

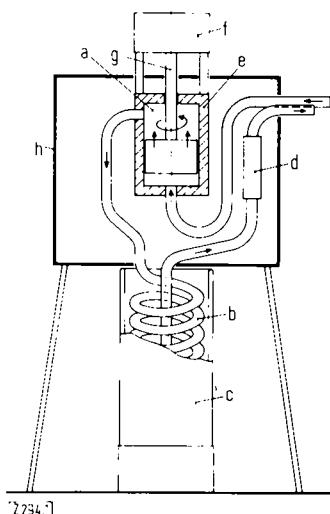
Kryostat für tiefe Temperaturen

Von Dipl.-Ing. G. Hohlniecher

Physikalisch-chemisches und Elektrochemisches Institut
der TH München

Der hier beschriebene Kryostat arbeitet mit einem geschlossenen Gaskreislauf ohne Wärmeaustauscher. Als Kühlmittel wird flüssige Luft oder flüssiges Helium verwendet. Mit diesem Kryostaten wird im Meßobjekt eine Temperaturstabilität von 1°C erhalten.

Eine berührungslos arbeitende rotierende Pumpe (a) erzeugt in dem geschlossenen Kreislauf einen Gasstrom, dessen Stärke von der Drehzahl der Pumpe abhängig ist. Das Gas wird von der Pumpe erst durch eine Kupferspirale (b) gedrückt, die sich in einem Dewargefäß (c) mit dem Kühlmittel befindet. Beim Durchgang durch diese Spirale kühlt sich das Gas bis nahe auf die Temperatur des Kühlmittels ab. Auf dem Weg von der Kühlspirale zum Meßkörper strömt das Kühlgas an einer Heizwicklung (d) vorbei, mit der es falls erwünscht wieder etwas erwärmt werden kann. Vom Kühl-



objekt fließt das Gas wieder zur Pumpe zurück. Das Gehäuse (e) ist aus einem Kunststoff geringer Wärmeleitfähigkeit gefertigt. Die Einführung der Antriebswelle in das Gehäuse ist berührungslos gedichtet. Der Motor (f) sowie die Lager der Welle (g) befinden sich außerhalb des mit Styropor isolierten Thermostatengehäuses (h) bei normaler Temperatur. In diesem Gehäuse (h) sind auch noch alle zur Einstellung der Temperatur nötigen Vorrichtungen untergebracht [1].

Eingegangen am 27. April 1962 [Z 294]

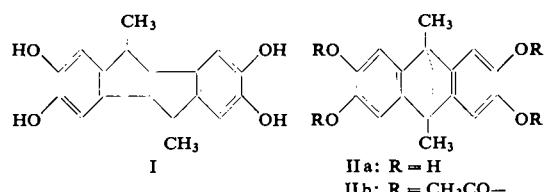
[1] Einzelheiten enthält ein in Kürze in der Chem.-Ing.-Technik erscheinender Aufsatz.

2.3.6.7-Tetrahydroxy-9.10-dimethyl-9.10-äthanoanthracen

Von Dr. E. Le Goff

Mellon Institute, Pittsburgh, Pa. (USA)

Niederl und Nagel [1] isolierten nach der Umsetzung von 1,2-Dihydroxybenzol mit 2,5-Hexandion in 70-proz. H_2SO_4 eine weiße Substanz ($\text{Fp} = 300^{\circ}\text{C}$). Auf Grund der Elementar-



analyse und der Bildung eines Tetraacetates ($\text{Fp} = 238$ bis 240°C) wurde der Verbindung die Struktur I zugeschrieben. Aus mechanistischen Gründen kam für das Kondensationsprodukt auch die Struktur des 2,3,6,7-Tetrahydroxy-9,10-dimethyl-9,10-äthanoanthracens (IIa) in Frage. Das NMR-Spektrum des Tetraacetates des Kondensationsproduktes stimmt mit der Struktur (IIb) vollkommen überein. Es enthält ein Vier-Protonen-Singlet bei $\tau = 2,95$ (aromatische $=\text{CH}$ -Gruppe), ein Zwölf-Protonen-Singlet bei $\tau = 7,75$ ($\text{CH}_3\text{CO}-$), ein Sechs-Protonen-Singlet bei $\tau = 8,13$ ($-\text{C}-\text{CH}_3$) und ein Vier-Protonen-Singlet bei $\tau = 8,37$ ($-\text{CH}_2-$) [2].

Eingegangen am 4. Juni 1962 [Z 298]

[1] J. B. Niederl u. R. H. Nagel, J. Amer. chem. Soc. 62, 3070 (1940).

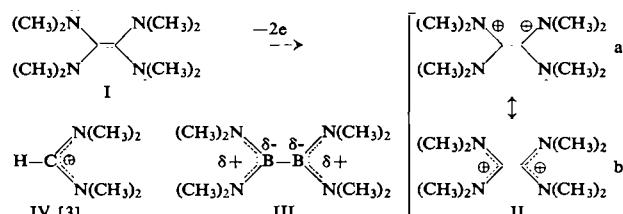
[2] NMR-Spektren wurden mit einem Varian-A-60-Spektrometer in Deuterochloroform aufgenommen. Der Autor dankt Dr. B. L. Shapiro für die Aufnahme der Spektren.

Tetrakis(dimethylamino)-äthylen: ein starker Elektronendonator

Von Dr. Nils Wiberg und Dipl.-Chem. J. W. Buchler

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Tetrakis(dimethylamino)-äthylen ($(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{C}=\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ (I) [1] ist ein starker Elektronendonator. Geeignete Oxydationsmittel [2] saugen zwei Elektronen aus I ab, wobei das sehr beständige, farblose Oktamethyl-oxamidinium-Kation II entsteht:



Näheres über die Struktur von II erhellt aus IR- und PMR-Studien an II, III, IV und I (s. Tab. 1).

	$\nu_{\text{as}} \text{CN}_2 [\text{cm}^{-1}]$ bzw. $\nu_{\text{as}} \text{BN}_2 [\text{cm}^{-1}]$	Chem. Shift [ppm] (gegen $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$)	Flächenverhältnis
I	?	2,32	—
II	1670 st	2,87/3,15	1:1
III	1367 st [4]	2,40	—
IV	1720 st	2,95 7,16 [5]	12:1

Tabelle 1

Die hohe Wellenzahl von 1670 cm^{-1} für die CN_2 -Gruppierung in II deutet auf einen hohen Doppelbindungsanteil. — Während I, III und IV [5] im PMR-Spektrum nur je eine Sorte von Methylwasserstoff aufweisen, liefert II zwei verschiedene Signale im Flächenverhältnis 1:1. Somit dürfte keine Rotation um die $\text{C}-\text{NMe}_2$ -Bindung erfolgen. Hieraus, sowie aus der Lage der Signale von II, ergibt sich — verglichen mit III und IV — eine besonders starke Beteiligung der Amino-Elektronenpaare an der Mesomerie des Kations. Dies ist verständlich, da hierdurch die beiden sich abstoßenden positiven Ladungen möglichst weit voneinander entfernt und verteilt werden.

II wurde als Bromid [1] ($\text{Fp} 252^{\circ}\text{C}$), Hexafluorophosphat ($\text{Fp} 278^{\circ}\text{C}$), Tetrafluoroborat ($\text{Fp} 273^{\circ}\text{C}$), Pikrat ($\text{Fp} 200^{\circ}\text{C}$) sowie als unreines Chlorid und Jodid isoliert. Alle Salze schmelzen unter Zersetzung.

I bildet auch Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe, z. B. mit Trinitrobenzol (Zers. $\sim 35^{\circ}\text{C}$, schwarzrot, luftempfindlich, $\lambda_{\text{max}}: 550, 475, 437 \text{ m}\mu$), Nitrobenzol (tiefviolet, äther-

löslich, bei -180°C farblos), Tetracyanoäthylen (zunächst schwarzvioletter Komplex, der sich bald zu einem braunen Pulver zersetzt).

Eingegangen am 28. Mai 1962 [Z 296]

[1] R. L. Pruett et al., J. Amer. chem. Soc. 72, 3646 (1950).

[2] Z. B. Brom. Sauerstoff greift bei Zimmertemperatur unter fahlgrünem Leuchten an. Die Oxydation führt jedoch in diesem Fall nicht zu II, sondern anderen Produkten, hauptsächlich Tetramethylharnstoff, Tetramethyloxamid und Dimethylamin.

[3] IV wurde aus HCCl_2F und Me_2NH bereitet. Das Hexafluorophosphat schmilzt bei $182-183^{\circ}\text{C}$.

[4] H. J. Becher et al., Z. anorg. Chem. 314, 226 (1962).

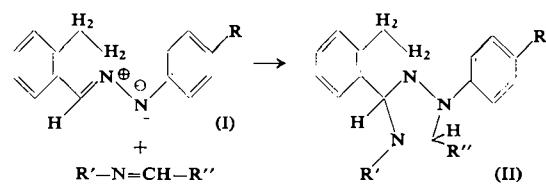
[5] Das Signal bei 7,16 röhrt vom zentralgebundenen Formamidiniumwasserstoff her.

1.3-Dipolare Additionen der Azomethin-imine an Azomethine, Nitrile und Thiocyanate

Von Dr. R. Grashey, Herta Leitermann, Renate Schmidt und cand. chem. K. Adelsberger

Institut für Organische Chemie der Universität München

Azomethin-imine der 3,4-Dihydroisochinolin-Reihe (I) geben mit CC-Doppel- und Dreifachbindungen sowie mit der Carbonylgruppe in guten Ausbeuten 5-gliedrige Heterocyclen



[1, 2]. Ebenso glatt vereinigt sich I auch mit der CN-Doppelbindung Schiffsscher Basen und Azine unter Bildung substituierter 1,2,4-Triazolidine (II) (Tab. 1).

R	R'	R''	% Ausb.
NO_2	CH_3	C_6H_5	95
Cl	CH_3	C_6H_5	91
H	CH_3	C_6H_5	97
H	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_4\text{pCl}$	96
H	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_4\text{pOCH}_3$	91
H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	C_6H_5	83
H	C_6H_5	C_6H_5	80
H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H	72
H	$\text{N}-\text{CHC}_6\text{H}_5$	C_6H_5	53

Tabelle 1. 1,2,4-Triazolidine

Zur Bereitung von I in situ dient die bei $50-80^{\circ}\text{C}$ einsetzende Dissoziation der Hexahydrotetrazine (Formel IV der Lit. 2), doch läßt sich I ($\text{R} = \text{NO}_2$) ebenso leicht durch Abspaltung von Methanol aus 1-Methoxy-2-(4-nitro-phenylamino)-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin in siedendem Benzol erzeugen. Saure Hydrolyse öffnet den Triazolidin-Ring: Aus II ($\text{R} = \text{H}$; $\text{R}' = \text{CH}_3$; $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_5$) erhält man 96 % Benzaldehyd (als Dinitrophenylhydrazone), 65 % Methylamin (als Hydrochlorid) und das I entsprechende Hydrazoniumsalz, das als Schwefelkohlenstoff-Addukt (Formel XII der Lit. 1a) identifiziert wurde (86 %).

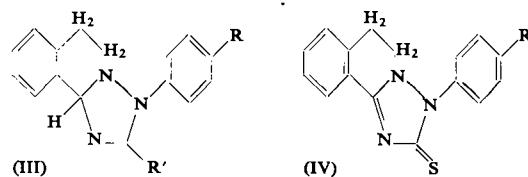
Die Thermolabilität der Triazolidine II ist geringer als die der 1,3,4-Oxidiazolidine [2]. Immerhin erhält man durch Erhitzen von II ($\text{R} = \text{H}$; $\text{R}' = \text{CH}_3$; $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_4\text{pCl}$) mit Phenylisothiocyanat auf 90°C quantitativ das Senföl-Addukt (Formel X der Lit. 1a). Dieser Befund lehrt ebenso wie die reversible Thermochromie beim Erhitzen in Lösung, daß die zu II führende 1,3-Addition umkehrbar ist.

Bereitet man I in Gegenwart von Nitrilen oder Thiocyanaten, so isoliert man Δ^3 -1,2,4-Triazoline (III) (Tab. 2).

R	R'	% Ausb.
NO_2	$\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	83
NO_2	C_6H_5	55
NO_2	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$	45
NO_2	$\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2$	69
NO_2	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$	87
NO_2	SC_6H_5	91
NO_2	$\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	91
H	$\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	91
NO_2	$\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{pCl}$	77
NO_2	S-Cyclohexyl	66
NO_2	$\text{SCH}(\text{CH}_3)_2$	73
NO_2	$\text{SCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	20 + IV

Tabelle 2. Δ^3 -1,2,4-Triazoline

Saure Hydrolyse von III ($\text{R} = \text{NO}_2$; $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2$) ergibt p -Nitrobenzoësäure, Ammoniak und das I entsprechende Hydrazoniumsalz. Die Thiocyanat-Addukte III ($\text{R}' = \text{S-Alkyl}$) erleiden beim Erhitzen über den Schmelzpunkt eine Fragmentierung und gehen in die Triazolthione IV über.



Eingegangen am 29. Mai 1962 [Z 293]

[1] a: R. Huisgen, R. Grashey, P. Laur u. H. Leitermann, Angew. Chem. 72, 416 (1960).

b: R. Huisgen, Naturwiss. Rundschau 14, 43 (1961); R. Huisgen, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 357.

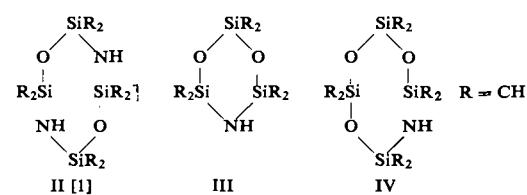
[2] R. Grashey u. K. Adelsberger, Angew. Chem. 74, 292 (1962).

Gemischte Siloxan-Silazan-Verbindungen

Von Dr. Carl R. Krüger und Prof. Dr. Eugene G. Rochow

Harvard University, Department of Chemistry,
Cambridge, Massachusetts, USA

Dihalogenpolysiloxane $\text{Cl}(\text{SiR}_2\text{O})_n\text{SiR}_2\text{Cl}$ (I) ($n = 1, 2, 3$) geben in ätherischer Lösung mit Ammoniak neben thermisch instabilen Polymeren $[(\text{SiR}_2\text{O})_n\text{SiR}_2\text{NH}]_x$ die Ringverbindungen II, III, und IV:



II: K_{p760} 206–208 °C; K_p 82–83 °C; F_p 37 °C; gut sublimierbar

III: K_{p760} 151–151,5 °C; F_p 9,5–10,5 °C; n_D^{20} 1,4068; ρ^{25} 0,9895

IV: K_{p760} 190–191 °C; F_p 20–20,5 °C; n_D^{20} 1,4151; ρ^{26} 0,9921

II bis IV sind gut löslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln und im sauren Medium hydrolyseempfindlich. Mit Natriumamid oder Lithiumphenyl tritt Spaltung der Si–O-Bindung ein.

Methylamin liefert unter gleichen Bedingungen mit I lediglich monomere Verbindungen: $\text{R}\text{NH}-[\text{SiR}_2\text{O}]_n-\text{SiR}_2\text{NHR}$ (V); $n = 1$: K_{p11} 50–51 °C, n_D^{20} 1,4105; $n = 2$: K_{p11} 78–79 °C n_D^{20} 1,4089) welche sich thermisch nicht zu Ringen kondensieren lassen.

Umsetzung von I mit Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid [2] in benzolischer Lösung im Molverhältnis 1:1 lieferte in guten Ausbeuten die hydrolyseempfindlichen Öle VI,

