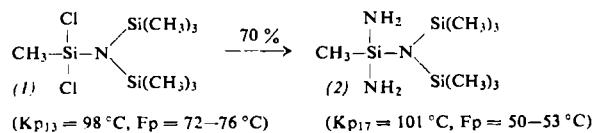


Siliciumfunktionelle Tris-(silyl)-amine

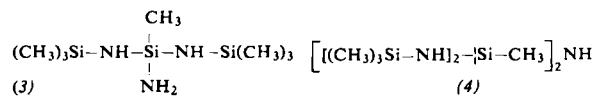
Von Dr. H. Niederprüm

Anorganisch-wissenschaftliches Laboratorium
der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Bis-(trimethylsilyl)-methyldichlorsilyl-amin (1), im „Eintopf“-Verfahren aus C_6H_5Li , $(CH_3)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$ und CH_3SiCl_3 in 75 % Ausbeute dargestellt [1,2], reagiert mit NH_3 bei 0 °C unter Bildung der bemerkenswert stabilen Di-aminoverbindung (2).



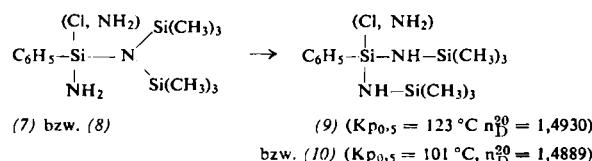
Beim Erhitzen von (2) auf 200 °C tritt Isomerisierung zu (3) ein ($K_{p0,4} = 40 °C$, $n_D^{20} = 1,4354$), welches sich zum Teil unter



Ammoniakabspaltung zu (4) ($K_{p0,3} = 123 °C$, $n_D^{20} = 1,4461$) kondensiert. Vorsichtige Hydrolyse von (1) oder (2) gibt thermisch unbeständiges Bis-(trimethylsilyl)-methyldihydrosilyl-amin (5) ($n_D^{20} = 1,4580$)

Bis-(trimethylsilyl)-phenyldichlorsilyl-amin (6) ($K_{p1} = 115 °C$ Fp = 38–40 °C), analog (1) dargestellt, reagiert mit NH_3 bei 80 °C zunächst zur Monoamino-Verbindung (7) ($K_{p1} = 118 °C$, $n_D^{20} = 1,5112$); erst bei längerer NH_3 -Einwirkung tritt völlige Ammonolyse zur Diamino-Verbindung (8) ($K_{p1} = 105 °C$, $n_D^{20} = 1,5084$) ein.

(7) und (8) lagern sich beim Erhitzen auf 200 °C ebenfalls unter Silyl-Wanderung um; daneben beobachtet man Kondensations- und Spaltungsreaktionen:



(6) gibt mit H_2O und Triäthylamin in Dioxan Bis-(trimethylsilyl)-phenyldihydrosilyl-amin (11) (Fp = 100–105 °C), welches sich bei ca. 80 °C unter NH_3 -Entwicklung zersetzt.

Eingegangen am 12. Dezember 1962 [Z 422]

[1] U. Wannagat u. H. Niederprüm, Z. anorg. allg. Chem. 308, 337 (1961).

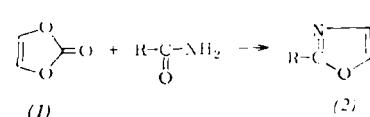
[2] (1), (2), (6) und (8) wurden unabhängig und gleichzeitig von U. Wannagat u. H. Bürger in Graz dargestellt (Privatmitteilung).

Eine neue Oxazol-Synthese

Von Dr. P. G. Ferrini und Priv.-Doz. Dr. A. Marxer

Forschungslaboratorien der CIBA-Aktiengesellschaft, Basel
Pharmazeutische Abteilung

Wir haben gefunden, daß sich primäre Carbonsäureamide mit Vinylencarbonat (1) [1] in Polyphosphorsäure zu 2-substituierten Oxazolen (2) umsetzen lassen.

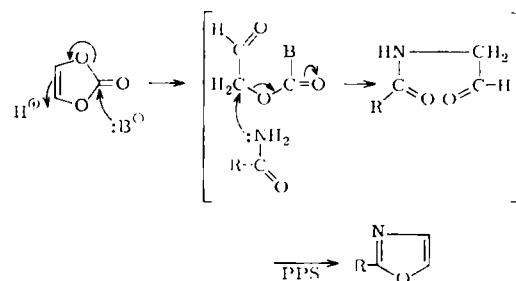


Die Kondensation von Benzamid mit äquimolaren Mengen Vinylencarbonat lieferte in Polyphosphorsäure (2 h, 165 bis 170 °C) 2-Phenylloxazol mit 34 % Ausbeute ($K_{p12} = 100$ bis 101 °C) [2].

Eine entspr. Kondensation mit m-Nitrobenzamid ergab das 3-Nitrophenyl-2'-oxazol in etwa 10 % Ausbeute ($F_p = 99$ bis 99,5 °C), während mit o-Chlorbenzamid das 2-Chlorphenyl-2'-oxazol in 6 % Ausbeute erhalten wurde ($K_{p0,06} = 100$ bis 105 °C). Kein Oxazol konnte entspr. bei der Kondensation mit Phenoxyacetamid, Phenylacetamid, p-Methylbenzamid und Salicylamid isoliert werden.

Picolinsäureamid ergab das 2-(2'-Pyridyl)-oxazol in etwa 2 % Ausbeute ($F_p = 162$ °C). Aus 2-(2'-Pyridyl)-oxazol, hergestellt nach einem von Erlenmeyer [3] publizierten Verfahren, ließ sich ein nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt identisches Pikrat gewinnen.

Die Bildung des Oxazols läßt sich nach dem folgenden Schema erklären:



Die durchwegs mäßigen Ausbeuten konnten bislang nur unwesentlich verbessert werden. Infolge ihrer Einfachheit scheint uns die neue Synthese aber einer weiteren Untersuchung wert.

Eingegangen am 14. Dezember 1962 [Z 413]

[1] R. W. Addor, Ohio State Univ., Dissert. 1485 (1954); M. S. Newman u. R. W. Addor, J. Amer. chem. Soc. 77, 3789 (1955). Wir danken Dr. H. Orth, CIBA-Aktiengesellschaft Basel, für die Überlassung dieser Substanz.

[2] J. W. Cornforth, R. H. Cornforth, E. P. Abraham, W. Baker, E. Chain u. R. Robinson: The Chemistry of Penicillin, Princeton, New Jersey, 1949, S. 704; W. E. Cass, J. Amer. chem. Soc. 64, 785 (1942) geben für 2-Phenylloxazol $K_{p760} = 223$ –225 °C an.

[3] DBP 1112 076.

Monochlorheptan-Isomerengemisch bei der Chlorierung von n-Heptan mit Trichlormethansulfochlorid

Von Dr. B. Fell und cand. chem. Li-Hoan Kung

Institut für Technische Chemie der TH Aachen

Während bei der Chlorierung von n-Alkanen mit elementarem Chlor ein Verhältnis der relativen Reaktivitäten von primär und sekundär gebundenen Wasserstoffatomen wie rd. 1:3 gefunden wird [1], werden bei den Chlorierungen mit bestimmten Chlorierungsagentien, z. B. N-Chlorsuccinimid, tert.-Butylhypochlorit oder Trichlormethansulfochlorid, über das Verhältnis von 1:3 hinaus bevorzugt oder sogar praktisch ausschließlich sekundäre Alkylchloride gebildet.

Wir untersuchten die Zusammensetzung des Monochlorheptan-Isomerengemisches, das bei der peroxyd-induzierten Chlorierung von n-Heptan mit Trichlormethansulfochlorid entsteht und verglichen es mit dem unter sonst gleichen Bedingungen erhaltenen Reaktionsprodukt der durch UV-Licht induzierten Chlorierung mit elementarem Chlor (s. Tabelle). Überraschenderweise zeigt sich dabei, daß bei der Chlorierung mit Trichlormethansulfochlorid die Substitution an der ersten Methylengruppe deutlich bevorzugt ist. An den weiter innenständigen Kohlenstoffatomen findet dagegen wieder

Tabelle 1. Chlorierung von n-Heptan mit Trichlormethansulfochlorid bzw. elementarem Chlor (98 °C); Zusammensetzung des Monochlorheptan-Anteiles

Chlorierungs- agenz.	h	Katalysator	1-Chlor- [Gew.-%]	2-Chlor- [Gew.-%]	3-Chlor- [Gew.-%]	4-Chlor- n-heptan
Cl ₂ [*]	2	hν	15,1	34,6	33,8	16,5
CCl ₃ SO ₂ Cl [**]	5	C ₆ H ₅ COOOH (5 Mol.-%)	2,3	50,4	32,1	15,2
CCl ₃ SO ₂ Cl [***]	8	C ₆ H ₅ COOOH (5 Mol.-%)	1,9	50,3	32,0	15,8

[*] 14,2 g (0,2 Mol) Cl₂ wurden während 2 h in 100,2 g (1 Mol) n-C₇H₁₆ eingeleitet; Monochlorheptanfraktion: 19,9 g.

[**] 100,2 g (1 Mol) n-C₇H₁₆ u. 30,5 g (0,14 Mol) CCl₃SO₂Cl; Monochlorheptan-Fraktion 12,8 g.

[***] 100,2 g (1 Mol) n-C₇H₁₆ u. 43,6 g (0,2 Mol) CCl₃SO₂Cl; Monochlorheptan-Fraktion: 20,0 g.

eine statistische Substitution statt. Weitere Halogenierungsversuche u. a. mit N-Chlorsuccinimid, tert.-Butylhypochlorit und N-Bromsuccinimid sollen den Befund sichern.

Das Reaktionsprodukt wurde im wesentlichen wie bei Asinger und Mitarbb. [2] angegeben adsorptionschromatographisch aufgearbeitet. Die Monochlorid-Fraktion wurde gaschromatographisch auf ihre Isomerenzusammensetzung untersucht. Die Trennung und quantitative Bestimmung der isomeren n-Heptylchloride gelang mit Hilfe einer 16 m langen, 8 % ββ'-Iminodipropionitril auf Chromosorb R 60–80 mesh als stationäre Phase enthaltenden Kolonne (80 °C, Trägergas He) in einem Gaschromatographen Modell 600 Series der Firma Research Specialties Co., Richmond, Calif.

Für gaschromatographische Untersuchungen danken wir Dr. Elisabeth Benda.

Eingegangen am 18. Dezember 1962 [Z 414]

[1] Vgl. F. Asinger: Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe, Akademie-Verlag Berlin, 1956, S. 608f.

[2] F. Asinger, G. Geiseler u. K. Schmiedel, Chem. Ber. 92, 3085 (1959).

Polymethylen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff an bestrahlten Ruthenium-Katalysatoren

Von Prof. Dr. H. Pichler und Dr. B. Firnhaber

Carl-Engler- und Hans-Bunte-Institut
für Mineralöl- und Kohleforschung der TH Karlsruhe

Die Hochdruckumsetzung von CO und H₂ bei möglichst tiefen Temperaturen gibt an einem alkalierten Ruthenium-Katalysator bei 148 °C ein Produkt, das zu 19,5 % praktisch unverzweigte Paraffine mit einem mittleren Molekulargewicht von 43 600 enthält [1]. Der Katalysator wurde aus Kaliumruthenat-Lösung durch reduzierende Fällung mit Methanol hergestellt. Er bestand aus RuO₂, das vor bzw. zu Beginn der Synthese mit Wasserstoff oder Synthesegas zum Metall reduziert wurde.

Wird ein solcher RuO₂-Katalysator in Gegenwart von Luft oder auch in einem evakuierten Glasrohr 65 h mit den γ-Strahlen einer ⁶⁰Co-Quelle (Dosis: 4·10⁵ r/h) bestrahlt, dann ist er außerordentlich aktiv gegen Kohlenwasserstoffe. Er reagiert bei Zimmertemperatur mit Nonan unter Aufglühen und Verbrennung des Nonans zu CO₂ und Wasser. Unbestrahltes RuO₂ reagiert nicht mit Nonan.

Wird der strahlungs-aktivierte RuO₂-Katalysator nach Eintragen in Nonan mit diesem in einen Autoklav gefüllt und Synthesegas hinzugepreßt, dann bildet er bei 132 °C und 1000 atm je Zeiteinheit um ein Vielfaches mehr Kohlenwasserstoffe aus CO und H₂ als ohne vorherige Bestrahlung. Das Syntheseproduct war dunkel gefärbt. Infrarotspektroskopische Untersuchungen ergaben neben den charakteristischen Paraffinbanden weitere Banden bei 1730 cm⁻¹, die auf sauerstoff-haltige Gruppen hinweisen, sowie bei 2000–2100 cm⁻¹, die wohl Metallcarbonylen zuzuschreiben sind. Durch

eine Nachbehandlung der Produkte mit Wasserstoff bei 150 °C und 200 at konnten rein weiße Paraffine erhalten werden.

Das bei 132 °C und 1000 atm erhaltene und mit Wasserstoff nachbehandelte Produkt wurde durch Abkühlen seiner toluolischen Lösung fraktioniert. Bei 85 °C waren 27,4 % des gesamten Paraffins unlöslich. Diese Fraktion wies ein mittleres Molekulargewicht von 51 900 auf. Bei 88 °C waren noch 9,4 % bezogen auf das gesamte Reaktionsprodukt unlöslich. Diese Fraktion hatte ein mittleres Molekulargewicht von 84 700.

Bei den vor der Wasserstoff-Behandlung erhaltenen, dunkel gefärbten Verbindungen scheint es sich um zum erstenmal isolierte metallorganische Zwischenprodukte der Kohlenwasserstoff-Synthese zu handeln, deren Trennung in Metall und Kohlenwasserstoff nicht durch Extraktion, wohl aber durch Wasserstoff-Behandlung möglich war. Diese Feststellung ist vom Standpunkt des Reaktionsmechanismus der Synthese von Bedeutung.

Eingegangen am 18. Dezember 1962 [Z 416]

[1] 1. Mitteilung: H. Pichler, Brennstoff-Chem. 19, 226 (1938); vgl. auch: H. Pichler u. H. Buffeb, Brennstoff-Chem. 21, 257, 273, 285 (1940); E. Hofmann, Diplomarbeit T. H. Karlsruhe (1957); A. Besold, Dissertation T. H. Karlsruhe (1961).

Die Addition von Organozinn-hydriden an Aldehyde, Ketone und Azomethine

Von Priv.-Doz. Dr. W. P. Neumann
und cand. chem. E. Heymann

Chemisches Institut der Universität Gießen

Organische Verbindungen mit der Sn–O- oder der Sn–N-Gruppe können durch Addition von Organozinn-hydriden an Carbonylverbindungen bzw. Azomethine dargestellt werden [1]. Es zeigte sich nun, daß die neue Synthese vielseitig anwendbar ist, und daß als Katalysator außer Radikalbildnern auch ZnCl₂ geeignet ist. Die Hydrierung der ungesättigten Komponente durch das Organozinn-hydrid, die ohne Katalysator allein stattfindet [2], wird dabei weitgehend unterdrückt.

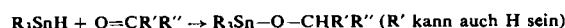


Tabelle 1. Produkte aus Aldehyden, Ketonen und Azomethinen mit Triäthyl-zinn-hydrid (unter Luftausschluß zwischen 40 und 90 °C erhalten)

Produkt (C ₂ H ₅) ₃ Sn-X, X=	erhalten mit	Kp (°C/Torr)	Reinausbeute, % [c]
-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	Isobutyraldehyd [a]	95–96/11	80
-OCH ₂ -Phenyl	Benzaldehyd [a]	150–155/14	-- [d]
-OCH ₂ -C ₆ H ₄ -OCH ₃	Anisaldehyd [a]	132/0,04	75
	Furfurol [a]	121–125/12	-- [d]
-OCH(C ₂ H ₅) ₂ Li ₅	Methyläthylketon [b]	93–96/12	95
-O-cyclohexyl	Cyclohexanon [b]	69/0,1	61
-OCH(C ₂ H ₅) ₂ -C ₆ H ₄ -OCH ₃	p-Methoxy-acetophenon [b]	90–93/10 ⁻⁴	70
	Benzal-p-toluidin [a,b]	142/10 ⁻³	63

[a] Katalysator Azoisobuttersäure-dinitril, [b] Katalysator ZnCl₂,

[c] meist kleine Ansätze, [d] nicht ermittelt.