-Übergänge der Phosphoreszenz gegen die O-O-Übergänge der langwelligen Absorptionsbande negativ polarisiert sind. Durch die Überlagerung von Schwingungsbanden tritt keine wesentliche Änderung des Polarisationsgrades ein.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß bei den bisher untersuchten Substanzen der Elektronenoszillator der Triplett-Singulett-Phosphoreszenz ungefähr senkrecht auf den Oszillatoren des Singulettsystems steht. Da letztere nach allen bisherigen Kenntnissen in der Molekelebene liegen, ist die Singulett-Triplett-Phosphoreszenz dieser Verbindungen senkrecht zur Molekelebene polarisiert. Daß es sich dabei um Dipolübergänge handelt, ist von Weissman [6] gezeigt worden. Zur Deutung dieses Befundes sind weitere Versuche im Gange.

Eingegangen am 6. April 1962 [Z 261]

- [1] Th. Förster: Fluoreszenz organischer Verbindungen, Göttingen 1951.

- [2] V. A. Pilipovich, Opt. and Spectr. 10, 104 (1961).

- [3] R. Williams, J. chem. Physics 30, 319 (1961).

- [4] S. J. Weissman, J. chem. Physics 18, 1258 (1950).

- [5] F. Dörr u. M. Held, Angew. Chem. 72, 287 (1960).

- [6] S. Freed u. S. J. Weissman, Physic. Review 60, 440 (1941).

## Eine Fragmentierung in der Adamantan-Reihe

Von Prof. Dr. H. Stetter und Dipl.-Chem. P. Tacke

Institut für Organische Chemie der T. H. Aachen

Die durch direkte Bromierung von Adamantan-carbonsäure-(1) leicht zugängliche 3-Brom-adamantan-carbonsäure-(1) [1] wurde über das Säurechlorid in das Amid überführt. Durch Hofmann-Abbau lieferte dieses Amid dann N-[3-Brom-ada-

