

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

Eingegangen am 28. Mai 1962 [Z 296]

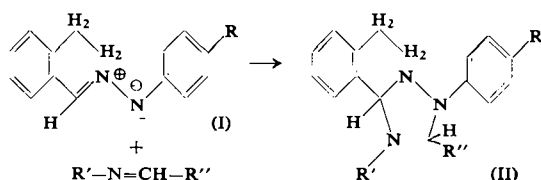
- [1] R. L. Pruett et al., J. Amer. chem. Soc. 72, 3646 (1950).
 [2] Z. B. Brom. Sauerstoff greift bei Zimmertemperatur unter fahlgrünem Leuchten an. Die Oxydation führt jedoch in diesem Fall nicht zu II, sondern anderen Produkten, hauptsächlich Tetramethylharnstoff, Tetramethyloxamid und Dimethylamin.
 [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 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.
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	$\text{N-CHC}_6\text{H}_5$	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 Dinitrophenylhydrazon), 65 % Methylamin (als Hydrochlorid) und das I entsprechende Hydrasoniumsalz, das als Schwefelkohlenstoff-Addukt (Formel XII der Lit. 1a) identifiziert wurde (86 %).

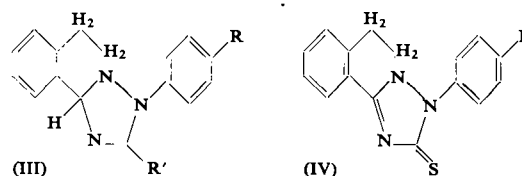
Die Thermolabilität der Triazolidine II ist geringer als die der 1.3.4-Oxidiazolidine [2]. Immerhin erhält man durch Erhitzen von II ($\text{R} = \text{H}$; $\text{R}' = \text{CH}_3$; $\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_4\text{pCl}$) mit Phenylisothiocyanat auf 90°C quantitativ das Senfö-Addukt (Formel 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 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	$\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2$	45
NO_2	$\text{C}_6\text{H}_4\text{pNO}_2$	69
NO_2	$\text{C}_6\text{H}_4\text{pCN}$	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-Nitrobenzoesäure, Ammoniak und das I entsprechende Hydrasoniumsalz. 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]

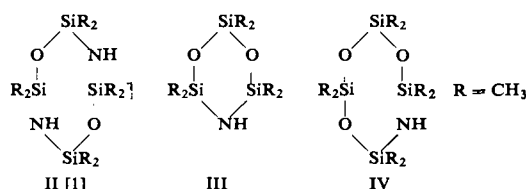
- [1] a: R. Huisgen, R. Grashey, P. Laur u. H. Leiternann, Angew. Chem. 72, 416 (1960).
 b: R. Huisgen, Naturwiss. Rundschau 14, 43 (1961); R. Huisgen, Proc. chem. Soc. (London) 1961, 357.
 [2] R. Grashey u. K. Adelsberger, Angew. Chem. 74, 292 (1962).

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: Kp_{760} 206–208 $^{\circ}\text{C}$; Kp_9 82–83 $^{\circ}\text{C}$; Fp 37 $^{\circ}\text{C}$; gut sublimierbar
 III: Kp_{760} 151–151.5 $^{\circ}\text{C}$; Fp 9.5–10.5 $^{\circ}\text{C}$; n_D^{20} 1,4068; ρ^{25} 0,9895
 IV: Kp_{760} 190–191 $^{\circ}\text{C}$; Fp 20–20.5 $^{\circ}\text{C}$; n_D^{20} 1,4151; ρ^{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); $n = 1$: Kp_{11} 50–51 $^{\circ}\text{C}$, n_D^{20} 1,4105; $n = 2$: 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,

