

N-Methyl-N-tetrahydropyranyl-(2)-hydroxylamin, ein beständiges Hydroxylaminoacetal [1]

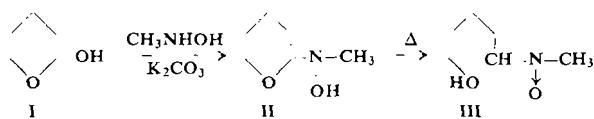
Von Dr. H. Ulrich und Dr. A. A. Sayigh

The Carwin Co., North Haven, Conn./USA

Hydroxylaminoacetale sind unbeständige Verbindungen, sie isomerisieren leicht zu den beständigen Oximen oder Nitronen. Obwohl einige Hydroxylaminoacetale des Formaldehyds in der Literatur beschrieben wurden [2], sind Hydroxylaminoacetale der höheren aliphatischen Aldehyde nicht bekannt.

Wir erhielten aus dem Hemiacetal des 5-Oxypentanal (I) und N-Methylhydroxylamin in Gegenwart von Kaliumcarbonat N-Methyl-N-tetrahydropyranyl-(2)-hydroxylamin (II) ($K_{p0,3}$ 110–113 °C; n_D^{23} 1,4882; Ausb. 75%). Das Infrarotspektrum von II zeigte keinerlei Absorption in der C=N-Region. II gab den charakteristischen Hydroxylamin-Test mit Triphenyltetrazoliumchlorid [3] und Silberhalogenid wurde in der Kälte reduziert.

Das cyclische N-Hydroxylaminoacetal des 5-Oxypentanal (II) ist bemerkenswert stabil. Beim monatelangen Stehen bei Zimmertemperatur wurde keinerlei Veränderung beobachtet. Dagegen lagert sich bei der Vakuumdestillation ein beträchtlicher Teil (etwa 40%) von II in das tautomere N-Methyl-C-4-hydroxymethylen-nitron (III) ($K_{p0,3}$ 150 °C; n_D^{23} 1,4858)



um. Die Struktur von III wurde durch Analyse und Infrarotspektroskopie (C–N: 6,0 μ ; N \rightarrow O: 6,6 μ) bewiesen. Die physikalischen Daten von III stimmen mit denen der höheren N-homologen Nitronen [4] überein.

Eingegangen am 10. Mai 1962 [Z 274]

[1] Kurze Originalmitteilung, die andernorts nicht mehr veröffentlicht wird.

[2] E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 941 (1900); H. Hellmann u. K. Teichmann, chem. Ber. 89, 1134 (1956).

[3] G. A. Snow, J. chem. Soc. (London) 1954, 2588.

[4] Veröffentlichung in Vorbereitung.

Umsetzung von Chlorsilanen mit Divers'schen Lösungen

Von Prof. Dr. K. Rühlmann [1]

Hochschule für Verkehrswesen, Dresden, Lehrstuhl Chemie

Die Silylderivate von NH_3 , Methylamin oder Dimethylamin werden meist durch Umsetzung von Halogensilanen mit den Aminen in inerten Lösungsmitteln [2], Hexamethyldisilazan außerdem durch Zugabe von Trimethylchlorsilan zu flüssigem NH_3 [3] erhalten. Günstiger ist es, Chlorsilane mit Divers'schen Lösungen von Ammoniumsalzen in Aminen [4] bei Normaldruck im Eiswasserbad umzusetzen. Dabei erhält man zwei Schichten: Die obere ist das nahezu reine Aminosilan, die untere enthält die in überschüssigem Amin gelösten Ammoniumsalze. Durch Dekantieren oder Trennen der Schichten im Scheidetrichter können die Silylamine gewonnen werden. Nach diesem sehr einfachen Verfahren konnten Hexamethyldisilazan zu 80%, die Trimethylsilyl-Derivate des Methylamins zu 83% und Trimethylsilyl-dimethylamin zu 84% (Ausbeute) erhalten werden.

Eingegangen am 24. April 1962 [Z 279]

[1] 11. Mitt. Über die Si–N-Bindung. 10. Mitt. vgl. K. Rühlmann, U. Kaufmann u. D. Knopf, J. prakt. Chem. im Druck.

[2] R. O. Sauer, J. Amer. chem. Soc. 66, 1707 (1944).

[3] R. O. Sauer u. R. H. Hasek, J. Amer. chem. Soc. 68, 243 (1946); J. E. Noll, J. L. Speier u. B. F. Daubert, J. Amer. chem. Soc. 73, 3867 (1951).

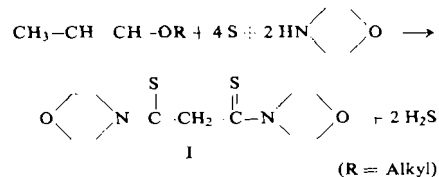
[4] E. Divers, Philos. Trans. Roy. Soc. (London) 163, 359 (1873).

Zur Darstellung von Dithiomalonsäure-dimorpholid

Von Dr. B. Brähler, Dr. J. Reese und Dr. Rolf Zimmermann [1]

Abteilung Allgem. Organica der Firma Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich

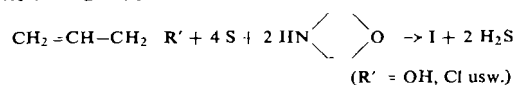
Es ist ein Verfahren bekannt, bei dem aus Propenylalkyläthern, Morpholin und Schwefel Dithiomalonsäure-dimorpholid (I) erhalten wird [2]:



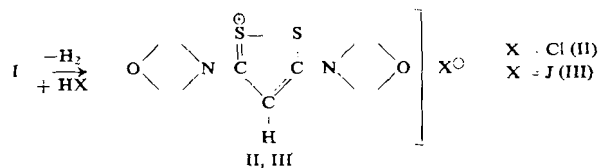
Die Umsetzung ist ein Sonderfall der Willgerodt-Kindler-Reaktion, mit Angriff an beiden Enden der C_3 -Kette [3].

Wir fanden, daß eine gleichartige Umsetzung die leichter zugänglichen Allyl-Verbindungen eingehen. Die Darstellung von I gelingt sogar schon mit einfachen Allylverbindungen wie Allylalkohol oder Allylchlorid, und zwar mit wesentlich besseren Ausbeuten als beim Arbeiten mit Allyläthern oder -estern.

Der glatte Ablauf nach



ist überraschend. I (Fp 208 °C) wird in Ausbeuten bis zu 47% erhalten. In Anlehnung an U. Schmidt [4] haben wir I der cyclisierenden Oxydation unterworfen und erhielten glatt die



3.5-Dimorpholino-1.2-dithiylum-halogenide (II, III). II: gelbliche Nadeln, Fp 250–260 °C (Zers.); – III: gelbbraune Nadeln, Fp 250 °C.

Eingegangen am 16. Mai 1962 [Z 282]

[1] Kurze Originalmitteilung, die andernorts nicht mehr veröffentlicht wird.

[2] DBP. 1003212 (Ruhrchemie AG., Erf. H. Feichtinger).

[3] R. Wegler et al., Angew. Chem. 70, 351–367 (1958).

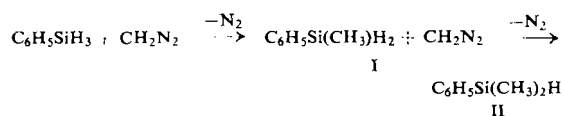
[4] Chem. Ber. 92, 1171–6 (1959).

Die Reaktion von Diazomethan mit Silanen

Von Dr. K. Kramer und Dr. A. Wright

„Shell“ Research Ltd., Thornton Research Centre, Chester (Great Britain)

Bei der Einwirkung von überschüssigem Diazomethan auf Phenylsilan erhält man Phenylmethylsilan (I) als Hauptprodukt, daneben wird Phenyl-dimethylsilan (II) gebildet:



I und II wurden mit Hilfe der Gaschromatographie und der Massen- und IR-spektroskopie identifiziert, I überdies durch Mikroanalyse. In Abwesenheit von Katalysatoren oder Licht unterbleibt die Reaktion, obgleich Phenyltrichlorsilan leicht