

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 $950^\circ C$ beständig. Beim Erhitzen im Hochvakuum wandelt es sich etwa ab $500^\circ C$ 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) [$R = CH_3$: Fp = $78-80^\circ C$, Ausb. 46%; $R = C_6H_5$: Fp = $138-140^\circ C$, Ausb. 53%; $R = \alpha$ -Pyridyl: Öl, $n_D^{20} = 1,633$], aus denen sich mit Kaliumcarbonatlösung oder Kalilauge/Kaliumcarbonat die vinylogen Amidine (3) freisetzen lassen [$R = CH_3$: Kp = $90-96^\circ C/13$ Torr, Ausb. 29%; Pikrat: Fp = $140-142^\circ C$; $R = C_6H_5$: Fp = $62-65^\circ C$, Ausb. 43%; $R = \alpha$ -Pyridyl: Fp = $113-115^\circ C$, 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 [$R = R' = CH_3$: Fp = $119^\circ C$, Ausb. 68%; $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$: Fp = $143-146^\circ C$, Ausb. 62%].

Setzt man das Addukt (1) mit Natriummethylat um, so gelangt man zum β -N,N-Dimethylaminoacrolein-dimethylacetal (6) [Kp = $78^\circ C/15$ 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), $R = CN$: Fp = $130-134^\circ C$, Ausb. 53%; $R = COOC_2H_5$: Fp = $100-102^\circ C$, Ausb. 38%; (8): Fp = $70-72^\circ C$, 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).

