

Übergangsmetallaktivierte organische Verbindungen, XI¹⁾**Verknüpfung gesättigter sechsgliedriger Ringe über C- oder N-Atome via Kupferverbindungen**

Jörg Jackisch †, Jochen Legler und Thomas Kauffmann*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 1. Juni 1981

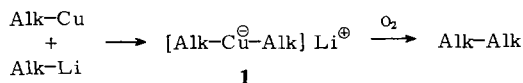
Die CC-Verknüpfung von Alkyl- oder NN-Verknüpfung von Dialkylaminogruppen durch oxidative Kupplung via Kupferverbindungen wird meist durch β -Eliminierung einer Kupferhydrid-Spezies gestört oder vereitelt. Diese bei Dialkylaminogruppen besonders wirksame Störaktion tritt bei gesättigten sechsgliedrigen Ringen in den Hintergrund, so daß die Kupplung in präparativ brauchbarer Ausbeute abläuft. Das Sauerstoffatom des Dialkylamins Morpholin bewirkt als zusätzliches Koordinationszentrum eine völlige Unterdrückung der Kupferhydrid-Eliminierung, so daß es bei dieser Verbindung ausschließlich zur Kupplung kommt.

Transition Metal Activated Organic Compounds, XI¹⁾**Connection of Saturated Six-membered Ring Systems at C- or N-Atoms via Copper Compounds**

The CC-coupling of alkyl- or NN-coupling of dialkylamino groups via copper compounds is, as a rule, disturbed or thwarted by β -elimination of a copper hydride species. This disturbing reaction, especially effective with dialkylamino groups, is strongly diminished with saturated six-membered rings which undergo coupling in preparatively useful yields. The oxygen atom in the dialkylamine morpholine as an additional coordination center completely suppresses the copper hydride elimination, thus only coupling is observed.

Bei Übergangsmetallalkylen sind als Thermolysereaktionen besonders häufig: a) β -Metallhydrid-Eliminierung unter Olefinbildung, b) Reduktive Eliminierung unter CC-Kupplung.

Whitesides et al.^{2a)} wiesen am Beispiel von *n*-Butyl(trioctylphosphan)kupfer(I) die Abspaltung einer Kupferhydrid-Spezies nach und zeigten, daß diese zur Alken- und Alkan-Bildung führende Reaktion (Mechanismus analog Schema 2) zurückgedrängt werden kann, wenn das Kupfer(I)-alkyl mit der entsprechenden Alkyl lithium-Verbindung zum Cuprat **1** komplexiert und mit Sauerstoff oxidiert wird^{2b)}.



Wir fanden weitere Möglichkeiten zur Unterdrückung der Kupferhydrid-Eliminierung und konnten dadurch erstmals sekundäre Amine oxidativ zu Hydrazinen

kupplern^{3,4)}. In der vorliegenden Arbeit werden die Einzelheiten unserer Untersuchungen mitgeteilt.

A. Kupplungen via Alkylkupfer-Verbindungen⁵⁾

a) Wir fanden bei der oxidativen Kupplung von *n*-Octylmagnesiumbromid zu *n*-Hexadecan, daß tiefe Temperaturen und Anwendung von CuCl_2 die Kupplung, höhere Temperaturen und CuCl dagegen die konkurrierende Disproportionierung fördern (Abb. 1).

Da die näher untersuchten CC-Kupplungen via Organokupferverbindungen nichtradikalisch verlaufen^{4,6)} und Styrol-Zusatz die Zersetzung von *n*-Octylkupfer(I) zu *n*-Hexadecan, *n*-Octan und *n*-Octen nicht beeinflusste (siehe 2.6. im experimentellen Teil), ist anzunehmen, daß auch bei den hier behandelten Kupplungsreaktionen Radikale nicht auftreten. Die Frage⁴⁾, ob die zu kupplenden Reste nur an einem oder an zwei verschiedenen Kupferatomen haften, ist ungeklärt. Da aber eine ganze Reihe von Kupplungen via Organoübergangsmetallverbindungen bekannt sind, die nachweislich durch reduktive Eliminierung zweier am gleichen Metallatom haftender Reste erfolgen (intramolekulare Kupplung)⁷⁾, ist Analoges auch bei den hier behandelten Kupplungen zu *n*-Hexadecan wahrscheinlich.

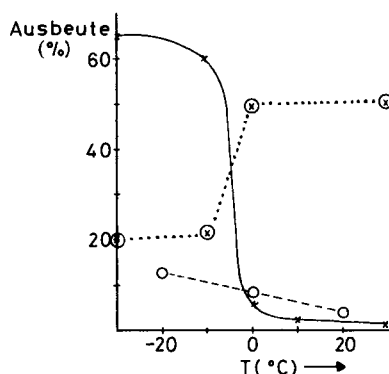
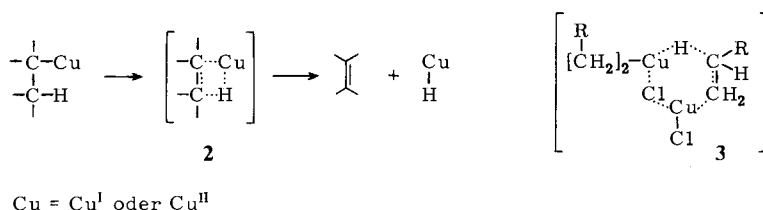


Abb. 1. Ausbeute an Kupplungsprodukt *n*-Hexadecan bei der Umsetzung von *n*-Octylmagnesiumbromid in Ether mit 1 mol CuCl_2 (—) oder CuCl (-----) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (siehe 2.2. im experimentellen Teil). Ausbeute an 1-Octen^{a)} bei der Kupplung mit CuCl_2 (.....)

b) Auch die Art des Alkylrestes beeinflusst das Kupplungs-Disproportionierungs-Verhältnis: Nach Tab. 1 (Kupplungen bei 0°C) ist beim Cyclohexylrest der Kupplungsanteil viel höher als beim Cyclopentyl- oder *n*-Octylrest. Da *syn*-Eliminierungen mit koplanarem Übergangszustand beim Cyclohexylrest wegen dessen stabiler Sesselkonformation energetisch weit ungünstiger sind als beim Cyclopentylrest oder bei offenkettigen Alkanen⁸⁾, wird die Ausnahmestellung des Cyclohexylrestes am besten so erklärt, daß die Disproportionierung durch eine *syn-koplanare* β -Eliminierung einer Kupferhydrid-Spezies eingeleitet wird und daher bei den Cyclohexylkupfer-Verbindungen ge-

a) Die Ausbeute an *n*-Octan ist praktisch gleich.

hemmt ist. Für die *syn*-Eliminierung von Kupferhydrid-Spezies kommt in erster Linie ein vierzentriger Übergangszustand des Typs 2 in Betracht; bei der Zersetzung von Kupfer(II)-Spezies ist aber auch ein sechszentriger Übergangszustand des Typs 3 denkbar.



Tab. 1. Umsetzung von Alkylmagnesiumbromiden RMgBr mit 1 mol CuCl₂ (eingeklammerte Ausbeuten mit CuCl) in Ether bei 0°C zum Kupplungsprodukt R-R und zu den Disproportionierungsprodukten Alkan und Alken

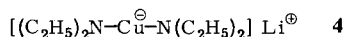
R	R-R	Ausb. (%) Alkan	Alken
Octyl	9 (3)	47 (47)	43 (49)
Cyclohexyl	58 (26)	21 (39)	21 (34)
Cyclopentyl	1	46	42

B. Kupplungen via Kupferamide⁹⁾

Umsetzungen von *N*-Chlordialkylaminen mit feinverteiltem Kupfer führten statt zu den erwarteten Tetraalkylhydrazinen zu Azomethinen¹⁰⁾. Da *N*-Kupfer-Verbindungen sekundärer Amine, wie unten gezeigt, sehr stark zur Azomethin-Bildung neigen, dürften dabei primär solche Verbindungen entstanden sein.

Um Lithiumdiethylamid in Ether zum Tetraethylhydrazin zu kuppeln, setzten wir 2 mol Lithiumdiethylamid mit 1 mol CuCl um und oxidierten das Produkt, bei dem es sich um den anionischen Komplex 4 handeln dürfte, mit Sauerstoff. Außerdem ließen wir bei verschiedenen Temperaturen CuCl₂ auf Lithiumdiethylamid einwirken. Das erwartete Kupplungsprodukt entstand aber in keinem Falle.

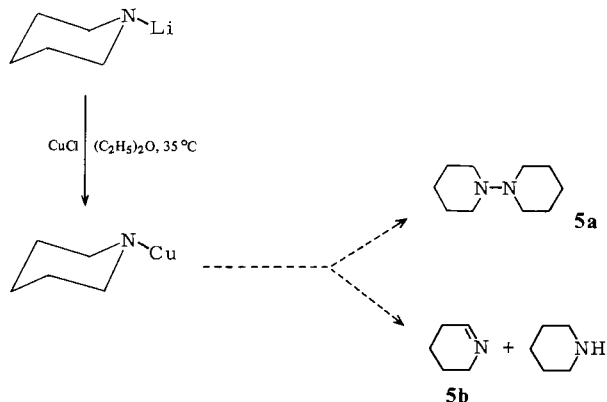
Dagegen bildeten sich entsprechende Kupplungsprodukte, als von den *sechsgliedrigen cyclischen* Verbindungen Lithiumpiperidid und -morpholid ausgegangen wurde, wobei sich die Anwesenheit des entsprechenden freienamins sehr günstig auswirkte (Tab.2). Wegen der relativ hohen thermischen Stabilität der Amide des einwertigen Kupfers mußten die Lithiumamide jeweils mit CuCl₂ oder CuCl/O₂ umgesetzt werden.



Bei Kupplungsversuchen mit *Lithiumpiperidid* in Abwesenheit von freiem Piperidin wurde gemäß Schema 1 neben dem Hydrazin-Derivat *N,N'*-Bipiperidin (**5a**) und dem Azomethin Δ¹-Piperidein (**5b**) auch eine *äquimolare* Menge Piperidin nachgewiesen. Außer der Kupplung findet also wie bei den Alkylkupfer-Verbindungen (s. einleitenden Abschnitt und Abschnitt A.) Disproportionierung der Liganden statt.

Wie Tab. 2 zeigt (Versuch 1 und 2), wirkt sich im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Kupplung von Alkylresten²⁾ die Herstellung eines anionischen Komplexes als Kupplungsvorstufe eher ungünstig auf die Ausbeute an Kupplungsprodukt aus. Die 100% übersteigende Ausbeute bei Versuch 1 und 2 zeigt, daß das freie Piperidin in den Kupplungs- und/oder Disproportionierungsprozeß einbezogen wird.

Schema 1

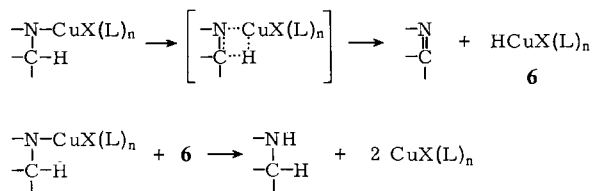


Tab. 2. Kupplung von Lithiumamiden mit CuCl/O₂ oder CuCl₂ zu Hydrazinen in Ether bei 35°C, z. T. in Anwesenheit von freiem Amin (Ausbeuten auf eingesetztes Lithiumamid bezogen)

Versuch Nr.	Li-Amid	Kupplungsreagentien	Cu-Halogenid: Li-Amid: freies Amin	Ausb. (%) Kupplungsprodukt	Azo- methin
1	Li-Piperidid	CuCl/O ₂	1:1:20	110	120
2	Li-Piperidid	CuCl/O ₂	1:2:20 ^{a)}	118	210
3	Li-Piperidid	CuCl/O ₂	1:1:2	29	34
4	Li-Piperidid	CuCl/O ₂	1:1:0	11	10 ^{b)}
5	Li-Piperidid	CuCl ₂ ^{c)}	1:1:0	8	14 ^{b)}
6	Li-Morpholid	CuCl/O ₂	1:1:9.5	80	—
7	Li-Pyrrolidid	CuCl/O ₂	1:1:9.5	—	278
8	Li-Diethylamid	CuCl/O ₂	1:1:7.2	—	31
9	Li-(<i>N</i> -Methylanilid)	CuCl/O ₂	1:1:6.6	—	Harz- bildung

a) Aufgrund der stöchiometrischen Verhältnisse dürfte in diesem Fall ein zu 4 analoger anionischer Komplex entstehen. — b) Daneben entstehen ≈ 10% Piperidin. — c) Weiterer Versuch mit CuCl₂ s. Tab. 3.

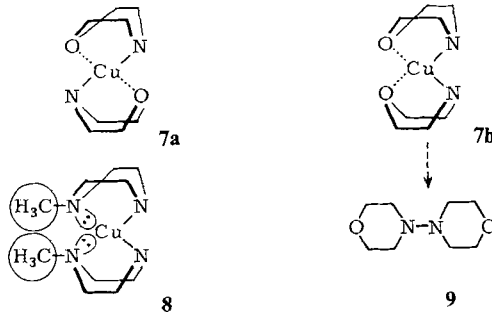
Schema 2



Daß die Disproportionierung, die sonst der Kupplung den Rang abläuft, bei den sechsgliedrigen cyclischen Amidinen anteilmäßig zurücktritt, entspricht den Verhältnissen bei den *Alkyl*kupfer-Verbindungen (siehe Abschnitt A.) und kann analog erklärt werden. Die Bildung gleicher Teile Piperidein und Piperidin erlaubt darüber hinaus den Schluß, daß analog dem von *Whitesides* et al.²⁾ postulierten und experimentell untermauerten Mechanismus der Disproportionierung von *n*-Butyl(trioctylphosphan)kupfer(I) die durch β -Eliminierung gebildete Kupfer(II)-hydrid-Spezies **6** mit noch vorhandenem Kupferamid zum freien Amin und einer Kupfer(I)-Spezies reagiert (Schema 2).

Besonderes Interesse verdient der Befund, daß es beim *Lithiummorpholid* überhaupt nicht zur Kupferhydrid-Eliminierung kommt, da hiermit eine weitere für die Kupplung günstige Voraussetzung gefunden wurde: Diese Beobachtung steht sicherlich damit in Zusammenhang, daß der Morpholin-Sauerstoff eine zusätzliche Koordination an das Metall erlaubt. Nimmt man an, daß sich im Zuge von Gleichgewichtsreaktionen die Komplexe **7a** und **7b** mit wannenförmigen zweizähligen Morpholid-Liganden bilden, wird die Kupplung als einziger Zerfallsweg verständlich, denn durch Fixierung der Morpholin-Gruppen in der Wannenförmigkeit wird die *syn*-koplanare β -Eliminierung einer Kupferhydrid-Spezies sehr erschwert. Auf der anderen Seite könnte der Kupplungsprozeß davon profitieren, daß das Kupplungsprodukt **9** als potentiell vierzähliger Ligand mit der entstehenden Kupferspezies einen energetisch günstigen Komplex bildet.

7b ist als Vorstufe von **9** wahrscheinlicher als **7a**, da die NN-Verknüpfung eher im Zuge der reduktiven Eliminierung *cis*-ständiger Reste als *trans*-ständiger Reste erfolgen dürfte (Analogie: Lit.^{7c)}).



N-Methylpiperazin bietet formal ebenfalls ein weiteres Koordinationszentrum. Es wurde deshalb auch *Lithium-(N-methylpiperazid)* mit CuCl/O_2 oder CuCl_2 umgesetzt. Überraschenderweise entstand keine Spur des erwarteten Kupplungsproduktes *N,N'*-Bis(4-methylpiperazin). Die einfachste Erklärung hierfür ist, daß der zu **7b** analoge Komplex **8** nicht entsteht, da in **8** die Methylgruppen in eine Position gezwungen sind, in der sie sich – wie ein Stuart-Briegleb-Modell zeigt – gegenseitig stark behindern. – Die Luftoxidation von *freiem Piperidin* in Gegenwart von CuCl (in Ether bei 35°C) führte nur in sehr geringem Maße zum Kupplungsprodukt **5a** (1%) und Azomethin **5b** (5%).

Am Beispiel des Lithiumpiperidids wurde gezeigt, daß die Art des Übergangsmetallhalogenids Einfluß auf die Ausbeute an Kupplungsprodukt hat (Tab. 3): FeCl_3 , bei der Synthese eines Cyclotetrapyrindins dem CuCl_2 als Kupplungsreagens weit überlegen^{11,12)}, steht in der Eignung dem CuCl_2 etwas nach, während NiCl_2 , das sich

bei der Synthese von Poly(*N*-methylpyrrolen) als günstigstes Kupplungsreagens erwies¹⁾, in diesem Falle fast völlig versagt.

Tab. 3. Umsetzung von Lithiumpiperidid und Piperidin mit Übergangsmetallhalogeniden im Molverhältnis 1 : 2 : 2 in Ether/THF (1 : 2)⁸⁾

Übergangsmetallchlorid	% Ausb. (bezogen auf Übergangsmetallchlorid)	
	<i>N,N'</i> -Bipiperidin	Δ^1 -Piperidein
CuCl ₂	12	34
FeCl ₃	10	43
CoCl ₂	6.0	37
NiCl ₂	1.0	20

Wir danken für die Unterstützung dieser Arbeit durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organometallverbindungen und Metallamiden wurden unter N₂ in trockenen N₂-gesättigten Lösungsmitteln ausgeführt. – Gaschromatographie: Gerät Perkin-Elmer F-7. – Spezielle Abkürzungen: Ether = Diethylether, THF = Tetrahydrofuran.

1. *Trocknung der Übergangsmetallhalogenide und Amine*: Käufliches wasserfreies CuCl und CuBr₂ wurde 2–3 d über P₂O₅ bei 120–130°C getrocknet. Käufliches CuCl₂ · 2 H₂O wurde 4–5 d i. Vak. über P₂O₅ bei 100–120°C entwässert. Käufliches wasserfreies FeCl₃, käufliches CoCl₂ · 6 H₂O bzw. NiCl₂ · 6 H₂O wurde mehrere h mit überschüssigem Thionylchlorid unter Rückfluß erhitzt. Das Thionylchlorid wurde abdestilliert und der Rest durch wiederholtes Evakuieren des Kolbens entfernt. Die letzten Thionylchloridreste wurden durch Erhitzen auf 100°C über KOH i. Vak. beseitigt. Die einen Tag über KOH aufbewahrten Amine wurden von frischem KOH abdestilliert, einige h über Na unter Rückfluß erhitzt und erneut abdestilliert.

2. CC-Verknüpfungen

2.1. *Darstellung von Alkylmagnesiumbromid-Lösungen und Gehaltsbestimmung*: Es wurde nach der in Lit.¹³⁾ angegebenen allgemeinen Vorschrift gearbeitet, jedoch eine größere Ethermenge eingesetzt, um das Auskristallisieren des Alkylmagnesiumbromids bei tiefen Temp. zu vermeiden. Ansatz: je 200.0 mmol Alkylbromid und Mg, 200 ml Ether und 100.0 mmol *n*-Octan oder *n*-Decan. Die zugesetzten Alkane wurden als Standard für die spätere gaschromatographische Untersuchung verwendet, und zwar *n*-Decan bei *n*-Octyl- und Cyclohexylbromid sowie *n*-Octan bei Cyclopentylbromid.

Zur Gehaltsbestimmung wurde das 25 mmol Alkylbromid entsprechende Volumen der erhaltenen, von Mg-Rückständen dekantierten Lösungen mit 25 g Eis hydrolysiert und mit 2 N HCl angesäuert. Die etherische Phase wurde nach Waschen mit Wasser und Trocknen mit Na₂SO₄ gaschromatographisch untersucht, wie bei der Untersuchung der Zersetzung entsprechender Alkylkupferverbindungen beschrieben. Aus der Menge an gebildetem *n*-Octan, Cyclohexan und Cyclopentan ergaben sich die in Tab. 4 angegebenen Ausbeuten an Grignard-Verbindungen. Wie diese Tabelle zeigt, enthielten die Lösungen das jeweilige Kupplungsprodukt. Dessen Menge wurde bei der Auswertung der Kupplungsversuche mit Kupferhalogeniden jeweils in Abzug gebracht.

Tab. 4. Gehalt der bereiteten Grignard-Lösungen an Alkylmagnesiumbromid (RMgBr) und Kupplungsprodukt (R-R)

Produkt	Ausb. (% d. Th.)		
	R = <i>n</i> -Octyl	Cyclohexyl	Cyclopentyl
RMgBr	78	73	81
R-R	15	17	14

Tab. 5. Bedingungen bei der Gaschromatographie der Zersetzungsprodukte von Alkylkupfer-Verbindungen (Doppelsäule: 2.5% Siliconkautschuk SE 52 auf Chromosorb G, AW-DMCS 80/100, Typ 42 S 5.57)

Alkyl der eingesetzten Kupferverbindungen	<i>n</i> -Octyl	Cyclohexyl	Cyclopentyl
V_{He} (ml/min) ^{a)}	60	60	60
Säulen-Temp. (°C)	60	40	30
Temp.-Progr. (°C) ^{b)}	60-200	40-150	30-150
Beginn des Temp.-Progr. (min)	3.5	3.0	2.0

a) Trägergasstrom vor Beginn des Temperatur-Programms. – b) Temperatur-Programm; Aufheizrate: 10°C/min.

Tab. 6. Retentionszeiten (R_t) der Zersetzungsprodukte von Alkylkupfer-Verbindungen

Substanz	R_t [min]	Substanz	R_t [min]
<i>n</i> -Octan	2.9	Cyclopentan	a)
1-Octen	2.7	Cyclopenten	a)
<i>n</i> -Hexadecan	18.3	Bis(cyclopentyl)	10.3
Cyclohexan	1.7		
Cyclohexen	2.0		
Bis(cyclohexyl)	16.0		

a) Cyclopentan und -penten konnten nicht bestimmt werden, da die entsprechenden Peaks durch Lösungsmittelpeaks verdeckt waren.

2.2. Zersetzung von Octylkupfer(I) und *n*-Octylkupfer(II)-chlorid bei verschiedenen Temperaturen

Ansatz: Je 50 mmol CuCl oder CuCl₂ und *n*-Octylmagnesiumbromid sowie 50 ml Ether. – Arbeitsweise: In der beschriebenen Apparatur¹⁴⁾ wurde das Kupferhalogenid in Ether suspendiert und das Gemisch im Kryomaten auf die gewünschte Zersetzungstemp. gebracht. Anschließend ließ man die etherische *n*-Octylmagnesiumbromid-Lösung so zutropfen, daß die Reaktionstemp. praktisch konstant blieb. Es entstand zunächst jeweils eine ockerfarbene Suspension, in der *n*-Octylkupfer(I) bzw. *n*-Octylkupfer(II)-chlorid vorgelegen haben dürfte.

Die Reaktionslösung wurde nun bei der gewählten Zersetzungstemp. gehalten. Die dabei erfolgende Thermolyse äußerte sich beim *n*-Octylkupfer(II)-chlorid durch Dunkelfärbung des Gemisches und bei *n*-Octylkupfer(I) durch Abscheidung eines Kupferspiegels an der Gefäßwand. Zur Verfolgung der Zersetzung wurden in bestimmten Zeitabständen dem Gemisch aliquote Teile entnommen und gaschromatographisch (siehe 2.5.) untersucht. Die Zersetzung galt als vollständig, wenn zwei im Abstand von 3 h entnommene Proben im Mengenverhältnis der Produkte keine Unterschiede mehr zeigten.

2.3. Aufarbeitung und Untersuchung der Reaktionsgemische: Nach beendeter Reaktion wurde im Reaktionsgefäß unter Stickstoff mit 25 g Eis hydrolysiert und bis zur Auflösung der festen Bestandteile mit halbkonz. Salzsäure versetzt. Das bei der Umsetzung mit CuCl angefallene elementare Kupfer wurde durch Zugabe von CuCl₂ in Lösung gebracht. Die etherische Phase wurde abgetrennt, mit etwas Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und zur Bestimmung der Reaktionsprodukte gaschromatographiert (siehe 2.5.). Die Analyse erfolgte qualitativ durch Mischchromatogramme mit authentischen Vergleichssubstanzen und quantitativ anhand des zugesetzten inneren Standards. Ergebnisse s. Abb. 1.

2.4. Zersetzung verschiedener Alkylkupfer(I)- und -kupfer(II)-Verbindungen unter gleichen Bedingungen: Ansatz: 50.0 mmol CuCl oder CuCl₂, 50 ml Ether, 50 mmol Alkylmagnesiumbromid in Ether. – Arbeitsweise: Die im Reaktionsgefäß¹⁴⁾ befindliche Suspension aus den angegebenen Mengen an Kupferchlorid und Ether wurde bei 0°C innerhalb von 15 min mit einer etherischen Alkylmagnesiumbromid-Lösung versetzt, wobei sich das Gemisch um etwa 3°C erwärmte. Die sofort einsetzende Zersetzung erkannte man an den bei 2.2. genannten Merkmalen. 30 min nach Beendigung des Zutropfens wurde das Reaktionsgemisch aus dem Kältebad entfernt und zur Nachreaktion noch 1 h zum Sieden erhitzt.

2.5. Aufarbeitung und Untersuchung der Reaktionsgemische: Die Aufarbeitung und Untersuchung der Reaktionsgemische erfolgte wie bei 2.3. Die ermittelten Ausbeuten sind in Tab. 1 angegeben. Die Tab. 5 und 6 orientieren über die Bedingungen und Retentionszeiten bei der Gaschromatographie.

2.6. Thermische Zersetzung von *n*-Octylkupfer(I) in Gegenwart von Styrol: Zu der auf – 30°C gekühlten Suspension von 4.95 g (50.0 mmol) CuCl in 50 ml Ether tropfte man innerhalb von 15 min 50.0 mmol *n*-Octylmagnesiumbromid in ca. 20 ml Ether. Nach 1 h Rühren wurden 5.20 g (50.0 mmol) Styrol in 20 ml Ether zugetropft. Nachdem das Kältebad durch ein Wasserbad von 40°C ersetzt war, schied sich bei ca. – 10°C Reaktionstemp. ein Kupferspiegel an der Gefäßwand ab. Nach 1 h Erwärmen unter Rückfluß wurde wie bei 2.5. aufgearbeitet. In Tab. 7 sind die Ergebnisse der gaschromatographischen Gehaltsbestimmung (wie bei 2.5.) den Ergebnissen eines entsprechenden Versuchs ohne Styrol-Zusatz gegenübergestellt. Wie ersichtlich, wurde das Mengenverhältnis der Produkte praktisch nicht beeinflusst und die eingesetzte Menge Styrol quantitativ wiedergefunden.

Tab. 7. Thermische Zersetzung von *n*-Octylkupfer(I) mit und ohne Styrol-Zusatz

Reaktionsbedingungen	nach der Reaktion nachgewiesene Substanzen			
	<i>n</i> -Hexadecan	<i>n</i> -Octan	1-Octen	Styrol
Zusatz von 50 mmol Styrol	20%	40%	44%	50 mmol
ohne Styrol-Zusatz	17%	40%	43%	–

3. *NN-Verknüpfungen*

3.1. *Allgemeine Arbeitsweise:* Eine abgewogene Menge des Übergangsmetallhalogenids wurde in der Reaktionsapparatur¹⁴⁾ vorgelegt, wobei besonders hygroskopische Metallhalogenide FeCl_2 , CoCl_2 unter Stickstoff über eine Schlifffverbindung direkt aus dem Vorratsgefäß eingefüllt, die Menge durch Zurückwiegen des Vorratsgefäßes bestimmt und der weitere Ansatz danach eingerichtet wurde. Durch einen Tropftrichter mit Druckausgleich und Stickstoffzufuhr wurde das Lösungsmittel und – sofern erforderlich – das freie Amin zugefügt und durch 3–4stdg. Rühren das Metallhalogenid so weit wie möglich in Lösung gebracht. Dann wurde analog 3.2. weitergearbeitet.

Zur Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit Stickstoff durch eine Fritte in ein Schlenk-Rohr gedrückt, der Filtrerrückstand mit Ether gewaschen und das Filtrat im Schlenk-Rohr unter Rühren mit Magnetührer durch Zutropfen von verd. Kalilauge hydrolysiert. Die wäßrige Phase wurde mit festem KOH gesättigt und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde noch 2–3mal mit je 50 ml Ether ausgeschüttelt, wobei in einigen Fällen durch Ausscheidung von Kupfer- und Lithiumsalzen die Phasentrennung erschwert war, so daß mehr Ether zum Ausschütteln verwendet werden mußte. Die vereinigten Etherszüge wurden mit K_2CO_3 getrocknet, filtriert und im Rotationsverdampfer eingengt.

Die Tab. 8 und 9 orientieren über die Bedingungen und Retentionszeiten bei der Gaschromatographie der so gewonnenen Produkte.

Tab. 8. Bedingungen bei der Gaschromatographie der Zersetzungsprodukte von *N*-Kupfer(I)-amiden

Zersetzung von	Stationäre Phase	Säulen-temp. (°C)	Trägergas (ml He/min)
Kupfer-piperidid	2.5% Silicongummi SE 52 auf Chromosorb G	120	60
Kupfer-morpholid	15% Polyglycol 4000 auf Celite 545 60/100, KOH behandelt	200	60
Kupfer-pyrrolidid		80	30
Kupfer-diethylamid		4% Polypropylenglycol (Ucon LB-500 X) R auf Chromosorb G AW-DMCS 80/100	50

Tab. 9. Retentionszeiten (R_t) der Zersetzungsprodukte von *N*-Kupfer(I)-amiden

Substanz	R_t [min]	Substanz	R_t [min]
Piperidin	0.48	Pyrrolidin	5.25
Δ^1 -Piperidein	1.14	Δ^1 -Pyrrolin	6.25
<i>N,N'</i> -Bipiperidin	10.05	Diethylamin	2.90
Morpholin	1.32	Acetaldehyd-diethylimid	2.24
<i>N,N'</i> -Bimorpholin	5.90		

Die gaschromatographisch ermittelten Ausbeuten sind in Tab. 2 angegeben.

3.2. *Synthese von N,N'-Bipiperidin (5a)*: Die klare Lösung von 24.75 g (250.0 mmol) wasserfreiem CuCl in 500 ml (5.06 mol) wasserfreiem Piperidin wurde bei $\approx 20^\circ\text{C}$ unter Rühren mit 250.0 mmol aus Phenyllithium und Piperidin frisch hergestelltem Lithiumpiperidid in ≈ 200 ml Ether versetzt, wobei ein voluminöser farbloser Niederschlag entstand, der sich beim Zufügen von 300 ml Ether nur teilweise löste. Es wurde bei Raumtemp. Sauerstoff über die Suspension geleitet. Als die exotherme Sauerstoffabsorption nach etwa 90 min beendet war, wurde noch weitere 60 min Sauerstoff zugeführt. Bei der Aufarbeitung nach 3.1. erhielt man 13.2 g blaßgelbes Öl. Durch mehrfache fraktionierende Destillation i. Vak. erhielt man daraus 7.31 g (87%, bezogen auf Lithiumpiperidid) **5a** mit Sdp. $102\text{--}104^\circ\text{C}/13$ Torr (Lit.¹⁵) $104\text{--}105^\circ\text{C}/13$ Torr), das nur noch geringfügig mit Δ^1 -Piperidein verunreinigt war.

3.3. *Synthese von N,N'-Bimorpholin (9)*: Wegen der Schwerlöslichkeit des Lithiummorpholidis wurde anders als bei 3.1. verfahren: Im Reaktionsgefäß wurde in ≈ 100 ml Ether aus 100 mmol Phenyllithium und 91.35 g (1.05 mol) Morpholin eine Lithiummorpholid-Suspension hergestellt, die 0.95 mol freies Morpholin enthielt. Man setzte bei $\approx 20^\circ\text{C}$ 9.90 g (100.0 mmol) wasserfreies CuCl zu, ließ 3 h rühren und leitete dann Sauerstoff über das Reaktionsgemisch, wobei Temperaturanstieg von 20 auf 36°C und Farbumschlag von Gelb nach Tiefgrün eintrat. Die Sauerstoffabsorption war nach 2 h beendet. Bei der Aufarbeitung nach 3.1. erhielt man 51.4 g blaßgelbes Öl, das i. Vak. bei 90°C Badtemp. bis auf etwa ≈ 10 g eingeengt wurde. Der Rückstand, der beim Erkalten erstarrte, wurde zur Entfernung von Biphenyl (aus der Phenyllithium-Lösung stammend) in 50 ml 2 N HCl gelöst und mit wenig Ether ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wurde mit K_2CO_3 gesättigt und 4mal mit Ether ausgeschüttelt. Aus den vereinigten, mit K_2CO_3 getrockneten Etherphasen wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Durch Umkristallisieren des kristallinen Rückstandes aus Petrolether (Siedebereich $40\text{--}60^\circ\text{C}$) wurden 5.5 g (62%, bezogen auf eingesetztes Lithiummorpholid) **9** mit Schmp. 103°C erhalten (Lit.¹⁶) Schmp. 103°C). Pikrat: Schmp. 218°C (aus Ethanol; Lit.¹⁶) 218°C).

¹) X. Mitteil.: Th. Kauffmann und H. Lexy, Chem. Ber. **114**, 3674 (1981).

²) ^{2a}) G. M. Whitesides, E. R. Stedronsky, C. P. Casey und J. San Filippo jr., J. Am. Chem. Soc. **92**, 1426 (1970). – ^{2b}) G. M. Whitesides, J. San Filippo jr., C. P. Casey und E. J. Panek, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5302 (1967).

³) Th. Kauffmann, J. Albrecht, D. Berger und J. Legler, Angew. Chem. **79**, 620 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 633 (1967).

⁴) Th. Kauffmann, Angew. Chem. **86**, 321 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 291 (1974).

⁵) J. Jackisch, Diplomarbeit, Univ. Münster 1970.

⁶) ^{6a}) G. M. Whitesides, C. P. Casey und J. K. Krieger, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1379 (1971). – ^{6b}) G. M. Whitesides und C. P. Casey, J. Am. Chem. Soc. **88**, 4541 (1966).

⁷) Siehe z. B. ^{7a}) G. A. Razuvaev, V. N. Latyaeva, L. J. Vishinskaya und A. M. Rabinovitch, J. Organomet. Chem. **49**, 441 (1973). – ^{7b}) H. C. Clark und L. E. Manzer, Inorg. Chem. **12**, 362 (1973). – ^{7c}) A. Tamaki, S. A. Magennis und J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6140 (1974).

⁸) Zur Ausnahmestellung des Cyclohexylrestes bei *syn*- β -Eliminierungen und zur Bedeutung des Diederwinkels bei konzertierten Eliminierungen siehe: C. H. De Puy, R. D. Thurn und G. F. Morris, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1314 (1962); J. Sicher, Angew. Chem. **84**, 177 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 200 (1972).

⁹) J. Legler, Diplomarbeit, Univ. Münster 1967. (Auf die Beschreibung der Versuche, die zu den Ergebnissen von Tabelle 8 führten, wurde im experimentellen Teil verzichtet.)

¹⁰) F. Klages, Liebigs Ann. Chem. **547**, 1 (1941).

¹¹) Th. Kauffmann, Angew. Chem. **91**, 1 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 1 (1979).

¹²) F. R. Sapi, Dissertation, Univ. Münster 1979.

¹³) Organikum, 15. Aufl., S. 623, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.

¹⁴) Th. Kauffmann, Ch. Kosel und D. Wolf, Chem. Ber. **95**, 1545 (1962).

¹⁵) M. Rink und R. Lux, Naturwissenschaften **45**, 516 (1958).

¹⁶) W. V. Farrar, J. Chem. Soc. **1956**, 782.