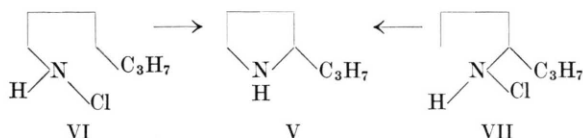


Diese unerwartete Verallgemeinerung der Hofmann-Löffler-Reaktion erlaubt nun auch die Überführung primärer Amine in am Stickstoff unsubstituierte Pyrrolidinbasen.



Komplexverbindungen des Berylliumdiäthyls mit RbF und CsF

Von W. STROHMEIER und F. GERNERT

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg
(Z. Naturforsch. 17 b, 128 [1962]; eingegangen am 11. Oktober 1961)

Nachdem wir zeigen konnten, daß Berylliumdiäthyl mit Kaliumfluorid die Komplexverbindungen $\text{KF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{KF} \cdot \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bildet¹, gelang es uns auch, Komplexverbindungen mit Rubidium- und Cäsiumfluorid zu erhalten.

Ätherhaltiges Berylliumdiäthyl setzt sich bereits bei Raumtemperatur mit RbF zu $\text{RbF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ um, wobei der Äther quantitativ abgepumpt werden kann. Die feste Verbindung schmilzt bei 61–63° und löst sich in Benzol.

CsF reagiert mit ätherhaltigem $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ bereits unterhalb Raumtemperatur zu $\text{CsF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, welches bei ungefähr 30° schmilzt und gegen Benzol beständig ist.

Die Reaktionen können natürlich auch mit reinem $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ durchgeführt werden. Es ist jedoch zweckmäßiger, das bei der Darstellung von $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ anfallende ätherhaltige Produkt zu verwenden.

$\text{RbF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und $\text{CsF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ werden von Luft langsam zersetzt.

Darstellung von $\text{RbF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$: 2 g RbF wurden bei –80° unter N_2 als Schutzgas mit 5 ccm $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, welches 15% Diäthyläther enthielt, überschichtet. Es trat keine Reaktion ein. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur setzte die Reaktion unter leichter Wärmeentwicklung ein. Nach 2 Stdn. hatte sich unter Rühren das RbF gelöst und der freigesetzte Äther wurde abgepumpt, wobei das Reaktionsprodukt erstarrte. Es wurde gepulvert und 3-mal mit je 5 ccm Heptan ausgewaschen und dann zur Trockene gesaugt. Der Schmelzpunkt der schmutzig-weißen Substanz lag bei 61–63°.

Wir haben folgende Basen hergestellt und als Tosyl-derivate charakterisiert: Pyrrolidin aus n-Butylamin in 70-proz. Ausbeute und 2-Methylpyrrolidin aus n-Amylamin in 80-proz. Ausbeute. 2-n-Propylpyrrolidin (V) entsteht sowohl aus 1-Amino-n-heptan über VI (50% Ausbeute) als auch aus 4-Amino-n-heptan über VII (70% Ausbeute).

Bei allen anderen von uns untersuchten Aminen ließ sich die Bildung von Pyrrolidinbasen ebenfalls nachweisen.

Analyse von $\text{RbF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$:

Ber.	BeO 20,7	F 7,97	Rb 35,75.
(238,8)	Gef.	BeO 20,8	F 7,70 Bb 35,45.

Auf 3 g $\text{RbF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ wurden 15 ccm Benzol aufkondensiert. Beim Auftauen bildeten sich zunächst 2 Schichten, welche jedoch bei Raumtemperatur unter Bildung einer schwach bräunlichen, homogenen Lösung verschwanden.

Darstellung von $\text{CsF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$: 1 g CsF wurde bei –180° mit 3 ccm $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, welches 15% Äther enthielt, überschichtet. Die Reaktion setzte bereits beim Auftauen des $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ein. Nach 1 Stde. wurde die Suspension unter Rühren auf 50° erwärmt, wobei eine klare, bräunliche Lösung entstand. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Äther abgepumpt. Das ölige, braune Reaktionsprodukt wurde nun 10 Stdn. bei 0° gerührt, wobei es in einen Kristallbrei überging, welcher dann nach Zugabe von 15 ccm, auf 0° abgekühltes Heptan, bei 0° mit diesem durchgerührt wurde. Nach dem Abdekantieren des Heptans konnten die Kristalle zur Trockene gesaugt werden. Ihr Schmelzpunkt lag bei 29–31°.

Analyse von $\text{CsF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$:

Ber.	BeO 17,48	F 6,64	Cs 46,5.
(286,2)	Gef.	BeO 17,6	F 6,20 Cs 47,0.

Auf 1 g der Verbindung $\text{CsF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ wurden 10 ccm Benzol aufkondensiert. Es traten 2 Schichten auf, von denen die untere braun gefärbt war, während das überstehende Benzol nur schwach braunstichig war. Die beiden Schichten blieben auch beim Erwärmen auf 60° bestehen. Nach dem Abdekantieren der Benzolschicht wurde von der unteren Schicht das restliche Benzol abgepumpt. Dabei entstand eine zähflüssige Masse, welche bei Raumtemperatur nicht mehr fest wurde. Die Analyse stimmte wieder auf die Verbindung $\text{CsF} \cdot 2 \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$: Ber. BeO 17,48, Gef. BeO 17,3. Für $\text{CsF} \cdot \text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ergäbe sich BeO zu 11,42 Prozent.

Wir danken der Research Corporation New York für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

¹ W. STROHMEIER u. F. GERNERT, Z. Naturforsch. 17 b, 760 [1961].