

Über Umsetzungen von Dimethylberyllium mit cyclischen sekundären Aminen

VON HERBERT FUNK UND ROLF MASTHOFF

Inhaltsübersicht

Es wird über Umsetzungen von Dimethylberyllium mit Piperidin und Morpholin berichtet

Organoberylliumverbindungen wie Dimethylberyllium, Diäthylberyllium, Diisopropylberyllium und Di-tert.-butylberyllium bilden mit tertiären Aminen Additionsverbindungen¹⁾²⁾³⁾⁴⁾.

Sekundäre aliphatische Amine reagieren mit Organoberylliumverbindungen zunächst unter Addition, bei Temperaturerhöhung, unter Substitution. So konnten G. E. COATES u. Mitarb.⁵⁾ zeigen, daß bei der Umsetzung von Dimethylberyllium mit Dimethylamin zunächst eine Additionsverbindung im Mol.-Verh. 1 : 1 gebildet wird, die bei 44 °C unter Methanentwicklung N-Dimethylaminomethylberyllium liefert.

J. GOUBEAU u. Mitarb.²⁾ beobachteten bei der Umsetzung von Diäthylberyllium mit Diäthylamin gleichfalls Substitutionsreaktionen. Diisopropylberyllium setzt sich nach G. E. COATES u. Mitarb.³⁾ mit einem Überschuß von Dimethylamin in einer zweistufigen Reaktion um. Bei Raumtemperatur bildet sich das flüssige N-Dimethylaminoisopropylberyllium, das mit einem Überschuß von Dimethylamin bei gelindem Erwärmen Bis-N,N'-dimethylaminoberyllium bildet.

Bis-N,N'-dimethylaminoberyllium ist auch aus Berylliumhydrid durch Erhitzen mit Dimethylamin auf 160 °C erhältlich⁴⁾.

Bis N,N'-diphenylaminoberyllium ist nach P. LONGI u. Mitarb.⁶⁾ aus Diäthylberyllium und Diphenylamin in Benzol herstellbar.

1) G. E. COATES u. N. D. HUCK, J. chem. Soc. [London] 4501 (1952).

2) J. GOUBEAU u. B. RODEWALD, Z. anorg. allg. Chem. **258**, 162 (1949).

3) G. E. COATES u. F. GLOCKLING, J. chem. Soc. [London] 22 (1954).

4) G. E. COATES u. F. GLOCKLING, J. chem. Soc. [London] 2526 (1954).

5) G. E. COATES, F. GLOCKLING u. N. D. HUCK, J. chem. Soc. [London] 4512 (1952).

6) P. LONGI, G. MAZZANTI u. F. BERNHARDINI, Gazz. chim. ital. **90**, 180 (1960).

Unsere Untersuchung befaßte sich mit der Umsetzung von Dimethylberyllium mit cyclischen sekundären Aminien wie Piperidin und Morpholin in ätherischer Lösung. Es bilden sich bei Temperaturen unterhalb 0°C Additionsverbindungen im Mol.-Verh. 1 : 1 der Formeln $(\text{CH}_3)_2\text{Be} \cdot \text{HNC}_5\text{H}_{10}$ (I), $(\text{CH}_3)_2\text{Be} \cdot \text{HNC}_4\text{H}_8\text{O}$ (II).

Diese Verbindungen konnten in Substanz isoliert werden. Sie sind bei Zimmertemperatur kurzzeitig beständig. Oberhalb 0°C reagieren die Additionsverbindungen unter Abspaltung von Methan und bilden zunächst N-Piperidylmethylberyllium bzw. N-Morpholylmethylberyllium $\text{CH}_3\text{BeNC}_5\text{H}_{10}$ (III), $\text{CH}_3\text{BeNC}_4\text{H}_8\text{O}$ (IV).

Bei Zimmertemperatur bzw. mehrstündigem Erwärmen auf etwa 40°C reagieren die Verbindungen (III) und (IV) mit überschüssigem Piperidin bzw. Morpholin im Verlauf von etwa 20–25 Stunden unter abermaliger Methanabspaltung und Bildung von Bis-N,N'-piperidylberyllium bzw. Bis-N,N'-morpholylberyllium $\text{Be}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2$ (V), $\text{Be}(\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})_2$ (VI).

Durch Zugabe eines höhersiedenden inerten Lösungsmittels, z. B. Benzol, dürfte die Bildung der Verbindungen (V) und (VI) für präparative Zwecke sicher ganz wesentlich beschleunigt werden.

Beschreibung der Versuche

Da berylliumorganische Verbindungen schon von Spuren Sauerstoff und Feuchtigkeit zersetzt werden, müssen sie unter einem hochgereinigten Schutzgas, z. B. Stickstoff oder Argon, in anaerober Arbeitstechnik hergestellt und umgesetzt werden.

Zur Herstellung ätherischer Dimethylberylliumlösungen eignet sich ein Verfahren von H. GILMAN und Mitarb.⁷⁾ Die erhaltenen ätherischen Dimethylberylliumlösungen werden in Schliffbüretten aufbewahrt, aus denen sie bequem unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in eine Umsatzapparatur eingetragen werden können. Vor der Verwendung der Lösungen wird jeweils eine Gehaltsbestimmung an Dimethylberyllium durch Ermittlung des Berylliumgehaltes und des Gehaltes an hydrolysierbaren Methylgruppen durchgeführt.

1. Herstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{Be} \cdot \text{HNC}_5\text{H}_{10}$

10 ml ätherischer Dimethylberylliumlösung (Gehalt an $(\text{CH}_3)_2\text{Be}$ etwa 100 mg) werden bei -20°C mit einer ebenfalls gekühlten Lösung von 3 ml Piperidin in 8 ml Äther versetzt. Es bilden sich sofort stark lichtbrechende, farblose Kristalle, die sich schnell absetzen. Der ausgefallene Niederschlag wird isoliert, mit wenig kaltem Äther nachgewaschen und etwa 30 Minuten durch Evakuieren mit einer Ölpumpe getrocknet. Die Substanz ist nur kurzzeitig bei Zimmertemperatur beständig. Es werden sofort Einwaagen für die Analysen unter hochgereinigtem Stickstoff bzw. Argon vorgenommen.

Mol.-Gew. 124,2

ber.: Be 7,26%; C 67,68%; H 13,79%; N 11,28%;

gef.: Be 7,01%; C 66,75%; H 13,54%; N 10,65% (nach DUMAS).

⁷⁾ H. GILMAN u. F. SCHULZE, J. chem. Soc. [London] 2663 (1927).

2. Herstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{Be} \cdot \text{HNC}_4\text{H}_9\text{O}$

10 ml ätherischer Dimethylberylliumlösung (Gehalt an $(\text{CH}_3)_2\text{Be}$ etwa 100 mg) werden wie unter 1. bei -20°C mit einer gekühlten Lösung von 3 ml Morpholin in etwa 8 ml Äther zur Umsetzung gebracht. Es bilden sich stark lichtbrechende, farblose Kristalle, die mit wenig kaltem Äther nachgewaschen und durch Evakuieren mit einer Ölpumpe 30 Minuten lang getrocknet werden. Anschließend werden die Einwaagen für die Analysen unter hochgereinigtem Stickstoff bzw. Argon vorgenommen. Auch diese Substanz ist bei Zimmertemperatur kurzzeitig beständig.

Mol.-Gew. 126,2

ber.: Be 7,14%; C 57,10%; H 11,98%; N 11,10%;

gef.: Be 7,07%; C 55,73%; H 12,22%; N 12,85% (nach DUMAS).

3. Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{Be}$ mit Piperidin in ätherischer Lösung in einer Hochvakuumapparatur kombiniert mit einer Geißler-Toepler-Pumpe zur quantitativen Gasmessung

Um den Reaktionsverlauf zwischen Dimethylberyllium und Piperidin in ätherischer Lösung quantitativ über einen Temperaturbereich von -78°C bis $+40^\circ\text{C}$ verfolgen zu können, wird wie folgt verfahren.

An einer Hochvakuumapparatur befindet sich ein Reaktionsgefäß mit magnetischem Rührer und Kältethermometer. In dieses Gefäß werden 5 ml ätherischer Dimethylberylliumlösung aus einer Vorratsbürette unter Inertgas eingetragen. 5 ml dieser Dimethylberylliumlösung entwickelten bei der Hydrolyse mit 2 n H_2SO_4 20,5 ml Methan.

Die Lösung wird auf -78°C abgekühlt und das Reaktionsgefäß mit Hilfe der Hochvakuumanlage und der GEISSLER-TOEPLER-Pumpe evakuiert. Im Anschluß daran wird eine Lösung von 2 ml Piperidin in 12 ml Äther aus einem seitlich angebrachten drehbaren Gefäß eingetragen.

Ablauf der Reaktion: Es bildet sich eine feste weiße Substanz im Reaktionsgefäß neben wenig Flüssigkeit; sichtbare Anzeichen einer Substitutionsreaktion treten nicht auf. Eine Gasmessung ergab 0,8 ml abpumpbarer Gase. Entfernt man das Kältebad, dann bildet sich eine flüssige Phase und ein weißer kristalliner Niederschlag (Magnetrührung). Der Niederschlag ist die Verbindung (I), deren Zusammensetzung nach 1. bewiesen werden konnte. Zwischen 0°C und 20°C löst sich die Verbindung (I) unter Gasentwicklung langsam auf. Die Lösung wird bei 20°C etwa 15 Minuten magnetisch gerührt. Eine anschließende Gasmessung ergab 9,9 ml Methan, das entspricht einer Umsetzung von Dimethylberyllium und Piperidin im Mol.-Verh. 1 : 1 und führt zur Bildung von (III). Wird die ätherische Lösung der Verbindung (III) unter 0°C abgekühlt, dann fällt die Substanz als weißer Niederschlag aus. Beim Erwärmen des Reaktionskolbens auf 38°C löst sich (III) erneut auf. Die Lösung wird etwa 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Im Verlauf dieser Zeit vollzieht sich die Substitution der 2. Alkylgruppe unter Bildung von (V). Es wird noch etwa 1 Stunde auf 40°C erwärmt, um die Umsetzung zu vervollständigen. Eine anschließende Gasmessung ergab 10,8 ml Methan, das entspricht der Disubstitution. (V) ist in Äther schwer löslich. Bei anschließender Hydrolyse mit 2 n H_2SO_4 konnten nur noch 0,2 ml Methan abgepumpt werden. Es hat sich also quantitativ (V) gebildet.

4. Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{Be}$ mit Morpholin in ätherischer Lösung in einer Hochvakuumapparatur kombiniert mit einer Geißler-Toepler-Pumpe zur quantitativen Gasmessung

Die Umsetzung wird wie unter 3. beschrieben vorgenommen. 5 ml Dimethylberylliumlösung werden mit 2 ml Morpholin in 12 ml Äther umgesetzt. 5 ml dieser Dimethylberylliumlösung entwickelten bei der Hydrolyse mit 2 n H_2SO_4 30,6 ml Methan.

Ablauf der Reaktion: Nach der Zugabe der ätherischen Morpholinlösung bei -78°C tritt keine sichtbare Gasentwicklung auf. Es bildet sich eine feste, weiße Substanz. Eine Gasmessung ergab 0,7 ml abpumpbarer Gase. Entfernt man das Kältebad, dann bildet sich eine flüssige Phase und eine feste weiße Substanz (Magneterrührung). Es ist die Verbindung (II) entstanden, deren Zusammensetzung nach 2. ermittelt werden konnte. Bei 0°C beginnt die Substitution der 1. Alkylgruppe unter Methanentwicklung. Erwärmen auf etwa 20°C führt zur Auflösung der Additionsverbindung (II). Man rührt den Kolbeninhalt bei 20°C etwa 15 Minuten mit Hilfe des Magneterrührers. Eine anschließende Gasmessung ergab 13,8 ml Methan, das entspricht der Umsetzung von Dimethylberyllium mit Morpholin im Mol.-Verh. 1 : 1 und führt zur Bildung von (IV). Beim Abkühlen der Lösung unter 0°C fällt (IV) in kristalliner Form aus. Erwärmt man auf 40°C , so löst sich (IV) zum größten Teil wieder auf. Um die Substitution der 2. Alkylgruppe zu erreichen, wird etwa 4 Stunden lang auf 40°C erwärmt. Während dieser Zeit entwickelt sich fortlaufend Methan. Im Anschluß daran wird die Reaktionslösung etwa 17 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, anschließend nochmals etwa 1 Stunde auf 40°C erwärmt (Magneterrührung). Eine Gasmessung ergab 12,7 ml Methan. Das entspricht der Bildung von (VI). Hydrolysiert man den Kolbeninhalt mit 2 n H_2SO_4 , lassen sich nochmals 3,1 ml Methan abpumpen.

Dieser Befund deutet darauf hin, daß sich geringe Mengen hydrolysierbarer Alkylgruppen unter den angegebenen Bedingungen nicht umgesetzt haben. Eine quantitativer Umsatz sollte bei Verlängerung der Erhitzungsperiode bei 40°C erreichbar sein.

Halle (S.), Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. April 1963.