

Diss. ETH Nr.7123

**REAKTIONEN
VON AMINOOLEFINEN
MIT PALLADIUM (II)**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

Vorgelegt von

BENOÎT PUGIN

Dipl. Chemiker ETH Zürich

geboren am 12. Mai 1952

von Echarlens (FR)

Angenommen auf Antrag von
Prof. L. M. Venanzi, Referent
Prof. P. Rys, Korreferent

1982

ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden stöchiometrische Zyklisierungsreaktionen von Aminoolefinen untersucht, welche über einen nukleophilen Angriff der Aminogruppe auf die an Palladium(II) koordinierte Doppelbindung ablaufen. Es zeigte sich, dass Aminoolefine wie But-3-enylamin und Pent-4-enylamin mit $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ Komplexe vom Typ $[\text{PdCl}_2(\text{Aminoolefin})]_x$ bilden, und dass sich Pent-4-enylamin ausgehend von einem Komplex dieser Art nur in sehr schlechten Ausbeuten zyklisieren lässt. Wurde jedoch vor der Zyklisierung die Koordination der Aminogruppe von Pent-4-enylamin durch Protonierung mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ verhindert und die vorgebildete Palladium(II)-Pent-4-enylammonium-Verbindung in THF bei -65°C mit einer Stickstoffbase behandelt, so wurde nach der Reduktion mit H_2 eine gute Ausbeute an 2-Methylpyrrolidin erreicht.

Auf diese Weise wurden neben Pent-4-enylamin auch dessen 2-Methyl-, 2,2-Dimethyl-, 4-Methyl- und N-iso-Propyl-Derivate zu den entsprechenden C- und N-substituierten 2-Methylpyrrolidinen übergeführt. Hex-5-enylamin reagierte zu 2-Methylpiperidin und die Zyklisierung von trans-Hex-4-enylamin lieferte ein Gemisch von vorwiegend 2-Aethylpyrrolidin und wenig 2-Methylpiperidin. But-3-enylamin zyklisierte nicht. Bei allen Reaktionen erfolgte der nukleophile Angriff der Aminogruppe auf das höher substituierte C-Atom der Doppelbindung.

Folgender Reaktionsweg wurde vorgeschlagen: Die Ammoniumolefine koordinieren mit der Doppelbindung an Palladium(II). Durch Zugabe von Base bei -65° wird die Ammoniumgruppe deprotoniert. Die Aminogruppe greift dann die koordinierte Doppelbindung nukleophil an, wobei sich eine instabile Palladium- σ -Alkyl-Verbindung bildet. Ihre Reaktivität wurde untersucht; beim Erwärmen auf Raumtemperatur zersetzt sie sich über eine, β -H-Abstraktion und liefert dabei zyklische Imine oder Enamine. Wird die Palladium- σ -Alkyl-Verbindung mit H_2 reduziert, oder mit Säure behandelt, so entstehen die entsprechenden gesättigten zyklischen Amine.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde entdeckt, dass sich Aminoolefine unter Wacker-Prozess-Bedingungen in einer leicht sauren, wässrigen Lösung mit katalytischen Mengen Palladium(II) oxidieren lassen. Primäre Aminoolefine wie Pent-4-enylamin, 2,2-Dimethylpent-4-enylamin, Hex-5-enylamin und trans-Hex-4-enylamin reagierten dabei zu Pyrrolinen und Piperideinen und ausgehend von N-Methylpent-4-enylamin, einem sekundären Aminoolefin erhielt man ein zyklisches Enamin. Das kurzkettige But-3-enylamin und die tertiären Aminoolefine N,N-Dimethylpent-4-enylamin und N,N-Dimethylhex-5-enylamin oxidierten zu Aminoketonen. Die experimentellen Befunde wiesen darauf hin, dass auch die primären und sekundären Aminoolefine zuerst zu Aminoketonen reagieren, und diese dann zu den entsprechenden Iminen oder Enaminen kondensieren.

Bei den untersuchten Reaktionsbedingungen fand auch eine bedeutende Isomerisierung der Doppelbindungen der Aminoolefine statt, welche mittels $^1\text{H-NMR}$ untersucht wurde.

ABSTRACT

The trifluoromethanesulfonate salts of the aminoalkenes $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, its 2-methyl, 2,2-dimethyl, 4-methyl and N-iso-propyl-derivatives, and $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ cyclize in the presence of a stoichiometric amount of $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ and a nitrogen base to produce the corresponding C- or N-substituted 2-methylpyrrolidines and 2-methylpiperidine. $\text{trans-CH}_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ produces 2-ethylpyrrolidine and a small amount of 2-methylpiperidine. In all reactions the nucleophilic attack of the amino-group occurs at the more substituted alkene carbon.

The proposed reaction pathway involves the following steps :
a) the formation of a palladium(II)-ammoniumalkene-complex, b) the addition of base at -65°C to regenerate the amine function and c) the nucleophilic attack of the aminogroup at the coordinated double bond yielding an unstable palladium- σ -alkyl-complex which is reduced with H_2 to give the cyclic amines and palladium(0).

Aminoalkenes of the type $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ $n=3,4$ can also be cyclized to pyrrolines and piperidines in a catalytic reaction using "Wacker-process"-conditions. Aminoalkenes with a secondary aminogroup yield the corresponding cyclic enamines, while tertiary aminoalkenes give aminoketones.