

Diss. ETH Nr. 6022

ZYKLISIERUNG  
OLEFINISCHER AMINE  
UEBER PLATIN(II)-KOMPLEXE

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

Vorgelegt von

JUERG AMBUEHL

Dipl. Chemiker ETH Zürich

geboren am 30. Juni 1949

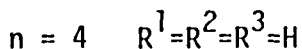
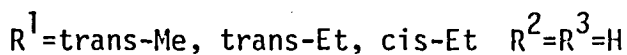
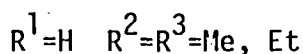
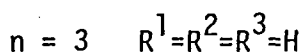
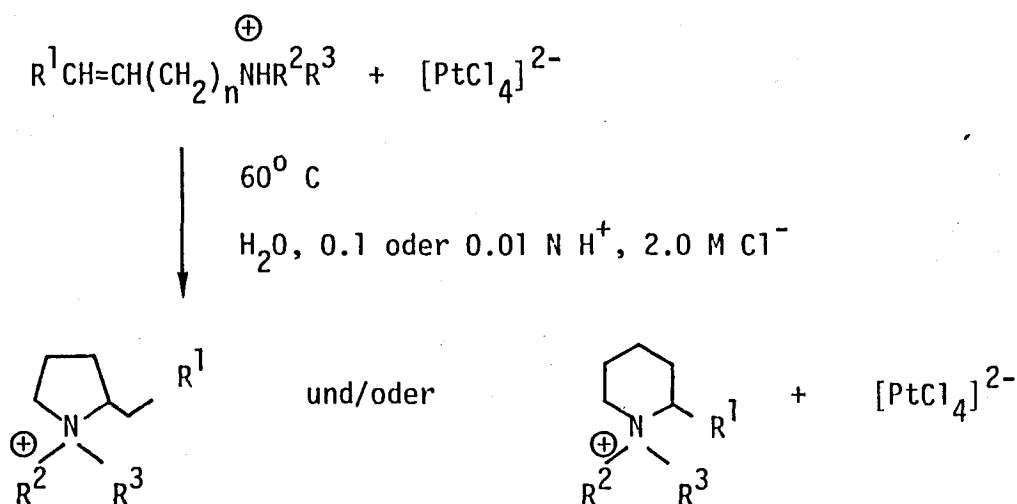
von Davos (GR) und Hombrechtikon (ZH)

Angenommen auf Antrag von  
Prof. L. M. Venanzi, Referent  
Prof. G. Anderegg, Korreferent

1977

## Zusammenfassung

Olefinische Amine mit drei oder vier Methylengruppen zwischen der Doppelbindung und der Aminogruppe zyklisieren in saurem wässrigem Medium in Anwesenheit von  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  zu Pyrrolidinen und/oder Piperidinen.



Folgender Reaktionsmechanismus wird vorgeschlagen: Koordination der ungesättigten Ammoniumverbindung führt zum Olefin-Komplex  $[\text{PtCl}_3^-(\text{ol}^+)]$ . Nach der Deprotonierung der Ammoniumgruppe erfolgt als reaktionsgeschwindigkeitsbestimmender Schritt der nukleophile Angriff der Aminogruppe auf die koordinierte Doppelbindung, wobei Alkyl-Komplexe entstehen, die aber unter den gegebenen Reaktionsbedingungen sofort zu den organischen Produkten und  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  zerfallen.

Da nach Beendigung der Zyklisierung wieder  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  vorliegt, sind Reaktionen

mit einem Ueberschuss an olefinischem Amin möglich.

Die Struktur der organischen Produkte ist von der Struktur der olefinischen Amine abhängig; die Reaktionszeiten sind eine Funktion des Mediums und der Struktur der olefinischen Amine:

- Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt zu bei abnehmender  $H^+$ -Konzentration. Bei gleichzeitig abnehmender  $Cl^-$ -Konzentration nimmt sie weiter zu, wobei Nebenprodukte entstehen.
- Für  $n = 3$ ,  $R^1 = H$  nimmt der Anteil an Piperidinen in der Reihenfolge  $R^2 = R^3 = H > R^2 = H, R^3 = Me > R^2 = H, R^3 = Propyl > R^2 = H, R^3 = iso-Propyl > R^2 = R^3 = Me > R^2 = R^3 = Et$  zu, und zwar von 0 % ( $R^2 = R^3 = H$ ) bis 50 % ( $R^2 = R^3 = Me$ ). Parallel dazu nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab.
- Wenn  $n = 3$  und  $R^2 = R^3 = H$ , wird für  $R^1 = H$  nur Pyrrolidin, für  $R^1 = trans-Me$  hingegen fast nur Piperidin gebildet, und gleichzeitig nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab in der Reihenfolge  $H > trans-Me > trans-Et > cis-Et$  für  $R^1$ .
- Wenn  $R^1 = R^2 = R^3 = H$ , wird für  $n = 3$  nur Pyrrolidin, für  $n = 4$  nur Piperidin gebildet, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit im zweiten Fall wesentlich niedriger ist.
- Bei der Einführung von einem bzw. zwei Methyl-Substituenten an der mittleren Methylengruppe werden nur Pyrrolidine gebildet, wenn  $n = 3$  und  $R^1 = R^2 = R^3 = H$ . Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmender Substituierung zu.

Bei Zyklisierung racemischer Gemische von olefinischen Aminen ( $n = 3, R^1 = R^2 = R^3 = H$ ) mit einem Methyl-Substituenten an einer der Methylengruppen wird asymmetrische Induktion beobachtet, und zwar teilweise in gleichem Ausmass wie bei der Aminomercurierung, mit der die hier beschriebene Zyklisierung verglichen wird.

## Abstract

Olefinic amines  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$  ( $n = 3, 4$ ) undergo cyclization in acidic aqueous solution at  $60^\circ \text{C}$  in the presence of  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ . Depending on the substitution of the double bond, the methylene-groups or the amine-group, the isolated products are pyrrolidines and/or piperidines.  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  is regenerated at the end of the cyclization, so that the reaction can be considered catalytic inspite of the generally long reaction times, that are mainly a function of the pH-value and the structure of the olefinic amine. If racemic mixtures of optically active olefinic amines are used, asymmetric induction is observed. The proposed reaction mechanism involves a nucleophilic attack at a coordinated double bond by an amino-group with formation of an alkyl-complex.