

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°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-

