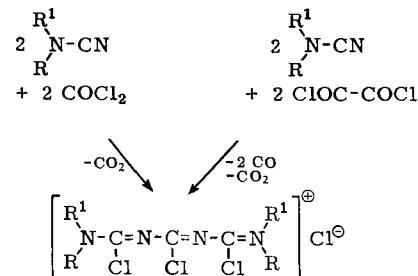


giert, d.h. mit Nitrilen, in denen die Cyangruppe mit elektronenliefernden Gruppen verbunden ist. Überraschenderweise addiert sich das Phosgen nicht einfach an das Nitril, sondern die Reaktion verläuft unter Kohlendioxyd-Entwicklung. Dabei entstehen sehr reaktionsfähige Verbindungen, für die auf Grund 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 = R¹ = CH₃

(1b), R + R¹ = -(CH₂)₅-

(1c), R + R¹ = -(CH₂)₂-O-(CH₂)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), Fp = 125 °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 Methylenechlorid 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).

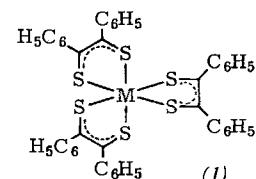
[3] W. Zerweck u. K. Keller, U.S.-Pat. 2 228 161 (1941).

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 (I), ähnlich wie ein bereits bekannter CF₃-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).

Lösungsmitteleinfluß 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 CCl₄ 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]	
		7109–7135	7089–7096
n-Hexan	1,88	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-Amino-3-propan-2-ol, Sedamin, Samandarin, Cholesterin.

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