

Enamine als Zwischenprodukte der Simon-Awe-Komplexe

Enamines as Intermediates of Simon-Awe Complexes

Wolfgang Wiegerebe* und Margit Vilbig

Naturwissenschaftliche Fakultät IV – Chemie und Pharmazie der Universität,
Postfach 397, D-8400 Regensburg

Z. Naturforsch. **37b**, 490–493 (1982); eingegangen am 23. September 1981

Disodium-pentakis-(cyano-C)-nitrosyl-ferrate(2), Enamine Intermediates,
Simon-Awe Complexes, Legal Complexes

Enamines from acetaldehyde, propionaldehyde and cyclohexanone produce coloured complexes with disodium-pentakis-(cyano-C)-nitrosylferrate(2) more rapidly than the carbonyl components together with piperidine, so indicating enamine intermediates. – The Legal complexes from acetaldehyde and acetone are protonated to the corresponding Simon-Awe complexes.

Einleitung und Problemstellung

In der vorausgegangenen Mitt. [1] haben wir die Strukturen des farbigen Simon-Awe-Komplexes **1** und des farblosen Zwischenproduktes **2** geklärt (Abb. 1), das aus einem Enamin entstehen könnte.

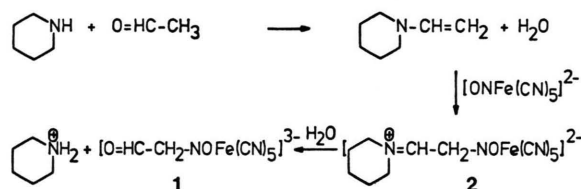


Abb. 1. Entstehung des Simon-Awe-Komplexes **1**.

Enamine als Zwischenprodukte

In der vorliegenden Publikation wurden zur Prüfung unserer Enamin-Hypothese [1] (Abb. 1) die Farbstoffbildungen zeitabhängig untersucht, indem

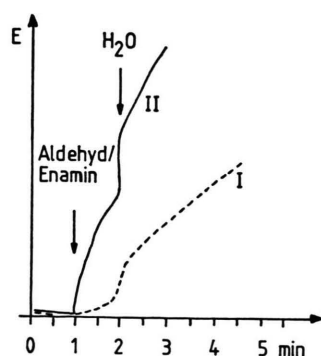


Abb. 2. Farbstoffbildung aus Acetaldehyd/Piperidin (**I**) bzw. N-Vinylpiperidin (**II**).

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Wiegerebe.

0340-5087/82/0400-0490/\$ 01.00/0

zu Nitroprussid-Na (NPNa) entweder Piperidin und die Carbonylkomponenten oder die daraus mit Piperidin gebildeten Enamine zugesetzt wurden. Bereits Acetaldehyd (Abb. 2) zeigt gegenüber N-Vinylpiperidin eine Latenzzeit. Da der violett-blaue Simon-Awe-Komplex aus Acetaldehyd (λ_{\max} 575 nm) sehr schnell aus einer unbekannten (tautomeren?) tiefblauen Zwischenstufe (λ_{\max} 598 nm) entsteht, und da N-Vinylpiperidins sehr labil ist [1], dementsprechend die Einwaage den Gehalt seiner Lösung nicht genau bestimmt, liefern die zeitabhängigen Messungen keine Absolutwerte und sind nur im Vergleich Carbonylkomponente ~ Enamin interpretierbar. – Propionaldehyd zur Analyse entwickelt mit NPNa und Piperidin nur eine schwache Blaufärbung [2, 3], mit NaOH (Legal-Bedingungen) bildete sich kein farbiger Komplex. Mit Propenylpiperidin erhielten wir schnell eine schwache, nach Wasserzusatz spontan eine starke Rotfärbung (λ_{\max} 488 nm), die allerdings sehr schnell verblaßte (Abb. 3). – Im Propenylpiperidin/NPNa-System

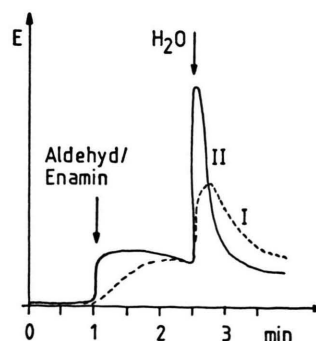


Abb. 3. Farbstoffbildung aus Propionaldehyd/Piperidin (**I**) bzw. N-Propenylpiperidin (**II**).

wird die Funktion des Wassers (Abb. 1) deutlich (Abb. 4): Bei Verdopplung des Wasserzusatzes stieg die Extinktion stark an.

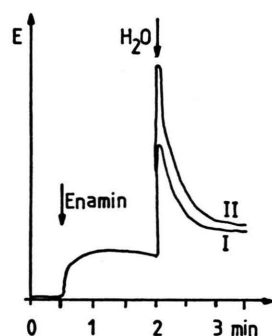


Abb. 4. Einfluß des Wassers auf die Farbstoffbildung
I: 0,5 ml; II: 1,0 ml.

Aus Cyclohexanon/Piperidin/NPNa entstand kein Farbstoff, Cyclohexenylpiperidin und NPNa färbten sich auf Wasserzusatz karminrot (λ_{\max} 525 nm), das Maximum verschob sich schnell nach 491 nm (Abb. 5). Der Zusammenhang zwischen dem Na-Salz dieses roten Farbstoffes und dem entspr. Legal-Farbstoff wurde nachgewiesen [1]. Das Cs-Salz ist stabiler.

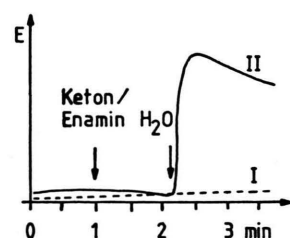


Abb. 5. Farbstoffbildung aus Cyclohexanon/Piperidin (I) bzw. N-Cyclohexenylpiperidin.

Strukturen der Simon-Awe-Komplexe aus Propionaldehyd, Cyclohexanon und Crotonaldehyd

Die Farbstoffbildungen aus den Enaminen dieser Carbonylverbindungen sprechen nur dann für ein Enamin-Zwischenprodukt bei der Farbreaktion des Acetaldehyds, wenn die Farbstoffe vergleichbare Strukturen haben. Für den Cyclohexanon-Farbstoff trifft das zu [1]. – Der rote Komplex aus Propionaldehyd ist so hydrolyseempfindlich (Abb. 3), daß er wasserfrei hergestellt werden mußte: Das Kristallwasser des NPNa reichte aus, um den 2-analogen Nitrosoimmonium-Komplex zumindest teilweise zu hydrolysieren. Der Roh-Farbstoff wurde analog

I [1] mit saurer 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung umgesetzt und lieferte erwartungsgemäß das Methylglyoxal-di-2,4-dinitrophenylhydrazon*. Da die Farbkomplexe aus Acetaldehyd und Propionaldehyd – möglicherweise abgesehen vom Protonierungsgrad (s. u.) – analoge Strukturen haben, sind Folgerungen aus den Enamin-Versuchen auf die Reaktion Acetaldehyd/Piperidin/NPNa übertragbar.

Awe [3] berichtet, daß auch Crotonaldehyd mit NPNa/Piperidin eine im Vergleich zu Acetaldehyd schwächere Blaufärbung entwickelt, die schnell in Violett übergeht. – Die Struktur dieses Farbstoffes ist interessant, weil Crotonaldehyd keine α -Methylengruppe besitzt, eine „klassische“ Legalreaktion somit nicht möglich sein sollte. Wenn Crotonaldehyd in der Simon-Awe-Reaktion als vinyloger Acetaldehyd reagiert, so sollte bei der sauren Zersetzung des Farbstoffes in Gegenwart von 2,4-Dinitrophenylhydrazin Fumardialdehyd-di-DNPH entstehen. Wir fanden dieses Derivat neben Crotonaldehyd-DNPH.

Simon-Awe-Komplexe = protonierte Legal-Komplexe

Nach IR-Spektren isolierter Farbstoffe [4] sind Simon-Awe-Komplexe protonierte Legal-Komplexe. Der Vergleich der Penta-cyano-nitrosyl-ferrate(II) des Acetaldehyds $[(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O})^3-\times\text{H}_2\text{O}]$ [1] und des Acetons $[(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}-\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3)^4-]$ [5] und unsere Versuche mit Cyclohexanon/N-Cyclohexenylpiperidin [1] stützen diese Auffassung. Außerdem lassen sich Legal-Komplexe des Acetaldehyds und des Acetons [5] zu den entspr. Simon-Awe-Komplexen protonieren.

Experimenteller Teil

1. Zeitabhängige Untersuchungen der Farbstoffbildungen aus NPNa und
 - a) Acetaldehyd/Piperidin ~ N-Vinylpiperidin
 - b) Propionaldehyd/Piperidin ~ N-Propenylpiperidin
 - c) Cyclohexanon/Piperidin ~ N-Cyclohexenylpiperidin

Substanzen: Absol. Methanol, über Vigreuxkolonne destilliert (Sdp. 64,5 °C). – N-Vinylpiperidin

* 2,4-Dinitrophenylhydrazon = DNPH.

[1] wurde frisch hergestellt und sofort verwendet. – N-Propenylpiperidin [6], dreimal destilliert, Sdp. 56–56,5 °C/13 Torr; $n_D^{20} = 1,4822$, Lit. [7] 1,4838; Gehalt an Propionaldehyd lt. GC < 1%. – N-Cyclohexenylpiperidin, dreimal über Vigreuxkolonne destilliert, Sdp. 108 °C/10 Torr, Lit. [8] 113 °C/11 Torr; $n_D^{20} = 1,5137$, Lit. [8] 1,5144.

Lösungen:

I) 295,5 mg (1,0 mmol) NPNa zu 25,0 ml Methanol.

Reihe a: ($\lambda_{\max} = 598 \text{ nm}$)

IIa) 181,3 mg (2,1 mmol) Piperidin; III) 97,9 mg (2,2 mmol) Acetaldehyd; IV) 322,3 mg (2,9 mmol) Vinylpiperidin: jeweils zu 10,0 ml mit Methanol gelöst.

Reihe b: ($\lambda_{\max} = 488 \text{ nm}$)

IIb) 680,1 mg (8,0 mmol) Piperidin; V) 490,1 mg (8,4 mmol) Propionaldehyd; VI) 999,1 mg (8,0 mmol) Propenylpiperidin: jeweils zu 10,0 ml mit Methanol gelöst. – Die unterschiedlichen Molaritäten in den Reihen a)–c) erwiesen sich als die günstigsten.

Reihe c: ($\lambda_{\max} = 491 \text{ nm}$)

IIc) 318,1 mg (3,7 mmol) Piperidin; VII) 365,8 mg (3,8 mmol) Cyclohexanon; VIII) 579,2 mg (3,5 mmol) Cyclohexenylpiperidin: jeweils zu 10,0 ml mit Methanol gelöst. Alle Lösungen wurden auf 5 °C gekühlt (Kryostat).

Referenzlösungen: 1 ml Lsg. I, 0,5 ml Lsg. IIa bis IIc, 0,5 ml Methanol, 0,5 ml Wasser.

Methode: Die Extinktionen wurden bei 5 °C und den angegebenen Wellenlängen gemessen: 1 ml Lsg. I wurde in der Küvette mit 0,5 ml Lsg. II, bei den Enamin-Versuchen mit 0,5 ml Methanol versetzt. Dann wurden 0,5 ml der Carbonylverbindungen (Lsg. III, V, VII) bzw. der Enamine (Lsg. IV, VI, VIII) zugesetzt und 1–2,5 min. lang die Extinktionen gemessen, schließlich wurden 0,5 ml Wasser (in Reihe a) 0,2 ml) zugegeben und die Extinktionen einige min. – abhängig von der Beständigkeit des Farbstoffes – aufgezeichnet. – Für Abb. 4 wurde 1 ml Wasser zugesetzt.

Ergebnis: Abb. 2–5.

GC von Propenylpiperidin: Prüflösung: 60,0 mg zu 100,0 ml *n*-Propanol; Säule: Carbowax 20 M; Temp.: Injektor 60 °C; Säule 65 °C; Detektor 150 °C; Retentionszeiten: Propionaldehyd 2 min, *n*-Propanol 12 min (100 °C Säulentemp.).

2. Darstellungen und hydrolytischer Abbau der Farbstoffe aus

- Propenylpiperidin
- Cyclohexenylpiperidin und
- Crotonaldehyd

a) 2 g (6,7 mmol) NPNa in 30 ml absol. Ethanol wurden bei –10 °C unter N₂ mit 1,5 g (11,5 mmol) Propenylpiperidin in 5 ml Petrolether (–10 °C) versetzt. Die tiefrote Mischung wurde nach 2 min in 100 ml Petrolether (N₂, –10 °C) gegossen; der Farbstoff schied sich ölig ab, wurde nach Dekantieren in 30 ml absol. Methanol (–10 °C) gelöst und wie angegeben durch Petrolether gefällt (bei Versuchen, durch Umfällen weiter zu reinigen, färbte sich der Farbstoff schwarz). Trocknung bei Raumtemp./3 Torr.

Hydrolyse: Das Rohprodukt wurde mit 30 ml schwefelsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lsg. [1] 1 h bei Raumtemp. stehengelassen. Neben Berlinerblau entstand Methylglyoxal-DNPH. Nach Zugabe von 30 ml Ethanol wurden die Feststoffe durch Zentrifugieren abgetrennt, mit 10-proz. H₂SO₄ und Ethanol gewaschen und bei 80 °C/3 Torr getrocknet. Der heiße Acetonextrakt [1] wurde auf ca. 2 ml eingeeengt, bandförmig auf eine PSC-Al₂O₃-Platte aufgetragen und mit Cyclohexan/Benzol/Aceton 1:2:0,5 chromatographiert. Die Zone $R_f = 0,70$ (Methylglyoxal-di-DNPH; Propionaldehyd-DNPH = 0,90) wurde ausgeschabt, mit Aceton heiß extrahiert, der Abdampfdruckstand aus Dioxan/Ethanol 9:1 kristallisiert. Schmp. 300–301 °C (Z.). Mischschmp. mit authentischem Methylglyoxal-di-DNPH [9] keine Depression; deckungsgleiche IR-Spektren.

Ergebnis: Die Probe enthielt Methylglyoxal-di-DNPH.

b) Farbstoff aus Cyclohexenylpiperidin/NPNa und Abbau: [1].

c) 2,97 g (10 mmol) NPNa wurden mit 0,41 g (5 mmol) wasserfreiem Na-acetat in 10 ml absol. Methanol gelöst, unter N₂ auf 0 °C gekühlt und mit 0,7 g (10 mmol) Crotonaldehyd und 0,85 g (10 mmol) Piperidin, jeweils in 10 ml Methanol (0 °C), versetzt. Die zunächst blaue Mischung färbte sich sehr schnell violett. Nach 10 min bei 0 °C wurde in 250 ml Benzol (10 °C) gegossen, der schwarz-violette Feststoff 3× mit Ether (0 °C) gewaschen, bei Raumtemp./3 Torr getrocknet und sofort hydrolysiert. Hydrolyse: Der Feststoff (Rohprodukt) wurde mit 0,2 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 10 ml 30-proz. Essigsäure 30 min auf 50 °C erwärmt. Berlinerblau und die DNPH wurden wie o.a. abzentrifugiert, mit 30-proz. Essigsäure und Ethanol gewaschen, bei 3 Torr und Raumtemp. getrocknet und mit Essigsäureethylester heiß extrahiert. Nach Einengen i. Vak. auf 2 ml wurde sc (Kieselgel, Essigester) vorgereinigt, anschließend auf DC-Platten mit Konzentrationszone chromatographiert (Benzol/Petrolether/Essigester 85:12:3): Zwei gelbe Zonen $R_f = 0,47$; 0,81, die mit Essigester heiß extrahiert und anhand von Vergleichssubstanzen identifiziert wurden.

Fumardialdehyd aus 2,5-Dihydro-2,5-dimethoxyfuran [10], Schmp. des entspr. di-DNPH 260 °C (Z.) [11] unter Braunfärbung ab ca. 200 °C, $R_f = 0,47$. – Crotonaldehyd-DNPH Schmp. 190 °C (Z.) [12],

$R_f = 0,81$. – Identische IR-Spektren der DNPH aus der Hydrolyse und dieser Vergleichssubstanzen.

Ergebnis: Der Farbkomplex wurde zu Fumardialdehyd hydrolysiert.

3. Herstellung der Legal-Komplexe aus

a) Acetaldehyd und

b) Aceton,

Protonierung zu Simon-Awe-Komplexen und hydrolytischer Abbau.

a) 1,5 g NPNa und 0,23 g Acetaldehyd in 10 ml Methanol wurden bei 0 °C tropfenweise mit 1 ml

10-proz. wäßriger NaOH (0 °C) versetzt; das Gemisch wird in 150 ml Ethanol (–10 °C) gegossen. Der sich ölig abscheidende rote Farbstoff wird bei mehrmaligem Waschen mit Ethanol (–10 °C) kristallin. Nach Auflösen in möglichst wenig Eiswasser wird mit 30-proz. Essigsäure (0 °C) vorsichtig angesäuert: der violette Farbstoff (λ_{\max} 575) wird durch Eingießen in Ethanol (–10 °C) isoliert und als Rohprodukt säurekatalysiert zu Glyoxal-di-DNPH umgesetzt [1].

b) Der Aceton-Legal-Komplex [5] wird wie bei a) angesäuert und als Simon-Awe-Komplex isoliert. Abbau zur Struktursicherung nach [5].

-
- [1] W. Wiegrebe und M. Vilbig, Z. Naturforsch. **36b**, 1297 (1981).
[2] L. Lewin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 3388 (1899).
[3] W. Awe und F. Demelius, Pharm. Zentralhalle Dtschl. **90**, 73 (1951).
[4] M. Vilbig, Regensburg 1980.
[5] H. J. Roth und K. H. Surborg, Arch. Pharm. Weinheim Ger. **301**, 686 (1968).
[6] C. Mannich und H. Davidsen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **69**, 2106 (1936).
[7] G. Opitz und A. Griesinger, Justus Liebigs Ann. Chem. **665**, 101 (1963).
[8] Organikum, 15. Aufl. S. 482, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.
[9] R. Pummerer, G. Matthäus und L. Socias-Viñals, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **69**, 175 (1936).
[10] D. L. Hufford, D. S. Tarbell und T. R. Koszalka, J. Am. Chem. Soc. **74**, 3016 (1952).
[11] H. C. Brown und B. C. Subba Rao, J. Am. Chem. Soc. **80**, 5380 (1958).
[12] R. L. Shirner, R. C. Fuson und D. Y. Curfus, The Systematic Identification of Organic compounds, 4. edition, S. 283, John Wiley and Sons, Inc., New York 1956.