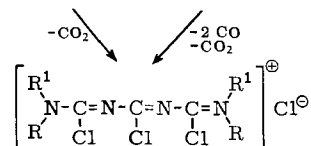


giert, d.h. mit Nitrilen, in denen die Cyangruppe mit elektronenliefernden Gruppen verbunden ist. Überraschenderweise addiert sich das Phosgen nicht einfach an das Nitril, sondern die Reaktion verläuft unter Kohlendioxid-Entwicklung. Dabei entstehen sehr reaktionsfähige Verbindungen, für die auf Grund der Eigenschaften, der Elementaranalyse und der weiteren Umsetzungen die Struktur (1) angenommen wird. Die gleichen Verbindungen entstehen bei Verwendung von Oxalylchlorid an Stelle von Phosgen.



(1a),  $R = R^1 = CH_3$

(1b),  $R + R^1 = -(CH_2)_5-$

(1c),  $R + R^1 = -(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$

(1) reagiert mit Aminen zu Triazin-Derivaten. Zum Beispiel gibt das (5-Dimethylamino-1.3.5-trichlor-2.4-diazapenta-2.4-dien-1-yliden)-dimethylammoniumchlorid (1a),  $F_p = 125^\circ C$ , unter milden Bedingungen mit Ammoniak in Chloroform 2.4-Dimethylamino-6-chlor-1.3.5-triazin [2]. Bei der Umsetzung von (1a) mit wäßrigem Ammoniak entsteht 2-Amino-4.6-dimethylamino-1.3.5-triazin [3].

Zur Darstellung von (1) läßt man die Komponenten im Molverhältnis 1:1 in einem indifferenten Lösungsmittel bei Raumtemperatur 20 Std. stehen. Wird in Äther oder Benzol gearbeitet, so scheiden sich die Verbindungen kristallin oder ölig ab. Verwendet man Chloroform oder Methylenchlorid als Lösungsmittel, so bleiben die Verbindungen gelöst und werden beim Einengen erhalten. Die Ausbeuten betragen über 90 %.

Andere Säurechloride führen ebenfalls zu definierten Reaktionsprodukten, mit deren weiteren Umsetzungen wir zur Zeit beschäftigt sind.

Eingegangen am 14. Juli 1964 [Z 784]

[1] H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch u. J. Spille, Chem. Ber. 89, 209 (1956).

[2] W. Pearlman u. C. Banks, J. Amer. chem. Soc. 70, 3726 (1948).

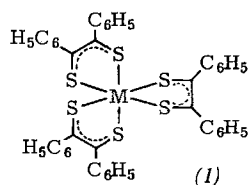
[3] W. Zerweck u. K. Keller, U.S.-Pat. 2 228 161 (1941).

## Metall-trisdithiobenzilkomplexe

Von Priv.-Doz. Dr. G. N. Schrauzer,  
Dipl.-Chem. H. W. Finck und Dr. V. Mayweg

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Die von uns in Analogie zu den Nickel-bisdithionkomplexen als planar aufgefaßten Dithiobenzilkomplexe des Chroms, Molybdäns, Wolframs, Vanadins, Rheniums, Rutheniums und Osmiums [1, 2] sind, wie wir inzwischen durch Darstellung und Untersuchung größerer Substanzmengen feststellen konnten, sechsfach koordiniert und besitzen die Konstitution (1), ähnlich wie ein bereits bekannter  $CF_3$ -substituierter Molybdänkomplex [3].



Unser ursprünglicher Strukturvorschlag wurde hauptsächlich durch systematisch zu niedrige Resultate der C,H-Analysen und durch die dem Nickel-bisdithiobenzil außerordentlich ähnlichen IR- und UV-Spektren dieser Komplexe verursacht.

Eingegangen am 13. Juli 1964 [Z 783]

[1] G. N. Schrauzer u. V. Mayweg, Z. Naturforsch. 19b, 192 (1964).

[2] G. N. Schrauzer, V. Mayweg, H. W. Finck, U. Müller-Westerhoff u. W. Heinrich, Angew. Chem. 76, 345 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 381 (1964).

[3] R. B. King, Inorg. Chem. 2, 326 (1963).

## Lösungsmiteinfluß auf die Bandenlage des ersten Obertones der OH-Valenzschwingung

Von Dr. G. Habermehl

Institut für Organische Chemie  
der Technischen Hochschule Darmstadt

Kürzlich wurde über die Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole mit Hilfe der ersten Oberschwingung der OH-Valenzbande berichtet [1]. Die in  $CCl_4$  gemessenen Werte waren für primäre Alkohole 7090–7115  $cm^{-1}$ , für sekundäre 7067–7078  $cm^{-1}$  und für tertiäre 7042–7053  $cm^{-1}$ . Wie die Tabelle zeigt, sind die drei Gruppen im unpolaren n-Hexan ebenso scharf getrennt. Auch in den übrigen bisher untersuchten Lösungsmitteln ist die Frequenz der 1. Ober-

Lösungsmittel	DK	Bandenlage für primäre sekundäre tertiäre Alkohole [a]
n-Hexan	1,88	7109–7135 7089–7096 7046–7073
Cyclooctatetraen	1,94	7048–7070 7039–7048 7026–7043
Kohlenstofftetrachlorid	2,22	7090–7115 7067–7078 7042–7053
Benzol	2,28	7061–7067 7031–7047 7011–7039
Furan	2,95	7064–7083 7035–7055 7015–7041
Triäthylamin	3,20	7092–7112 7085–7094 7045–7071
Chloroform	4,84	7066–7091 7043–7060 7026–7047
Aceton	21,45	7077–7099 7022–7080 6890–6930
Nitrobenzol	36,45	7032–7072 7023–7039 7016–7031
Acetonitril	38,80	7076–7099 7021–7028 6957–6989

[a] Primäre Alkohole: Methanol, Äthanol, 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, Isoamylalkohol, N-Methylaminoäthanol, 2-Amino-2-methylpropanol.

Sekundäre Alkohole: 2-Propanol, 2-Butanol Cyclohexanol, 1-Aminopropan-2-ol, Sedamin, Samandarin, Cholesterin.

Tertiäre Alkohole: Trimethylmethanol, Triphenylmethanol, 1-Phenylcyclohexanol, 1-Phenylcyclopentanol, Methyläthylphenylmethanol, Dimethyläthylmethanol.

schwingung für primäre Alkohole größer als die der sekundären und diese größer als die der tertiären Alkohole, jedoch überschneiden sich die Frequenzbereiche in einzelnen Fällen. Außer n-Hexan und CCl<sub>4</sub> eignen sich besonders Triäthylamin, Aceton und Acetonitril als Lösungsmittel zur Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole.

Die Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel hat keinen Einfluß auf die Lage der OH-Bande. In polaren Lösungsmitteln und solchen mit  $\pi$ -Systemen liegt die Bande bei niedrigeren Frequenzen als in n-Hexan und CCl<sub>4</sub>. Diese Verschiebung beruht auf der Bildung von Wasserstoffbrücken. Der Betrag der Verschiebung ist ein Maß für die Länge der Wasserstoffbrücke [2].

Eingegangen am 15. Juli 1964 [Z 787]

[1] G. Habermehl, Angew. Chem. 76, 271 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 309 (1964).

[2] H. E. Hallam in M. Davies: Infrared Spectroscopy and Molecular Structure. Elsevier, Amsterdam 1963, S. 413.

## Explosion bei der Oxydation von Tetralin mit Wasserstoffperoxyd in Aceton

Von Dr. H. Seidl

Institut für Organische Chemie der Universität München

Zur Darstellung von  $\alpha$ -Tetralon wurde Tetralin nach der Vorschrift von W. Treibs und Mitarbb. [1] mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd oxydiert. Als beim anschließenden Einengen des Reaktionsgemisches im Vakuum die letzten Reste des Lösungsmittels übergingen, explodierte der Destillationsrückstand äußerst heftig. Es entstand Personen- und Sachschaden. Da die Jodid-Probe auf freies Wasserstoffperoxyd negativ ausgefallen war, vermuten wir als Ursache der Explosion die Bildung von Acetonperoxyden. Es sei vor der Nacharbeitung gewarnt und auf andere Möglichkeiten der Darstellung von  $\alpha$ -Tetralon hingewiesen [2].

Eingegangen am 13. Juli 1964 [Z 785]

[1] W. Treibs, G. Franke, G. Leichenring u. H. Roeder, Chem. Ber. 86, 616 (1953).

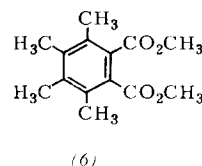
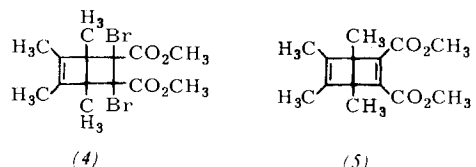
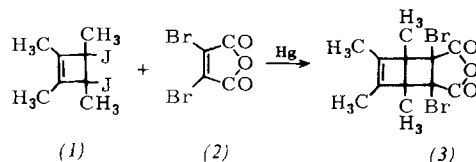
[2] E. L. Martin u. L. F. Fieser in: Organic Syntheses. Wiley, New York 1943, Coll. Vol. II, S. 569; R. B. Wagner u. H. D. Zook in: Synthetic Organic Chemistry, Ketones. Wiley, New York 1953, S. 316ff.

## Ein kristallisiertes Derivat des „Dewar-Benzols“

Von Prof. Dr. R. Criegee und Dipl.-Chem. F. Zanker

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

Zweitägiges Rühren einer Lösung von 3,4-Dijodtetramethylcyclobuten (1) [1] und Dibrommaleinsäureanhydrid (2) in Äther mit Quecksilber unter Stickstoff lieferte in 67-proz. Ausbeute das tricyclische Anhydrid (3), das in den Dicarbonsäureester (4), Fp = 104°C, verwandelt wurde. Die Brom-Eliminierung aus (4) gelang mit verkupferten Zinkstaub in siedendem Äther. Der halogenfreie Tetramethyl-„Dewar-Phthalsäure“-Ester (5), Fp = 32–33°C, entstand dabei in 92-proz. Ausbeute; Mengen von 10 g lassen sich leicht herstellen. Im NMR-Spektrum [\*] (in o-Dichlorbenzol) finden sich drei scharfe Singletts gleicher Fläche mit  $\tau$ -Werten von 9,06 (Methyl am Brückenkopf), 8,72 (Methyl an der Doppelbindung) und 6,64 (Ester-Methyl). Kurzes Erhitzen auf 130°C liefert quantitativ Tetramethylphthalsäure-dimethylester (6) [3], Fp = 127°C (NMR-Spektrum in o-Dichlorbenzol: 3 Singletts gleicher Fläche bei  $\tau$ -Werten von 8,26, 8,08 und 6,06). Die Halbwertszeit der Valenzisomerisierung (5)  $\rightarrow$  (6) in o-Dichlorbenzol beträgt nach NMR-Messungen bei 90,1°C 4,7 Std. (5) ist somit erheblich stabiler als das un-



substituierte „Dewar-Benzol“ von van Tamelen und Pappas [4], für das eine Halbwertszeit von 2 Tagen bei 20°C angegeben wird. Auch der (5) entsprechende Halbest (Fp = 111 bis 112°C) wurde in reiner Form dargestellt.

Eingegangen am 20. Juli 1964 [Z 788]

[1] Erhalten aus dem Diol [2] mit Jodwasserstoff; vgl. auch R. Riemschneider u. U. Becker, Mh. Chem. 90, 524 (1959).

[2] R. Criegee u. G. Louis, Chem. Ber. 90, 417 (1957).

[3] R. Criegee u. P. Ludwig, Chem. Ber. 94, 2038 (1961).

[4] E. E. van Tamelen u. S. P. Pappas, J. Amer. chem. Soc. 85, 3297 (1963).

Wir danken Herrn Dr. H. A. Brune für Aufnahme und Diskussion der NMR-Spektren.

## Bestimmung der Sequenz eines Code-Triplets

Von Prof. Dr. F. Cramer, Dr. H. Küntzel und Dr. J. H. Matthaes [\*]

Medizinische Forschungsanstalt der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen

Für die Entzifferung des genetischen Codes standen bisher nur Polyribonucleotide mit statistischer Basenverteilung zur Verfügung, so daß lediglich die Brutto-Zusammensetzung zahlreicher Code-Triplets bestimmt werden konnte [1,2]. Möglichkeiten zur weiteren Analyse des Codes mit Oligonucleotiden und Polynucleotiden definierter Sequenz haben wir kürzlich aufgewiesen [3].

Wir erhielten auf enzymatischem Wege codierende Polynucleotide mit definierter 3'-terminaler Basensequenz. Diese bewirken – wie erwartet [4] – in einem wesentlich vereinfachten zellfreien System aus *E. coli* [4] eine spezifische Adsorption von Aminoacyl-RNS an Ribosomen. Damit konnte erstmals die Basensequenz eines codierenden Triplets geklärt werden. Gleichzeitig zeigt dieser Befund an, daß die RNS-Matrize vom 3'-terminalen Ende her abgelesen wird.

Mit einer teilweise gereinigten Polynucleotid-Phosphorylase aus *Micrococcus lysodeikticus* [5] wurden folgende Polynucleotide dargestellt: Poly-pApC 50:1 (1), Poly-pApU 50:1 (2), Poly-pApG 100:1 (3), Poly-pUpG 100:1 (4) und Poly-pCpG 100:1 (5). Die Polynucleotide (1) und (2) wurden mit pyrimidin-spezifischer Pankreas-Ribonuclease, (3), (4) und (5) mit guanin-spezifischer Takadiastase-Ribonuclease T<sub>1</sub> gespalten; mit Bakterien-Alkaliphosphatase wurden die 3'-Phosphatgruppen der Spaltprodukte entfernt.

Am Beispiel des so aus (1) entstehenden Polynucleotids Ap...ApApC mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von