

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); 3,10 (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 enthielt, 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 Nb₂O₅-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 Umfang auch Substanzproben stellen wir gerne zur Verfügung.

Eingegangen am 11. Mai 1964 [Z 735]

[*] Beiträge zur Chemie des Niobs und Tantals, 40. Mitteilung. – 39. Mitteilung H. Schäfer, R. Gruehn, 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 ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$) erscheinen unzweckmäßig, solange noch neue Modifikationen gefunden werden.

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

[4] Spezielle Analysenmethode: R. Gruehn, 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).

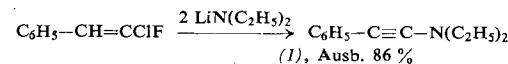
[7] F. Holtzberg, A. Reisman, M. Berry u. M. Berkenblit, J. Amer. chem. Soc. 79, 2039 (1957).

Synthese von Inaminen durch nucleophile Substitution von Halogenalkinen [*]

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

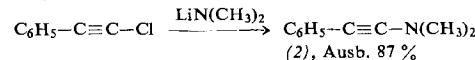
Union Carbide European Research Associates,
Brüssel (Belgien)

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

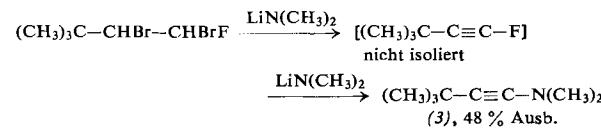


wurde das hypothetische Fluorphenylacetylen formuliert, weil das Auftreten von Chlorphenylacetylen nach Literaturangaben [2] unwahrscheinlich war.

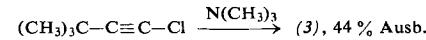
Wir erhielten jetzt jedoch Dimethyl-(phenyläthinal)-amin (2) mit 87 % Ausbeute durch Kondensation von Chlorphenylacetylen mit Lithiumdimethylamid (Molverhältnis 1,1:1, Lösungsmittel Äther, Temperatur bei der Zugabe -80°C , dann erwärmen auf Raumtemperatur, Reaktionsdauer 1 Std.).



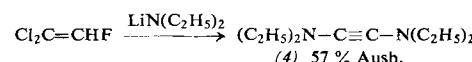
Die leichte Substitution des Chlors dürfte durch den aktierenden Phenylrest bedingt sein [3, 4]. Dem entspricht, daß t-Butylchloracetylen unter vergleichbaren Bedingungen nicht mit Lithiumdimethylamid reagiert. Dagegen entsteht aus t-Butylfluoracetylen [5] und Lithiumdimethylamid leicht das Inamin (3). 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-Butyläthinal-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 Säureamiden 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].