



dünnter Mineralsäure (0,2 N HCl in Dioxan/Wasser, 9:1^[4]) konnten wir aus (1) weder (3) noch dessen Folgeprodukte erhalten. Die Acetolyse von (1) mit Acetyl bromid verläuft unübersichtlich, während mit Acetanhydrid/BF₃ eine Kernacylierung erfolgt^[5].

Eingegangen am 4. Juli 1966 [Z 282]

- [1] K. Freudenberg u. H. H. Hübner, Chem. Ber. 85, 1181 (1952).
[2] J. Gierer u. I. Norén, Acta chem. scand. 16, 1713 (1962).
[3] H. Nimz, Chem. Ber., im Druck.
[4] E. Adler, J. M. Pepper u. E. Eriksoo, Ind. Engng. Chem. 49, 1391 (1957).
[5] H. Nimz, Liebigs Ann. Chem. 691, 126 (1966); die dort beschriebene Verbindung unbekannter Struktur konnte inzwischen als ein Acetophenon-Derivat identifiziert werden.

Transportreaktionen von Siliciden und Boriden der Übergangsmetalle

Von Dr. J. Nickl, M. Duck und J. Pieritz

Institut für anorganische Chemie der Universität München, Forschungslaboratorium für Festkörperchemie

Es gelang uns, mit Hilfe von chemischen Transportreaktionen Silicid- und Borideinkristalle zu züchten.

Als Transportgefäße dienten Quarzglasampullen (10 mm Durchmesser, 100 mm Länge), in denen die Ausgangsstoffe stets am heißen Ende lagen. Als Ausgangsstoffe wurden die Elemente in stückiger Form oder gepulverte Silicide bzw. Boride benutzt. Chlor, Brom oder Jod, mit einem Druck von 5 bis 120 mm Hg bei 20 °C dienten als Reaktions- und Transportgase. Vor dem Einfüllen der Halogene wurden die Ampullen mit den Ausgangsstoffen bei 10⁻⁴ bis 10⁻⁵ Torr ausgeheizt; das Abschmelzen erfolgte bei einem Druck von ca. 10⁻⁵ Torr mit einem Knallgasgebläse. Die Transportdauer betrug 2 bis 22 Tage. Die gewonnenen Kristalle wurden stereographisch und röntgenographisch untersucht und schließlich naßanalytisch auf ihre Stöchiometrie geprüft. Ihr Volumen betrug einige Kubikmillimeter.

Die folgenden Verbindungen wurden am kalten Ende als gut ausgebildete Einkristalle gefunden: TiSi₂, VSi₂, CrSi₂, Cr₃Si, NbSi₂, TaSi₂ und TiB₂, VB₂, CrB₂, CrB, ZrB₂.

Dagegen konnte kein Silicid von Zr (ZrSi₂), W (W+Si, WSi₂), U (U+Si) und kein Borid von Nb (NbB), Hf (HfB₂), Ta (TaB) und W (WB) gefunden werden^[*]. Bei den Siliciden lagerte sich am kalten Ende nur gut kristallisiertes Silicium ab; bei den Boriden war kein Transport festzustellen.

Am heißen Ende wurden die Pulver von TiSi₂, VSi₂ und CrSi₂ teilweise in gut ausgebildete Kristalle überführt, die dem Volumen nach größer waren als die am kalten Ende gewachse-

Am kalten Ende gefundene Einkristalle.

Ausgangsstoffe	Transportdauer [Tage]	Gef. Verbdg.	Struktur	Gitterkonstanten [Å]
		Kristallvolumen [mm ³]		
TiSi ₂ [a] Ti + Si [b]	2	TiSi ₂ ca. 10	orthorh. (D _{2h} ²⁴)	a = 8,24 b = 4,77 c = 8,52
VSi ₂ [c]	9	VSi ₂ ca. 1	hexag. (D _{6h} ⁴)	a = 4,56 c = 6,36
NbSi ₂ [a]	10	NbSi ₂ ca. 1	hexag. (D _{6h} ⁴)	a = 4,78 c = 6,58
TaSi ₂ [c]	10	TaSi ₂ ca. 1	hexag. (D _{6h} ⁴)	a = 4,77 c = 6,55
CrSi ₂ [c]	9	CrSi ₂ ca. 10	hexag. (D _{6h} ⁴)	a = 4,42 c = 6,35
Cr + Si [a]	10	Cr ₃ Si ca. 10	kubisch (O _h ³)	a = 4,55
TiB ₂ [c]	5–22	TiB ₂ winzige Nadeln	hexag. (D _{6h} ¹)	a = 3,03 c = 3,23
ZrB ₂ [c]	22	ZrB ₂ winzige Krist.	hexag. (D _{6h} ¹)	a = 3,17 c = 3,53
VB ₂ [c]	5–7	VB ₂ winzige Prismen	hexag. (D _{6h} ¹)	a = 3,00 c = 3,06
CrB ₂ [a]	15	CrB ₂	hexag. (D _{6h} ¹)	a = 2,97 c = 3,07
CrB [c]	15	CrB	orthorh. (D _{2h} ¹⁷)	a = 2,97 b = 7,86 c = 2,93

[a] Temperatur max. 1050 °C; Δt ca. 200 °C.

[b] Temperatur max. 900 °C; Δt ca. 150 °C.

[c] Temperatur max. 1100 °C; Δt: 120 bis 150 °C.

nen. Bei Verwendung von stückigem Chrom und Silicium wachsen auf beiden Elementen wohl ausgebildete Cr₃Si-Kristalle; die gleichen Kristalle wachsen am kalten Ende. Bei Boridpulvern konnte keine Mineralisation beobachtet werden. Die am kalten und heißen Ende gewachsenen Kristalle besitzen nieder indizierte und hochglänzende Flächen. Nur beim TiSi₂ besteht die Tendenz, die {111}-Flächen stufenförmig auszubilden (Hopper-Effekt). Die Boride werden wesentlich langsamer transportiert als die Silicide, das Verhältnis der Transportgeschwindigkeiten ist ≥ 1:0,2.

Eingegangen am 6. Juli 1966 [Z 293]

[*] Das Ausgangsmaterial steht in Klammern.

Dimerisierung des N-Methyl-azepins

Von Prof. Dr. K. Hafner und Dipl.-Chem. J. Mondt^[1]

Institute für Organische Chemie der Universität München und der Technischen Hochschule Darmstadt

Mit der Darstellung von N-Alkoxy-carbonyl-azepinen (1) durch Photolyse oder Thermolyse von Azido-formiaten in Benzol und seinen Derivaten ermöglichten wir erstmals ein Studium des monocyclischen Azepin-Systems^[2]. Durch Reduktion von (1) (R=C₂H₅) mit LiAlH₄ in Äther bei -15 °C erhielten wir (ca. 45 % Ausb.) das N-Hydroxymethyl-azepin