

Neben den o-Dihalogenbenzolen bilden sich saure Produkte. Monohalogenbenzole wurden nicht beobachtet.

(1) und Jod in 1,2-Dimethoxyäthan ergaben o-Jodanisol (2%), o-Dijodbenzol (36%), 1-(o-Jodphenyl)-2-methoxyäthan (40%) sowie Methyljodid.

Aus 4-Jod-, 4-Chlor- und 4-Nitrobenzoldiazonium-2-carboxylat [2] und Jod in Chloroform erhält man: 1,2,4-Trijodbenzol (69%), 3,4-Dijodchlorbenzol (76%) bzw. 3,4-Dijodnitrobenzol (27%).

Diphenyljodonium-2-carboxylat (4) [3] ergab bei der Umsetzung mit Jod in o-Dichlorbenzol (60%) o-Dijodbenzol.

Die aprotische Diazotierung [4] von Anthranilsäure und ihren 5- oder 3-Methylderivaten in Gegenwart von Jod lieferte o-Dijodbenzol (53%), 3,4-Dijodtoluol (30%) bzw. 2,3-Dijodtoluol (55%).

Das intermediäre Auftreten von Dehydrobenzol in diesen Reaktionen beweist die Umsetzung von 4- und 5-Chlorbenzoldiazonium-2-carboxylat [2] mit Jodmonochlorid: es bildet sich stets das gleiche Gemisch (37:63) von 2,4- und 2,5-Dichlor-1-jodbenzol (76- bzw. 40-proz. Ausbeute).

Eingegangen am 4. Januar 1965 [Z 891]

[1] M. Stiles, R. G. Miller u. U. Burckhardt, J. Amer. chem. Soc. 85, 1792 (1963).

[2] L. Friedman, D. F. Lindow u. F. M. Logullo, unveröffentlicht.

[3] E. LeGoff, J. Amer. chem. Soc. 84, 3786 (1962). Die Verbindung enthält ein Mol Wasser (L. F. Fieser, persönliche Mitteilung).

[4] L. Friedman u. F. M. Logullo, J. Amer. chem. Soc. 85, 1549 (1963).

## N-Substituierte 4H-1,3-Oxazinium-Salze

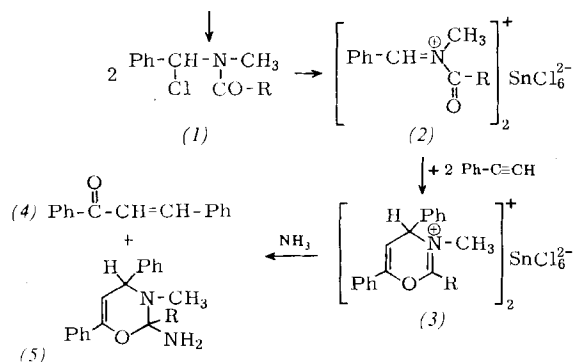
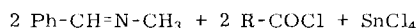
Von Dr. Richard R. Schmidt

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Die überraschend leichte Bildung von Bis-(2,6-diphenyl-4H-1,3-oxazinium)-hexachlorostannat aus N-Chlormethylbenzoesäureamid, Phenylacetylen und Zinntetrachlorid [1] ermutigte uns, entsprechende N-substituierte Verbindungen (3) aus N-Methylbenzaldimin, Acylhalogeniden, Phenylacetylen und Zinntetrachlorid zu synthetisieren.

Die Komponenten wurden in der angegebenen Reihenfolge bei Raumtemperatur in wasserfreiem Chloroform oder Äthylenchlorid zusammengegeben und 2 Std. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das N-Methyl-4H-1,3-oxazinium-Salz (3) abfiltriert. Die Struktur der Produkte konnte durch die Reaktion mit Ammoniak bewiesen werden: Aus (3d) entstehen mit konz. Ammoniak (4) und (5), mit verd. Ammoniak nur (5).

Die Bildung von Perylum-Salzen aus Acylhalogenid, Phenylacetylen und Zinntetrachlorid [2], oder die Bildung von N-substituierten Phthalimidinen aus N-Methylbenzaldimin und Acylhalogenid [3] wurden nicht beobachtet.



Die Reaktion führt über die N- $\alpha$ -Halogenalkyl-carbonsäureamide (1) [4], die mit Zinntetrachlorid die N-Methyl-N-acylbenzaldiminium-Salze (2) bilden. Phenylacetylen reagiert dann in einer 1,4-Addition unter Bildung von (3).

	R	Fp [°C] (Zers.)	Ausb. [%]
(3a)	Phenyl	210–215	39
(3b)	p-Tolyl	205–215	41
(3c)	p-Chlorphenyl	218	37
(3d)	Methyl	225–235	92

Eingegangen am 13. Januar 1965 [Z 893]

[1] R. R. Schmidt, Chem. Ber., im Druck.

[2] R. R. Schmidt, Angew. Chem. 76, 437 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 387 (1964).

[3] T. Cohen u. J. Lipowitz, J. Amer. chem. Soc. 86, 2514 (1964).

[4] H. Böhme u. K. Hartke, Chem. Ber. 96, 600 (1963).

## Darstellung von 1-Brom-2-chloräthan und 2-Chlor-1-jodäthan

Von Dr.-Ing. J. Lorenz und J. Auer

Forschungslaboratorium der Deutschen Advance Produktion GmbH., Marienberg bei Bensheim/Bergstr.

Tris-( $\beta$ -chloräthyl)-phosphit, das leicht aus Äthylenoxyd und  $\text{PCl}_3$  hergestellt werden kann [1], setzt sich in einer Arbusew-Reaktion mit Benzylbromid glatt zu 1-Brom-2-chloräthan um: Eine 1:1-Mischung aus Benzylbromid und Tris-( $\beta$ -chloräthyl)-phosphit wird unter Rühren langsam auf 120 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur beginnt eine exotherme Reaktion. Das Gemisch wird danach drei Stunden auf 140 °C erhitzt. Bei 150 Torr wird das Produkt abdestilliert und durch fraktionierte Destillation von geringen Mengen 1,2-Dichloräthan befreit.  $K_p = 106^\circ\text{C}$ , Ausbeute 83–85%.

Eine analoge Umsetzung mit Methyljodid statt Benzylbromid liefert nach exothermer Reaktion bei 70 °C und einstündigem Erhitzen auf 80–90 °C 2-Chlor-1-jodäthan,  $K_p = 140^\circ\text{C}$ , in 85-proz. Ausbeute.

Diese Darstellungsweisen sind den bisher beschriebenen Verfahren [2] in der Arbeitsweise und Ausbeute überlegen.

Die Reaktion mit Kaliumfluorid statt Benzylbromid gelingt nicht.

Eingegangen am 11. Januar 1965 [Z 892]

[1] Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1964, Bd. XII/2, S. 69; Deutsche Patent-Anmeldung Nr. D 45706 IVb/12o, Deutsche Advance Produktion GmbH.

[2] Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1960, Bd. V/4, S. 150; E. L. Gefter u. M. J. Kabachnik, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. 1957, 194; Chem. Abstr. 51, 11238d (1957).

## Synthese und Eigenschaften des roten Tantalnitrids $\text{Ta}_3\text{N}_5$

Von Prof. Dr. G. Brauer und Dr. J. R. Weidlein

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsq.

Wir stellten die neue Verbindung  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  [1] aus reinem Tantalpentoxyd und extrem gereinigtem Ammoniak (2–4 l/Std.) bei 860–920 °C dar. Die Umsetzung von 1–2 g Oxyd ist nach 36–120 Stunden und nur bei Anwesenheit von Titan-Spänen als Getter für Sauerstoff vollständig. Wahrscheinlich katalysieren die Titan-Späne auch den Ammoniakzerfall in günstiger Weise in unmittelbarer Nähe des Reaktionsgutes. Der Ersatz von Sauerstoff im Tantalpentoxyd durch Stickstoff

verläuft über dunkelgrüne, hellgrüne, gelbbraune und rotbraune Zwischenstufen bis zum sauerstoff-freien roten Nitrid  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ .

$\text{Ta}_3\text{N}_5$  ist in einer  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre bei Normaldruck bis etwa  $950^\circ\text{C}$  beständig. Beim Erhitzen im Hochvakuum wandelt es sich etwa ab  $500^\circ\text{C}$  unter Stickstoffabgabe in das bekannte schwarze Tantalnitrid  $\text{TaN}$  [2] um.

$\text{Ta}_3\text{N}_5$  kristallisiert tetragonal mit den Gitterkonstanten  $a = 10,265$  und  $c = 3,898 \text{ \AA}$ , besitzt die pyknometrisch gemessene Dichte  $9,85 \text{ g/cm}^3$  und enthält 4 Formeleinheiten  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  in der Elementarzelle.

Eingegangen am 14. Januar 1965 [Z 895]

[1] H. Funk u. H. Böhland, Z. anorg. allg. Chem. 334, 155 (1964), berichteten gleichfalls über die Synthese von  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ .

[2] G. Brauer u. K. H. Zapp, Z. anorg. allg. Chem. 277, 129 (1954); N. Schönberg, Acta chem. scand. 8, 199 (1954).

## Synthese und Reaktionen vinyloger Amidacetale und Amidine

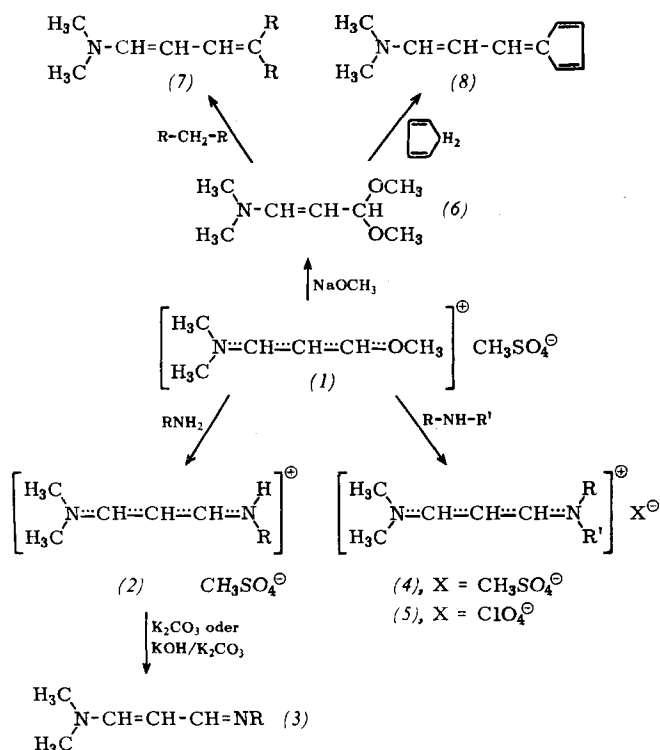
Von Prof. Dr. H. Brederick, Dr. F. Effenberger und Dipl.-Chem. D. Zeyfang

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Dimethylsulfat reagiert mit  $\beta$ -N,N-Dimethylaminoacrolein glatt, teilweise unter Selbsterwärmung, zu dem Addukt (1) [1–3], das sich schon bei Raumtemperatur sehr leicht mit nucleophilen Partnern umsetzt.

Mit primären Aminen entstehen die Salze (2) [ $\text{R} = \text{CH}_3$ :  $\text{Fp} = 78\text{--}80^\circ\text{C}$ , Ausb. 46%;  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ :  $\text{Fp} = 138\text{--}140^\circ\text{C}$ , Ausb. 53%;  $\text{R} = \alpha$ -Pyridyl: Öl,  $n_D^{20} = 1,633$ ], aus denen sich mit Kaliumcarbonatlösung oder Kalilauge/Kaliumcarbonat die vinylogenen Amidine (3) freisetzen lassen [ $\text{R} = \text{CH}_3$ :  $\text{Kp} = 90\text{--}96^\circ\text{C}/13 \text{ Torr}$ , Ausb. 29%; Pikrat:  $\text{Fp} = 140\text{--}142^\circ\text{C}$ ;  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ :  $\text{Fp} = 62\text{--}65^\circ\text{C}$ , Ausb. 43%;  $\text{R} = \alpha$ -Pyridyl:  $\text{Fp} = 113\text{--}115^\circ\text{C}$ , Ausb. 48%].

Mit sekundären Aminen kommt man zu den schlecht kristallisierenden Methylsulfaten (4), aus denen sich mit konz. Natriumperchloratlösung [3,4] analysenreine Perchlorate (5)



bilden [ $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$ :  $\text{Fp} = 119^\circ\text{C}$ , Ausb. 68%;  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ :  $\text{Fp} = 143\text{--}146^\circ\text{C}$ , Ausb. 62%].

Setzt man das Addukt (1) mit Natriummethylat um, so gelangt man zum  $\beta$ -N,N-Dimethylaminoacrolein-dimethylacetal (6) [ $\text{Kp} = 78^\circ\text{C}/15 \text{ Torr}$ ,  $n_D^{20} = 1,4521$ , Ausb. 62%], das mit CH-aciden Verbindungen (Malodinitril, Malonester) leicht zu Derivaten des Butadiens (7) oder mit Cyclopentadien zum Aminofulven (8) [5] reagiert [(7),  $\text{R} = \text{CN}$ :  $\text{Fp} = 130\text{--}134^\circ\text{C}$ , Ausb. 53%;  $\text{R} = \text{COOC}_2\text{H}_5$ :  $\text{Fp} = 100\text{--}102^\circ\text{C}$ , Ausb. 38%; (8):  $\text{Fp} = 70\text{--}72^\circ\text{C}$ , Ausb. 60%].

Eingegangen am 14. Januar 1965 [Z 894]

[1] Deutsche Patentanmeldung B 65348 IVb/120 (27. Dezember 1961), Erf.: H. Brederick, F. Effenberger u. G. Simchen.

[2] H. Brederick, F. Effenberger u. G. Simchen, Chem. Ber. 96, 1350 (1963).

[3] G. Simchen, Dissertation, Technische Hochschule Stuttgart, 1962.

[4] Z. Arnold u. A. Holý, Coll. czechoslov. chem. Commun. 28, 2040 (1963).

[5] Z. Arnold u. J. Zemlička, Coll. czechoslov. chem. Commun. 25, 1302 (1960).

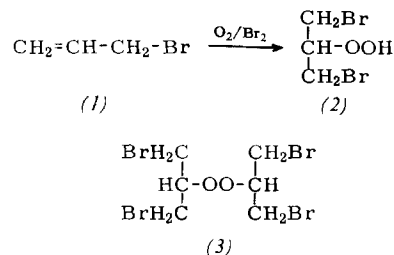
## Synthese von Halogenalkylhydroperoxyden durch „brominduzierte Autoxydation“ von Allylhalogeniden

Von Prof. Dr. A. Rieche, Dr. Manfred Schulz und Dipl.-Chem. K. Kirschke

Institut für Organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Bei der gemeinsamen Einwirkung von Sauerstoff und Brom auf Allylbromid (1) (Raumtemperatur, diffuses Tageslicht, Lösungsmittel: Benzol) soll nach Bockemüller und Pfeuffer [1] das bromsubstituierte Dialkylperoxyd (3) entstehen.

Wir fanden, daß die Reaktion nicht zu (3), sondern zum 1,3-Dibrom-2-propylhydroperoxyd (2) führt ( $\text{Kp} = 66^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$ ,  $n_D^{25} = 1,5493$ ) [2]. Außer (2) konnte papier- und dünnsschichtchromatographisch kein weiteres Peroxyd nachgewiesen werden.



Die Umwandlung (2)  $\rightarrow$  (3) war nicht möglich. Bei der Einwirkung von Säuren und durch thermische Zersetzung entsteht aus (2) 1,3-Dibrompropan-2-on. Die Reduktion von (2) mit  $\text{KJ}$ /Eisessig oder  $\text{LiAlH}_4$  führt zum 1,3-Dibrompropan-2-ol.

Aus Allylchlorid entsteht unter analogen Bedingungen 3-Brom-1-chlor-2-propylhydroperoxyd (4),  $\text{Kp} = 61^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$ .



Aus Methallylchlorid wurde das halogensubstituierte tert.-Butylhydroperoxyd (5),  $\text{Kp} = 56^\circ\text{C}/0,25 \text{ Torr}$ , erhalten.

Eingegangen am 18. Januar 1965 [Z 897]

[1] W. Bockemüller u. L. Pfeuffer, Liebigs Ann. Chem. 537, 178 (1939).

[2] Die Verwendung von feuchtem Sauerstoff begünstigt die Reaktion zu (2). Neben (2) entsteht 1,2,3-Tribrompropan.