

löslich, bei  $-180^{\circ}\text{C}$  farblos), Tetracyanoäthylen (zunächst schwarzvioletter Komplex, der sich bald zu einem braunen Pulver zersetzt).

Eingegangen am 28. Mai 1962 [Z 296]

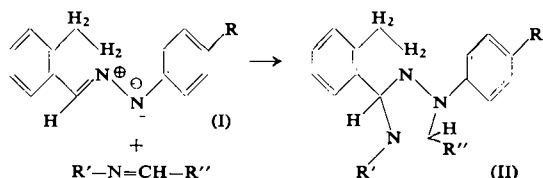
- [1] R. L. Pruett et al., J. Amer. chem. Soc. 72, 3646 (1950).  
 [2] Z. B. Brom. Sauerstoff greift bei Zimmertemperatur unter fahlgrünem Leuchten an. Die Oxydation führt jedoch in diesem Fall nicht zu II, sondern anderen Produkten, hauptsächlich Tetramethylharnstoff, Tetramethyloxamid und Dimethylamin.  
 [3] IV wurde aus  $\text{HCCl}_2\text{F}$  und  $\text{Me}_2\text{NH}$  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 rührt vom zentralgebundenen Formamidiniumwasserstoff her.

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

Von Dr. R. Grashey, Herta Leiternann, 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 Schiffcher Basen und Azine unter Bildung substituierter 1.2.4-Triazolidine (II) (Tab. 1).

R	R'	R''	% Ausb.
$\text{NO}_2$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	95
Cl	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	91
H	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$	97
H	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{pCl}$	96
H	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{pOCH}_3$	91
H	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5$	83
H	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	80
H	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H	72
H	$\text{N-CHC}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	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 Dinitrophenylhydrazon), 65 % Methylamin (als Hydrochlorid) und das I entsprechende Hydrazoniumsalz, das als Schwefelkohlenstoff-Addukt (Formel XII der Lit. 1a) identifiziert wurde (86 %).

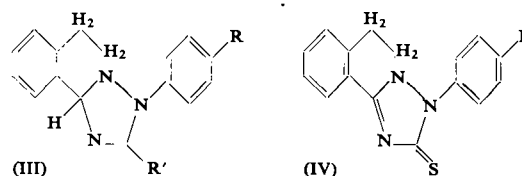
Die Thermolabilität der Triazolidine II ist geringer als die der 1.3.4-Oxidiazolidine [2]. Immerhin erhält man durch Erhitzen von II ( $\text{R} = \text{H}$ ;  $\text{R}' = \text{CH}_3$ ;  $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_4\text{pCl}$ ) mit Phenylisothiocyanat auf  $90^{\circ}\text{C}$  quantitativ das Senfö-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  $\Delta^3$ -1.2.4-Triazoline (III) (Tab. 2).

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

Tabelle 2.  $\Delta^3$ -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-Nitrobenzoesäure, 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]

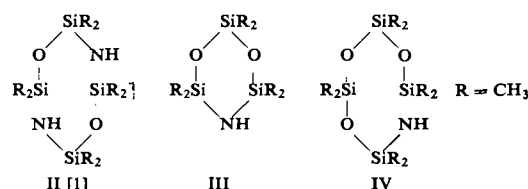
- [1] a: R. Huisgen, R. Grashey, P. Laur u. H. Leiternann, Angew. Chem. 72, 416 (1960).  
 b: R. Huisgen, Naturwiss. Rundschau 14, 43 (1961); R. Huisgen, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 357.  
 [2] R. Grashey u. K. Adelsberger, Angew. Chem. 74, 292 (1962).

### 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:

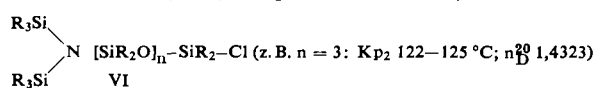


- II:  $\text{Kp}_{760}$   $206-208^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{Kp}_9$   $82-83^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{Fp}$   $37^{\circ}\text{C}$ ; gut sublimierbar  
 III:  $\text{Kp}_{760}$   $151-151.5^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{Fp}$   $9.5-10.5^{\circ}\text{C}$ ;  $n_D^{20}$  1,4068;  $\rho^{25}$  0,9895  
 IV:  $\text{Kp}_{760}$   $190-191^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{Fp}$   $20-20.5^{\circ}\text{C}$ ;  $n_D^{20}$  1,4151;  $\rho^{25}$  0,9921

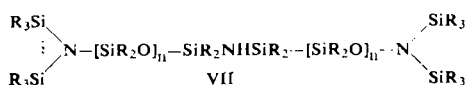
II bis IV sind gut löslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln und im sauren Medium hydrolyseempfindlich. Mit Natriumamid oder Lithiumphenyl tritt Spaltung der Si-O-Bindung ein.

Methylamin liefert unter gleichen Bedingungen mit I lediglich monomere Verbindungen:  $\text{RNH}-(\text{SiR}_2\text{O})_n\text{-SiR}_2\text{NHR}$  (V);  $n = 1$ :  $\text{Kp}_{11}$   $50-51^{\circ}\text{C}$ ,  $n_D^{20}$  1,4105;  $n = 2$ :  $\text{Kp}_{11}$   $78-79^{\circ}\text{C}$   $n_D^{20}$  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,

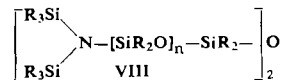


welche in ätherischer Lösung bei 0 °C mit gasförmigem Ammoniak die Silylamine geben ( $n = 3$ : Kp<sub>1</sub> 98–99 °C;  $n_D^{20}$  1,4317;  $\rho^{27}$ : 0,9886). Durch thermische NH<sub>3</sub>-Abspaltung können diese in Disilazane umgewandelt werden, z. B.



( $n = 3$ : Kp<sub>1</sub> 196–198 °C,  $n_D^{20}$  1,4437)

Partielle Hydrolyse der Halogensiloxane VI in Äther mit Pyridin als Halogenwasserstoff-Acceptor lieferte die Silanole ( $n = 3$ : Kp<sub>1,5</sub> 103–104 °C;  $n_D^{20}$  1,4308) bzw. Disiloxane VIII:



( $n = 3$ : Kp<sub>1</sub> 214–215 °C;  $n_D^{20}$  1,4339;  $\rho^{26}$ : 0,9905)

Die dargestellten Disiloxane sind thermisch stabile Öle; VIII ( $n = 3$ ) läßt sich unter Normaldruck ohne Zersetzung auf nahezu 400 °C erhitzen. Sie sind gut löslich in unpolaren org. Lösungsmitteln, werden jedoch im sauren Medium hydrolysiert.

Eingegangen am 7. Juni 1962 [Z 295]

[1] N. N. Skolow, J. allg. Chem. (russ.), 29, 258 (1959), nach C. A. 53, 21622 (1959).

[2] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Z. anorg. allg. Chem. 308, 337 (1961); Chem. Ber. 94, 1540 (1961).

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Chemiedozenten-Tagung in Bonn

vom 25. bis 28. April 1962

Aus den Vorträgen:

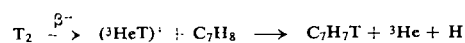
Zum Mechanismus des  $\beta^-$ -Zerfall-induzierten Einbaues von Tritium in das Toluol-Molekül [1]

H. J. Ache und W. Herr, Köln

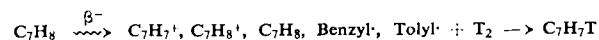
Die T-Markierung organischer Substanzen mit T<sub>2</sub> nach Wilzbach wurde am Toluol-Molekül in der Gasphase eingehend studiert. Es zeigt sich u. a., daß der L-Wert (Anzahl tritium-markierter Toluol-Moleküle pro Tritium- $\beta^-$ -Zerfall) abhängig ist von der Menge des verwendeten T<sub>2</sub> und im Bereich von 50 mc bis 500 mc von L = 0,71 auf L = 6,1 steigt. Während die T-Substitution im Kern zeitlich linear zunimmt, erfolgt der T-Einbau in die Methylgruppe des Toluols exponentiell mit der Zeit.

Die Markierung ist auf zwei Wegen möglich:

1. Über den  $\beta^-$ -zerfallsinduzierten Mechanismus



2. Über die Wirkung der  $\beta^-$ -Strahlung (durch  $\beta^-$ -Radiolyse), wobei ionisierte, angeregte und radikalische Formen des Toluols auftreten.



Der Anteil der Reaktion 1 an der Markierung konnte dadurch festgestellt bzw. eliminiert werden, daß an Stelle von T<sub>2</sub> das Molekül HT verwendet wurde. Die Ergebnisse ließen erkennen, daß der Prozentsatz der T-Markierung, der über den zerfallsinduzierten Mechanismus verläuft, von der eingesetzten Menge Tritium abhängig ist. Während bei 50 mc T<sub>2</sub> ca. 95 % des Toluols über Mechanismus 1 markiert werden, wird dieser Weg bei einem 300 mc-Experiment nur noch zu 60 % beschritten.

Ein Zusatz von 1 Torr O<sub>2</sub> zeigte außerdem, daß die zerfallsinduzierte Markierung in zumindest zwei Einzelreaktionen zerfällt, von denen die eine zur Kernsubstitution führt und nicht inhibiert wird, während die andere das Tritium in die Methylgruppe einbaut und durch O<sub>2</sub> vollständig unterdrückt wird.

Hier erweist sich der L-Wert als unabhängig von der T<sub>2</sub>-Konzentration. Die L-Werte des strahlenchemischen Anteils 2. steigen dagegen mit der eingesetzten T<sub>2</sub>-Menge stark an.

[1] Vgl. auch Angew. Chem. 73, 707, 767 (1961).

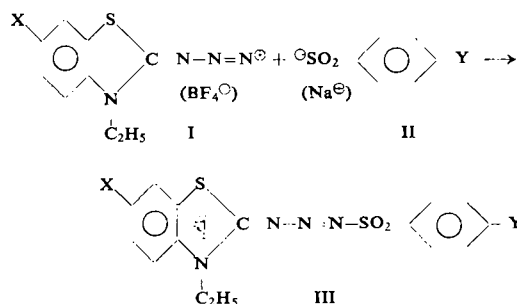
Imidazolin- $\Delta^3$ -thione(5),  
Synthesen einer neuen Stoffgruppe [2]

F. Asinger, G. Baumgarte, F. Haaf, H. Meisel und W. Schäfer, Aachen

Azogruppen-Übertragung auf reaktive Methylen-Verbindungen mittels heterocyclischer Iminodiazosulfone

H. Balli und R. Gipp, Marburg-L.

Heterocyclische Iminodiazosulfone, z. B. III, dargestellt aus Azidiniumsalzen (I) und Arylsulfonaten (II), übertragen ihre



X: CF<sub>3</sub>, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Cl, H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>O  
Y: NO<sub>2</sub>, COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Cl, H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CONH, CH<sub>3</sub>O, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N

Azogruppe u. a. fast quantitativ auf 1-Phenyl-3-methylpyrazolon(5) unter Bildung des symmetrischen Azofarbstoffs 5,5'-Dihydroxy-3,3'-dimethyl-1,1'-diphenyl-4,4'-azo-pyrazol, 6-X-3-Äthyl-benzthiazolin(2)-imin und Arylsulfinsäure, über 1-Phenyl-3-methyl-4-diazo-pyrazolon(5) als Zwischenprodukt.

Die Kinetik dieser Kupplungsreaktion wurde spektralphotometrisch untersucht.

Es konnte gezeigt werden, daß die Dissoziation des Iminodiazosulfons (III) zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der komplexen Reaktion gemacht werden kann. Die Wirkung der Substituenten X und Y auf die Dissoziationsgeschwindigkeit von III läßt sich unter diesen Umständen durch Messung von k<sub>D</sub> bestimmen. Sie gehorcht der Hammett-Beziehung mit  $\rho_x = -1,59$  und  $\rho_y = +1,43$  (bei 25,0 °C in Dimethylformamid/Wasser 1:1,  $\mu = 0,10$ ).

[2] Vgl. Angew. Chem. 73, 706 (1961).