

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 Triplet-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 Elektronen-ozillatoren 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.  $105^{\circ}\text{K}$ ). 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 Triplet-Singulett-Phosphoreszenz ungefähr senkrecht auf den Oszillatoren des Singulettsystems steht. Da letztere nach allen bisherigen Kenntnissen in der Molekalebene liegen, ist die Singulett-Triplet-Phosphoreszenz dieser Verbindungen senkrecht zur Molekalebene 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).

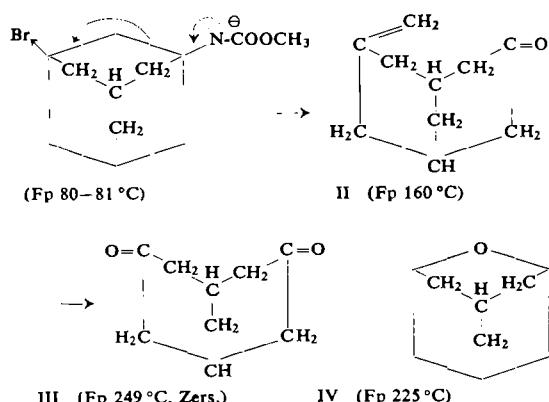
- [6] S. Freed u. S. J. Weissman, *Physic. Review* 60, 440 (1941).

## 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-



mantyl(1)-methylurethan (I), welches bei der Alkalibehandlung eine Fragmentierung erleidet, wobei 3-Methylen-bicyclo-[1.3.3]nonanon-(7) (II) in hohen Ausbeuten gebildet wird. Ozonolyse gibt das bisher unbekannte Bicyclo[1.3.3]-nonandion-(3.7) (III), anschließende Wolff-Kishner-Reduktion Bicyclo[1.3.3]nonan.

Durch Lithiumalanat-Reduktion von III wurde Bicyclo[1.3.3]nonandiol-(3.7) (Fp 231–234 °C) als Isomerengemisch isoliert. Analog der Herstellung des 6,6-Dimethyl-2-

oxa-adamantans [2] konnte durch Schwefelsäurebehandlung des Diols die cyclische Ätherbildung zum bisher noch unbekannten 2-Oxa-adamantan (IV) erreicht werden. III gibt durch Kondensation mit Nitromethan [2] 1,3-Dihydroxy-2-nitro-adamantan (Fp 167 °C).

Eingegangen am 11. April 1962 [Z 262]

[1] H. Stetter u. J. Mayer, Chem. Ber. 95, 667 (1962).

[2] H. Stetter u. J. Mayer, Angew. Chem. 71, 430 (1959); Chem. Ber. 92, 2664 (1959).

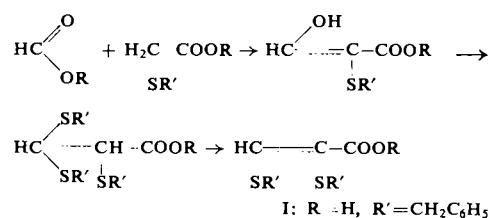
## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Chemie der Mercapto-acrylsäure-Derivate

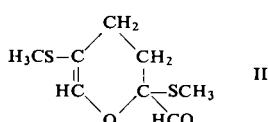
K.-D. Gundermann, Münster

GDCh-Ortsverband Ruhr, Mülheim-Ruhr am 28. März 1962

Nach einem Überblick über  $\alpha$ - und  $\beta$ -Alkylmercapto-acrylsäure-Derivate [1] wurde ein neues, allgemein anwendbares Darstellungsverfahren für  $\alpha,\beta$ -Bis-alkylmercapto-acrylsäuren beschrieben: Man mercaptalisiert Formyl-alkylmercapto-essigester und spaltet aus den Mercaptalen mit  $\text{KHSO}_4$  ein Mol Mercaptan zu  $\alpha,\beta$ -Bis-alkylmercapto-acrylestern ab:



Die so gut zugängliche  $\alpha,\beta$ -Bis-benzylmercapto-acrylsäure (I) läßt sich durch Entbenzylierung mit Natrium oder Lithium in flüssigem Ammoniak und anschließende Re-alkylierung mit 1,2-Dichloräthan bzw. Methyljodid sowohl in 1,4-Dithien-(2)-carbonsäure-(2) als auch in die höherschmelzende  $\alpha,\beta$ -Bis-methylmercapto-acrylsäure [2] überführen, womit deren sterische Zuordnung gesichert ist.



Für die cis-Stellung der beiden Benzylmercapto-Gruppen in I spricht auch die mit bis 50 % der Theorie relativ hohe Di-benzyl-Bildung bei der reduktiven Entbenzylierung; sie läßt sich durch die durch die Doppelbindung fixierte räumliche Nachbarschaft der beiden Benzylmercapto-Gruppen erklären. Die für  $\alpha$ -Alkylmercapto-acrylnitrile und -ester charakteristische Dimerisierungstendenz findet sich auch bei  $\alpha$ -Alkylmercapto-acroleinen; das aus Thioglycid-acetal [3] über  $\alpha$ -Methylmercapto- $\beta$ -diäthylamino-propionacetal gebildete  $\alpha$ -Methylmercapto-acrolein ließ sich bisher nur als Semicarbazone des Dimeren II fassen.

[1] K.-D. Gundermann u. R. Huchting, Chem. Ber. 95, 632 (1962) u. früh. Mitt.

[2] K.-D. Gundermann u. R. Thomas, ebenda 91, 1330 (1958).

[3] J. B. Wright, J. Amer. chem. Soc. 79, 1694 (1957).

Die besondere Reaktionsfähigkeit der  $\alpha$ -Alkylmercapto-acrylsäure-Derivate wird dadurch erklärt, daß Thioäthergruppen sowohl Elektronen-Donator- als auch -Acceptorwirkung besitzen können [4].

[VB 578]

### Lumineszenzverstärkung und Auslöschung durch elektrische Felder

H.-E. Gumlich, Berlin-Dahlem und Newark, Del. (USA)

GDCh-Ortsverband Berlin, am 20. Februar 1962

Die Verstärkung und Auslöschung der Lumineszenz pulverförmiger, Mangan-aktivierter  $\text{ZnS}$ - und  $\text{ZnSCdS}$ -Leuchstoffe durch elektrische Felder hängt ab von der Feldstärke, Feldfrequenz, Intensität und Wellenlänge der Anregung, der Emissionswellenlänge und der Temperatur. Das besondere Interesse galt den Phosphoren, deren Lumineszenz auch durch infrarotes und rotes Licht verstärkt werden kann und denjenigen, in denen durch den zusätzlichen Einbau von Kobalt die Zahl der strahlunglosen Elektronenrekombinationen vergrößert wird. Bei der Untersuchung dieser Leuchstoffe ergab sich, daß die maximale Verstärkung durch infrarotes bzw. rotes Licht der Wellenlängen 770 nm und 1350 nm erzielt wird. Die Feldverstärkung durchläuft bei Variation der Feldfrequenz ein Maximum zwischen 10 und 100 Hz. Wirken die anregende Strahlung, das stimulierende Licht und das elektrische Feld gleichzeitig auf diese Phosphore ein, so ist die Wirkung des elektrischen Feldes und der stimulierenden Strahlung nicht gleich der Summe der Einzelwirkungen, d. h. die Infrarotverstärkung und die Feldverstärkung sind voneinander abhängig. Die Art der Wechselwirkung hängt ab von der Feldstärke, der Feldfrequenz und der Intensität der stimulierenden Strahlung, nicht aber vom Kobalt-Gehalt.

Der Kobalt-Gehalt der Leuchstoffe beeinflußt stark die Feldverstärkung selbst: In Abhängigkeit vom Kobalt-Gehalt durchläuft die Lumineszenzverstärkung ein Maximum, wobei kleine Kobalt-Konzentrationen eine höhere, große Kobalt-Konzentrationen eine kleinere Verstärkung ermöglichen, als es ohne Kobalt der Fall ist. Bei einer Kobalt-Zugabe von  $10^{-6}$  Gewichtsteilen und niedrigen Feldfrequenzen kann das elektrische Feld die Lumineszenz um das 18-fache verstärken. Die an pulverförmigen Leuchstoffen beobachtete Lumineszenzverstärkung wurde mit den an der roten Bande von CdS-Einkristallen gemessenen Feldverstärkungseffekten verglichen.

[VB 577]

[4] G. Cilento, Chem. Reviews 60, 147 (1960); H. C. Volger u. J. F. Arens, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 77, 1170 (1958).