

verläuft über dunkelgrüne, hellgrüne, gelbbraune und rotbraune Zwischenstufen bis zum sauerstoff-freien roten Nitrid Ta_3N_5 .

Ta_3N_5 ist in einer NH_3 -Atmosphäre bei Normaldruck bis etwa 950°C beständig. Beim Erhitzen im Hochvakuum wandelt es sich etwa ab 500°C unter Stickstoffabgabe in das bekannte schwarze Tantalnitrid TaN [2] um.

Ta_3N_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 Ta_3N_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 Ta_3N_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

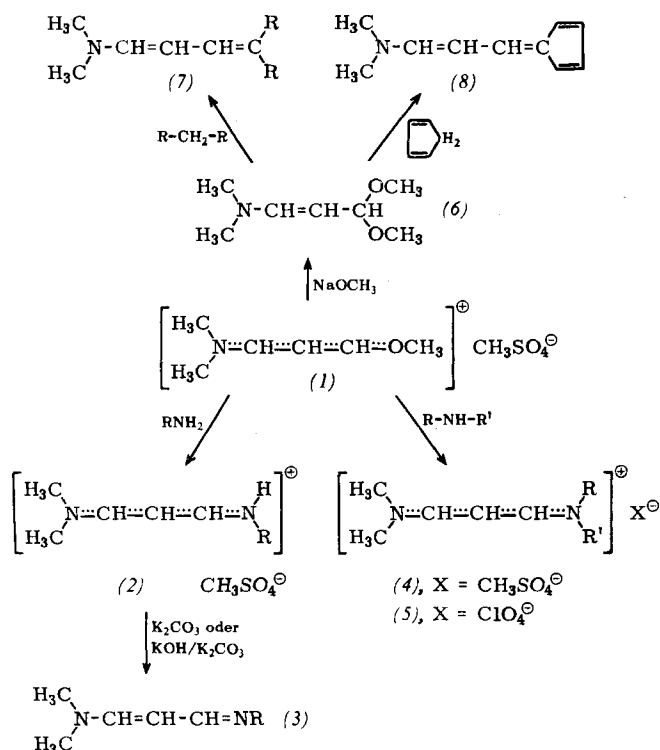
Von Prof. Dr. H. Brederick, Dr. F. Effenberger und Dipl.-Chem. D. Zeyfang

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

Dimethylsulfat reagiert mit β -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 β -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).

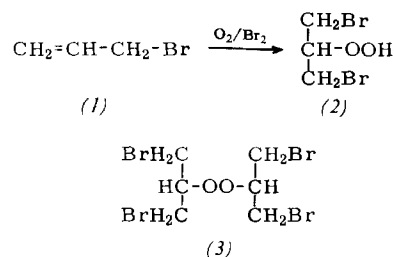
Synthese von Halogenalkylhydroperoxyden durch „brominduzierte Autoxydation“ von Allylhalogeniden

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 KJ /Eisessig oder 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.