

KLAUS BRODERSEN, GÜNTER OPITZ, DIETRICH BREITINGER und DIETER MENZEL

N-Mercurierung von tertiären Enaminen

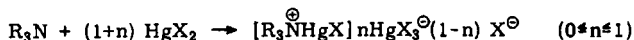
Aus dem Institut für Anorganische und Elektro-Chemie,
Lehrstuhl für Anorganische und Analytische Chemie, der Technischen Hochschule
Aachen und dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 10. Dezember 1963)

Tertiäre Enamine liefern bei der Umsetzung mit Quecksilber(II)-chlorid oder -bromid in Äther durch *N*-Mercurierung α,β -ungesättigte Ammoniumsalze, die 2 Moll. HgX_2 auf 1 Mol. Enamin enthalten. Der Übergang der Enamine in die Mercurierungsprodukte ist von einer bathochromen Verschiebung der Doppelbindungsbande im IR-Spektrum begleitet. Die Umsetzung des mercurierten 1-Pyrrolidino-isobutens-(1) mit Lithiumalanat bei -70° führt unter Abscheidung von Quecksilber zum Enamin zurück.

Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen lassen sich durch Fällungsreaktionen darstellen. Die „Präzipitate“ HgNH_2X und $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Halogen}$)¹⁾ gehören zu den schon lange bekannten Verbindungen dieser Art. Das „schmelzbare Präzipitat“ $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ entsteht bei der Fällungsreaktion durch *Addition* von zwei Ammoniakmolekeln an eine HgX_2 -Molekel; dagegen erfordert die Bildung des „unschmelzbaren Präzipitates“ HgNH_2X die *Substitution* eines Wasserstoffatoms der Ammoniakmolekel durch ein zweibindiges Quecksilberatom²⁾. Das Kristallgitter der durch Additionsreaktion entstandenen Diammoniakate $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ wird durch Wasserstoffbrückenbindungen zu den Halogenionen stabilisiert³⁾. Es ist daher zu erwarten, daß die durch Additionsreaktionen aus tertiären Aminen und Quecksilber(II)-Salzen zugänglichen „Präzipitate“ wegen dieser fehlenden Stabilisierung des Gitters und der gegenüber Ammoniak voluminöseren Aminmolekel andere Molverhältnisse als 2 Amin : 1 HgX_2 aufweisen.

Die Umsetzung von tertiären Aminen mit Quecksilber(II)-chlorid oder -bromid in wasserfreiem Äther liefert Addukte, die mehr als 1 Mol. HgX_2 pro Mol. Amin enthalten⁴⁾. Zur Erklärung dieses Befundes nehmen wir an, daß eine teilweise Komplexbildung im Anion zu besserem Kationen-Anionen-Kontakt und damit zu einem Gewinn an Gitterenergie führt:



1) GMELIN-KRAUTS Handbuch d. anorg. Chemie, Bd. V, Teil 2, S. 701, Carl Winters Univ. Buchhdlg., Heidelberg 1914.

2) K. BRODERSEN und G. RAUSCHER, Chem. Ber. **92**, 1152 [1959].

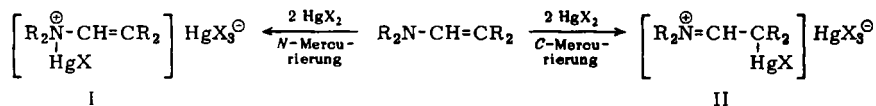
3) K. BRODERSEN, Habilitationsschrift, Univ. Tübingen 1957.

4) D. BREITINGER, Diplomarb., Univ. Tübingen 1961.

Der Wert n hängt von der Art des angewandten tertiären Amins ab. Bei einzelnen Aminen kann zusätzlich eine Mischkristallbildung zwischen HgX_2 und $[\text{R}_3\text{NHgX}]$ HgX_3^\ominus eintreten.

Die farblosen Addukte von Trimethyl- und Triäthylamin sind an der Luft beständig. Beim Erhitzen auf über 100° tritt Zersetzung ein. Die Darstellung dieser Addukte gelingt nur in wenig polaren Lösungsmitteln wie Äther. Führt man die Mercurierung in polaren Solventien wie Acetonitril oder Nitromethan durch, so schließen sich Dehydrierungsreaktionen an, über die an anderer Stelle berichtet werden soll. Bei Tripropyl- und Tributylamin erfolgt diese Dehydrierung in Äther schon bei 20° .

Während sich bei gesättigten Aminen der elektrophile Angriff des Quecksilberhalogenids nur auf das am Stickstoffatom lokalisierte Elektronenpaar richten kann, bieten α,β -ungesättigte Amine dem Quecksilbersalz die Möglichkeit, entweder am N-Atom oder am β -C-Atom der durch die Aminogruppe stark aktivierten Doppelbindung anzugreifen:



Nach den Befunden bei der Protonierung^{5,6}, Acylierung⁷⁻⁹) und Alkylierung^{7,9-11}) von Enaminen ist mit einer Konkurrenz zwischen N-Mercurierung zum En-ammoniumsalz I und C-Mercurierung zum Immoniumsalz II zu rechnen. Der Frage, welcher Weg eingeschlagen wird, kommt insofern besonderes Interesse zu, als kürzlich¹²) nachgewiesen wurde, daß bei der Protonierung von Enaminen mit Chlorwasserstoff in vielen, wenn nicht allen Fällen die Immoniumsalze nicht direkt, sondern über die instabilen En-ammoniumsalze entstehen. Auch die Umlagerung quartärer En-ammoniumsalze in Immoniumsalze ist bekannt^{11,13}). Die bisherigen Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die Bildung der En-ammoniumsalze kinetisch, die der Immoniumsalze thermodynamisch bestimmt wird.

Hinsichtlich ihrer Beständigkeit stehen die Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen¹⁾ den Quecksilber-Kohlenstoff-Verbindungen¹⁴⁾ nicht nach. In neuerer Zeit wurden hauptsächlich

- 5) N. J. LEONARD und V. W. GASH, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2781 [1954].
- 6) G. OPITZ, H. HELLMANN und H. W. SCHUBERT, Liebigs Ann. Chem. **623**, 117 [1959].
- 7) G. STORK, R. TERRELL und J. SZMUSZKOVICZ, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2029 [1954].
- 8) S. HÜNIG, E. BENZING und E. LÜCKE, Chem. Ber. **90**, 2833 [1957].
- 9) G. STORK, A. BRIZZOLARA, H. LANDESMAN, J. SZMUSZKOVICZ und R. TERRELL, J. Amer. chem. Soc. **85**, 207 [1963].
- 10) G. STORK und H. K. LANDESMAN, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5128, 5129 [1956].
- 11) G. OPITZ und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **649**, 26, 36, 47 [1961]; **650**, 115, 122 [1961].
- 12) G. OPITZ und A. GRIESINGER, Liebigs Ann. Chem. **665**, 101 [1963].
- 13) K. C. BRANNOCK und R. D. BURPITT, J. org. Chemistry **26**, 3576 [1961].
- 14) F. C. WHITMORE, Organic Compounds of Mercury, Chem. Catalog Co., New York 1921.

mit Hilfe der IR-Spektroskopie Daten über die vorwiegend kovalenten Hg—N- und Hg—C-Bindungen erarbeitet^{15, 16)}. Die Zusammenstellung von Kraftkonstanten und Bindungslängen in Tab. 1 zeigt, daß die Werte für die Hg—N- und die Hg—C-Bindung in der gleichen Größenordnung liegen.

Tab. 1. Kraftkonstanten und Bindungslängen von Hg—C- und Hg—N-Verbindungen

Verbindung	Kraftkonstanten (mdyn/Å)	Bindungslängen (Å)
NC—Hg—CN	2.61 ¹⁷⁾	1.98 ¹⁸⁾
Br—Hg—CH ₃	2.57 ¹⁹⁾	2.07 ²⁰⁾
H ₃ C—Hg—CH ₃	2.45 ²¹⁾	2.20 ²²⁾ 2.23 ²³⁾
Cl [⊖] [H ₃ N [⊕] —Hg— [⊕] NH ₃]Cl [⊖]	2.22 ³⁾	2.04 ²⁴⁾
[—NH ₂ [⊕] —Hg—]Cl [⊖]	2.31 ¹⁶⁾	2.05 ²⁵⁾
[Hg ₃ (NH ₂) ₂] [⊕] Br [⊖] HgBr ₃ [⊖]	2.25 ^{16, 26)}	2.17 ²⁶⁾
[Hg ₂ N [⊕]] [⊕] Br [⊖]	2.21 ¹⁶⁾	2.06 ²⁷⁾

Die zur Mercurierung eingesetzten Enamine (s. Tab. 2) sind nach bekannten Methoden^{12, 28, 29)} aus Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Cyclohexanon, Cycloheptanon, Cyclooctanon, Acetophenon und Propiophenon sowie den sekundären Aminen Pyrrolidin, Morpholin und Hexamethylenimin in Ausbeuten von 50—70% zugänglich. Vereintigt man unter Stickstoff die Ätherlösungen von Enamin und Quecksilber(II)-halogenid im Molverhältnis 1:2, so fallen farblose bis gelbliche, feinkristalline, gelegentlich röntgenamorphe Niederschläge aus. Die Verbindungen des Quecksilber(II)-chlorids sind beständiger als die des Bromids. Im Gegensatz zu den freien Enaminen und den Enamin-hydrochloriden sind die mercurierten Additionsverbindungen luftbeständig. Besondere Vorsichtsmaßnahmen bei der Isolierung sind daher über-

15) S. MIZUSHIMA, J. NAKAGAWA und D. M. SWEENEY, *J. chem. Physics* **25**, 1106 [1956].

16) K. BRODERSEN und H. J. BECHER, *Chem. Ber.* **89**, 1487 [1956].

17) L. H. JONES, *J. chem. Physics* **27**, 665 [1957].

18) J. HVOSLEF, *Acta chem. scand.* **12**, 1586 [1958].

19) U. SCHLENKER, Diplomarb., Univ. Tübingen 1959.

20) W. GORDY und J. SHERIDAN, *J. chem. Physics* **22**, 92 [1954].

21) H. S. GUTOWSKY, *J. chem. Physics* **17**, 128 [1949].

22) L. O. BROCKWAY, *J. Amer. chem. Soc.* **58**, 2036 [1936].

23) A. H. GREGG, *Trans. Faraday Soc.* **33**, 852 [1937].

24) J. M. BIJVOET, *Z. Kristallogr.* **94**, 240 [1936].

25) W. N. LIPSCOMB, *Acta crystallogr. [Copenhagen]* **4**, 156, 266 [1951].

26) K. BRODERSEN, *Acta crystallogr. [Copenhagen]* **8**, 723 [1955]; D. BREITINGER, Dissertat., Techn. Hochschule Aachen 1964.

27) W. RÜDORFF und K. BRODERSEN, *Z. anorg. allg. Chem.* **274**, 323 [1953].

28) C. MANNICH und H. DAVIDSEN, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **69**, 2106 [1936].

29) M. E. HERR und F. W. HEYL, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 3627 [1952]; F. W. HEYL und M. E. HERR, ebenda **75**, 1918 [1953].

flüssig. Die Addukte enthalten durchweg 2 Moll. Quecksilber(II)-halogenid auf 1 Mol. Enamin. Wie im Falle der Mercurierung von Triäthylamin ist eine Stabilisierung durch Komplexbildung im Anion anzunehmen. Die Versuchsergebnisse zeigt Tab. 2.

Die IR-Spektren der Mercurierungsprodukte zeigen im Bereich von 1580–1630/cm eine Doppelbindungsbande, die gegenüber der C=C-Bande des eingesetzten Enamins *bathochrom* verschoben ist. Danach scheidet C-Mercurierung aus, denn bei der Überführung von Enaminen in Immoniumsalze beobachtet man stets eine hypochrome Verschiebung der Doppelbindungsbande^{5,6)}.

Tab. 2. Mercurierungsprodukte von Enaminen (aus Äther erhalten)

Enamin	Doppelbindungsbande im IR-Spektrum (cm ⁻¹) beim		Nach Umsetzung mit Lithiumalanat als 2,4-Dinitrophenylhydrazon isoliertes Hydrolysenprodukt
	Enamin	Addukt mit 2 HgCl ₂ bzw. (2 HgBr ₂)	
1-Pyrrolidino-isobuten-(1)	1672	1630 (1620)	Isobutyraldehyd
1-Morpholino-buten-(1)	1655	1640 (1630)	Butyraldehyd
1-Morpholino-cyclohexen-(1)	1640	1590 (1590)	Cyclohexanon
1-Morpholino-cyclohepten-(1)	1640	1590 (1585)	Cycloheptanon
1-Morpholino-cycloocten-(1)	1640	1580 (1575)	Cyclooctanon
1-Pyrrolidino-cyclohexen-(1)	1640	1615 (1610)	Cyclohexanon
1-Pyrrolidino-cyclohepten-(1)	1630	1605 (1600)	Cycloheptanon
1-Pyrrolidino-cycloocten-(1)	1630	1590 (1590)	Cyclooctanon
1-Hexamethylenimino-cyclohexen-(1)	1630	1610 (1605)	Cyclohexanon
1-Hexamethylenimino-cyclohepten-(1)	1620	1590 (1590)	Cycloheptanon
1-Hexamethylenimino-cycloocten-(1)	1625	1585 (1580)	Cyclooctanon
α-Morpholino-styrol	wegen störender Banden des aromatischen Ringes ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich		Acetophenon
α-Morpholino-β-methyl-styrol			Propiophenon

Zwischen *N*- und *C*-Mercurierung sollte man auch durch Umsetzung mit Lithiumalanat entscheiden können. Nach der Literatur^{12,30,31)} werden Enamine durch LiAlH_4 nicht reduziert und tertiäre En-ammoniumsalze lediglich in Enamine übergeführt, während Immoniumsalze momentan gesättigte Amine liefern. Bei der Umsetzung des nach IR-spektroskopischen Befunden am Stickstoffatom mercurierten 1-Pyrrolidino-isobuten-(1) mit LiAlH_4 in Äther bei Raumtemperatur schied sich sofort Quecksilber aus; Enamin konnte allerdings nicht nachgewiesen werden. Dagegen wurde bei -70° unter ebenfalls sofortiger Quecksilberabscheidung das erwartete Enamin gefunden. Wurde die Aufarbeitung 1 Minute nach Reduktionsbeginn vorgenommen, so ließen sich 74% 1-Pyrrolidino-isobuten-(1) als Isobutyraldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon nachweisen. Entsprechend wurden nach 15 Minuten 31%, nach 30 Minuten 13% des Hydrazons erhalten.

Die Ausbeuteschwankungen müssen auf Folgereaktionen des Enamins zurückgeführt werden. Diese bestehen wahrscheinlich in der Addition von Halogenalan an die Enamin-Doppelbindung mit anschließender Bildung von Olefin durch Eliminierung³²⁾ bzw. von gesättigtem Amin durch Hydrolyse³³⁾. Da sich im Vergleich zu Enamin-hydrochloriden bei den Mercurierungsprodukten die 4fache Menge an Mischhydrid (AlHCl_2 oder AlH_2Cl) bilden kann, sind die Folgereaktionen begünstigt.

Nach diesen Befunden ist unabhängig von der Enaminstruktur *N*-Mercurierung zu den En-ammoniumsalzen I eingetreten. Weitere Versuche sollen zeigen, ob bei Enaminen überhaupt eine *C*-Mercurierung möglich ist.

Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Zur Darstellung der Enamine vgl. I. c.¹²⁾. Die Mercurierungen wurden in absol. Äther durchgeführt.

1) *1-Pyrrolidino-isobuten-(1) · 2 HgCl₂*: In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und KPG-Rührer versetzte man unter Stickstoff die Lösung von 2.715 g (10 mMol) *Quecksilber(II)-chlorid* in 170 ccm Äther im Laufe von 15 Min. mit 0.626 g (5 mMol) *1-Pyrrolidino-isobuten-(1)* (Sdp.₁₆ 53–55°, n_D^{20} 1.4748). Nach 2stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde durch eine Glasfritte filtriert, der Niederschlag mit 100 ccm frischem Äther 2 Stdn. lang ausgekocht und schließlich i. Vak. über Blaugel getrocknet. Ausb. 94%.

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N} \cdot 2 \text{HgCl}_2$ (668.3) Ber. Cl 21.22 Hg 60.04
Gef. Cl 20.69, 20.70 Hg 58.56, 58.43

Analog wurden die in Tab. 3 aufgeführten Mercurierungsprodukte dargestellt.

30) N. J. LEONARD und A. S. HAY, J. Amer. chem. Soc. 78, 1984 [1956].

31) N. J. LEONARD und F. P. HAUCK, J. Amer. chem. Soc. 79, 5279 [1957].

32) J. W. LEWIS und P. P. LYNCH, Proc. chem. Soc. [London] 1963, 19.

33) J. SANSOULET und Z. WELVART, Bull. Soc. chim. France 29, 77 [1962].

Tab. 3. Mercurierungsprodukte aus Enaminen und Quecksilber(II)-halogeniden

Nr.	Verbindung	Summenformel (Mol.-Gew.)	Eigenschaften	Ausb. (%)	C	H	Br	Cl	Hg	N
2	1-Pyrrolidino- isobuten-(1)-2-HgBr ₂	C ₈ H ₁₅ N·2-HgBr ₂ (846.1)	Gelbliches Pulver	97	Ber. Gef.	14.0 11.2	2.2 2.9	20.7 20.4	37.78 37.78, 37.59	47.42 47.98, 47.33
3	1-Morpholino- buten-(1)-2-HgCl ₂	C ₈ H ₁₅ NO·2-HgCl ₂ (684.3)		88	Ber.	14.0	2.2	20.7	58.6	2.0
4	1-Morpholino- buten-(1)-2-HgBr ₂	C ₈ H ₁₅ NO·2-HgBr ₂ (862.1)	Gelblich anfallend, nach einigen Tagen zitronengelb	85	Ber. Gef.	11.1 11.4	1.8 2.6	37.1 37.7	46.5 46.9	1.6 1.6
5	1-Pyrrolidino- cyclohexen-(1)-2-HgCl ₂	C ₁₀ H ₁₇ N·2-HgCl ₂ (694.3)		98	Ber.	17.3	2.5	20.4	57.8	2.0
6	1-Pyrrolidino- cyclohexen-(1)-2-HgBr ₂	C ₁₀ H ₁₇ N·2-HgBr ₂ (872.1)		99	Ber. Gef.	13.8 13.6	2.0 1.7	36.7 36.3	46.0 45.9	1.6 1.8
7	1-Pyrrolidino- cyclohepten-(1)-2-HgCl ₂	C ₁₁ H ₁₉ N·2-HgCl ₂ (708.3)		80	Ber.	18.7	2.7	20.0	56.6	2.0
8	1-Pyrrolidino- cyclohepten-(1)-2-HgBr ₂	C ₁₁ H ₁₉ N·2-HgBr ₂ (886.2)		89	Ber. Gef.	14.9 14.9	2.2 2.4	36.1 35.9	45.3 45.7	1.6 1.5
9	1-Pyrrolidino- cycloocten-(1)-2-HgCl ₂	C ₁₂ H ₂₁ N·2-HgCl ₂ (722.3)		87	Ber. Gef.	20.0 19.8	2.9 2.9	19.6 19.4	55.5 53.9	1.9 1.9
10	1-Pyrrolidino- cycloocten-(1)-2-HgBr ₂	C ₁₂ H ₂₁ N·2-HgBr ₂ (900.2)		90	Ber.	16.0	2.4	35.5	44.6	1.6
11	1-Hexamethylenimino- cyclohexen-(1)-2-HgCl ₂	C ₁₂ H ₂₁ N·2-HgCl ₂ (722.3)		89a)	Ber.	20.0	2.9	19.6	55.5	1.9
12	1-Hexamethylenimino- cyclohexen-(1)-2-HgBr ₂	C ₁₂ H ₂₁ N·2-HgBr ₂ (900.2)	Farblos anfallend, nach längerer Zeit sich gelbfärbend	90	Ber. Gef.	16.0 16.2	2.4 3.0	35.5 35.5	44.6 44.1	1.6 1.6
13	1-Hexamethylenimino- cyclohepten-(1)-2-HgCl ₂	C ₁₃ H ₂₃ N·2-HgCl ₂ (736.4)		93	Ber. Gef.	21.2 20.9	3.1 4.0	19.3 19.9	54.5 55.0	1.9 1.9

14	1-Hexamethylenimino-cyclohepten-(1)-2HgBr ₂	C ₁₃ H ₂₃ N·2HgBr ₂ (914.2)	Fast farblos anfallend, nach einigen Wochen Verfärbung	91	Ber. 17.1 2.5 35.0 Gef. 17.3 3.0 35.4	43.9 1.5 43.2 1.5
15	1-Hexamethylenimino-cycloocten-(1)-2HgCl ₂	C ₁₄ H ₂₅ N·2HgCl ₂ (750.4)		89	Ber. 22.4 3.4 Gef. 22.1 3.9	18.9 53.5 1.9 19.1 53.9 1.9
16	1-Hexamethylenimino-cycloocten-(1)-2HgBr ₂	C ₁₄ H ₂₅ N·2HgBr ₂ (918.2)	Farblos, sich nicht verändernd	93	Ber. 18.1 2.7 34.4 Gef. 18.2 3.1 35.0	43.2 1.5 43.0 1.5
17	α-Morpholino-styrol-2HgCl ₂	C ₁₂ H ₁₅ NO·2HgCl ₂ (732.3)		81 b)	Ber. 19.7 2.1 Gef. 19.7 2.9	19.4 54.8 1.9 19.5 54.9 1.9
18	α-Morpholino-styrol-2HgBr ₂	C ₁₂ H ₁₅ NO·2HgBr ₂ (910.1)	c)	85	Ber. 15.8 1.7 35.1 Gef. 16.1 1.9 35.4	44.1 1.5 44.0 1.6
19	α-Morpholino-β-methyl-styrol-2HgCl ₂	C ₁₃ H ₁₇ NO·2HgCl ₂ (746.3)		84	Ber. 20.9 2.3 Gef. 20.4 3.1	19.0 53.8 1.9 19.3 54.1 1.9
20	α-Morpholino-β-methyl-styrol-2HgBr ₂	C ₁₃ H ₁₇ NO·2HgBr ₂ (924.2)	Nach Wochen sich gelbbraun verfärbend	90	Ber. 16.9 1.9 34.6 Gef. 17.2 2.5 34.9	43.4 1.5 43.9 1.4
21	1-Morpholino-cyclohexen-(1)-2HgCl ₂	C ₁₀ H ₁₇ NO·2HgCl ₂ (710.3)		90	Ber. 16.9 2.4 Gef. 16.5 3.2	20.0 56.5 2.0 20.9 56.9 1.9
22	1-Morpholino-cyclohexen-(1)-2HgBr ₂	C ₁₀ H ₁₇ NO·2HgBr ₂ (888.1)	Nach Wochen sich unter Braunfärbung zersetzend	91	Ber. 13.5 1.9 36.0 Gef. 14.6 3.0 35.7	45.2 1.6 45.0 1.7
23	1-Morpholino-cyclohepten-(1)-2HgCl ₂	C ₁₁ H ₁₉ NO·2HgCl ₂ (724.3)		87	Ber. 18.2 2.6 Gef. 19.7 3.5	19.6 55.4 1.9 20.1 55.9 2.0
24	1-Morpholino-cyclohepten-(1)-2HgBr ₂	C ₁₁ H ₁₉ NO·2HgBr ₂ (902.1)	Gelblich	93	Ber. 14.6 2.1 35.4 Gef. 14.2 2.9 35.1	44.5 1.6 44.5 1.5
25	1-Morpholino-cycloocten-(1)-2HgCl ₂	C ₁₂ H ₂₁ NO·2HgCl ₂ (738.3)		94	Ber. 19.5 2.9 Gef. 19.5 3.5	19.2 54.3 1.9 20.1 55.6 1.9
26	1-Morpholino-cycloocten-(1)-2HgBr ₂	C ₁₂ H ₂₁ NO·2HgBr ₂ (916.2)		93	Ber. 15.7 2.3 34.9 Gef. 15.9 2.9 35.5	43.8 1.5 43.9 1.4

a) Aus 2.72 g (10 mMol) HgCl₂ und 0.90 g (5 mMol) Enamin vom Sdp.₁₀ 133° (hergestellt aus äquimolaren Mengen Cyclohexanon und Hexamethylenimin mit Katalysator K 10 der Sud-Chemie AG).

b) Bei der Darstellung des Enamins aus Acetophenon und überschüss. Morpholin ließ sich die Reaktionsdauer mit Katalysator K 10 von 90 auf 24 Stdn. herabsetzen.

c) Das aus 3.60 g (10 mMol) HgBr₂ und 0.95 g (5 mMol) Enamin entstandene Addukt färbte sich im Laufe einiger Tage gelb und ging nach längerer Zeit in ein braunes, viskoses, nach Acetophenon riechendes Öl über.

27) *Äthanol* von 1-Pyrrolidino-isobuten-(1) · 2 HgCl₂: 334 mg (0.5 mMol) Addukt wurden mit 20 ccm *Äthanol* und 0.04 ccm 0.857 n *äthanol. HCl* 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der Bodenkörper ließ sich durch Vergleich der IR-Spektren und der Debyeogramme als kalomelhaltiges *Pyrrolidin · HgCl₂* identifizieren. Aus dem Filtrat fiel mit 2.4-Dinitrophenylhydrazin³⁴⁾ ein quecksilberfreies Hydrazon vom Schmp. 170–174° (aus Methanol/Wasser), welches papierchromatographisch³⁵⁾ als *Isobutyraldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon* identifiziert wurde.

28) *Umsetzung von 1-Pyrrolidino-isobuten-(1) · 2 HgCl₂ mit Lithiumalanat*: In die auf –70° gekühlte Lösung von 31.5 mg (0.83 mMol) LiAlH₄ in 2 ccm Äther wurden unter Stickstoff und unter Rühren im Verlauf von 1 Min. 334 mg (0.5 mMol) des Adduktes portionsweise eingetragen, wobei sich augenblicklich *Quecksilber* abschied. Sofort anschließend wurde mit 2 ccm wassergesätt. Äther, dann mit 1 ccm Wasser hydrolysiert, aufgetaut und mit 1 ccm 2 n H₂SO₄ angesäuert. Nach ca. 15stdg. Rühren wurde das Quecksilber unter Kühlung mit einer G4-Fritte abfiltriert, mit 2 n H₂SO₄, Wasser und Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 196 mg Hg, entspr. 98-proz. Umsatz.

Die wäbr. Phase des Filtrats brachte man mit 2 n NaOH auf pH 3–4. Nach Ausschütteln mit Äther wurden die vereinigten organischen Extrakte mit der Lösung von 300 mg 2.4-Dinitrophenylhydrazin in 2 ccm konz. H₂SO₄, 3 ccm Wasser und 15 ccm Methanol versetzt. Die klare Lösung wurde nach 15 Stdn. bei maximal 40° i. Vak. eingengt, mit 5 ccm Methanol und 5 ccm Wasser versetzt und nochmals auf kleines Vol. eingengt. Danach wurde das Hydrazon mit Wasser ausgefällt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 93 mg (74%) *Isobutyraldehyd-2.4-dinitrophenylhydrazon*, das papierchromatographisch identifiziert wurde.

Die verbliebene wäbr. Phase wurde mit 2 n NaOH alkalisiert (Fällung von LiAlO₂), zur Hydrolyse evtl. entstandener Al–N-Verbindungen 15 Min. unter Rückfluß erhitzt und anschließend mit 15 ccm Äther extrahiert. 10 µl der Ätherlösung wurden auf mit Dekalin imprägniertem Papier (Schleicher & Schüll 2043 b) mit dem Laufmittel Butanol/Methanol/Wasser (15 : 80 : 5, mit Dekalin gesätt.) absteigend chromatographiert. Nach einer Laufzeit von 15 Stdn. war mit Dragendorff-Reagenz *N-Isobutyl-pyrrolidin* nur in Spuren nachweisbar. Ein Nachweis des Pyrrolidins ist wegen seiner Flüchtigkeit auf diesem Wege nicht möglich.

Wurde das Reaktionsgemisch nach der Reduktion 15 Min. auf –70° gehalten, wie angegeben hydrolysiert und aufgearbeitet, so betrug die Ausbeute an *Hydrazon* noch 39 mg (31%); sie erniedrigte sich weiter auf 16 mg (13%) bei einer Reaktionszeit von 30 Min. bei –70°.

³⁴⁾ R. L. SHRINER, R. G. FUSON und D. Y. CURTIN, The systematic identification of organic compounds, 4. Aufl., S. 219, J. Wiley, New York 1956.

³⁵⁾ L. HORNER und W. KIRMSE, Liebigs Ann. Chem. 597, 48 [1955].