

KLAUS BRODERSEN, GÜNTER OPITZ
und DIETRICH BREITINGER

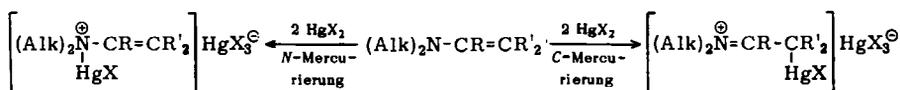
C-Mercurierung von tertiären Enaminen

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 14. März 1964)

Der bisher einzige Fall einer C-Mercurierung von Enaminen wurde bei der Umsetzung von 1-Pyrrolidino-cyclopenten-(1) mit Quecksilber(II)-chlorid und -bromid in Äther gefunden. Unter den gleichen Bedingungen gelang die C-Mercurierung von 1-Dicyclohexylamino-2-methyl-propen-(1) nicht.

Die Mercurierung tertiärer Amine mit Quecksilber(II)-chlorid oder -bromid in wenig polaren Lösungsmitteln wie Äther führt zu Ammoniumsalzen mit Hg—N-Bindung^{1,2}. Tertiäre *Enamine* werden unter den gleichen Versuchsbedingungen in α,β -ungesättigte Ammoniumsalze mit Hg—N-Bindung übergeführt³. Im Unterschied zu gesättigten Aminen bieten tertiäre Enamine dem elektrophil angreifenden Quecksilberhalogenid die Möglichkeit zur N-Mercurierung und zur Bildung einer Hg—C-Bindung durch Angriff am β -C-Atom des Enamins:



1-Pyrrolidino-cyclopenten-(1), -cyclohexen-(1), -cyclohepten-(1) und -cycloocten-(1) lieferten mit Chlorwasserstoff auch bei -70° rasch Imoniumsalze; N-Protonierung war nicht nachweisbar⁴. Direkte C-Alkylierung gelang am 1-Dicyclohexylamino-2-methyl-propen-(1) und -2-äthyl-hexen-(1)⁵. Nach diesen Befunden sind die Chancen für eine C-Mercurierung günstig bei Enaminen aus cyclischen Ketonen und Pyrrolidin, sowie bei Enaminen, deren N-Atom durch raumerfüllende Gruppen abgeschirmt ist.

Eine besonders große Reaktionsfähigkeit kommt nach unseren früheren Beobachtungen dem 1-Pyrrolidino-cyclopenten-(1) (I) zu. Es neigt bei Alkylierungen und Acylierungen stark zu Nebenreaktionen, kann aber im festen Zustand (Schmp. -20 bis -17°) unter Stickstoff unzersetzt aufbewahrt werden. Bei der Umsetzung mit Quecksilber(II)-chlorid bzw. -bromid in Äther erhält man farblose, röntgenamorphe Niederschläge der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N} \cdot n \text{ HgX}_2$ ($n = 1.9$ für $\text{X} = \text{Cl}$, $n = 2.0$ für $\text{X} = \text{Br}$). Die *hypochrome* Verschiebung^{6,7} der Doppelbindungsabsorption von

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

2) D. BREITINGER, Dissertat., Techn. Hochschule Aachen 1964.

3) K. BRODERSEN, G. OPITZ, D. BREITINGER und D. MENZEL, Chem. Ber. **97**, 1155 [1964].

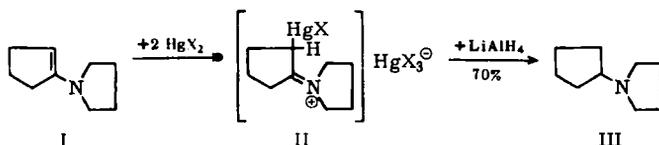
4) G. OPITZ und A. GRIESINGER, Liebigs Ann. Chem. **665**, 101 [1963].

5) G. OPITZ, Liebigs Ann. Chem. **650**, 122 [1961].

6) N. J. LEONARD und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **76**, 2781 [1954]; **78**, 3457 [1956]; **79**, 5279 [1957]; J. org. Chemistry **21**, 344 [1956].

7) G. OPITZ, H. HELLMANN und H. W. SCHUBERT, Liebigs Ann. Chem. **623**, 117 [1959].

1630/cm im Enamin nach 1657/cm in den Addukten spricht für die Bildung eines Imoniums Salzes (II) und damit für α -C-Mercurierung.



Zum Strukturbeweis sollte das Salz II zum α -Halogenmercuri-cyclopentanon hydrolysiert und das Keton als 2,4-Dinitrophenylhydrazon charakterisiert werden. Dieser Weg scheidet aber aus, da unter den Bedingungen der Hydrazonebildung die Hg—C-Bindung acidolytisch gespalten wird⁸⁾. Bei der Umsetzung der Addukte II mit Kaliumformiat in Dimethylformamid in Gegenwart von Kalium-tert.-butanolat findet neben der Reduktion zu *N*-Cyclopentyl-pyrrolidin (III) Rückbildung des Enamins statt. Ein Strukturbeweis kann aus dieser Reaktion ebenfalls nicht abgeleitet werden.

Übersichtlich und eindeutig verläuft die Reduktion des Quecksilber(II)-chlorid-Addukts mit Lithiumalanat in Äther bei -70° . Mit der schon beschriebenen Technik³⁾ ist auch sofort nach der Reaktion keine Spur von Cyclopentanon-2,4-dinitrophenylhydrazon nachweisbar. Man erhält in 70-proz. Ausbeute *N*-Cyclopentyl-pyrrolidin (III), das mit aus 1-Pyrrolidino-cyclopenten-(1) durch Reduktion mit Ameisensäure⁹⁾ dargestelltem Vergleichsmaterial übereinstimmt. Diese Befunde sichern zumindest weitgehende C-Mercurierung.

Die Erwartung, daß die räumliche Abschirmung des N-Atoms im 1-Dicyclohexylamino-2-methyl-propen-(1) zu einer Bevorzugung der C-Mercurierung führen würde, erfüllte sich nicht. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Enaminen³⁾ entstehen Niederschläge der Zusammensetzung 1 Enamin · 3,0 HgX₂. Sie müssen aufgrund der bathochromen Verschiebung der Doppelbindungsabsorption von 1670/cm im Enamin nach 1610 bzw. 1604/cm im Addukt mit Quecksilber(II)-chlorid bzw. -bromid als *N*-Halogenmercuri-enammoniums Salze aufgefaßt werden. Die bei Vorliegen dieser Struktur zu erwartende Regenerierung des Enamins durch Umsetzung mit Lithiumalanat bei -70° tritt ein, aber nur zu 19 bzw. 12%. Daneben entsteht *N*-Isobutyl-dicyclohexylamin, vermutlich durch Weiterreaktion des freigesetzten Enamins mit Halogenalanen³⁾; derartige Folgereaktionen werden hier durch das hohe Verhältnis von Halogen:Enamin (6:1) besonders begünstigt sein. Nach diesen Ergebnissen ist anzunehmen, daß trotz der drei voluminösen Reste am N-Atom des Enamins *N*-Mercurierung eingetreten ist.

Bei der C-Mercurierung von Enaminen dürfte es sich um eine einstufige Reaktion handeln. Während mit Halogenwasserstoff zuerst durch *N*-Protonierung ein Enammoniumsalz entstehen und dieses durch prototrope Isomerisierung ins C-protonierte Imoniumsalz übergehen kann, erscheint eine „mercurotrope“ Umwandlung der *N*-Halogenmercuri-enammoniumsalze unter den milden Reaktionsbedingungen ausgeschlossen. Die Sonderstellung des 1-Pyrrolidino-cyclopentens-(1) beruht auf der

⁸⁾ A. A. MORTON und H. P. PENNER, J. Amer. chem. Soc. 73, 3300 [1951].

⁹⁾ P. L. DE BENNEVILLE und J. H. MACARTNEY, J. Amer. chem. Soc. 72, 3073 [1950].

bekannt¹⁰⁾ Tendenz der Fünfringe zur Herstellung einer exocyclischen Doppelbindung, gegen die sich Sechsringe sträuben. Die Verknüpfung zweier Fünfringe durch eine beiden Ringen gemeinsame Doppelbindung wie in II ist energetisch erheblich günstiger als die analoge Verknüpfung eines Fünfringes mit einem Sechsring oder gar die zweier Sechsringe (Imoniumsalze von Pyrrolidino-cyclohexen bzw. Piperidino-cyclohexen). Eine erneute IR-spektroskopische Untersuchung der Addukte aus 1-Pyrrolidino-cyclohexen-(I) und Quecksilber(II)-halogeniden ergab überwiegende *N*-Mercurierung³⁾ mit Anteilen von *C*-Mercurierung.

Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Ausbeuten sind in % d. Th. angegeben. Die Äquivalentgewichte wurden durch Titration mit 0.1 *n* HClO₄ in Eisessig nach Lit.¹¹⁾ ermittelt.

*1-Pyrrolidino-cyclopenten-(I) (I)*¹²⁾: Aus je 0.5 Mol *Cyclopentanon* und *Pyrrolidin* erhielt man nach 2stdg. Erhitzen mit 150 ccm Benzol am Wasserabscheider 74% *Enamin* vom Sdp.₁₁ 89–90.5°, Sdp.₁ 58–59°, n_D^{20} 1.5123, d_4^{20} 0.944, $\nu_{C=C}$ 1630/cm (nach Lit.¹²⁾; Sdp.₁₄ 88–89°, n_D^{20} 1.5147, $\nu_{C=C}$ 1630/cm). Bei der Feindestillation erstarrte die Base in der auf –70° gekühlten Vorlage völlig farblos. Schmp. –20 bis –17°.

N-Cyclopentyl-pyrrolidin (III)^{4,13)}: Aus *I* durch Reduktion mit *Ameisensäure* dargestellt. Ausb. 84%. Sdp.₁₂ 67–68.5°, n_D^{20} 1.4748 (nach Lit.⁴⁾; Sdp.₁₀ 64.5°, n_D^{20} 1.4740).

C₉H₁₇N (139.3) Äquiv.-Gew. Gef. 139.4

R_F-Wert³⁾: 0.77 ± 0.03.

Pikrat: Aus Äthanol Nadeln vom Schmp. 153–154° (nach Lit.⁴⁾; 155–156°).

Tetraphenylborat: Schmp. 162–165° (Zers.), aus Aceton/Wasser.

1-Pyrrolidino-cyclopenten-(I) · 1.9 HgCl₂ (II, X = Cl): Aus 1.37 g (10 mMol) *Enamin I* in 40 ccm Äther und 5.43 g (20 mMol) *HgCl₂* in 350 ccm Äther entstanden 6.47 g (95%) farbloses Addukt.

C₉H₁₅N · 1.9 HgCl₂ (653.1) Ber. C 16.55 H 2.32 Cl 20.63 Hg 58.36 N 2.14
Gef. C 18.80 H 2.37 Cl 20.95 Hg 58.48 N 2.45
18.69 2.36 20.60 58.46 2.46

IR-Spektrum: Starke Imoniumbande bei 1657/cm.

Umsetzung mit Kaliumformiat: 340 mg (0.5 mMol) des Addukts lieferten mit 139 mg (1.65 mMol) Kaliumformiat und 135 mg (1.1 mMol) Kalium-tert.-butanolat in 3 ccm Dimethylformamid nach 1 Stde. bei 30° 191 mg (95%) *Quecksilber*, 52 mg (40%) *Cyclopentanon-2.4-dinitrophenylhydrazon* und chromatographisch nachgewiesenes *N-Cyclopentyl-pyrrolidin*.

Reduktion mit Lithiumalanat: Aus 340 mg (0.5 mMol) des Addukts und 31.5 mg (0.83 mMol) LiAlH₄ erhielt man in Äther bei –70° in 70-proz. Ausb. *N-Cyclopentyl-pyrrolidin*, das als Pikrat und Tetraphenylborat identifiziert wurde. Ein 2.4-Dinitrophenylhydrazon konnte nicht erhalten werden.

¹⁰⁾ H. C. BROWN, J. H. BREWSTER und H. SHECHTER, J. Amer. chem. Soc. 76, 467 [1954].

¹¹⁾ F. PELLERIN, Bull. Soc. chim. France 1959, 285.

¹²⁾ M. E. KUEHNE, J. Amer. chem. Soc. 81, 5400 [1959].

¹³⁾ Y. K. YUREV, L. E. ALEKSANDROV, A. V. ARBATZKII, V. M. KARATAEV, I. K. KOROBITSYNA und M. A. PRYANISHNIKOVA, J. allg. Chem. (russ.) 19, 1730 [1949]; C. A. 44, 1482 [1950].

1-Pyrrolidino-cyclopenten-(1)·2HgBr₂ (II, X = Br): Aus 1.37 g (10 mMol) *Enamin I* und 7.21 g (20 mMol) *HgBr₂* entstanden in Äther 8.24 g (96%) farbloses, luftbeständiges Addukt.

C₉H₁₅N·2 HgBr₂ (858.1) Ber. C 12.60 H 1.76 Hg 46.75 N 1.63
Gef. C 12.53, 12.35 H 1.28, 1.42 Hg 46.47, 46.31 N 1.65, 1.58

IR-Spektrum: Starke Imoniumbande bei 1657/cm.

1-Dicyclohexylamino-2-methyl-propen-(1)⁵⁾: Im mit Calciumhydrid gefüllten Soxhlet-Extraktor wurden 36.05 g (0.5 Mol) *Isobutyraldehyd*, 90.65 g (0.5 Mol) *Dicyclohexylamin* und 0.5 g *p-Toluolsulfonsäure* mit 200 ccm Toluol 3 Tage lang erhitzt. Fraktionierte Destillation lieferte 18.74 g (16%) *Enamin* vom Sdp._{0.6} 100.5–103°, n_D^{20} 1.4992, $\nu_{C=C}$ 1670/cm, schwach (nach Lit.⁵⁾; Sdp.₁ 117–119°, $\nu_{C=C}$ 1640–1680/cm).

C₁₆H₂₉N (235.4) Äquiv.-Gew. Gef. 238.2

N-Isobutyl-dicyclohexylamin: Das Gemisch aus 4.70 g (20 mMol) *1-Dicyclohexylamino-2-methyl-propen-(1)* und 1.02 g (22 mMol) *Ameisensäure* entwickelte nur sehr langsam CO₂. Nach 4stdg. Erwärmen auf 80° erhielt man 4.29 g (90%) *N-Isobutyl-dicyclohexylamin* als farblose Kristalle vom Schmp. 83–84° (aus Methanol).

C₁₆H₃₁N (237.4) Ber. C 80.97 H 13.17 N 5.90
Gef. C 80.62, 80.48 H 13.57, 13.55 N 6.26, 6.35 Äquiv.-Gew. Gef. 239

R_F -Wert: 0.64 ± 0.03 (*Dicyclohexylamin* R_F 0.81 ± 0.03).

Pikrat: Schmp. 150–151.5° (aus Äthanol).

1-Dicyclohexylamino-2-methyl-propen-(1)·3HgCl₂: Die vereinigten Lösungen von 1.18 g (5 mMol) *Enamin* in 30 ccm Äther und 4.073 g (15 mMol) *HgCl₂* in 300 ccm Äther lieferten nach 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß 4.68 g (89%) farbloses Addukt.

C₁₆H₂₉N·3 HgCl₂ (1050.0) Ber. Cl 20.26 Hg 57.31 N 1.33 Gef. Cl 20.30 Hg 57.43 N 1.35

IR-Spektrum: Starke C=C-Bande bei 1610/cm.

Reduktion mit Lithiumalanat: Nach der Reduktion von 525 mg (0.5 mMol) Addukt mit 42 mg (1.1 mMol) LiAlH₄ in Äther bei –70° wurden 24 mg (19%) *Isobutyraldehyd-2,4-dinitrophenylhydrizon* isoliert. In der Aminfraktion konnte chromatographisch viel *N-Isobutyl-dicyclohexylamin* und wenig *Dicyclohexylamin* nachgewiesen werden.

1-Dicyclohexylamino-2-methyl-propen-(1)·3HgBr₂: Aus 1.18 g (5 mMol) *Enamin* in 30 ccm Äther und 5.406 g (15 mMol) *HgBr₂* in 300 ccm Äther entstanden 5.95 g (91%) gelbliches, lichtempfindliches Addukt.

C₁₆H₂₉N·3 HgBr₂ (1316.7) Ber. Br 36.42 Hg 45.71 N 1.06
Gef. Br 36.37 Hg 45.25 N 1.05

IR-Spektrum: Starke C=C-Bande bei 1604/cm.

Reduktion mit Lithiumalanat: Nach der Umsetzung von 658 mg (0.5 mMol) Addukt mit 42 mg (1.1 mMol) LiAlH₄ in Äther bei –70° erhielt man 15 mg (12%) *Isobutyraldehyd-2,4-dinitrophenylhydrizon*. In der Aminfraktion ließ sich chromatographisch *N-Isobutyl-dicyclohexylamin* neben wenig *Dicyclohexylamin* nachweisen.