

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

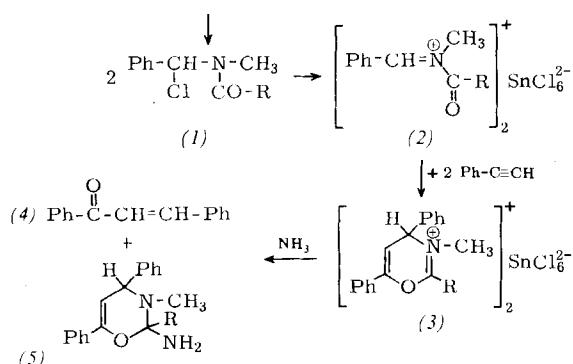
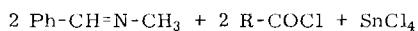
Von Dr. Richard R. Schmidt

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 Äthylchlorid 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 Pyrylium-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- α -Halogenalkyl-carbonsäureamide (1) [4], die mit Zinntetrachlorid die N-Methyl-N-acylbenzaldimin-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-(β -chloräthyl)-phosphit, das leicht aus Äthyleneoxyd und PCl_3 hergestellt werden kann [1], setzt sich in einer Arbusow-Reaktion mit Benzylbromid glatt zu 1-Brom-2-chloräthan um: Eine 1:1-Mischung aus Benzylbromid und Tris-(β -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 45 706 IVb/120, 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 Ta_3N_5

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

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Wir stellten die neue Verbindung Ta_3N_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