

befinden sich in Übereinstimmung mit der Elektronegativitätsregel von M. Shikata und J. Tachi⁹⁾.

b) Amino-benzthiazol-Derivate

Es war zu entscheiden, ob die beiden Verbindungen 18 und 19 offene N-SCN-Gruppen enthalten oder ob sich diese Gruppen zu einem heterocyclischen Fünfring umgelagert haben. Die Entscheidung war allein auf Grund der

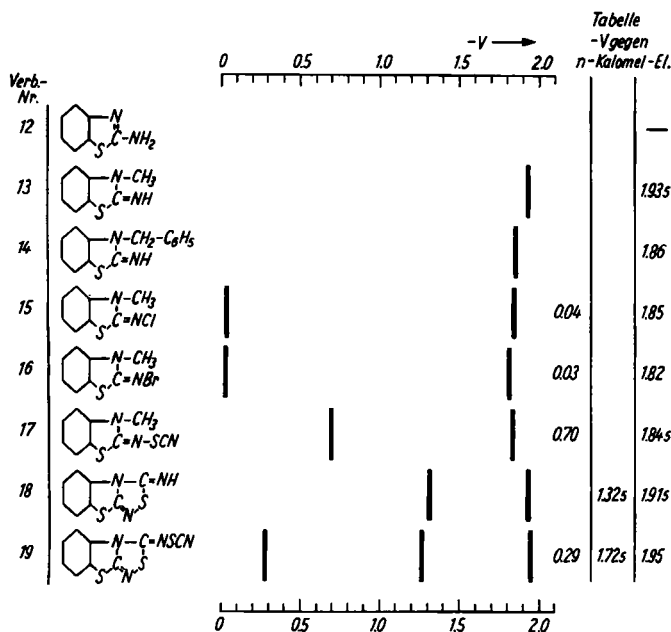


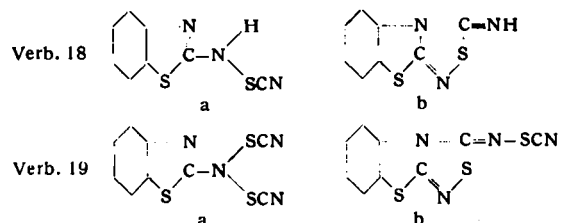
Bild 2
 $E_{1/2}$ -Werte von Amino-benzthiazol-Derivaten. Nach den Werten von Tabelle 1

⁹⁾ M. Shikata u. J. Tachi, Collect. Czechoslov. chem. Commun. 10, 368 [1938]. Vgl. auch die Angaben von M. v. Stackelberg in: „Elektrochemische Potentiale organischer Stoffe“ in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Band III, Teil 2. Besonders sei auf die Zusammenfassung des gleichen Verfassers „Polarographie organischer Stoffe“, Abschnitt „Einfluß von Substituenten“ hingewiesen¹⁾.

polarographischen Aufnahme der beiden Substanzen nicht möglich. Es mußten zunächst einfacher gebaute Vergleichssubstanzen polarographisch untersucht werden. Siehe Bild 2.

2-Amino-benzthiazol (Verb. 12) wird nicht reduziert. Wird jedoch durch einen Substituenten am 3-N-Atom die Imin-Form festgelegt, wie es bei den Verbindungen 13 bis 17 der Fall ist, so wird eine Stufe bei $E_{1/2} = -1,88 \pm 0,06$ V beobachtet. Vor diesen Stufen liegen die Reduktionsstufen der N-Cl-, N-Br- und N-SCN-Bindungen. (Vgl. auch Bild 1.)

Betrachtet man nun die Reduktion von 18 und 19 unter Annahme folgender Strukturen:



so kann man die bei den Verbindungen zu erwartenden Halbstufenpotentiale voraussagen. 18a muß in einer Stufe und 19a in zwei Stufen zum Amino-benzthiazol reduziert werden. Bei den cyclischen Verbindungen werden nach der Reduktion von $=N-SCN$ in Verb. 19b und des Thio-diazolin-Ringes in beiden Verbindungen 18b und 19b Derivate des Benzthiazolonimids entstehen, die in einer weiteren Stufe bei $\sim -1,9$ V reduziert werden.

Tatsächlich werden die für die Verbindungen 18b und 19b zu erwartenden Halbstufenpotentiale gemessen. Damit ergibt sich auf Grund der polarographischen Messungen die cyclische Struktur.

Wir danken Dozent Dr. J. Goerdeler, Chemisches Institut der Universität Bonn, für die Überlassung der untersuchten Verbindungen und für seine wertvollen Diskussionsbeiträge zur vorliegenden Arbeit.

Eingeg. am 7. April 1955 [A 655]

Zuschriften

Reduktion des Titan-tetrachlorids zu Titan

Von SHIGETO YAMAGUCHI

Scientific Research Institute, Ltd., Hongo, Tokyo, Japan

Nach thermodynamischen Betrachtungen von Münster und Ruppert, findet die Reduktion des Titan-tetrachlorids zu Titan schon bei tieferen Temperaturen statt^{*)}. Wie wir fanden, läßt sich dies experimentell demonstrieren.

Etwa 10 g Natrium werden in ein etwa 105 °C warmes Bad aus gesättigten und bei der Temperatur beständigen Kohlenwasserstoffen eingetaucht. Injiziert man nun 3 cm³ Titan-tetrachlorid aus einer Glasspritze in den geschmolzenen Natrium-Tropfen, so scheidet sich schwarzes Titan-Pulver sofort auf der Oberfläche des Natrium-Tropfens ab. Das schwarze Titan-Pulver ist an der Luft pyrophor, wie es für frisches Titanpulver charakteristisch ist. Im Wasser verwandelt es sich bei Zimmertemperatur langsam in ein weißes Pulver, das nach Elektronenbeugungsaufnahmen Anatas darstellt.

Eingegangen am 11. Oktober 1955 [Z 260]

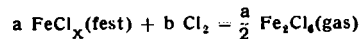
Niobtrichlorid, eine Verbindung mit großer Phasenbreite¹⁾

Von Prof. Dr. HARALD SCHÄFER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster

Kristallisierte Halogenide galten bis vor kurzem ohne Ausnahme als mit großer Genauigkeit nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzt. Inzwischen konnte jedoch nachgewiesen werden, daß das Eisen(III)-chlorid bei 290 °C zwi-

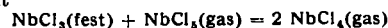
schen $FeCl_{3,0000}$ und $FeCl_{3,9975}$ homogen ist²⁾ und daß das Verhältnis Cl/Fe in der festen Trichlorid-Phase in der erwarteten Weise von der Zusammensetzung der Gasphase abhängt. Die Trichloridphase $FeCl_x$ wurde bei diesen Experimenten mit Hilfe einer chemischen Transportreaktion³⁾



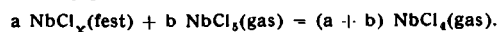
als Gleichgewichtsbodenkörper aus der Gasphase abgeschieden.

Die Anwendung des gleichen Prinzips bei der Untersuchung des Niobtrichlorids ergab, daß diese Verbindung eine auffallend große Phasenbreite besitzt.

Niobtrichlorid hat bei 300–400 °C keinen meßbaren Sättigungsdruck. Auch ist die Beweglichkeit der Gitterbausteine bei diesen Temperaturen so gering, daß durch einfache Temperung der Gleichgewichtsbodenkörper nicht erhalten werden kann. Der Bodenkörper kann jedoch über die Gasphase transportiert und so mit ihr ins Gleichgewicht gesetzt werden, wenn man das Reaktionsgleichgewicht



benutzt. Mit Berücksichtigung der Phasenbreite lautet die Reaktionsgleichung genauer



Auf diese Weise wurde $NbCl_x$ bei 355 °C als Gleichgewichtsbodenkörper neben verschiedenen $NbCl_5$ -Drucken gewonnen. Zur Kennzeichnung von $NbCl_x$ wurde der Gehalt an Nb und Cl und ferner die Oxydationszahl bestimmt. Die analytische Zusammensetzung der $NbCl_x$ -Phase mit ihrer Abhängigkeit vom $NbCl_5$ -

²⁾ H. Schäfer u. L. Bayer, Z. anorg. allg. Chem. 272, 265 [1953].

³⁾ Über chemische Transportreaktionen vgl. H. Schäfer, diese Ztschr. 67, 525 [1955]; Vortragsreferat.

Druck zeigt Bild 1. Es ist beachtenswert, daß das Verhältnis Cl/Nb nicht nur erheblich kleiner, sondern auch größer als 3 sein kann.

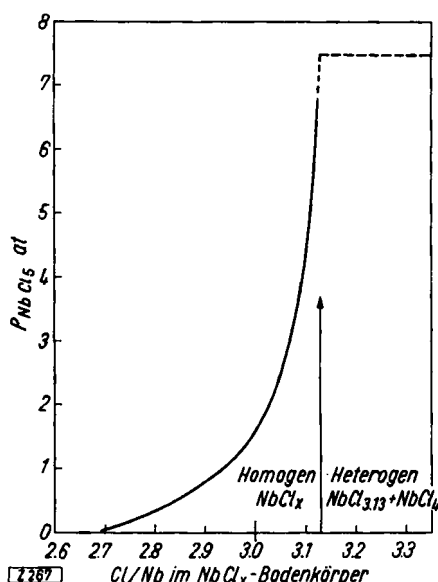


Bild 1
Zusammensetzung der NbCl_x-Phase in Abhängigkeit vom NbCl₅-Druck

Das 3-wertige Niob ist offenbar nicht sehr bevorzugt, was auch im Fehlen eines entsprechenden Oxyds zum Ausdruck kommt^{4,5}).

Die obere Grenze des homogenen Gebiets liegt bei $\approx 3,13$ Cl/Nb. Bei höheren Cl-Gehalten besteht der Bodenkörper aus NbCl_{3,13} und NbCl₅. Die untere Grenze des homogenen Gebiets wurde durch die bisherigen Versuche noch nicht festgelegt. Es besteht jedoch der Eindruck, daß sich die Zusammensetzung NbCl_{2,67} (= Nb₃Cl₈) durch eine besondere Stabilität auszeichnet.

Im Homogenitätsgebiet ändert sich die Farbe der Trichloridphase stetig von grün (NbCl₃) nach braun (NbCl_{3,1}). Man kann daher bei mikroskopischer Betrachtung bereits aus der Farbe die Einheitlichkeit der Präparate erkennen und die Zusammensetzung abschätzen. Debye-Scherrer-Aufnahmen bestätigen das Vorliegen der breiten Phase. Anscheinend sind die Schichtgitter der Trihalogenide gegen Änderungen in der Zusammensetzung relativ tolerant.

Über die vorstehenden Ergebnisse soll in der Z. anorg. Chem. ausführlich berichtet werden. Z. Z. untersuchen wir die Eigenschaften der Trichloridphase in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung, den Übergang zu noch Cl-ärmeren Stoffen und den zusätzlichen Einbau von Sauerstoff.

Frl. E. Schober, Stuttgart und Frl. M. Hüesker, Münster, haben diese Untersuchungen durch ihre Mitarbeit sehr gefördert.

Eingegangen am 4. November 1955 [Z 267]

⁴) G. Grube, O. Kubaschewski u. K. Zwiauer, Z. Elektrochem. 45, 885 [1939].

⁵) G. Brauer, Z. anorg. allg. Chem. 248, 1, 21 [1941].

Versammlungsberichte

XIV. Internationaler Kongreß für reine und angewandte Chemie

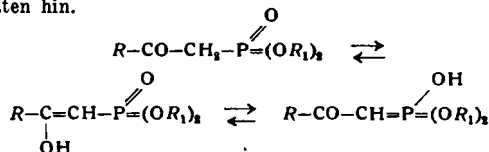
21.—27. Juli 1955 Zürich

Wissenschaftler aus 82 Länder hielten auf dem Kongreß rund 600 Vorträge. In alphabetischer Reihenfolge werden hier 70 Vorträge referiert.

B. A. ARBUSOW, Kasan/UdSSR.: Aus dem Gebiete der organischen Phosphor-Derivate (β -Ketophosphinsäureester).

Zwischen der Phosphon-Gruppe und der Carboxyl-Gruppe besteht weitgehende Analogie. Bei den Estern der Phosphonessigsäure kann der Wasserstoff in der Methylengruppe durch ein Metall ersetzt werden. Die gleiche Reaktion mit Natrium und Kalium geben die Ester des Phosphonacetons und Phosphonacetophenons, die dem Acetessigester und Benzoylessigester entsprechen. Die β -Ketophosphinsäuren, ähnlich den β -Ketonsäuren, sind unbeständig und zerfallen in das zugehörige Keton und Phosphorsäure.

Alles das deutet auf die Analogie zwischen den Estern der β -Ketophosphinsäuren und den β -Ketonsäureestern, also auch auf die Möglichkeit einer Keto-Enol-Tautomerie bei den Phosphor-Derivaten hin.



(R bedeutet einen Alkyl-, Aryl- oder Alkoxyrest).

Es gibt keine Angaben, die direkt für die Existenz der Enol-Formen von β -Ketophosphinsäuren und des Phosphonessigsäureesters sprechen.

Vortr. hat eine Reihe von Phosphoranalogen der β -Ketocarbonsäureester hergestellt, ihr Verhalten bei der Titration mit Brom und ihre UV-Spektren studiert. Die Resultate erlaubten es uns, die Ester der β -Keto- und der β -Carbalkoxy-phosphinsäuren mit den Estern der β -Keto- und der β -Carbalkoxy-carbonsäuren zu vergleichen.

S. ARCHER, T. R. LEWIS, M. J. UNSER, J. O. HOPPE und H. LAPE, Rensselaer (N.Y., USA): 3-(Dialkylaminoalkylamino)-tropane und verwandte Verbindungen.

Durch katalytische reduktive Aminierung von Tropinonen in Gegenwart der entspr. Dialkylamino-alkylamine wurde eine Reihe von 3-(Dialkylamino-alkylamino)-tropanen hergestellt. Durch diese stereo-selektive Reaktion erhielt man Triamine, die zu den α -Reihen oder zur Tropin-Gruppe gehören. Es wurde ein neuer Beweis erbracht, der die Hypothese stützt, daß die Verbindung, die durch die reduktive Aminierung von Ketonen reduziert wird,

eher die Schiffsche Base ist als das Carbinol-amin. Um z. B. das homologe 3-(Diäthylamino-äthylamino)-9-methyl-granatamin herzustellen, mußte man die Schiffsche Base isolieren, die durch Wechselwirkung von Diäthylamino-äthylamin und Pseudopelletierin entsteht. Durch Natriumalkoholat-Reduktion dieser Schiffschen Base wurde ein Gemisch von Triaminen erhalten, aus dem sich sowohl normale als auch Pseudo-Isomere abtrennen ließen. Bei der Schiffschen Base der Tropan-Reihen ergab die gleiche Reduktion das Pseudo-Isomere (β -Reihe).

Die 3-(Dialkylamino-alkylamino)-tropane und die entspr. 3-(Dialkylamino-alkylmethylamino)-tropane (hergestellt durch Methylieren des passenden sek. Amins nach Eschweiler-Clark) wurden mit Alkylhalogeniden behandelt und ergaben die Bis-onium-Salze mit quartären endständigen Stickstoffatomen.

Acylierungen von 3-(Diäthylamino-äthylamino)-tropanen mit Essig-, Propion- und Buttersäureanhydrid ergaben die entsprechenden 3-Acylamide, die durch Reduktion mit Lithium-aluminiumhydrid die 3-(Diäthylamino-äthylalkylamino)-tropane lieferten. Die Geschwindigkeit der Quartärisierung ging mit wachsender Größe der Alkylgruppe merklich zurück.

G. R. BARKER, D. F. SHAW und J. W. SPOORS, Manchester: Struktur und Reaktionen der D-Ribose.

Die Mutarotation von β -Ribopyranose und β -Ribofuranose, die durch Hydrierung der Benzyl-glykoside hergestellt wurden, unterscheidet sich von der kristallinen Ribose. Der Verbrauch an Perjodat durch Ribose-Lösung ist diskontinuierlich, und man darf in saurem Medium auf Grund dieser Tatsache einen Pyranose-Ring annehmen. Im neutralen Bereich bilden Perjodat und Ribose einen stabilen Komplex. Man kann daher nicht entscheiden, ob im freien Zucker ein Pyranose- oder Furanose-Ring bevorzugt ist.

Im 2,3-Isopropyliden-riboseanhydrid von Levene und Stiller liegen sowohl Pyranose- als auch Furanose-Ring vor. Bei der Kondensation von Ribose mit Benzaldehyd wird kein Anhydrid gebildet, sondern 1,5; 2,3-Di-O-benzyliden-ribose. Die Bildung einer analogen Verbindung aus Ribose und Aceton ist aus sterischen Gründen nicht möglich.

C. E. H. BAWN, Liverpool: Oxydation von Olefinen durch Kobalt-Salze.

Kobaltsulfat oxydiert in saurer Lösung viele organische Verbindungen. In früheren Veröffentlichungen wurden kinetische Messungen der Reaktion von Kobalt-Ionen mit Wasser, Methyl-, Äthyl- und n-Propylalkoholen, Formaldehyd und Ameisensäure beschrieben, deren Resultate übereinstimmten mit der Ansicht,