

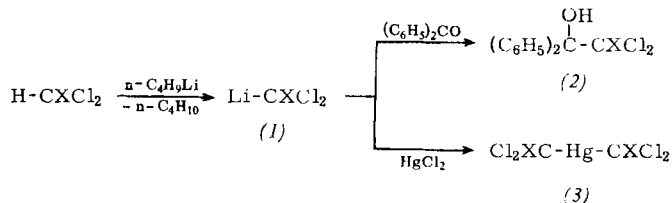
Dichlormethyl-lithium und Trichlormethyl-lithium [*]

Von Doz. Dr. G. Köbrich, Dipl.-Chem. K. Flory und
W. Drischel

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Die im Titel genannten Verbindungen (1a) und (1b) erhielten wir in Lösung durch Einwirkung von n-Butyl-lithium auf Methylenechlorid bzw. Chloroform in Tetrahydrofuran/Äther/Petroläther (4:1:1) [1] bei ca. -110°C .

Umsetzung der Verbindungen mit Benzophenon liefert in guter Ausbeute die bereits bekannten Carbinole (2). Mit Quecksilber(II)-chlorid entstehen Bis-dichlormethyl-quecksilber (3a) [Ausb.: 97 %, Fp = $154-155^{\circ}\text{C}$ (Zers.)] bzw. Bis-trichlormethyl-quecksilber (3b) [Ausb.: 91 %, Fp = $146,5$ bis $148,5^{\circ}\text{C}$ (Zers.)].



(a) X = H; (b) X = Cl

Über die Stabilität der Lithium-Organyle (1) geben folgende Versuche Aufschluß: Erwärmt man (1b) im obengenannten Lösungsmittelgemisch innerhalb von 12 min auf -60°C und beläßt weitere 25 min bei dieser Temperatur, so werden mit HgCl_2 nur noch 50 % (3b) erhalten. (1a) läßt sich im Gegensatz zu (1b) bei -65°C in Tetrahydrofuran bereiten; Umsetzung mit HgCl_2 liefert nach 30 min 91 % und selbst nach 11 Std. noch ca. 75 % (3a).

Die damit erwiesene größere Beständigkeit von (1a) gegenüber (1b) entspricht nicht der Erwartung, daß ein zusätzliches α -Halogenatom vermöge seines induktiven Effektes den carbanionoiden Zustand stabilisiert, ist jedoch mit der Annahme vereinbar [2], daß sich die α -Eliminierung von LiCl aus (1b) wegen der größeren Stabilität des resultierenden Dichlorcarbens leichter vollzieht als aus (1a), dem postulierten [3] Vorprodukt des Chlorcarbens. Die weitere Untersuchung der Lithium-Organyle (1) und verwandter Substrate ist im Gange.

Eingegangen am 20. Mai 1964 [Z 739]

[*] V. Mitteilung: Zur Existenz von C-Atomen mit Halogen- und Alkalimetall-Substituenten. — IV. Mitteilung: G. Köbrich u. H. Fröhlich, *Angew. Chem.* 76, 495 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3 (1964), im Druck.

[1] G. Köbrich u. H. Trapp, *Z. Naturforsch.* 18b, 1125 (1963); G. Köbrich, H. Trapp u. I. Hornke, *Tetrahedron Letters* 1964, 1131; G. Köbrich u. K. Flory, *ibid.* 1964, 1137.

[2] Vgl. J. Hine: *Reaktivität und Mechanismus in der organischen Chemie*. Thieme, Stuttgart 1960, S. 130.

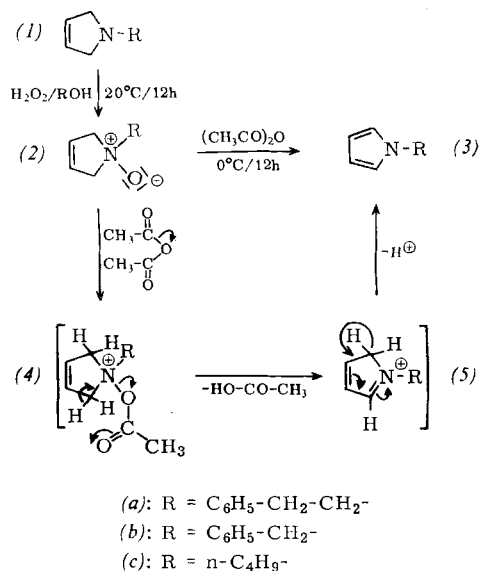
[3] G. L. Closs u. L. E. Closs, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 5723 (1960).

Neue Synthese von N-Alkylpyrrolen

Von Dr. R. Kreher und cand. chem. H. Pawelczyk

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

N-Alkylpyrrole (3) entstehen in Ausbeuten von 50–60 % bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei 0°C [1] auf N-Alkyl- Δ^3 -pyrrolin-N-oxyde (2), die ihrerseits durch Oxydation von N-Alkyl- Δ^3 -pyrrolinen (1) [2] mit 30-proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung praktisch quantitativ erhalten wurden.



Um die Bildung der Pyrrol-Derivate zu erklären, nehmen wir an, daß das N-Oxyd in Analogie zur Polonovski-Reaktion [3] durch Essigsäureanhydrid am Sauerstoff acetyliert wird und die nicht faßbare Zwischenstufe (4) Essigsäure abspalzt zu einem Pyrroleninium-Kation (5), das unter Abgabe eines Protons in das mesomerie-stabilisierte Pyrrolsystem übergeht [4].

Eingegangen am 6. Mai 1964 [Z 734]

[1] Die thermische Zersetzung der N-Oxyde (2) bei $120-140^{\circ}\text{C}$ nimmt teilweise einen anderen Verlauf. H. Pawelczyk, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, 1964.

[2] Die N-Alkyl- Δ^3 -pyrroline (1) konnten wir aus cis-1.4-Dichlor-2-buten und primären Aminen darstellen und durch Analyse der Pikrate eindeutig charakterisieren; vgl. die Darstellung von N-Phenyl- Δ^3 -pyrrolin nach G. Wittig u. H. Sommer, *Liebigs Ann. Chem.* 594, 10 (1955); J. M. Bobbitt, L. H. Amundsen u. R. I. Steiner, *J. org. Chemistry* 25, 2230 (1960).

[3] R. Huisgen, F. Bayerlein u. W. Heydkamp, *Chem. Ber.* 92, 3223 (1959).

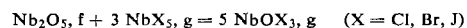
[4] Die Abspaltung des Acetoxyrestes mit einem Wasserstoffatom der Alkylgruppe tritt nur bei der Reaktion des N-Benzyl- Δ^3 -pyrrolin-N-oxyds (2b), dessen Wasserstoffatome durch den Phenylrest aktiviert sind, spurenweise ein und führt nach der Hydrolyse zu Benzaldehyd und Δ^3 -Pyrrolin.

Neue Nb₂O₅-Modifikationen [*]

Von Prof. Dr. H. Schäfer, Dr. F. Schulte und Dr. R. Gruehn

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster

Nb₂O₅ wandert mit der endothermen Gleichgewichtsreaktion



an die kälteste Stelle eines Temperaturgefälles [1]. Bei Variation der Abscheidungsbedingungen (Temperatur, Druck), die insbesondere am System mit X = Cl studiert wurde, entstehen außer bisher bekannten Formen (H- und M-Nb₂O₅) drei neue Modifikationen (P, B, N) [2, 3] in ebenfalls gut ausgebildeten Kristallen. Die Transportbedingungen waren z. B. $850 \rightarrow 750^{\circ}\text{C}$; $P(\text{NbOCl}_3) = 5 \text{ atm}$. Um zu erreichen, daß sich Nb möglichst weitgehend in der Oxydationsstufe 5 befindet, wurden die Transportrohre außerdem mit Cl_2 (1 atm; Raumtemperatur) beschickt. Tatsächlich waren alle so transportierten Nb₂O₅-Proben farblos mit Ausnahme der B-Form, die unter diesen Bedingungen mit hellblauer Farbe gewonnen wurde und etwa der Zusammensetzung $\text{NbO}_{2,496}$ entsprach [4]. Diese neuen Modifikationen entstehen meist gleichzeitig, jedoch in der Regel räumlich getrennt und in so großen Kristallen, daß sie mühelos isoliert werden können.

P-Nb₂O₅ bildet farblose Prismen oder Platten; es enthält <0,01 % Cl.

d-Werte [**] [Å], geschätzte Intensität in Klammern: 6,37 (5); 3,85 (10); 3,54 (4); 3,18 (7); 2,76 (2); 2,70 (7); 2,66 (7); 2,31 (4); 2,29 (2); 2,12 (4); 2,09 (2); 1,99 (2); 1,95 (5); 1,93 (2); 1,87 (3); 1,77 (2); 1,75 (5); 1,74 (6).

Beim Tempern von amorphem Nb₂O₅·n H₂O, das z. B. 8 % HCl enthält, entstand röntgenkristallines P-Nb₂O₅ (+ T-Nb₂O₅).

B-Nb₂O₅ läßt sich in blaßblauen und auch in farblosen, oft über 5 mm großen Blättern abscheiden, die <0,01 % Cl enthalten.

d-Werte [Å], geschätzte Intensität in Klammern: 6,15 (5); 3,63 (10); 3,31 (10); 3,07 (10); 2,96 (10); 2,73 (1); 2,68 (6); 2,50 (6); 2,44 (6); 2,34 (3); 2,26 (1); 2,22 (3); 2,19 (2); 2,16 (2); 2,05 (3); 1,91 (6); 1,88 (2); 1,82 (1); 1,80 (7).

Auch Laves und Mitarbeiter [5] fanden inzwischen die B-Modifikation bei Anwendung der gleichen Transportmethode. Aus NbO₂-Kristallen mit sehr kleinem Jodgehalt wurde nach dem Verbrennen an Luft B-Nb₂O₅ (+ T-Nb₂O₅) erhalten; es entstanden jedoch keine makroskopisch erkennbaren Kristalle.

N-Nb₂O₅ tritt in farblosen Kristallnadeln mit 0,1 % Cl auf. Die Präparate enthielten beträchtliche SiO₂-Mengen, jedoch ist noch zu klären, ob diese in das Gitter eingebaut sind.

d-Werte [Å] und geschätzte Intensität in Klammern: 7,17 (2); 6,89 (2); 4,78 (3); 4,73 (3); 3,73 (10); 3,58 (10); 3,56 (10); 3,33 (1); 3,16 (3); 2,87 (1); 2,77 (9); 2,67 (1); 2,53 (1); 2,50 (1); 2,43 (1); 2,39 (1); 2,37 (1); 2,30 (7).

Über die thermodynamische Stabilität der neuen Modifikationen ist noch nichts bekannt. – Auch die T-Modifikation [6] und deren Vorstufe [7], von uns als TT-Nb₂O₅ bezeichnet, können durch Transport erhalten werden, waren jedoch noch nicht in sauberen Kristallen zu gewinnen.

Abzüge der Guinier-Aufnahmen, Kristallphotos und im begrenzten Umfange auch Substanzproben stellen wir gerne zur Verfügung.

Eingegangen am 11. Mai 1964 [Z 735]

[*] Beiträge zur Chemie des Niobs und Tantals, 40. Mitteilung. – 39. Mitteilung H. Schäfer, R. Gruhn, F. Schulte u. W. Mertin, Vortrag Bordeaux 1964, im Druck.

[**] d = Netzebenenabstand in Å.

[1] H. Schäfer: Chemische Transportreaktionen. Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 109; H. Schäfer u. M. Hüesker, Z. anorg. allg. Chem. 317, 321 (1962).

[2] Systematische Benennungen (α, β, γ, ...) erscheinen unzweckmäßig, solange noch neue Modifikationen gefunden werden.

[3] F. Schulte, Dissertation, Universität Münster, 1962; H. Schäfer u. R. Gruhn, experimentell bearbeitet mit M. Rönspieß, unveröffentlicht.

[4] Spezielle Analysenmethode: R. Gruhn, Dissertation, Universität Münster, 1962.

[5] F. Laves, R. Moser u. W. Petter, Naturwissenschaften, im Druck.

[6] G. Brauer, Z. anorg. allg. Chem. 248, 9 (1941).

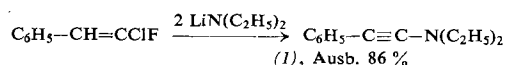
[7] F. Holtzberg, A. Reisman, M. Berry u. M. Berkenblit, J. Amer. chem. Soc. 79, 2039 (1957).

Synthese von Inaminen durch nucleophile Substitution von Halogenalkinen [*]

Von Dr. H. G. Viehe und M. Reinstein

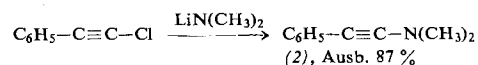
Union Carbide European Research Associates, Brüssel (Belgien)

Wir berichteten kürzlich [1] über die Synthese des Diäthyl-(phenyläthynyl)-amins (1), des ersten Vertreters seiner Stoffklasse. Als Zwischenprodukt der Reaktion

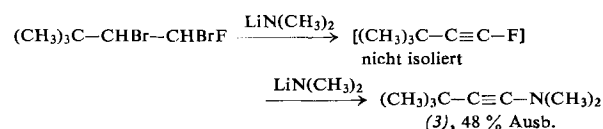


wurde das hypothetische Fluorphenylacetylen formuliert, weil das Auftreten von Chlorphenylacetylen nach Literaturangaben [2] unwahrscheinlich war.

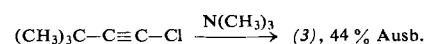
Wir erhielten jetzt jedoch Dimethyl-(phenyläthynyl)-amin (2) mit 87 % Ausbeute durch Kondensation von Chlorphenylacetylen mit Lithiumdimethylamid (Molverhältnis 1,1:1, Lösungsmittel Äther, Temperatur bei der Zugabe –80 °C, dann Erwärmen auf Raumtemperatur, Reaktionsdauer 1 Std.).



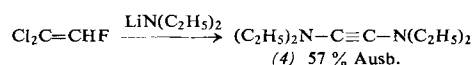
Die leichte Substitution des Chlors dürfte durch den aktivierenden Phenylrest bedingt sein [3, 4]. Dem entspricht, daß t-Butylchloracetylen unter vergleichbaren Bedingungen nicht mit Lithiumdimethylamid reagiert. Dagegen entsteht aus t-Butylfluoracetylen [5] und Lithiumdimethylamid leicht das Inamin (3). Praktisch ist es vorteilhafter, statt t-Butylfluoracetylen sein „Dihydrobromid“, d. h. 1,2-Dibrom-1-t-butyl-2-fluoräthan, mit überschüssigem Amid umzusetzen (Molverhältnis 1:4, Lösungsmittel Äther, Temperatur bei der Zugabe –80 °C, dann Erwärmen auf Raumtemperatur, Reaktionsdauer zusammen etwa 1 Std.).



t-Butyläthynyl-dimethylamin (3) entsteht mit 44 % Ausbeute aber auch aus t-Butylchloracetylen, wenn man dieses mit Trimethylamin 60 Std. auf 135 °C erhitzt.



Aus 1,1-Dichlor-2-fluoräthylen und Lithiumdiäthylamid (Molverhältnis 1:3,3, Lösungsmittel Äther, Temperatur bei der Zugabe –80 °C, dann Erwärmen auf Raumtemperatur, Reaktionsdauer 1,5 Std.) erhält man das Indiamin (4).



Die Reaktionsprodukte wurden isoliert und durch Elementaranalyse, IR-Spektren sowie Hydratisierung zu Säureaminen charakterisiert.

Eingegangen am 7. November 1963, ergänzt am 12. Mai 1964 [Z 736]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[*] VI. Mitteilung über Heterosubstituierte Acetylene. – V. Mitteilung: [1].

[1] H. G. Viehe, Angew. Chem. 75, 638 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 477 (1963).

[2] V. Wolf u. F. Kowitz, Liebigs Ann. Chem. 638, 33 (1960).

[3] H. G. Viehe u. E. Franchimont, Chem. Ber. 95, 319 (1962); H. G. Viehe, Chem. Ber. 92, 3064 (1962); siehe auch: J. F. Arens, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 82, 183 (1963).

[4] G. R. Ziegler, C. A. Welch, C. E. Orzech, S. Kikkawa u. S. I. Miller, J. Amer. chem. Soc. 85, 1648 (1963).

[5] Über dessen Synthese und Reaktivität wird gesondert berichtet werden.

Inamine aus Halogenalkinen und tertiären Aminen

Von Dr. H. G. Viehe [1]

Union Carbide European Research Associates, Brüssel (Belgien)

sowie

Prof. S. I. Miller und J. I. Dickstein

Illinois Institute of Technology, Chicago (USA)

Durch nucleophile Substitution von Halogen an der Acetylen-Dreifachbindung [1] sowie durch Halogenwasserstoffabspaltung aus geeigneten halogenierten Aminen [2] sind die bisher kaum bekannten Inamine teilweise leicht zugänglich geworden [3].