

P-Nb₂O₅ bildet farblose Prismen oder Platten; es enthält <0,01 % Cl.

d-Werte [**] [Å], geschätzte Intensität in Klammern: 6,37 (5); 3,85 (10); 3,54 (4); 3,18 (7); 2,76 (2); 2,70 (7); 2,66 (7); 2,31 (4); 2,29 (2); 2,12 (4); 2,09 (2); 1,99 (2); 1,95 (5); 1,93 (2); 1,87 (3); 1,77 (2); 1,75 (5); 1,74 (6).

Beim Tempern von amorphem Nb₂O₅·n H₂O, das z. B. 8 % HCl enthält, entstand röntgenkristallines P-Nb₂O₅ (+ T-Nb₂O₅).

B-Nb₂O₅ läßt sich in blaßblauen und auch in farblosen, oft über 5 mm großen Blättern abscheiden, die <0,01 % Cl enthalten.

d-Werte [Å], geschätzte Intensität in Klammern: 6,15 (5); 3,63 (10); 3,31 (10); 3,07 (10); 2,96 (10); 2,73 (1); 2,68 (6); 2,50 (6); 2,44 (6); 2,34 (3); 2,26 (1); 2,22 (3); 2,19 (2); 2,16 (2); 2,05 (3); 1,91 (6); 1,88 (2); 1,82 (1); 1,80 (7).

Auch Laves und Mitarbeiter [5] fanden inzwischen die B-Modifikation bei Anwendung der gleichen Transportmethode. Aus NbO₂-Kristallen mit sehr kleinem Jodgehalt wurde nach dem Verbrennen an Luft B-Nb₂O₅ (+ T-Nb₂O₅) erhalten; es entstanden jedoch keine makroskopisch erkennbaren Kristalle.

N-Nb₂O₅ tritt in farblosen Kristallnadeln mit 0,1 % Cl auf. Die Präparate enthielten beträchtliche SiO₂-Mengen, jedoch ist noch zu klären, ob diese in das Gitter eingebaut sind.

d-Werte [Å] und geschätzte Intensität in Klammern: 7,17 (2); 6,89 (2); 4,78 (3); 4,73 (3); 3,73 (10); 3,58 (10); 3,56 (10); 3,33 (1); 3,16 (3); 2,87 (1); 2,77 (9); 2,67 (1); 2,53 (1); 2,50 (1); 2,43 (1); 2,39 (1); 2,37 (1); 2,30 (7).

Über die thermodynamische Stabilität der neuen Modifikationen ist noch nichts bekannt. – Auch die T-Modifikation [6] und deren Vorstufe [7], von uns als TT-Nb₂O₅ bezeichnet, können durch Transport erhalten werden, waren jedoch noch nicht in sauberen Kristallen zu gewinnen.

Abzüge der Guinier-Aufnahmen, Kristallphotos und im begrenzten Umfange auch Substanzproben stellen wir gerne zur Verfügung.

Eingegangen am 11. Mai 1964 [Z 735]

[*] Beiträge zur Chemie des Niobs und Tantal, 40. Mitteilung. – 39. Mitteilung H. Schäfer, R. Gruhn, F. Schulte u. W. Mertin, Vortrag Bordeaux 1964, im Druck.

[**] d = Netzebenenabstand in Å.

[1] H. Schäfer: Chemische Transportreaktionen. Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 109; H. Schäfer u. M. Hüesker, Z. anorg. allg. Chem. 317, 321 (1962).

[2] Systematische Benennungen (α, β, γ, ...) erscheinen unzweckmäßig, solange noch neue Modifikationen gefunden werden.

[3] F. Schulte, Dissertation, Universität Münster, 1962; H. Schäfer u. R. Gruhn, experimentell bearbeitet mit M. Rönspieß, unveröffentlicht.

[4] Spezielle Analysenmethode: R. Gruhn, Dissertation, Universität Münster, 1962.

[5] F. Laves, R. Moser u. W. Petter, Naturwissenschaften, im Druck.

[6] G. Brauer, Z. anorg. allg. Chem. 248, 9 (1941).

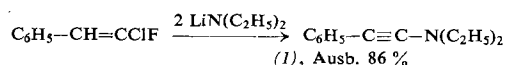
[7] F. Holtzberg, A. Reisman, M. Berry u. M. Berkenblit, J. Amer. chem. Soc. 79, 2039 (1957).

Synthese von Inaminen durch nucleophile Substitution von Halogenalkinen [*]

Von Dr. H. G. Viehe und M. Reinstein

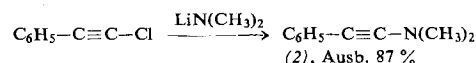
Union Carbide European Research Associates, Brüssel (Belgien)

Wir berichteten kürzlich [1] über die Synthese des Diäthyl-(phenyläthynyl)-amins (1), des ersten Vertreters seiner Stoffklasse. Als Zwischenprodukt der Reaktion

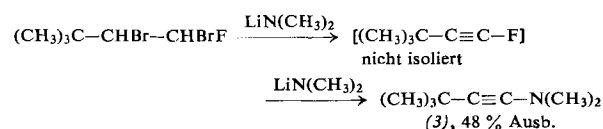


wurde das hypothetische Fluorphenylacetylen formuliert, weil das Auftreten von Chlorphenylacetylen nach Literaturangaben [2] unwahrscheinlich war.

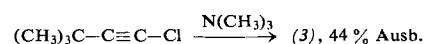
Wir erhielten jetzt jedoch Dimethyl-(phenyläthynyl)-amin (2) mit 87 % Ausbeute durch Kondensation von Chlorphenylacetylen mit Lithiumdimethylamid (Molverhältnis 1,1:1, Lösungsmittel Äther, Temperatur bei der Zugabe –80 °C, dann Erwärmen auf Raumtemperatur, Reaktionsdauer 1 Std.).



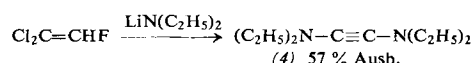
Die leichte Substitution des Chlors dürfte durch den aktivierenden Phenylrest bedingt sein [3, 4]. Dem entspricht, daß t-Butylchloracetylen unter vergleichbaren Bedingungen nicht mit Lithiumdimethylamid reagiert. Dagegen entsteht aus t-Butylfluoracetylen [5] und Lithiumdimethylamid leicht das Inamin (3). Praktisch ist es vorteilhafter, statt t-Butylfluoracetylen sein „Dihydrobromid“, d. h. 1,2-Dibrom-1-t-butyl-2-fluoräthan, mit überschüssigem Amid umzusetzen (Molverhältnis 1:4, Lösungsmittel Äther, Temperatur bei der Zugabe –80 °C, dann Erwärmen auf Raumtemperatur, Reaktionsdauer zusammen etwa 1 Std.).



t-Butyläthynyl-dimethylamin (3) entsteht mit 44 % Ausbeute aber auch aus t-Butylchloracetylen, wenn man dieses mit Trimethylamin 60 Std. auf 135 °C erhitzt.



Aus 1,1-Dichlor-2-fluoräthylen und Lithiumdiäthylamid (Molverhältnis 1:3,3, Lösungsmittel Äther, Temperatur bei der Zugabe –80 °C, dann Erwärmen auf Raumtemperatur, Reaktionsdauer 1,5 Std.) erhält man das Indiamin (4).



Die Reaktionsprodukte wurden isoliert und durch Elementaranalyse, IR-Spektren sowie Hydratisierung zu Säureaminen charakterisiert.

Eingegangen am 7. November 1963, ergänzt am 12. Mai 1964 [Z 736]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] VI. Mitteilung über Heterosubstituierte Acetylene. – V. Mitteilung: [1].

[1] H. G. Viehe, Angew. Chem. 75, 638 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 477 (1963).

[2] V. Wolf u. F. Kowitz, Liebigs Ann. Chem. 638, 33 (1960).

[3] H. G. Viehe u. E. Franchimont, Chem. Ber. 95, 319 (1962); H. G. Viehe, Chem. Ber. 92, 3064 (1962); siehe auch: J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 82, 183 (1963).

[4] G. R. Ziegler, C. A. Welch, C. E. Orzech, S. Kikkawa u. S. I. Miller, J. Amer. chem. Soc. 85, 1648 (1963).

[5] Über dessen Synthese und Reaktivität wird gesondert berichtet werden.

Inamine aus Halogenalkinen und tertiären Aminen

Von Dr. H. G. Viehe [1]

Union Carbide European Research Associates, Brüssel (Belgien)

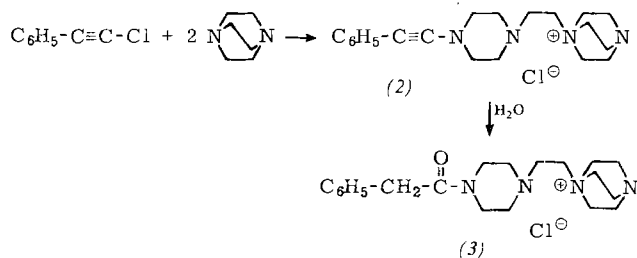
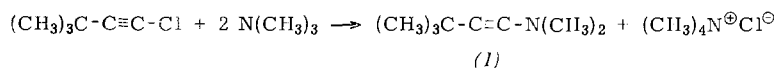
sowie

Prof. S. I. Miller und J. I. Dickstein

Illinois Institute of Technology, Chicago (USA)

Durch nucleophile Substitution von Halogen an der Acetylen-Dreifachbindung [1] sowie durch Halogenwasserstoffabspaltung aus geeigneten halogenierten Aminen [2] sind die bisher kaum bekannten Inamine teilweise leicht zugänglich geworden [3].

Die Synthese des tert.-Butylamins (1) aus tert.-Butylchloracetylen und Trimethylamin machte die Strukturaufklärung der Phenylacetylenammonium-Salze (2) wünschenswert [4], die in Analogie zu den Reaktionen von Halogenacetylenen mit Triphenylphosphin [4,5] aus Phenylhalogenacetylenen und Triäthylendiamin in Äther-Lösung bei Raumtemperatur erhalten worden waren.



Das sich bei Raumtemperatur aus benzolischer Lösung der Komponenten langsam abscheidende Salz (2) ist sehr hygroskopisch und verliert dem IR-Spektrum zufolge die Dreifachbindung unter Bildung von (3) mit einer Amidbande bei 6,12 μ . Elementaranalyse und Molekulargewicht von (3) zeigen die Vereinigung von 2 Mol Triäthylendiamin mit 1 Mol Phenyl-

chloracetylen an. Das NMR-Spektrum von (3) zeigt ein Verhältnis von 5 Phenylprotonen ($\approx 2,6$ ppm bezogen auf H_2O) zu ≈ 26 Alkylprotonen (≈ 2 bei + 0,45 ppm; ≈ 16 bei + 1,1 bis 1,2 ppm; ≈ 2 bei 1,85 ppm und ≈ 6 bei 2,2 ppm). Offenbar sind quartäre Inammoniumsalze wie quartäre Cyanammoniumsalze instabil und zerfallen analog zum Hofmann-Abbau unter Halogenalkan-Abspaltung in die durch den Elektronenzug der Dreifachbindung nur schwach basischen Inamine. Quartäre Acetylen-N-Brückenkopfverbindungen, wie sie aus Triäthylendiamin und Phenylchloracetylen wohl primär entstehen, können dann in einer Folgereaktion mit einem weiteren Mol tertiären Amins [6] zu (2) kondensieren.

Eingegangen am 25. Mai 1964 [Z 741]

[1] 7. Mitteilung über heterosubstituierte Acetylene. — 6. Mitteilung: H. G. Viehe u. M. Reinstein, Angew. Chem. 76, 537 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, (1964) im Druck.

[2] H. G. Viehe, Patentanmeldungen.

[3] Siehe auch die in [1] zitierte Literatur sowie V. I. Ivanik, J. allg. Chem. (russ.) 33, 1697 (1963); V. Wolf u. F. Kowitz, Liebigs Ann. Chem. 638, 33 (1960).

[4] H. G. Viehe u. E. Franchimont, Chem. Ber. 95, 319 (1962).

[5] G. R. Ziegler, C. A. Welch, C. E. Orzech, S. Kikkawa u. S. I. Miller, J. Amer. chem. Soc. 85, 1648 (1963); C. E. Orzech, C. A. Welch, G. R. Ziegler, J. I. Dickstein u. S. I. Miller, ibid. 84, 2020 (1962); A. K. Kuriakose u. S. I. Miller, Tetrahedron Letters 1962, 905.

[6] Vgl. auch: S. D. Ross, J. J. Bruno u. R. C. Peterson, J. Amer. chem. Soc. 85, 3999 (1963).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Vierte sowjetische Glasstrukturkonferenz

Vom 16. bis 21. März 1964 fand in Leningrad die vierte Allunions-Konferenz über den glasartigen Zustand statt.

Die Konferenz stand wiederum unter der Schirmherrschaft des Nestors der sowjetischen Glaswissenschaft, A. A. Lebedew. Sie wurde von der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, vom Grebenschtschikow-Institut für Silicatchemie, von der Leningrader Chemischen Mendeleejew-Gesellschaft und vom Staatlichen Optischen Institut in Leningrad organisiert.

Die meisten Vorträge befaßten sich mit Untersuchungen von Mikroheterogenitäten im Glase. Während bei der dritten Glasstrukturkonferenz noch die Gegensätze zwischen Kristallit- und Netzwerk-Theorie Hauptgegenstand der Diskussion waren, wurde auf der diesjährigen Tagung von den meisten Teilnehmern eine relativ einheitliche Auffassung von einer mikroheterogenen Struktur der Gläser vertreten.

E. A. Poray-Koshits (Leningrad, UdSSR) berichtete über kristallchemische Aspekte der Struktur anorganischer Gläser. Für die Strukturuntersuchung von Gläsern können Daten aus Kristalluntersuchungen herangezogen werden. Die Eigenschaften des Quarzglases, dessen Struktur den Vorstellungen der Netzwerktheorie am besten entsprechen sollte, können nach seiner Auffassung befriedigend durch die Vitronen-Theorie (Tilton) beschrieben werden. Bei Si-O-Si-Winkeln von $143 \pm 17^\circ$ und Atomabständen Si-O von 1,60 Å sowie Si-Si von 3,0 Å sollen Si_2O_7 -Strukturelemente die Grundbausteine darstellen. Im übrigen verglich er Ergebnisse elektronenoptischer Untersuchungen mit denen von Röntgenkleinwinkel-Streuungen an Mehrkomponentengläsern, die beide zur Vorstellung eines mikroheterogenen Aufbaus der Gläser führten.

W. A. Florinskaja (Leningrad, UdSSR) untersuchte die Glasstruktur mit mehreren physikalischen Methoden, in erster Linie durch Infrarotspektroskopie, aber auch auf elektronenmikroskopischem Wege. Untersuchungen am System

$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ haben gezeigt, daß ab 20 Mol-% Li_2O die Entmischungserscheinungen zurückgehen und bei Gehalten über 33 Mol-% wieder zunehmen (Gläser mit weniger als 20 Mol-% Li_2O wurden nicht untersucht). Dies stimmt mit den Ergebnissen von Vogel und Mitarbeitern überein. Bereits in der Schmelze sind Inhomogenitäten in Form der beständigsten Silicate vorhanden. Beim Abkühlen einer Schmelze überlagern sich mehrere neu entstehende Struktureinheiten. Den mikroheterogenen Charakter des Glases bestimmen die stabilsten Verbindungen. Mikroheterogenitäten haben oftmals Dimensionen von 100 Å und weisen eine höhere Ordnung als ihre Umgebung auf. Beim Studium der Kristallgleichgewichte in Abhängigkeit von der Temperatur wurde festgestellt, daß die Kristallisationszeiten bei Raumtemperatur und bei sehr hohen Temperaturen zur Einstellung der Gleichgewichte etwa 30 Jahre betragen.

Über die Vielgestaltigkeit der Glasstruktur berichtete O. K. Botwinkin (Moskau, UdSSR). Für die verschiedenen Auffassungen über die Glasstruktur gibt es zwar zutreffende Beispiele, jedoch können die Eigenschaften der meisten zusammengesetzten Gläser und vor allen Dingen die Herstellung neuer Produkte aus Glas nur mit der Vorstellung über einen mikroheterogenen Aufbau des Glases verstanden werden. Bei Versuchen zum Studium des Kanalsystems in ausgelaugten Borosilicatgläsern wurden die Poren mit einem zunächst flüssigen organischen Kunststoff gefüllt und anschließend das SiO_2 -Gerüst weggelöst. Botwinkin regte an, künftig besonders Keimbildung und Kristallisation in Verbindung mit einer Schwarmbildung der Ionen und mit Entmischungserscheinungen zu studieren.

Die Glasbildung als Gesamtheit zweiseitiger Prozesse erforschte A. A. Appen (Leningrad, UdSSR). Gleichgewichtseinstellungen im Glase sind entscheidend z. B. bei den Vorgängen:

Assoziation \rightleftharpoons Dissoziation
oder Lösung \rightleftharpoons Kristallisation.