

P-P-Bindungen zur Verfügung, das die wenigen bisher bekannten Darstellungsmethoden ergänzt [5].

Eingegangen am 9. Mai 1963 [Z 501]

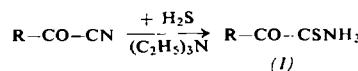
- [1] W. Kuchen u. H. G. Beckers, unveröffentlicht.
- [2] W. Kuchen u. H. G. Beckers, Angew. Chem. 71, 163 (1959).
- [3] W. Kuchen u. H. Buchwald, Chem. Ber. 91, 2296 (1958).
- [4] W. Kuchen u. H. Buchwald, Chem. Ber. 91, 2871 (1958).
- [5] Übersicht: J. E. Huheey, J. chem. Educat. 40, 153 (1963).

Synthese von α -Oxo-thiocarbonsäureamiden

Von Prof. Dr.-Ing. habil. F. Asinger und
Dipl.-Chem. F. Gentz

Institut für Technische Chemie der TH Aachen
und Institut für Organische Chemie der TU Dresden

N-unsubstituierte α -Oxothiocarbonsäureamide (1), in denen R = Alkyl oder Aryl darstellt, sind nach unserer Kenntnis bisher nicht beschrieben worden. Nach Thesing [1] soll die Addition von Schwefelwasserstoff an Acylcyanide, R-CO-CN, nur dann gelingen, wenn der Substituent R Elektronendonatoreigenschaften besitzt, z. B. bei R = R'NH- oder CH₃O-. Wir fanden, daß sich die basenkatalysierte H₂S-Addition an derartige Acyl- oder Aroylcyanide nach der Gleichung



bei geeigneter, nötigenfalls dem Einzelfall angepaßter Arbeitsweise mit guten Ausbeuten verwirklichen läßt.

Nachstehende α -Oxo-thiocarbonsäureamide wurden wie folgt hergestellt: Man sättigt eine etwa 20-proz. absolut. ätherische Lösung des Acylcyanids, der einige Tropfen Triäthylamin zugesetzt werden, bei 0 °C mit H₂S, läßt das Gemisch Raumtemperatur annehmen, entfernt nach 30 min. Stehen überschüssigen Schwefelwasserstoff und Äther im Vakuum und kristallisiert den Rückstand um.

4.4 - Dimethyl - 2 - oxo - thiovaleriansäureamid (1) R = (CH₃)₃C-CH₂-], tieforangerote Kristalle vom Fp = 76 °C (n-Heptan); Ausbeute 94%; 2,4-Dinitrophenylhydrazone Fp = 152 °C (Äthanol) [2]; 4-Methyl-2-oxo-thiovaleriansäureamid (1) R = (CH₃)₂CH-CH₂-], orangerote Kristalle, Fp = 35 °C (Petroläther); Ausbeute 84%; Phenylglyoxylsäurethioamid (1) R = C₆H₅], gelbe Kristalle, Fp = 97,5 bis 98 °C (Wasser), Ausbeute 66%.

Eingegangen am 8. Mai 1963 [Z 502]

- [1] J. Thesing, Angew. Chem. 68, 338 (1956).

- [2] Das als Ausgangsmaterial dienende 4,4-Dimethyl-2-oxo-valeriansäurenitril [K_p₁₂ Torr = 41–45 °C; n_D²⁰: 1.4100; 2,4-Dinitrophenylhydrazone, Fp = 127–128 °C (Äthanol)] ist bisher nicht beschrieben. Es wurde in 51 % Ausbeute durch Umsetzung von 3,3-Dimethyl-buttersäurebromid mit Cu₂(CN)₂ erhalten.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Symposium über flüchtige Hydride der IV., V. und VI. Hauptgruppe des Periodensystems

29. und 30. März 1963 in Berkeley, California (USA)

Das Symposium wurde von Prof. W. L. Jolly (University of California, Berkeley, California) angeregt und organisiert. Die Leitung der Diskussion lag gleichfalls in seinen Händen. Die Mehrzahl der Berichte konzentrierte sich auf die Darstellung und die chemischen Eigenschaften von Silicium- und Germaniumhydriden und ihren Derivaten. Einige Beiträge waren der Gewinnung und Untersuchung von gemischten Hydriden gewidmet.

Siliciumhydride und ihre Derivate

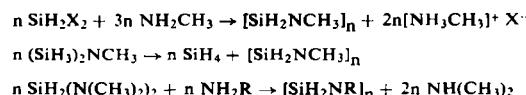
Obwohl sich die meisten Vorträge auf diesem Gebiet mit Reaktionen von Si-Hydrid-Verbindungen befaßten, sind einige präparative Ergebnisse erwähnenswert.

D. M. Ritter (University of Washington, Seattle) berichtete über die Darstellung von Alkalimetallsilyl MSiH₃ durch Umsetzung von Alkalimetall/Naphthalin in 1,2-Dimethoxyäthan mit SiH₄ bei Zimmertemperatur. Diese Reaktion gibt einen eindeutigen Hinweis auf SiH₃⁻-Ionen. Die Annahme von Ionen der Form SiX₃⁻ bietet neue Erklärungsmöglichkeiten für bisher ungeklärte Phänomene, z. B. die geringe Ausbeute an Si₂H₆ bei der Reaktion von KSiH₃ mit SiH₃Br: die entstehenden Komponenten Si₂H₆ und Br⁻ stellen ein instabiles System dar, das nach Si₂H₆ + Br⁻ → SiH₄ + SiH₂Br⁻ weiterreagiert.

Die Darstellung einiger Disilanyl-Verbindungen behandelte A. G. MacDiarmid (University of Pennsylvania, Philadelphia). Das größte Problem bei ihrer Gewinnung ist es, die gleich-

zeitige Reaktion der Si-Si-Bindung und Disproportionierungsreaktionen zu vermeiden.

B. J. Aylett (University of London, England) berichtete über seine Arbeiten zur Gewinnung von Silicium-Stickstoff-Polymeren, wofür im wesentlichen drei Reaktionen in Frage kommen:



Er ging auf die thermischen Eigenschaften der Polymeren und auf die Einflüsse, die die Bildung von Ring- oder Kettenpolymeren bestimmen, näher ein. Außerdem berichtete er über eine einfache Methode zur Darstellung von Silyljodid aus p-Chlorphenylsilan und Jodwasserstoff.

J. Grobe (z. Zt. University of Cambridge/England) berichtete über Untersuchungen aus dem Arbeitskreis von G. Fritz (Universität Gießen). Aus den Reaktionsgemischen, die bei der Pyrolyse der Methylchlorsilane (CH₃)_nSiCl_{4-n} (n = 1–3) anfallen, gelang mit Hilfe präparativer Gaschromatographie die Isolierung aller denkbaren Cl- und CH₃-haltigen Verbindungen mit dem Grundgerüst >Si-CH₂-Si<. Sie wurden für chemische und spektroskopische Untersuchungen mit LiAlH₄ in die Hydride mit gleicher Anzahl Si-funktioneller Gruppen übergeführt. Die Hydrierung unter milden Bedingungen verläuft ohne Umlagerung und stellt eine gute Methode zur Untersuchung höherer Fraktionen der Pyrolyseprodukte dar. So konnten das Gemisch der Verbindungen mit drei Si-Atomen nach Reduktion mit LiAlH₄ getrennt und alle Verbindungen mit den Grundgerüsten (1) und (2)