

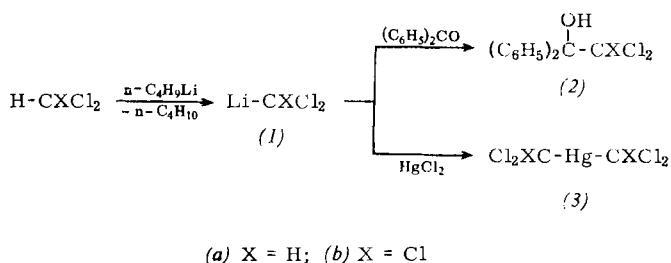
Dichlormethyl-lithium und Trichlormethyl-lithium [*]

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 °C (Zers.)] bzw. Bis-trichlormethyl-quecksilber (3b) [Ausb.: 91 %, Fp = 146,5 bis 148,5 °C (Zers.)].



Über die Stabilität der Lithium-Organyle (1) geben folgende Versuche Aufschluß: Erwärmst 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 Dichlortcarbens 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. Horneke, 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.

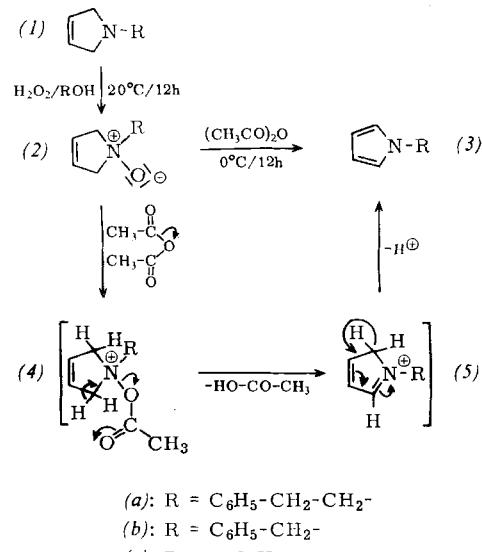
[3] G. L. Closs u. L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. 82, 5723 (1960).

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-oxide (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 abspaltet 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 °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-butene 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. J. Steiner, J. org. Chemistry 25, 2230 (1960).

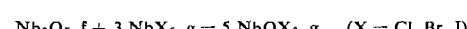
[3] R. Huisgen, F. Bayerlein u. W. Heydkamp, Chem. Ber. 92, 3223 (1959).

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

Neue Nb_2O_5 -Modifikationen [*]

Von Prof. Dr. H. Schäfer, Dr. F. Schulte und Dr. R. Gruehn
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster

Nb_2O_5 wandert mit der endothermen Gleichgewichtsreaktion



an die kälteste Stelle eines Temperaturgefälles [1]. Bei Variation der Abscheidungsbedingungen (Temperatur, Druck), die insbesondere am System mit $\text{X} = \text{Cl}$ studiert wurde, entstehen außer bisher bekannten Formen (H- und M- Nb_2O_5) drei neue Modifikationen (P, B, N) [2, 3] in ebenfalls gut ausgebildeten Kristallen. Die Transportbedingungen waren z. B. 850 → 750 °C; $P(\text{NbOCl}_3) = 5$ atm. Um zu erreichen, daß sich Nb möglichst weitgehend in der Oxydationsstufe 5 befindet, wurden die Transporttropfere außerdem mit Cl_2 (1 atm; Raumtemperatur) beschickt. Tatsächlich waren alle so transportierten Nb_2O_5 -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 mühevlos isoliert werden können.