

# DARSTELLUNG UND STABILITÄT VON $N,N$ -DISUBSTITUIERTEN $\beta$ -AMINOETHYL-MAGNESIUMBROMIDEN; DIE ERSTEN $\beta$ -HETEROATOMSUBSTITUIERTEN GRIGNARDVERBINDUNGEN DES TYPUS $R_2NCH_2CH_2MgX$

DIRK STEINBORN

*Technische Hochschule "Carl Schorlemmer", Leuna-Merseburg, Sektion Chemie, 42 Merseburg (D.D.R.)*

(Eingegangen den 27. April 1979)

## Summary

$R_2NCH_2CH_2Br$  ( $R_2 = Ph_2; Ph, Me; (C_6H_{11})_2$ ) reacts with highly activated magnesium between  $-75$  and  $-100^\circ C$  in THF and ether to give the Grignard compounds  $R_2NCH_2CH_2MgBr$ , which already decompose between  $-90$  and  $-20^\circ C$  by elimination of ethylene. The thermal stability increases in the sequence  $R_2 = Ph, Me < Ph_2 < (C_6H_{11})_2$ .

## Zusammenfassung

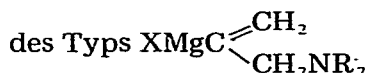
$R_2NCH_2CH_2Br$  ( $R_2 = Ph_2; Ph, Me; (C_6H_{11})_2$ ) reagiert mit hochaktivem Magnesium zwischen  $-75$  und  $-100^\circ C$  in THF und Ether zu den Grignardverbindungen  $R_2NCH_2CH_2MgBr$ , die sich bereits zwischen  $-90$  und  $-20^\circ C$  unter Eliminierung von Ethylen zersetzen. Die thermische Stabilität steigt dabei in der Reihenfolge  $R_2 = Ph, Me < Ph_2 < (C_6H_{11})_2$  an.

## Einleitung

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über  $\alpha$ -stickstoffs substituierte übergangsmetallorganische Verbindungen [1,2] interessierte uns die Darstellung und die Stabilität von  $\beta$ -stickstoffs substituierten Grignardverbindungen  $R_2NCH_2CH_2MgX$  ( $R = \text{Alkyl, Aryl; } X = \text{Halogen}$ ). Es ist bekannt, dass Verbindungen dieses Typs unter spontaner Eliminierung von Ethylen zum Magnesiumamid zerfallen [3]. Lediglich das Phenylmethylderivat ist beschrieben, allerdings mit widersprüchlichen Angaben. Nach von Braun [4] und Gilman [5] reagiert  $PhMeNCH_2CH_2Br$  mit Magnesium in Ether bei Raumtemperatur zum Wurtz-Produkt und zur Grignardverbindung, wogegen Nesmeyanov [6] fand, dass ausser dem Wurtz-Produkt ausschliesslich unter Eliminierung von Ethylen  $PhMeNMgBr$  gebildet wird. Normant et al. [7] haben 1962 das System erneut

untersucht und fanden in THF bei Raumtemperatur neben wenig Wurtz-Produkt ausschliesslich  $\text{PhMeNMgBr}$ , während in Ether bei Raumtemperatur aus der Zusammensetzung der Hydrolyseprodukte auch auf die Bildung von 10% Grignard-Verbindung geschlossen wurde.

Normant et al. [7] stellten  $\beta$ -stickstoffsubstituierte Grignardverbindungen



dar, deren Stabilität bei Raumtemperatur auf die grössere Elektronegativität des  $sp^2$ -Kohlenstoffatoms und auf die geringere Bildungstendenz des bei der Eliminierung entstehenden Allens zurückgeführt wird.

## Ergebnisse und Diskussion

Infolge der zu erwartenden geringen thermischen Beständigkeit der Grignardverbindungen wurde die Umsetzung der  $N,N$ -disubstituierten  $\beta$ -Aminoethylbromide bei Temperaturen zwischen  $-75$  und  $-100^\circ\text{C}$  mit hochaktivem Magnesium vorgenommen, das nach Rieke [8] durch Reduktion von  $\text{MgBr}_2$  mit Kalium in THF gemäss Gleichung 1 dargestellt wurde. Auch in Ether gelingt die Reduktion,



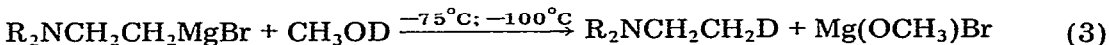
allerdings zu einem weniger fein verteiltem Magnesium, wenn in einem Druckrohr bei  $70^\circ\text{C}$  gearbeitet wird.

Tropft man in THF oder Ether gelöstes  $\text{Ph}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  bei  $-75^\circ\text{C}$  zum in THF oder Ether suspendierten Magnesium, so setzt ohne Induktionsperiode eine Reaktion ein.  $\text{Ph}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  reagiert unter den gleichen Bedingungen selbst nach zusätzlicher Aktivierung des Magnesiums mit 1,2-Dibromethan nur in geringem Umfang.  $\text{PhMeNCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  setzt sich bei  $-100^\circ\text{C}$  mit Magnesium glatt um, während für die Reaktion des  $\text{Cy}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  \* bei  $-75^\circ\text{C}$  eine initiiierende Aktivierung des Magnesiums mit 1,2-Dibromethan zweckmässig ist. In jedem Fall bilden sich die Grignardverbindungen gemäss Gl. 2.



( $\text{R}_2 = \text{Ph}_2; \text{Ph}, \text{Me}; \text{Cy}_2$ )

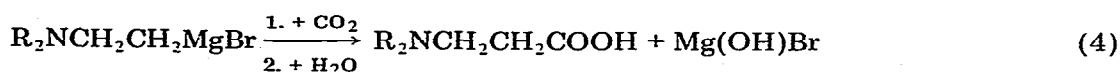
Dieses wurde durch die zu monodeutertem  $\text{R}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{D}$  führende Protonolyse mit  $\text{CH}_3\text{OD}$  entsprechend Gl. 3 eindeutig bewiesen.



Im Falle des Diphenyl- und Phenylmethylderivates wurden die Grignardverbindungen ausserdem durch die zu den entsprechenden Aminosäuren führenden

\*  $\text{Cy} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ .

Umsetzungen mit  $\text{CO}_2$  nachgewiesen, vgl. Gl. 4.



( $\text{R}_2 = \text{Ph}_2; \text{Ph}, \text{Me}$ )

Gibt man zum Reaktionsgemisch Methanol, so findet man ausser dem Wurtz-Produkt und wenig unumgesetztem Ausgangsprodukt  $\text{R}_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$  und  $\text{R}_2\text{NH}$ . Beim Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur entsteht Ethylen, und die anschliessende Protolyse mit  $\text{CH}_3\text{OD}$  ergibt mehr  $\text{R}_2\text{NH}$  und weniger undeutertes  $\text{R}_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$ , vgl. Tab. 1. Offensichtlich zersetzen sich die Grignardverbindungen beim Erwärmen auf Raumtemperatur gemäss Gl. 5 und das nach



Erwärmen auf Raumtemperatur gefundene  $\text{R}_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$  ist demnach bereits während der radikalisch ablaufenden Grignardbildung [9] durch Reaktion des  $\text{R}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\cdot$ -Radikals mit dem Lösungsmittel unter H-Abstraktion entstanden. Dieses muss von der nach Methanolyse bei  $-75^\circ\text{C}$  bzw.  $-100^\circ\text{C}$  erhaltenen Gesamtmenge an  $\text{R}_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$  abgezogen werden, um die Ausbeute an Grignardverbindung zu ermitteln. Folgerichtig stimmt der Deuterierungsgrad des bei der Umsetzung mit  $\text{CH}_3\text{OD}$  gebildeten  $\text{R}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{D}$  mit der Differenz der Menge an  $\text{R}_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$  überein, die nach der Methanolyse bei  $-75^\circ\text{C}$  bzw.  $-100^\circ\text{C}$  und bei Raumtemperatur gefunden wird, vgl. Tab. 2. Da Ether leichter als THF einer radikalischen H-Abstraktion zugänglich ist [10], liegt der Anteil an radikalisch gebildetem  $\text{R}_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$  in Ether entsprechend höher. Auch das in [7] bei der Umsetzung von  $\text{PhMeNCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  mit Magnesium in Ether bei Raumtemperatur nach Hydrolyse im Reaktionsgemisch nachgewiesene  $\text{PhMeNCH}_2\text{CH}_3$  kann nach unseren Ergebnissen nur durch die radikalische Reaktion mit dem Lösungsmittel während der Grignardbildung entstanden sein, weil die Grignardverbindung bei

TABELLE 1

VERHÄLTNIS VON  $\text{R}_2\text{NEt}$  UND  $\text{R}_2\text{NH}$  IN Mol-% NACH PROTOLYSE DER REAKTIONSMISCHUNGEN MIT METHANOL BEI  $-75^\circ\text{C}$  bzw.  $-100^\circ\text{C}$  UND RAUMTEMPERATUR (Reproduzierbarkeit bei mehreren Versuchen: ca.  $\pm 3$  bis  $\pm 5$  Mol-%)

| Reaktionsmischung                                         | Temperatur<br>( $^\circ\text{C}$ ) | Lösungs-<br>mittel | Produkte                                     |          |
|-----------------------------------------------------------|------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------|----------|
| $\text{Ph}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{Mg}$ | $-75$                              | THF                | $\text{Ph}_2\text{NEt}/\text{Ph}_2\text{NH}$ | 32/68    |
| $\text{Ph}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{Mg}$ | $-75$                              | Ether              | $\text{Ph}_2\text{NEt}/\text{Ph}_2\text{NH}$ | 47/53    |
| $\text{Ph}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{Mg}$ | $+20$                              | THF                | $\text{Ph}_2\text{NEt}/\text{Ph}_2\text{NH}$ | $<3/>97$ |
| $\text{Ph}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{Mg}$ | $+20$                              | Ether              | $\text{Ph}_2\text{NEt}/\text{Ph}_2\text{NH}$ | 17/83    |
| $\text{PhMeNCH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{Mg}$        | $-100$                             | THF                | $\text{PhMeNEt}/\text{PhMeNH}$               | 42/58    |
| $\text{PhMeNCH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{Mg}$        | $-100$                             | Ether              | $\text{PhMeNEt}/\text{PhMeNH}$               | 45/55    |
| $\text{PhMeNCH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{Mg}$        | $+20$                              | THF                | $\text{PhMeNEt}/\text{PhMeNH}$               | 5/95     |
| $\text{PhMeNCH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{Mg}$        | $+20$                              | Ether              | $\text{PhMeNEt}/\text{PhMeNH}$               | 18/82    |
| $\text{Cy}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{Mg}$ | $-75$                              | THF                | $\text{Cy}_2\text{NEt}/\text{Cy}_2\text{NH}$ | 55/45    |
| $\text{Cy}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{Mg}$ | $-75$                              | Ether              | $\text{Cy}_2\text{NEt}/\text{Cy}_2\text{NH}$ | 45/55    |
| $\text{Cy}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{Mg}$ | $+20$                              | THF                | $\text{Cy}_2\text{NEt}/\text{Cy}_2\text{NH}$ | 25/75    |
| $\text{Cy}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{Mg}$ | $+20$                              | Ether              | $\text{Cy}_2\text{NEt}/\text{Cy}_2\text{NH}$ | 25/75    |

TABELLE 2

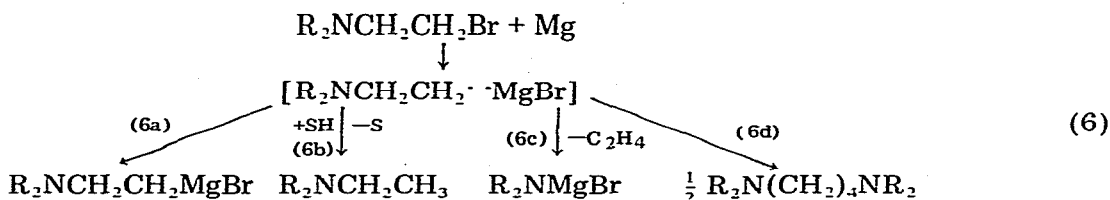
VERGLEICH DES BERECHNETEN UND DES GEFUNDENEN DEUTERIERUNGSGRADES VOM  $R_2NCH_2CH_2D$  BEI DER UMSETZUNG DER GRIGNARDVERBINDUNG MIT  $CH_3OD$ . BERECHNETER DEUTERIERUNGSGRAD IN % =

$$\frac{\text{Mol-\% } R_2NEt \text{ (bei } -75^\circ C \text{ bzw. } -100^\circ C) - \text{Mol-\% } R_2NEt \text{ (bei } +20^\circ C)}{\text{Mol-\% } R_2NEt \text{ (bei } -75^\circ C \text{ bzw. } -100^\circ C)} \times 100$$

| Grignardverbindung  | Lösungs-<br>mittel | Reaktions-<br>temperatur<br>(°C) | Deuterierungsgrad vom $R_2NCH_2CH_2D$ |              |
|---------------------|--------------------|----------------------------------|---------------------------------------|--------------|
|                     |                    |                                  | berechnet (%)                         | gefunden (%) |
| $Ph_2NCH_2CH_2MgBr$ | THF                | -75                              | >95                                   | >90          |
| $Ph_2NCH_2CH_2MgBr$ | Ether              | -75                              | 54                                    | 48           |
| $PhMeNCH_2CH_2MgBr$ | THF                | -100                             | 82                                    | 76           |
| $PhMeNCH_2CH_2MgBr$ | Ether              | -100                             | 70                                    | 70           |
| $Cy_2NCH_2CH_2MgBr$ | THF                | -75                              | 42                                    | 44           |
| $Cy_2NCH_2CH_2MgBr$ | Ether              | -75                              | 39                                    | 41           |

Raumtemperatur nicht existenzfähig ist. Erwärmt man das bei  $-100^\circ C$  hergestellte  $PhMeNCH_2CH_2MgBr$  auf  $-70^\circ C$  und hydrolysiert mit  $CH_3OD$ , so wird nur undeutertes  $PhMeNCH_2CH_3$  und zwar im gleichen Verhältnis zu  $PhMeNH$  wie bei der Hydrolyse nach Erwärmen auf Raumtemperatur gefunden. Demnach ist die Grignardverbindung  $PhMeNCH_2CH_2MgBr$  bereits bei  $-70^\circ C$  vollständig zersetzt.

Die bei der Grignardbildung ablaufenden Reaktionen sind im Reaktionsschema 6 zusammengefasst, in Tab. 3 ist die ermittelte Produktverteilung wiedergegeben.



Für das Wurtz-Produkt kann eine teilweise Bildung durch eine heterolytische Reaktion zwischen bereits gebildeter Grignardverbindung und noch vorhandenem Ausgangsprodukt nicht ausgeschlossen werden. Beim Diphenylderivat wurde nachgewiesen, dass eine Senkung der Umsetzungstemperatur von  $-75$  auf  $-100^\circ C$  zu keiner Erhöhung der Ausbeute an Grignardverbindung führt und somit bei  $-75^\circ C$  eine partielle thermische Zersetzung entsprechend Gl. 5 durch lokale Überhitzung während der Grignardbildung ausscheidet. Demnach bildet sich zumindest der überwiegende Teil des bei der Grignardbildung entstehenden Ethylens gemäss Gl. 6c durch den Zerfall des  $R_2NCH_2CH_2 \cdot$ -Radikals in das  $R_2N \cdot$ -Radikal, das wegen der hohen Elektronenaffinität sicherlich sehr leicht zum Amidion reduziert wird. Dies könnte auch die Ursache dafür sein, dass in keinem Fall  $R_2N(CH_2)_2NR_2$  als Rekombinationsprodukt auftrat.

In Tab. 4 sind die Zersetzungstemperaturen der Grignardverbindungen in THF und Ether angegeben, Figur 1 zeigt die Zersetzungskurven des  $Ph_2NCH_2CH_2MgBr$  in THF und die des  $Cy_2NCH_2CH_2MgBr$  in Ether, die durch kontinuierliches Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur ermittelt wurden. Die Zersetzung des  $Ph_2NCH_2CH_2MgBr$  in THF wurde auch unter Zusatz von HMPT,

TABELLE 3

ERGEBNISSE DER UMSETZUNG VON  $R_2NCH_2CH_2Br$  MIT MAGNESIUM (Angaben in Mol-%); REPRODUZIERBARKEIT BEI MEHREREN VERSUCHEN: ca.  $\pm 3$  BIS  $\pm 5$  Mol-%

| Ausgangsprodukt   | Reaktions-temperatur<br>(°C) | Reaktionszeit<br>(min) | Lösungsmittel | Grignardverbindung<br>$R_2NCH_2CH_2MgBr$<br>(Gl. 6a) | radikalisch<br>gebildetes<br>$R_2NCH_2CH_3$<br>(Gl. 6b) | Eliminierung<br>$R_2NH + C_2H_4$<br>(Gl. 6c) | Wurtz-Produkt <sup>a</sup><br>$R_2N(CH_2)_4NR_2$<br>(Gl. 6d) | unumgesetztes<br>Ausgangsprod.<br>$R_2NCH_2CH_2Br$ | Summe der<br>identifizierten<br>Produkte <sup>a</sup> |
|-------------------|------------------------------|------------------------|---------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| $Ph_2NCH_2CH_2Br$ | -75                          | 20                     | THF           | 30                                                   | <3                                                      | 67                                           | <2                                                           | 0                                                  | 80-100                                                |
| $Ph_2NCH_2CH_2Br$ | -75                          | 30                     | Ether         | 21                                                   | 12                                                      | 37                                           | 28                                                           | 2                                                  | 80-100                                                |
| $PhMeNCH_2CH_2Br$ | -100                         | 40                     | THF           | 34                                                   | 5                                                       | 54                                           | 7                                                            | 0                                                  | 80-100                                                |
| $PhMeNCH_2CH_2Br$ | -100                         | 60                     | Ether         | 17                                                   | 11                                                      | 35                                           | 30                                                           | 7                                                  | 80-100                                                |
| $Cy_2NCH_2CH_2Br$ | -75                          | 60                     | THF           | 19                                                   | 16                                                      | 28                                           | 32                                                           | 5 <sup>b</sup>                                     | 70-90                                                 |
| $Cy_2NCH_2CH_2Br$ | -75                          | 75                     | Ether         | 8                                                    | 10                                                      | 22                                           | 50                                                           | 10 <sup>b</sup>                                    | 70-90                                                 |

<sup>a</sup> Angabe in Mol-% bezogen auf eingesetztes Ausgangsprodukt. <sup>b</sup> Reagiert mit der während der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches zugegebenen methanolischen Kalilauge zu  $Cy_2NCH_2CH_2OMe$ .

TABELLE 4

ZERSETZUNGSTEMPERATUREN DER GRIGNARDVERBINDUNGEN  $R_2NCH_2CH_2MgBr$  IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN (HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriamid; NMP = *N*-Methylpyrrolidon-(2); TMED = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin)

| Lösungsmittel       | Zersetzungstemperatur (°C) |
|---------------------|----------------------------|
| $Ph_2NCH_2CH_2MgBr$ |                            |
| THF                 | -50                        |
| Ether               | -55                        |
| THF + 20% HMPT      | <-70                       |
| THF + 20% NMP       | <-70                       |
| THF + 20% TMED      | -50                        |
| $PhMeNCH_2CH_2MgBr$ |                            |
| THF                 | -70 bis -90                |
| Ether               | -70 bis -90                |
| $Cy_2NCH_2CH_2MgBr$ |                            |
| THF                 | -20                        |
| Ether               | -30                        |

NMP und TMED verfolgt, vgl. Tab. 4. Während HMPT und NMP die Stabilität der Grignardverbindung erniedrigen, zeigt TMED keinen Einfluss.

Die thermische Stabilität der Grignardverbindungen steigt in der Reihe  $PhMeNCH_2CH_2MgBr < Ph_2NCH_2CH_2MgBr < Cy_2NCH_2CH_2MgBr$ . Dieses könnte, einen polaren Zerfallsmechanismus vorausgesetzt, aus der unterschiedlichen Nukleophilie und sterischen Raumerfüllung der  $R_2N$ -Reste resultieren.

Die Wirkungslosigkeit des Zusatzes von TMED zum in THF hergestellten  $Ph_2NCH_2CH_2MgBr$  lässt eine die Zersetzung begünstigende intra- oder intermolekulare Koordination des Magnesiums an der Diphenylaminogruppe unwahrscheinlich erscheinen.

Inwieweit das in den Reaktionsgemischen vorhandene  $MgBr_2$  die Zersetzung beeinflusst wurde noch nicht geprüft.

Mit diesen Untersuchungen konnte die Existenz der thermisch sehr instabilen

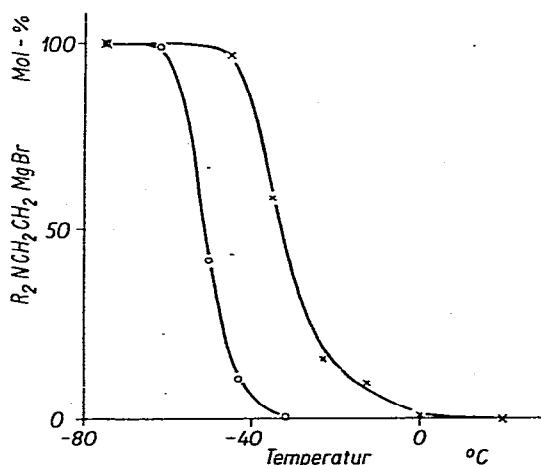


Fig. 1. Thermische Zersetzung des  $Ph_2NCH_2CH_2MgBr$  in THF (ooo) und des  $Cy_2NCH_2MgBr$  in Ether (XXX) als Lösungsmittel (Heizrate: 1.5 K/min).

$\beta$ -stickstoffsubstituierten Grignardverbindungen  $R_2NCH_2CH_2MgBr$  zweifelsfrei bewiesen und zur Kenntnis des Einflusses eines Heteroatoms auf die Stabilität von Organylanionen beigetragen werden. Die Verbindungen stellen die ersten  $\beta$ -heteroatomsubstituierten Grignardverbindungen des einfachsten Typs,  $R_nZCH_2CH_2MgX$ , mit einem Heteroatom der 5. Hauptgruppe dar.

## Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt. THF und Ether wurden über Natrium/Benzophenon, HMPT über  $LiAlH_4$  und NMP sowie TMED über  $CaH_2$  destilliert. Als Vergleichssubstanzen wurden  $Ph_2N(CH_2)_4NPh_2$  und  $PhMeN(CH_2)_4NPhMe$  durch Umsetzung von Diphenylamin bzw. *N*-Methylanilin mit 1,4-Diodbutan in Analogie zu [11] bzw. [14] hergestellt.  $Cy_2N(CH_2)_4NCy_2$  wurde durch katalytische Hydrierung des  $Ph_2N(CH_2)_4NPh_2$  am Leuna-Kontakt 6540 (10 MPa  $H_2$ ; 180°C; 5 h) in THF als Lösungsmittel erhalten.

$PhMeNCH_2CH_2Br$  wurde nach von Braun [4] hergestellt.

Die Massenspektren wurden an einem CH-6 der Firma "Varian" und die  $^{13}C$ -NMR-Spektren an einem HX 90R der Firma "Bruker" aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind auf HMDS = 1.91 ppm bezogen.

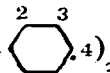
### $\beta$ -Bromethyldiphenylamin

Zu 0.5 mol in 50 ml Benzol gelöstem  $Ph_2NCH_2CH_2OH$ , hergestellt durch Umsetzung von  $Ph_2NMgBr$  mit Ethylenoxid, wird bei 0°C unter Rühren eine Lösung von 0.25 mol  $PBr_3$  in 30 ml Benzol getropft. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur erhitzt man 4 h zum Sieden, gibt bei 0°C 150 ml Wasser und dann verdünnte Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion zu und trennt die benzolische Phase ab. Den nach dem Abdestillieren des Benzols verbleibenden Rückstand kristallisiert man aus Methanol um, wobei  $Ph_2NCH_2CH_2Br$  in Form von farblosen Kristallen erhalten wird (Fp.: 32–33°C; Ausbeute: 55%). Analyse: Gef.: C, 61.03; H, 5.56; N, 5.22; Br, 28.63.  $C_{14}H_{13}BrN$  ber.: C, 60.89; H, 5.11; N, 5.07; Br, 28.93%; Massenspektrum:  $M^+$  bei  $m/e$  275.

### $\beta$ -Bromethyldicyclohexylamin

Zu einer Lösung von 0.2 mol  $Cy_2NCH_2CH_2OH$  [12] in 50 ml Benzol wird bei 0°C unter Rühren 0.1 mol in 50 ml Benzol gelöstes  $PBr_3$  getropft. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur erhitzt man 1 h zum Sieden, gibt bei 0°C 150 ml Wasser und dann verdünnte Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion zu. Die benzolische Phase wird abgetrennt, filtriert und tropfenweise mit Bromwasserstoffsäure versetzt. Das in Form von farblosen Kristallen ausgefallene  $[Cy_2N(H)CH_2CH_2Br]^+ Br^-$  kristallisiert man aus Aceton um (Fp.: 176–178°C; Ausbeute: 60%). Analyse: gef.: C, 45.84; H, 7.85; N, 3.58; Br, 42.86.  $C_{14}H_{27}Br_2N$  ber.: C, 45.55; H, 7.37; N, 3.79; Br, 43.29%.

Eine mit 100 ml Benzol überschichtete Lösung von 0.05 mol  $[Cy_2N(H)CH_2CH_2Br]^+ Br^-$  in 100 ml Wasser wird bei 0°C unter Rühren tropfenweise mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Die über  $CaH_2$  getrocknete benzolische Phase destilliert man im Vakuum (Kp.: 121–123°C bei 13 Pa; Ausbeute: 70%).  $Cy_2NCH_2CH_2Br$  ist bei –78°C unter Argon mehrere Monate unzersetzt haltbar, während in Ether oder THF bei Raumtemperatur allmählich Zersetzung eintritt.  $^{13}C$ -NMR (in

$\text{CDCl}_3$ ): (1  4)  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  ; C(1), C(2), 26.4; C(3), 32.2; C(4), 49.0; C(5), 58.9; C(6), 44.3 ppm.

### *$\beta$ -Methoxyethylidicyclohexylamin*

Zu 0.01 mol  $\text{Cy}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ , gelöst in 10 ml Ether, gibt man im Ueberschuss methanolische Kalilauge, wobei Kaliumbromid ausfällt. Die etherische Phase wird mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und im Vakuum destilliert (Kp.:  $121^\circ\text{C}$  bei 250 Pa; Ausbeute: 90%).  $^{13}\text{C}$ -NMR (in  $\text{CDCl}_3$ ):

( $\overset{1-4}{\text{C}_6\text{H}_{11}}$ ) $_2\text{NCH}_2\overset{5}{\text{C}}\overset{6}{\text{H}}\overset{7}{\text{CH}_2}\text{OCH}_3$ ; C(1), C(2), 26.4 (off-Res.: Tripl.); C(3), 31.9 (Tripl.); C(4), C(7), 58.8 (Dubl., Quadr.); C(5), 45.8 (Tripl.); C(6), 74.6 ppm (Tripl.); Massenspektrum:  $M^+$  bei  $m/e$  239.

### *Darstellung von Magnesium durch Reduktion mit Kalium*

16.5 mmol 1,2-Dibromethan setzt man mit Magnesium in 35 ml THF zu  $\text{MgBr}_2$  um, dekantiert vom überschüssigen Magnesium ab, gibt nach Rieke [13] 20.5 mmol Kalium zu, rührt 3 h bei  $70^\circ\text{C}$  und  $\frac{1}{2}$  h bei Raumtemperatur.

Die Darstellung des Magnesiums in Ether als Lösungsmittel erfolgt analog. Das Erhitzen auf  $70^\circ\text{C}$  wird unter Rühren mittels eines Magnetrührers in einem Druckrohr mit Teflondichtung und Schraubverschluss unter anaeroben Bedingungen vorgenommen.

### *Darstellung der Grignardverbindungen*

Zu dem wie voranstehend beschrieben hergestellten Magnesium tropft man bei  $-75^\circ\text{C}$  bzw.  $-100^\circ\text{C}$  unter Rühren im Verlaufe von 5–10 min eine auf  $-75^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 5.0 mmol  $\text{R}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  in 20 ml THF bzw. Ether, wobei die mittels Thermoelement gemessene Temperatur der Reaktionsmischung nicht um mehr als 5 K steigen darf. Im Falle des Dicyclohexylderivates wird während der ersten 10–20% der Zugabe des  $\text{Cy}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  das Magnesium mit etwa 0.3 g 1,2-Dibromethan in ca. 5 ml Lösungsmittel zusätzlich aktiviert.

Nach der in Spalte 3 der Tabelle 3 angegebenen Reaktionszeit entnimmt man mit einer Spritze eine Probe, die nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur mit Methanol versetzt wird, tropft anschliessend zum Reaktionsgemisch etwa 2–4 ml auf  $-75^\circ\text{C}$  gekühltes Methanol und lässt auf Raumtemperatur erwärmen. Nach der Zugabe von methanolischer Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion und zusätzlich im Falle des Dicyclohexylderivates von Benzol, um das vollständige Lösen des gebildeten  $\text{Cy}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NCy}_2$  zu gewährleisten, wird die Produktsammensetzung gaschromatographisch unter Zuhilfenahme eines inneren Standards ermittelt. Die Diphenylamine (innerer Standard:  $\text{PhMeN}(\text{CH}_2)_2\text{PhMe}$ ) wurden an XE 60 auf Chromatron-N-Super und die Phenylmethyllamine (innerer Standard:  $\text{PhNEt}_2$ ) sowie die Dicyclohexylamine (innerer Standard:  $\text{Ph}_2\text{NH}$ ) an SE 52 auf Chromatron-N-Super getrennt. Die in einzelnen Fällen ( $\text{Ph}_2\text{NH}/\text{PhMeN}(\text{CH}_2)_2\text{NPhMe}$ ;  $\text{PhMeNH}/\text{PhNEt}_2$ ;  $\text{Cy}_2\text{NH}/\text{Ph}_2\text{NH}$ ) ermittelten gaschromatographischen Korrekturfaktoren lagen zwischen 0.95 und 1.05 und wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt.



### Umsetzung der Grignardverbindungen mit $\text{CH}_3\text{OD}$

Die in THF und Ether hergestellten Grignardverbindungen wurden mit  $\text{CH}_3\text{OD}$  versetzt und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Anschliessend filtriert man vom Magnesiumhydroxid ab und destilliert den nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand im Vakuum. Das so erhaltene  $\text{R}_2\text{NH}/\text{R}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{D}$ -Gemisch wurde zur Bestimmung des Deuterierungsgrades massenspektroskopisch untersucht (Anregungsenergie  $< 20$  eV). Der Deuterierungsgrad des in THF erhaltenen  $\text{Ph}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{D}$  wurde aus einem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum nach Versetzen des Rückstandes mit konzentrierter Salzsäure, Abfiltrieren vom unlöslichen  $[\text{Ph}_2\text{NH}_2] \cdot \text{Cl}$  [11] und Freisetzen des  $\text{Ph}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{D}$  mittels Kalilauge ermittelt.

### Umsetzung der Grignardverbindungen mit $\text{CO}_2$

Die bei  $-75^\circ\text{C}$  in THF hergestellte Lösung von  $\text{Ph}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$  wurde mit einem Überschuss Trockeneis versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von Wasser und dann von Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaktion dampft man das organische Lösungsmittel ab, filtriert die Lösung und säuert mit Salzsäure an. Das ausgefallene  $\text{Ph}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  wurde aus wässrigem Alkohol [14] umkristallisiert.  $^{13}\text{C}$ -NMR (in  $\text{CDCl}_3$ ):  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ; C(1), 122.0; C(2), 129.4; C(3), 121.3; C(4), 147.6; C(5), 47.8; C(6), 32.7; C(7), 177.0 ppm; Massenspektrum:  $M^+$  bei  $m/e$  241.

Zu der bei  $-100^\circ\text{C}$  hergestellten Lösung von  $\text{PhMeNCH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$  in THF gibt man im Überschuss Trockeneis, erwärmt anschliessend auf Raumtemperatur, versetzt mit einer  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung, dampft das organische Lösungsmittel ab, filtriert und säuert mit Schwefelsäure schwach an. Nach dem Einengen bis fast zur Trockne versetzt man mit Alkohol, filtriert vom ausgefallenen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ab und gibt im Überschuss eine etherische Diazomethanlösung zu. Das gebildete  $\text{PhMeNCH}_2\text{CH}_2\text{COOMe}$  wurde gaschromatographisch unter Zuhilfenahme einer aus  $\text{PhMeNH}$  und Acrylsäuremethylester [15] hergestellten Vergleichsprobe identifiziert.

### Bestimmung der Zersetzungstemperaturen der Grignardverbindungen

Die in THF oder Ether hergestellten Lösungen von  $\text{Ph}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$  und  $\text{Cy}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$  werden mittels eines elektrisch beheizten Kältebades mit einer Aufheizrate von 1.5 K/min von  $-75^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur erwärmt. Von den Reaktionsgemischen entnimmt man mittels einer Spitze mit Kühlmantel ( $-75^\circ\text{C}$ ) sukzessive Proben und bestimmt deren Zusammensetzung nach Methanolyse bei  $-75^\circ\text{C}$  gaschromatographisch.

Aus den bei  $-100^\circ\text{C}$  hergestellten Lösungen von  $\text{PhMeNCH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$  in THF und Ether entnimmt man mit einer auf  $-75^\circ\text{C}$  gekühlten Spritze eine Probe, die nach fünfminütigem Stehen bei  $-70^\circ\text{C}$  mit Methanol versetzt wird. Die gaschromatographisch ermittelte Produktzusammensetzung vergleicht man mit den nach Methanolyse des Reaktionsgemisches bei  $-100^\circ\text{C}$  und Raumtemperatur erhaltenen Werten.

### Bestimmung der Zersetzungstemperaturen von $\text{Ph}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$ in THF unter Zusatz von HMPT, NMP und TMED

In THF hergestelltes  $\text{Ph}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$  wurde bei  $-75^\circ\text{C}$  innerhalb von 5–10

min mit 20 ml eines gekühlten HMPT bzw. NMP/THF-Gemisches (1/1) versetzt. Nach 20 min entnimmt man eine Probe, die nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur mit Methanol umgesetzt wird, und gibt zum Reaktionsgemisch 2–4 ml auf  $-75^{\circ}\text{C}$  gekühltes Methanol. Die jeweilige Produktzusammensetzung wird gaschromatographisch ermittelt.

Bei der Zugabe von TMED wird analog verfahren. Nach zwanzigminütigem Rühren bei  $-75^{\circ}\text{C}$  bestimmt man die Zersetzungstemperatur wie beim Diphenylderivat ohne TMED-Zusatz.

## Dank

Herrn Prof. Dr. R. Taube danke ich für Diskussionen und die grosszügige Förderung der Arbeit, Frau U. Sedlak für ihre gewissenhafte experimentelle Mitarbeit. Herrn Dr. W. Höbold bin ich für Aufnahme und Auswertung der Kernresonanzspektren und Frau Dipl.-Chem. A. Henze (VEB Leuna-Werke) sowie Herrn Doz. Dr. R. Herzschuh (Karl-Marx-Universität Leipzig) für die massenspektroskopischen Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

## Literatur

- 1 D. Steinborn, Z. Chem., 16 (1976) 328.
- 2 D. Steinborn, Z. Chem., 17 (1977) 347.
- 3 K. Nützel in Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie, Band XIII/2a, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, S. 47.
- 4 J. von Braun, K. Heider und E. Müller, Chem. Ber., 50 (1917) 1637.
- 5 H. Gilman und L.L. Heck, Chem. Ber., 62 (1929) 1379.
- 6 A.N. Nesmeyanov, R.Kh. Freidlina und E.I. Kan, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk, (1950) 531.
- 7 J. Ficini, G. Sarrade-Loucheur und H. Normant, Bull. Soc. Chim. Fr., (1962) 1219.
- 8 R.D. Rieke, Acc. Chem. Res., 10 (1977) 301.
- 9 H.W.H.J. Bodewitz, C. Blomberg und F. Bickelhaupt, Tetrahedron, 29 (1973) 719.
- 10 H.M. Walborsky und A.E. Young, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 3288.
- 11 J. Forrest, D.A. Liddell und S.H. Tucker, J. Chem. Soc., (1946) 454.
- 12 F.F. Blicke und C.E. Maxwell, J. Amer. Chem. Soc., 64 (1942) 428.
- 13 R.D. Rieke und S.E. Bales, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 1775.
- 14 R.C. Cookson und F.G. Mann, J. Chem. Soc., (1949) 67.
- 15 D.W. Adamson, J. Chem. Soc. (Suppl.), (1949) 144.