

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

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<sup>-4</sup> bis 10<sup>-5</sup> Torr ausgeheizt; das Abschmelzen erfolgte bei einem Druck von ca. 10<sup>-5</sup> 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: TiSi<sub>2</sub>, VSi<sub>2</sub>, CrSi<sub>2</sub>, Cr<sub>3</sub>Si, NbSi<sub>2</sub>, TaSi<sub>2</sub> und TiB<sub>2</sub>, VB<sub>2</sub>, CrB<sub>2</sub>, CrB, ZrB<sub>2</sub>.

Dagegen konnte kein Silicid von Zr (ZrSi<sub>2</sub>), W (W+Si, WSi<sub>2</sub>), U (U+Si) und kein Borid von Nb (NbB), Hf (HfB<sub>2</sub>), Ta (TaB) und W (WB) gefunden werden<sup>[\*]</sup>. 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 TiSi<sub>2</sub>, VSi<sub>2</sub> und CrSi<sub>2</sub> 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 <sup>3</sup> ]		
TiSi <sub>2</sub> [a] Ti + Si [b]	2	TiSi <sub>2</sub>	orthorh.	a = 8,24
		ca. 10	(D <sub>2h</sub> <sup>24</sup> )	b = 4,77 c = 8,52
VSi <sub>2</sub> [c]	9	VSi <sub>2</sub>	hexag.	a = 4,56
		ca. 1	(D <sub>6h</sub> <sup>4</sup> )	c = 6,36
NbSi <sub>2</sub> [a]	10	NbSi <sub>2</sub>	hexag.	a = 4,78
		ca. 1	(D <sub>6h</sub> <sup>4</sup> )	c = 6,58
TaSi <sub>2</sub> [c]	10	TaSi <sub>2</sub>	hexag.	a = 4,77
		ca. 1	(D <sub>6h</sub> <sup>4</sup> )	c = 6,55
CrSi <sub>2</sub> [c]	9	CrSi <sub>2</sub>	hexag.	a = 4,42
		ca. 10	(D <sub>6h</sub> <sup>4</sup> )	c = 6,35
Cr + Si [a]	10	Cr <sub>3</sub> Si	kubisch	a = 4,55
		ca. 10	(O <sub>h</sub> <sup>3</sup> )	
TiB <sub>2</sub> [c]	5-22	TiB <sub>2</sub>	hexag.	a = 3,03
		winzige Nadeln	(D <sub>6h</sub> <sup>1</sup> )	c = 3,23
ZrB <sub>2</sub> [c]	22	ZrB <sub>2</sub>	hexag.	a = 3,17
		winzige Krist.	(D <sub>6h</sub> <sup>1</sup> )	c = 3,53
VB <sub>2</sub> [c]	5-7	VB <sub>2</sub>	hexag.	a = 3,00
		winzige Prismen	(D <sub>6h</sub> <sup>1</sup> )	c = 3,06
CrB <sub>2</sub> [a]	15	CrB <sub>2</sub>	hexag.	a = 2,97 c = 3,07
CrB [c]	15	CrB	orthorh.	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 Cr<sub>3</sub>Si-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 TiSi<sub>2</sub> 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]

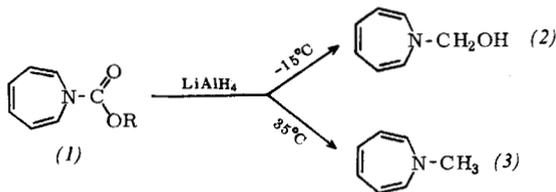
[\*] Das Ausgangsmaterial steht in Klammern.

## Dimerisierung des N-Methyl-azepins

Von Prof. Dr. K. Hafner und Dipl.-Chem. J. Mondt<sup>[1]</sup>

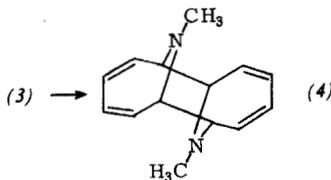
Institute für Organische Chemie der Universität München und der Technischen Hochschule Darmstadt

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<sup>[2]</sup>. Durch Reduktion von (1) (R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) mit LiAlH<sub>4</sub> in Äther bei -15 °C erhielten wir (ca. 45 % Ausb.) das N-Hydroxymethyl-azepin



(2) [3] als thermisch unbeständiges, hellgelbes Öl [UV-Spektrum (in n-Hexan):  $\lambda_{\max} = 232 \text{ m}\mu$ , Schulter bei  $255 \text{ m}\mu$ ], das als Pikrat (Z.P.  $> 100^\circ\text{C}$ ) isoliert werden konnte [4]. Die Reduktion von (1) in siedendem Äther liefert mit 60% Ausbeute das N-Methyl-azepin (3) [3] als thermisch wenig beständiges gelbes Öl [Kp =  $20^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr; strukturloses, nach kurzen Wellenlängen ansteigendes UV-Spektrum:  $\lambda_{\max} = 236 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 5100$ ) mit Schultern bei  $249 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 4020$ ),  $258$  ( $3660$ ),  $288$  ( $1950$ ),  $384$  ( $65$ ) (in n-Hexan)]; NMR-Spektrum (in  $\text{CCl}_4$ ): Singulett bei  $7,55 \tau$  ( $\text{CH}_3$ ); Multipllett bei  $5,0$  bis  $5,5 \tau$  (6 Ringprotonen)]. Die katalytische Hydrierung von (3) (Raney-Ni,  $20^\circ\text{C}$ ) führt zu N-Methyl-hexamethylenimin [5].

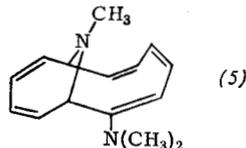
Oberhalb  $0^\circ\text{C}$  in Äther dimerisiert (3) rasch zum farblosen N,N-Dimethyl-13,14-diazatricyclo[6.4.1.1<sup>2,7</sup>]tetradeca-3,5,9,11-tetraen (4) vom Fp =  $171^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\max}$  (in n-Hexan) =  $230 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 15680$ ),  $237,5$  ( $16600$ ), das man durch Chromatographie mit Äther an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Umkristallisieren aus Methanol reinigt [6]. Struktur (4) folgt aus dem NMR-Spek-



trum (in  $\text{CDCl}_3$ ): Dieses weist neben dem Singulett der 6 Methylprotonen bei  $7,8 \tau$  ein Dublett für die 4 Brückenkopfprotonen bei  $6,7 \tau$  und ein Multipllett für die 8 olefinischen Protonen zentriert bei  $4,1 \tau$  auf. Das Dipolmoment des Dimeren beträgt  $0,5 \text{ D}$ . Dies deutet auf die trans-Form von (4) hin [7]. Das Massenspektrum [8] bestätigt das Molgewicht von (4) ( $214$ ). Das Signal größter Intensität bei der MZ  $107$  weist auf den bevorzugten Zerfall von (4) zum Monomeren (3) hin. Die übrigen Spaltstücke sind für den weiteren Zerfall von (3) charakteristisch. Bei der katalytischen Hydrierung von (4) wird die für 4 Doppelbindungen berechnete  $\text{H}_2$ -Menge aufgenommen.

Wir vermuten, daß die Dimerisierung von (3) in mehreren Stufen verläuft. Eine 1,3-dipolare Cycloaddition von (3), das als Azomethinylid formuliert werden kann, dürfte nach den Regeln von Woodward und Hoffmann [9] wenig wahrscheinlich sein [8].

Mit Bromwasserstoff ergibt (4) ein Bis-hydrobromid (farblose Blättchen, Z.P. =  $240^\circ\text{C}$ ), mit Styphninsäure oder Pikrinsäure dagegen nur die einfach protonierten Produkte (Styphnat: Z.P. =  $196^\circ\text{C}$ ; Pikrat: Z.P. =  $195^\circ\text{C}$ ). Mit Methyljodid



liefert (4) (in siedendem Methanol, 60 Std.) das Monojodmethylat (Z.P. =  $195^\circ\text{C}$ ), das durch Hofmann-Abbau in das Cyclododecapentaen-Derivat (5) überführt werden konnte (gelbes Öl,  $\lambda_{\max}$  (in n-Hexan) =  $249,5 \text{ m}\mu$ ; NMR-Spektrum (in  $\text{CCl}_4$ ): 2 Singulett bei  $7,6$  und  $7,8 \tau$  (3  $\text{CH}_3$ ), Multipllett zentriert bei  $7,15 \tau$  (2 Brückenkopfprotonen), Multipllett zentriert bei  $4,15 \tau$  (9 olefinische Ringprotonen).

Eingegangen am 4. Juli 1966, ergänzt am 27. Juli 1966 [Z 295]

[1] Diplomarbeit, Universität München, 1965.

[2] K. Hafner u. C. König, Angew. Chem. 75, 89 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 96 (1963); K. Hafner, Angew. Chem. 75, 1041 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 165 (1964); K. Hafner, D. Zinser u. K. L. Moritz, Tetrahedron Letters 1964, 1733.

[3] Es liegen Anhaltspunkte vor, daß (2) und (3) mit geringen Mengen der valenzisomeren Benzolimin-Derivate im Gleichgewicht stehen. Neben der Dimerisierung von (3) wurde auch dessen Aromatisierung zu N-Methylanilin beobachtet.

[4] Von allen neuen Substanzen liegen befriedigende Analysenergebnisse vor.

[5] R. Lukes u. J. Malek, Coll. czechoslov. chem. Commun. 16, 23 (1951).

[6] Über eine analoge Dimerisierung von (1) und N-Cyanazepin – jedoch erst bei  $200^\circ\text{C}$  – berichteten soeben L. A. Paquette u. I. H. Barrett sowie A. L. Johnson u. H. E. Simmons, J. Amer. chem. Soc. 88, 2590 (1966).

[7] Eine Röntgenstrukturanalyse von (4) wird zur Zeit ausgeführt.

[8] Herrn Prof. Dr. G. Spiteller, Universität Göttingen, danken wir für Aufnahme und Diskussion des Massenspektrums von (4).

[9] R. Hoffmann u. R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 87, 4388 (1965) und frühere Mitteilungen.

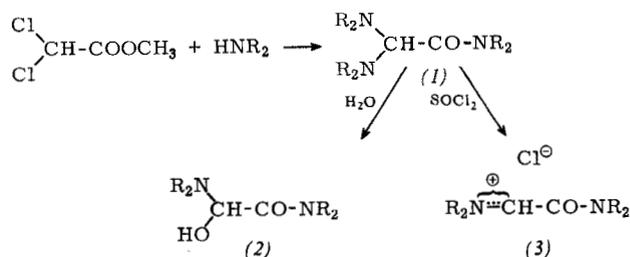
[\*] Anmerkung bei der Korrektur: Neben (4) isolierten wir kürzlich ein weiteres Dimer von (3), dessen Struktur jedoch noch nicht aufgeklärt wurde. Die Verbindung bildet farblose Kristalle und schmilzt bei  $66^\circ\text{C}$ . UV-Spektrum in Methanol:  $\lambda_{\max} = 242 \text{ m}\mu$  ( $\epsilon = 4470$ ), NMR-Spektrum in  $\text{CCl}_4$ : 2 Singulett bei  $7,15$  und  $7,8 \tau$  (2  $\text{CH}_3$ ), Multiplletts zentriert bei  $6,35 \tau$  (4 H) und  $4,3 \tau$  (8 H).

## Darstellung von N-funktionellen Glyoxylsäurederivaten

Von Doz. Dr. H. Groß und Dr. J. Gloede

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

Bei der Umsetzung von Dichloressigsäureestern mit Piperidin entsteht das N,N-Acetal des Glyoxylsäurepiperidids, Bis-piperidino-essigsäurepiperidid (1a), Fp =  $87$  bis  $89^\circ\text{C}$ , mit 90% Ausbeute. Analog ist das Morpholinderivat (1b) zugänglich (Fp =  $120$  bis  $122^\circ\text{C}$ , Ausbeute 70%). Beide Verbindungen sind im verschlossenen Gefäß gut haltbar, gehen aber beim Stehen an der Luft oder beim Umkristallisieren aus wasserhaltigen Lösungsmitteln (z.B. DMF) in die N-Halbacetale (2a) (Fp =  $60$ – $61^\circ\text{C}$ , Ausbeute 89%) bzw. (2b) (Fp =  $86$  bis  $87^\circ\text{C}$ , Ausbeute 72%) über, die sich als stabile, gut kristallisierende Verbindungen erwiesen. Die OH-Bande von (2a) liegt bei  $3366 \text{ cm}^{-1}$  (KBr-Preßling; Halbwertsbreite  $17,5 \text{ cm}^{-1}$ ) oder bei  $3420 \text{ cm}^{-1}$  (in  $\text{CCl}_4$ ; Halbwertsbreite  $87 \text{ cm}^{-1}$ ) [1].



(a),  $\text{R}_2 = -(\text{CH}_2)_5-$

(b),  $\text{R}_2 = -(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$

Beim Zutropfen von Thionylchlorid zu einer ätherischen Lösung von (1a) oder (1b) fallen mit praktisch quantitativer Ausbeute die Carbonium-Iminiumsalze (3a) bzw. (3b) aus, die sich für Aminomethylierungsreaktionen eignen [2].

Setzt man (2a) mit 1 mol ätherischer HCl um, so kann mit Ausbeuten von bis zu 62% Glyoxylsäurepiperidid (4) isoliert werden [3] (Säureamidbande:  $1647 \text{ cm}^{-1}$ , Aldehydbande: