

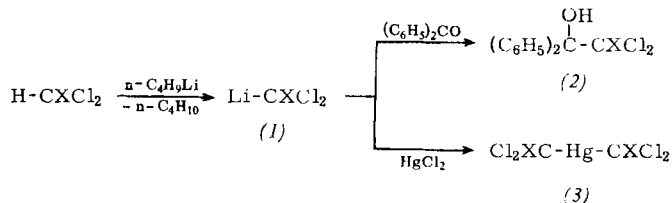
## Dichlormethyl-lithium und Trichlormethyl-lithium [\*]

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.  $-110^{\circ}\text{C}$ .

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  $-60^{\circ}\text{C}$  und beläßt weitere 25 min bei dieser Temperatur, so werden mit  $\text{HgCl}_2$  nur noch 50 % (3b) erhalten. (1a) läßt sich im Gegensatz zu (1b) bei  $-65^{\circ}\text{C}$  in Tetrahydrofuran bereiten; Umsetzung mit  $\text{HgCl}_2$  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  $\alpha$ -Halogenatom vermöge seines induktiven Effektes den carbanionoiden Zustand stabilisiert, ist jedoch mit der Annahme vereinbar [2], daß sich die  $\alpha$ -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.

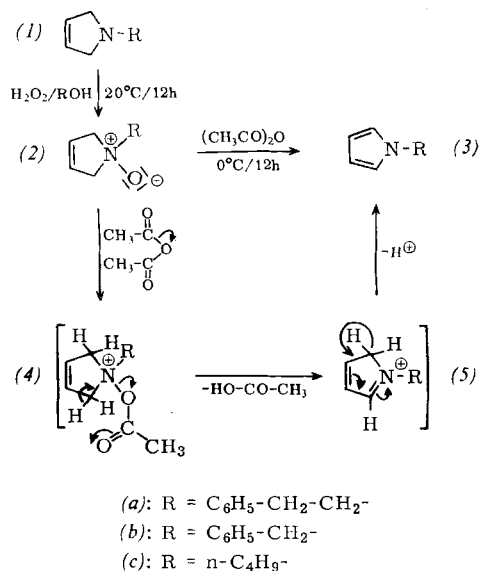
[3] G. L. Closs u. L. E. Closs, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 5723 (1960).

## 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  $0^{\circ}\text{C}$  [1] auf N-Alkyl- $\Delta^3$ -pyrrolin-N-oxyde (2), die ihrerseits durch Oxydation von N-Alkyl- $\Delta^3$ -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- $\Delta^3$ -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- $\Delta^3$ -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).

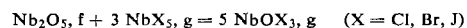
[4] Die Abspaltung des Acetoxyrestes mit einem Wasserstoffatom der Alkylgruppe tritt nur bei der Reaktion des N-Benzyl- $\Delta^3$ -pyrrolin-N-oxyds (2b), dessen Wasserstoffatome durch den Phenylrest aktiviert sind, spurenweise ein und führt nach der Hydrolyse zu Benzaldehyd und  $\Delta^3$ -Pyrrolin.

## Neue Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Modifikationen [\*]

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

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 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  $\text{Cl}_2$  (1 atm; Raumtemperatur) beschickt. Tatsächlich waren alle so transportierten Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-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.