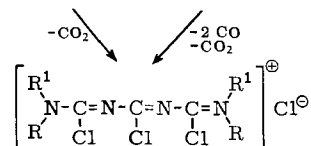


giert, d.h. mit Nitrilen, in denen die Cyangruppe mit elektronenliefernden Gruppen verbunden ist. Überraschenderweise addiert sich das Phosgen nicht einfach an das Nitril, sondern die Reaktion verläuft unter Kohlendioxid-Entwicklung. Dabei entstehen sehr reaktionsfähige Verbindungen, für die auf Grund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

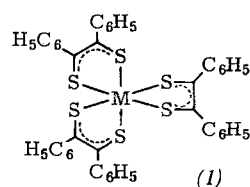
[3] W. Zerweck u. K. Keller, U.S.-Pat. 2 228 161 (1941).

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 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).

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 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]
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.