

- [47] D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed u. T. L. Thomas, J. Amer. Chem. Soc. 78, 5963 (1956).
- [48] T. B. Reed u. D. W. Breck, J. Amer. Soc. 78, 5972 (1956).
- [49] R. M. Barrer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 69, 786 (1965).
- [50] R. M. Barrer, J. Chem. Soc. 1950, 2342.
- [51] R. M. Barrer u. D. W. Riley, Trans. Faraday Soc. 46, 853 (1950).
- [52] R. M. Barrer, Brit. Chem. Engng. 1959, 436.
- [53] R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude u. W. M. Meier, J. Chem. Soc. 1959, 195.
- [54] S. P. Shdanov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1965, 950.
- [55] R. K. Iler: The Colloid Chemistry of Silica and Silicates. Cornell University Press, Ithaca 1965.
- [56] R. Yu. Sheinfain u. J. E. Neimark, Kinetika i Kataliz 8, 433 (1967).
- [57] K. Gärtner u. R. Griefbach, Kolloid-Z. 160, 21 (1958).
- [58] K. C. Sen u. B. N. Ghosh, J. Indian Chem. Soc. 31, 803 (1954).
- [59] J. D. Madeley u. K. S. W. Sing, J. Appl. Chem. 4, 365 (1954); 11, 313 (1961); 12, 494 (1962).
- [60] J. E. Neimark u. J. B. Slinjakova, Kolloidnyi Zh. 18, 219 (1956).
- [61] R. Yu. Sheinfain, Kolloidnyi Zh. 23, 756 (1961).
- [62] J. E. Neimark u. J. B. Slinjakova, Kolloidnyi Zh. 19, 706 (1957).
- [63] J. E. Neimark, M. A. Piontorskaja u. J. B. Slinjakova, Kolloidnyi Zh. 18, 61 (1956).
- [64] D. Dollimore u. G. R. Heal, J. Appl. Chem. 12, 445 (1962).
- [65] O. P. Stas, R. Yu. Sheinfain u. J. E. Neimark, Kolloidnyi Zh. 29, 256 (1967).
- [66] A. V. Kiselev, V. M. Lukyanovich, Yu. S. Nikitin, E. B. Oganessian u. A. J. Sarakhov, Kolloidnyi Zh. 31, 388 (1969).
- [67] A. V. Kiselev, Yu. S. Nikitin u. E. B. Oganessian, Kolloidnyi Zh. 31, 525 (1969).
- [68] A. V. Kiselev, Yu. S. Nikitin, A. J. Sarakhov u. E. B. Oganessian, Kolloidnyi Zh. 30, 842 (1968).
- [69] A. J. de Vries, M. le Page, R. Beau u. C. L. Guillemin, Anal. Chem. 39, 935 (1967).
- [70] H. W. Kohlschütter u. U. Mihm, Kolloid-Z., Z. Polymere 243, 148 (1971).
- [71] K. Unger u. J. Schick-Kalb, noch unveröffentlicht.
- [72] W. M. H. Sachtler, Angew. Chem. 80, 673 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 668 (1968).
- [73] D. Menzel, Angew. Chem. 82, 263 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 255 (1970).
- [74] H. P. Boehm, Angew. Chem. 78, 617 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 533 (1966).
- [75] H. P. Boehm, E. Diehl, W. Heck u. R. Sappock, Angew. Chem. 76, 742 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 669 (1964).
- [76] K. Unger, Habilitationsschrift, Technische Hochschule Darmstadt 1969.
- [77] V. F. Kiselev, Z. Chem. 7, 369 (1969).
- [78] J. J. Fripiat u. J. Uytterhoeven, J. Phys. Chem. 66, 800 (1962).
- [79] K. Unger u. E. Gallei, Kolloid-Z., Z. Polymere 237, 358 (1970).
- [80] L. T. Zhuravlev, A. V. Kiselev, V. P. Naidina u. A. L. Polyakov, Zh. Fiz. Khim. 37, 1113, 1216 (1963).
- [81] L. T. Zhuravlev u. A. V. Kiselev, Kolloidnyi Zh. 24, 22 (1962).
- [82] L. T. Zhuravlev u. A. V. Kiselev, Zh. Fiz. Khim. 39, 236 (1965).
- [83] V. Ya. Davydov, A. V. Kiselev u. L. T. Zhuravlev, Trans. Faraday Soc. 60, 2254 (1964).
- [84] V. Ya. Davydov u. A. V. Kiselev, Zh. Fiz. Khim. 37, 1404 (1963).
- [85] L. H. Little: Infrared Spectra of Adsorbed Species. Academic Press, New York 1967.
- [86] V. Ya. Davydov, L. T. Zhuravlev u. A. V. Kiselev, Zh. Fiz. Khim. 38, 1108 (1964).
- [87] C. G. Armistead, A. J. Tyler, F. H. Hambleton, S. A. Mitchell u. J. A. Hockey, J. Phys. Chem. 73, 3947 (1969).
- [88] J. B. Peri u. A. L. Hensley jr., J. Phys. Chem. 72, 2926 (1968).
- [89] E. Gallei u. G. A. Parks, J. Colloid Interface Sci., im Druck.
- [90] J. E. Neimark, Izv. Akad. Nauk Beloruss. SSR, Sev. Khim. Nauk 1966, 102.
- [91] K. Unger, K. Berg u. E. Gallei, Kolloid-Z., Z. Polymere 234, 1108 (1969).
- [92] K. Berg u. K. Unger, Kolloid-Z., Z. Polymere, 246, 682 (1971).
- [93] K. Unger, W. Thomas u. P. Adrian, Kolloid-Z., Z. Polymere, im Druck.
- [94] K. Unger, K. Berg, E. Gallei u. G. Erdel, Fortschr. Kolloide u. Polymere 55, 34 (1971).
- [95] G. Erdel, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, voraussichtlich 1972.
- [96] K. Berg, K. Unger u. T. Lothe, unveröffentlicht.

ZUSCHRIFTEN

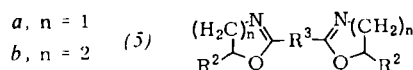
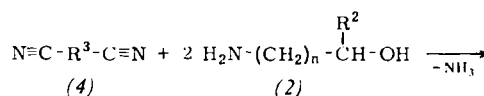
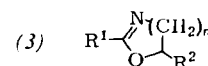
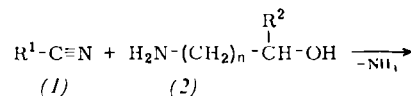
Einfache Synthese von 2-substituierten Oxazol-2-inen und 4H-5,6-Dihydro-1,3-oxazinen

Von Helmut Witte und Wolfgang Seeliger^[*]

Die Methoden zur Herstellung der Oxazol-2-ine (3a) und 4H-5,6-Dihydro-1,3-oxazine (3b) im Laboratorium sind entweder präparativ^[1] oder apparativ^[2] etwas umständlich oder auf hochsubstituierte Derivate beschränkt^[1,3].

Wir fanden nun eine einstufige Synthese, bei der durch Erhitzen von Nitrilen (1) mit 1,2-Aminoalkoholen (2a) Oxazol-2-ine (3a), mit 1,3-Aminoalkoholen (2b) 4H-5,6-Dihydro-1,3-oxazine (3b) dann in guten Ausbeuten erhalten werden, wenn katalytische Mengen gewisser Schwermetallsalze zugegen sind. Lösliche Zink- oder Cadmiumsalze haben sich besonders bewährt.

[*] Dr. H. Witte und Dr. W. Seeliger
Forschungslaboratorien der Chemische Werke Hüls AG
437 Marl



Additionen von Diaminen oder Aminothiolen an Nitrile, die zu Imidazol-2-inen, 1,4,5,6-Tetrahydropyrimidinen und Thiazol-2-inen führen, sind bekannt, verlaufen aber ohne Metallkatalysatoren^[4].

Die Dinitrile (4) lassen sich analog mit den Aminoalkoholen (2a) und (2b) zu den Bis(oxazol-2-inen) (5a) bzw. Bis(4H-5,6-dihydro-1,3-oxazinen) (5b) umsetzen. Eine Auswahl der hergestellten Verbindungen ist in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt, wobei sich die Ausbeuten auf eingesetztes Nitril beziehen.

Tabelle 1. Beispiele für Verbindungen (3a) und (3b).

R ¹	R ²	n	Katalysator [a]	Kp (°C/Torr)	Fp (°C)	Ausb. (%)
CH ₃	H	1	A	110–112	—	73
cyclo-C ₆ H ₁₁	H	1	B	85–90/9	—	62
n-C ₁₁ H ₂₃	H	1	A	118–123/0.8	—	77
n-C ₁₇ H ₃₅	H	1	A	—	51–53	77
C ₆ H ₅	H	1	A	124–127/15	—	85
C ₆ H ₅	CH ₃	1	C	73–78/0.4	—	76
C ₆ H ₅	H	2	C	75–80/0.2	—	72

[a] Katalysatoren A: Cd(CH₃COO)₂ · 2H₂O, B: Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O, C: ZnCl₂.

Tabelle 2. Beispiele für Verbindungen (5a) und (5b).

R ³	R ²	n	Katalysator [a]	Kp (°C/Torr)	Fp (°C)	Ausb. (%)
—(CH ₂) ₄ —	H	1	A	112–115/0.1	43–45	52
—(CH ₂) ₁₀ —	H	1	A	175–180/0.3	62–65	73
p-C ₆ H ₄	H	1	C	—	238–240	61
m-C ₆ H ₄	H	1	C	—	143–146	52
p-C ₆ H ₄	H	2	B	—	214–216	41
m-C ₆ H ₄	CH ₃	1	C	180–184/0.7	69–71	40

[a] Siehe Fußnote [a], Tabelle 1.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

1 mol Nitril wird mit 1–1.5 mol Aminoalkohol pro Nitrilgruppe und 0.025 mol Katalysator 25 Std. unter Rückfluß oder auf 100–130°C erhitzt, wobei Ammoniak abgetrieben wird. Bei Einsatz aromatischer Dinitrile werden 500 ml Chlorbenzol als Lösungsmittel zugefügt. Nach der Reaktion wird destilliert oder – gegebenenfalls nach Abziehen des Lösungsmittels – umkristallisiert.

Eingegangen am 29. Dezember 1971 [Z 593]

[1] J. A. Frump, Chem. Rev. 71, 483 (1971), dort weitere Lit.

[2] W. Seeliger u. W. Thier, Liebigs Ann. Chem. 698, 158 (1966).

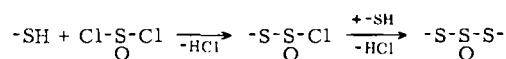
[3] W. Seeliger u. W. Diepers, Liebigs Ann. Chem. 697, 171 (1966); R. R. Schmidt, Chem. Ber. 103, 3242 (1970).

[4] A. Marxer, J. Amer. Chem. Soc. 79, 467 (1957); R. Kuhn u. F. Drawert, Chem. Ber. 88, 55 (1955); Liebigs Ann. Chem. 590, 55 (1954).

Darstellung von *cyclo-Octaschwefeloxid*, S₈O^[1]

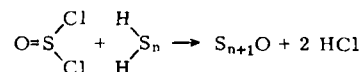
Von Ralf Steudel und Michael Rebsch^[*]

Thionylchlorid reagiert mit Thiolen (RSH) und mit Schwefelwasserstoff unter HCl-Abspaltung nach



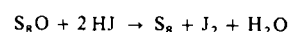
[*] Prof. Dr. R. Steudel und Dipl.-Chem. M. Rebsch
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Aus RSH werden so Disulfanoxide RS₂OCl^[3] und Trisulfanoxide R₂S₃O^[4,5] erhalten, aus H₂S Polysulfanoxide^[6]. Setzt man nun SOCl₂ im Molverhältnis 1:1 mit Polysulfanen (H₂S_n) nach dem Verdünnungsprinzip um, so entstehen in einer Ringschlußreaktion *cyclo*-Polyschwefeloxide:



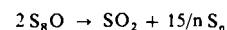
Auf solche Weise konnten wir jetzt als erste rein isolierbare Verbindung dieses Typs das neue Schwefeloxid S₈O darstellen, und zwar durch Kondensation von SOCl₂ mit „Rohsulfan“ (H₂S_n; n=3,4,5...) bei –40°C in CS₂/(CH₃)₂O.

S₈O kristallisiert aus CS₂ in intensiv gelben, einige Millimeter langen Nadeln. Die Löslichkeit in CS₂ ist mit ca. 8 g/l (25°C) groß genug, um bei 0 und 25°C osmotrische Molekulargewichtsbestimmungen zu ermöglichen. Dabei ergaben sich Werte zwischen 270 und 285, Mittelwert: 278 (ber.: 272.5). Schwefel und Sauerstoff wurden getrennt bestimmt: S acidimetrisch nach Verbrennung zu H₂SO₄ und O jodometrisch gemäß



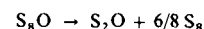
Die Analysenergebnisse bestätigen die Bruttozusammensetzung.

Kristallines S₈O ist bei –20°C im Dunkeln wochenlang beständig (metastabil). Bei Raumtemperatur ist die Substanz mehrere Stunden unzerstört haltbar, bei längerer Lagerung tritt jedoch SO₂-Geruch auf. Beim Erwärmen beobachtet man bei 78°C spontane Zersetzung unter SO₂-Entwicklung und, bei steigender Temperatur, Zerfließen der Kristalle. Dabei bildet sich polymerer Schwefel (S_n), der nach dem Abkühlen plastisch ist:



Die gleiche Zersetzung erfolgt in siedendem CS₂, wobei sich die intensiv gelbe Lösung entfärbt und S_n ausfällt.

Im Vakuum verläuft die thermische Zersetzung bei 80 bis 120°C nach



Daher wurde im Massenspektrum^[7] auch bei Variation der Proben- und der Quelltemperatur sowie der Ionisierungsenergie kein Molekül-Ion gefunden. Nachgewiesen wurden S₂O⁺ und S₈⁺, deren Fragmente SO⁺ und S_n⁺ (n=1 bis 7) sowie gelegentlich wenig S₃O⁺.

IR-Spektrum^[8] des kristallinen S₈O (CsCl-Preßling)^[9]: 340 s, 351 s, 383 st, 397 st, 424 s, 440 ss, 515 s, 1085 sst, 1094 s cm^{–1}. In CS₂-Lösung wurde die SO-Valenzschwingung bei 1134 cm^{–1} gefunden, was genau dem Wert bei anderen Verbindungen mit der Gruppierung —S—SO—S— entspricht^[3–5]. Im festen Zustand ist ν(SO) mit 1085 cm^{–1} zu etwas kleineren Wellenzahlen verschoben, was mit einer sehr schwachen koordinativen Bindung folgender Art gedeutet werden kann:

