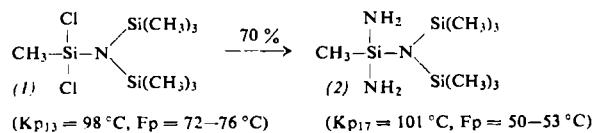


Siliciumfunktionelle Tris-(silyl)-amine

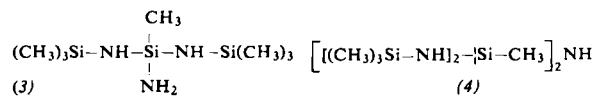
Von Dr. H. Niederprüm

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).



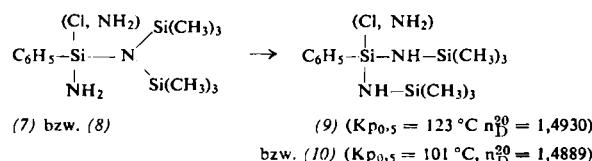
Beim Erhitzen von (2) auf 200 °C tritt Isomerisierung zu (3) ein ($K_{p0,4} = 40 °C$, $n_D^{20} = 1,4354$), welches sich zum Teil unter



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).

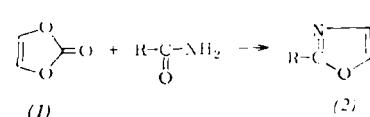
[2] (1), (2), (6) und (8) wurden unabhängig und gleichzeitig von U. Wannagat u. H. Bürger in Graz dargestellt (Privatmitteilung).

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.

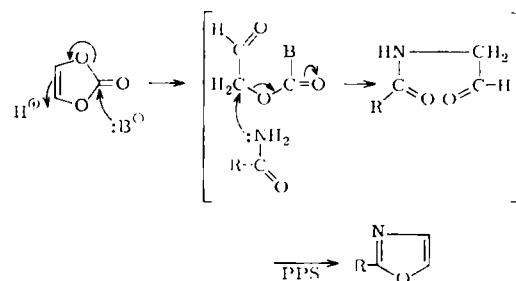


Die Kondensation von Benzamid mit äquimolaren Mengen Vinylencarbonat lieferte in Polyphosphorsäure (2 h, 165 bis 170 °C) 2-Phenylloxazol mit 34 % Ausbeute ($K_{p12} = 100$ bis 101 °C) [2].

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 nieder- und höhermolekularen 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