

Orthoamide. L [1]

Beiträge zur Chemie von Propiolaldehydaminalen – Synthesen und Umsetzungen zu Push–Pull-substituierten Buta-1,3-dienen, Cyclobutanen sowie vinylogen Amidiniumsalzen und 1,2,3-Triazolen

Michael Kiesel und Erwin Haug

Aalen, Fachhochschule, Fachbereich Chemie/Organische Chemie

Willi Kantlehner

Stuttgart, Institut für Organische Chemie und Isotopenforschung der Universität

Eingegangen am 26. Juni bzw. 14. Oktober 1996

Herrn Prof. Dr. G. Simchen zum 65. Geburtstag gewidmet

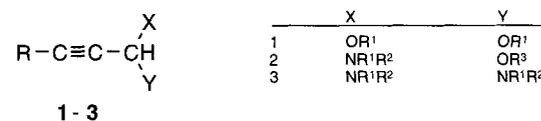
Orthoamides. L. Contribution to the Chemistry of Propiolaldehydaminals – Synthesis and Transformations to Push–Pull-substituted Buta-1,3-dienes, Cyclobutanes, Vinylogous Amidinium Salts and 1,2,3-Triazoles

Abstract. *Tert*-butylaminalester **5** reacts with terminal alkynes to give aminals of substituted propiolaldehydes **3c,d**. The aminal **3a** is accessible from *N,N,N',N'*-tetramethylformamidinium chloride (**7b**) and sodium acetylide. The aminals **3b,c** can also be prepared from bis(dimethylamino)acetonitrile **8** and terminal alkynes in the presence of sodium hydride. The nitrile **8** is also useful for the preparation of the bis-aminal of acetylenedialdehyde **6**. The aminal **3e** can be transaminated by heating with secondary amines to give the aminals **3f–i**. The aminals **3a–i** react with strong CH₂-acidic compounds (pK_a between 9 and 14) to give the 1-dialkylamino-1,3-butadienes **10**. The isomeric 1-dialkylamino-butadienes **18** can be obtained from the condensation of the CH-acidic cinnamic acid derivatives **19** with dimethylformamidedimethylacetal.

CH and NH-acidic compounds as cyanacetamide react with the aminals **3c,e** exclusively with the acidic methylene group to produce the enamines **10h,t**. The acylformamidine **21** can be obtained from **10t** and *tert*-butylaminalester **5**. The pyridone **22** is accessible from the condensation product **10h** by thermal cyclization. The pyrido[2,3-*d*]pyrimidine **26** is formed in the reaction of the 6-amino-uracile **23** with the aminal **3a**. In an unexpected reaction the 1,2-bis(cyano-dialkylaminomethylene)-cyclobutanes **28a–d** result from the action of trimethylsilylcyanide on the aminals **3e–h**. The corresponding reaction with trimethylsilylisothiocyanate affords the vinylogous amidinium thiocyanates **34a,b**. In the reaction of trimethylsilylazide and the aminals **3** are produced the 4-(dialkylaminomethylene)-4*H*-1,2,3-triazoles **38**.

Acetale des Propiolaldehyds und substituierter Propiolaldehyde **1** sind schon längere Zeit bekannt. Sie werden im wesentlichen nach zwei Verfahren hergestellt. Zum einen liefert die Umsetzung von 1-Alkinen mit Orthoameisensäureestern in Gegenwart von Katalysatoren wie z.B. Zinkiodid die Acetale **1** [2–5]; zum anderen entstehen Acetale **1** aus Alkynylmagnesiumhalogeniden und Orthoformiaten [6, 7]. Das letztgenannte Verfahren besitzt eine wesentlich größere Anwendungsbreite und verläuft mit hohen Ausbeuten, wenn anstelle von Trialkylorthoformiaten gemischt substituierte

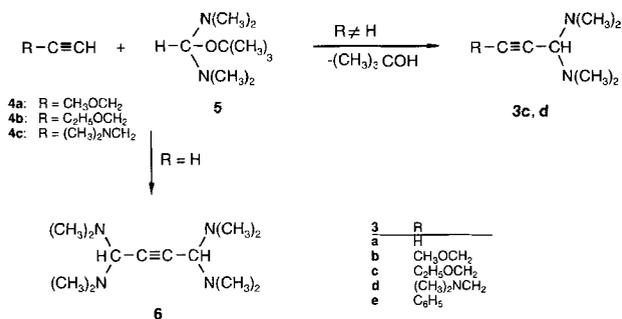
Vertreter wie z.B. Diethylphenylorthoformiat eingesetzt werden [8, 9, 10].



O,N-Acetale des Phenylpropiolaldehyds **2** sind aus *N,N*-Dialkylformamidacetalen und Phenylacetylen zugänglich [11, 12]. Vertreter des Aminaltyps **3** wurden aus 1-Alkinen (Phenylacetylen, 4-Chlorphenylacetylen, Hex-

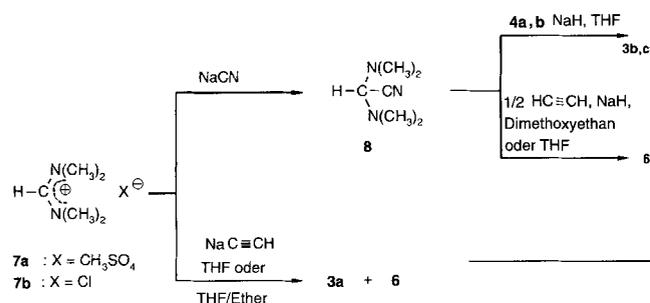
1-in) und Bis(dimethylamino)-*tert*-butyloxy-methan ("tert.-Butylaminalester") (**5**) bzw. Tris(dimethylamino)methan hergestellt [13, 14].

Um die Anwendungsbreite der Aminalsynthese zu untersuchen, setzten wir 3-Ethoxy-prop-1-in (**4b**) bzw. 3-Dimethylamino-prop-1-in (**4c**) mit *tert*-Butylaminalester **5** um. Dabei erhielten wir in glatter Reaktion die Aminala **3c,d** mit ca. 85-proz. Ausbeuten.



Der Grundkörper der Reihe, das Aminal **3a**, ist nach diesem Verfahren nur schwer darstellbar. Acetylen reagiert nämlich erst bei Temperaturen über 120 °C mit **5**, wobei aber, wie bereits von Riese [12] beschrieben, im wesentlichen das Di-aminal **6** erhalten wird.

Nun läßt sich bekanntlich das mit **3a** konstitutionell eng verwandte Bis(dimethylamino)acetonitril (**8**) aus *N,N,N',N'*-Tetramethylformamidinium-methylsulfat (**7a**) und Natriumcyanid gewinnen [15]. Es war daher naheliegend, zu versuchen, **3a** aus Natriumacetylid und dem Formamidiniumsalz **7b** herzustellen.



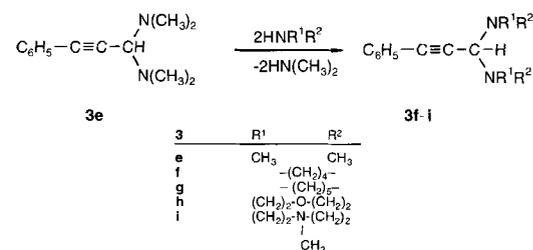
In der Tat erhält man – abhängig von den Reaktionsbedingungen – **3a** mit Ausbeuten zwischen 22 und 25%. Als Nebenprodukt wird dabei das Di-aminal **6** mit Ausbeuten um 8% isoliert.

Bei der Synthese von Orthoamid-Derivaten der Ameisensäure lassen sich die Salze **7** vorteilhaft durch das Nitril **8** ersetzen [16]. In Analogie zu diesen Reaktionen sollten sich durch Substitution der Cyanogruppe in **8** Aminala **3** gewinnen lassen. Erwartungsgemäß erhält man die Aminala **3b,c** mit guten Ausbeuten, wenn man

ein Gemisch des entsprechenden Alkins **4** mit **8** in Gegenwart von Natriumhydrid umsetzt. Mit sehr guten Ausbeuten läßt sich auch das Di-aminal **6** gewinnen, wenn man unter Rühren in ein Gemisch aus **8** und Natriumhydrid in Dimethoxyethan oder Tetrahydrofuran Acetylen einleitet.

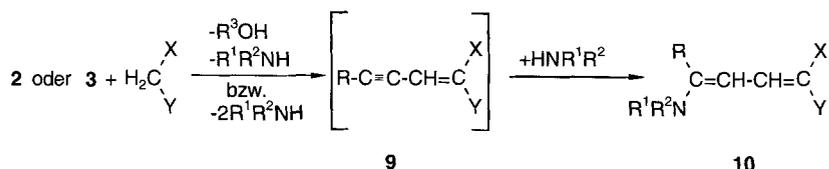
In den Molekülen **3** sind zwei reaktive funktionelle Gruppen – die Aminalfunktion und eine C,C-Dreifachbindung – unmittelbar benachbart. Solche Nachbarschaftsbeziehungen führen häufig zu einem interessanten chemischen Verhalten, das sich für die verschiedenartigsten Synthesen nutzen läßt. Die präparativ wertvolle, mitunter überraschende Chemie der mit **3** konstitutionell eng verwandten Nitrile **8** [17], mag als Beweis für die Aussage gelten.

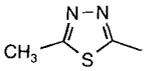
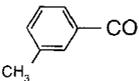
Im Nitril **8** lassen sich die Dimethylaminogruppen durch andere sekundäre Aminogruppen ersetzen, auch die *O,N*-Acetale **2** reagieren mit sekundären Aminen zu Aminalen **3** [12]. Erhitzt man das Aminal **3e** mit alicyclischen Aminen, so erfolgt unter Abspaltung von Dimethylamin Umaminierung, und man erhält die Aminala **3f–i** mit Ausbeuten um 80%.



Die Kondensation von Orthoamid-Derivaten der Ameisensäure mit Kohlenstoffsäuren führt bekanntlich [18] zu Enaminen. Abweichend davon verläuft die Reaktion von CH_2 -aciden Verbindungen mit den *O,N*-Acetalen **2**. Denn dabei werden keine "Enine" **9**, sondern Butadiene **10** erhalten [12]. Offenbar ist durch die elektronenabziehende Wirkung der Substituenten X, Y die Dreifachbindung in **9** so stark polarisiert, daß sich das im Verlauf der Reaktion abgespaltene Dialkylamin vollständig an sie addiert.

Bei der Umsetzung von **3e** mit Malondinitril und Malonsäurediethylester wurde dasselbe Reaktionsschema beobachtet [19]. Reaktionsprodukte waren ebenfalls die entsprechenden Butadiene **10**. Butadiene dieses Typs dürften eine interessante Folgechemie ermöglichen. Sie sollten sich einerseits als Heterocyclenbausteine, andererseits aber auch infolge ihres c,d-Substitutionsmusters als radikophile Olefine [20] verwenden lassen. Wir untersuchten daher die Anwendungsbreite der zu den Butadienen **10** führenden Kondensationsreaktion der Aminala **3a–i** mit CH_2 -aciden Verbindungen. Wie unsere Beispiele zeigen, gehen CH_2 -acide Verbindungen, deren pK_s -Werte zwischen 9 und 14 liegen, problemlos



10 (R=H R ¹ =R ² =CH ₃)	a	b	c	d	e	
X	CN	CN	CN	CO ₂ CH ₃	CH ₃ CO	
Y	CN	CO ₂ C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CO	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	
10 (R=C ₂ H ₅ O-CH ₂ R ¹ =R ² =CH ₃)	f	g	h	i	j	
X	CN	CN	CN	CN	CN	
Y	CN	CO ₂ C ₂ H ₅	CONH ₂	CON(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅ CO	
10 (R=(CH ₃) ₂ N-CH ₂ R ¹ =R ² =CH ₃)	k	l	m			
X	CN	CN	CN			
Y	CN	C ₆ H ₅ CO	CONH ₂			
10 (R=C ₆ H ₅ R ¹ =R ² =CH ₃)	n	o	p	q	r	s
X	CN	CN	CN	CO ₂ CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	
Y	CO ₂ C ₂ H ₅	CON(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅ CO	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅ CO	
10 (R=C ₆ H ₅ R ¹ =R ² =CH ₃)	t	u	v	w	x	
X	CN	CN	CO ₂ C ₂ H ₅	CN	CN	
Y	CONH ₂	CO ₂ CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	PO(OC ₂ H ₅) ₂	CN	
10 (R=C ₆ H ₅ X=CN, Y=CO ₂ C ₂ H ₅)	y	z	aa	ab		
R ¹ -R ²	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₅ -	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂	(CH ₂) ₂ -N-(CH ₂) ₂ CH ₃		

mit den Verbindungen **3** die erwünschte Kondensationsreaktion ein.

Die Verbindungen **10n,t,aa** wurden bereits aus 5-Chlor-penta-2,4-diensäurederivaten und den entsprechenden Aminen hergestellt [21]. Die Schmelzpunkte der früher beschriebenen Verbindungen weichen z.T. erheblich von denen unserer Produkte ab. Vermutlich entstehen, abhängig von den angewandten Syntheseverfahren, unterschiedlich zusammengesetzte Gemische von Stereoisomeren.

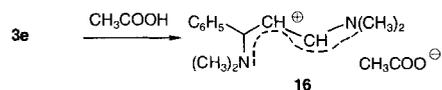
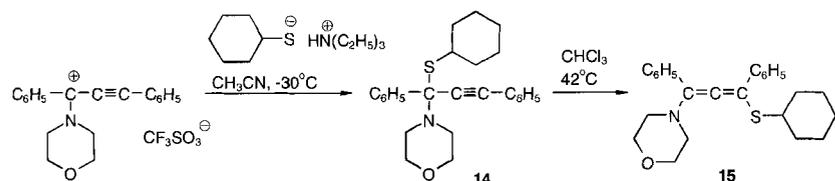
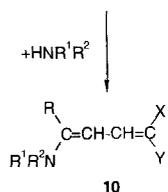
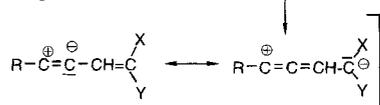
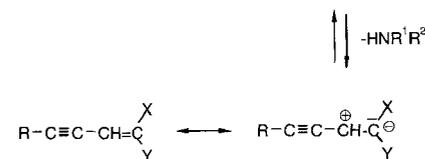
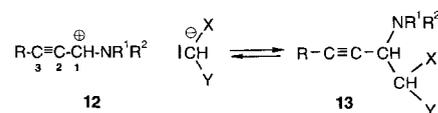
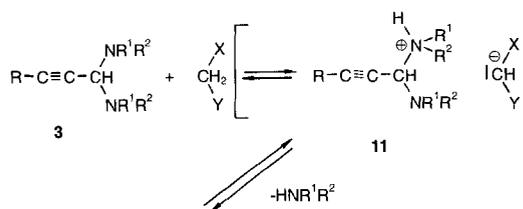
Der Verlauf der Kondensation kann folgendermaßen gedeutet werden: Im ersten Schritt der Reaktion protoniert die CH₂-acide Verbindung eine Dialkylaminogruppe von **3**, das so gebildete Ammoniumsalz **11** dissoziiert in ein sekundäres Amin und ein Propiniminium **12**. Das Anion der Kohlenstoffsäure addiert sich nun an das C1 von **12**, wobei das Addukt **13**

entsteht. Nach Umprotonierung in **13** spaltet sich Dialkylamin ab, wobei sich das Enin **9** bildet. Die Addition von Dialkylamin an die polarisierte Dreifachbindung von **9** führt zum Butadien **10**.

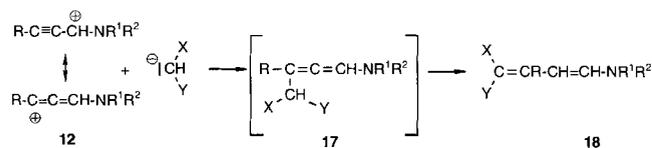
Für den vorgeschlagenen Mechanismus sprechen folgende Tatsachen:

Propiniminiumsalze mit ähnlichem Substitutionsmuster wie **12** sind in Substanz herstellbar [22, 23] und zeigen ambifunktionelle Reaktivität gegenüber *S*- und *N*-Nucleophilen [24]. Bei diesen Untersuchungen konnte überdies gezeigt werden, daß sich das *S,N*-Acetal **14** – vermutlich säurekatalysiert – zum Allen **15** umlagert [24]. Schon länger bekannt ist die Umsetzung von Essigsäure mit dem Aminal **3e**, die zum vinylogenen Amidiniumsalz **16** führt [14].

Die Kondensation der Aminale **3** mit CH₂-aciden Verbindungen könnte auch zu Produkten **18** führen, die konstitutionsisomer zu den Butadienen **10** sind, näm-

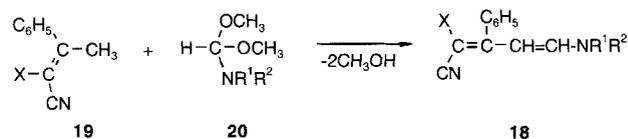


lich dann, wenn sich das Anion der CH_2 -aciden Verbindung nicht wie vorgeschlagen an das C1, sondern an das C3 des ambidenten Kations **12** addiert und aus dem so gebildeten Allen **17** durch Prototropie das Butadien **18** entsteht.



Da ohne Vergleichsdaten die Butadiene **18** von den Butadienen **10** NMR-spektroskopisch nicht mit letzter Sicherheit unterschieden werden können, haben wir

mehrere Verbindungen vom Typ **18** hergestellt. Dazu setzten wir die aus Acetophenon und CH_2 -aciden Verbindungen wie Malondinitril und Cyanessigestern erhältlichen Kondensationsprodukte **19** mit N,N-Dialkylformamid-dimethylacetalen **20** um und erhielten dabei mit guten Ausbeuten die zu **10** isomeren Butadiene **18**.



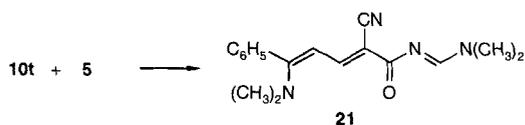
19	X	20	R ¹	R ²
a	CN	a	CH ₃	CH ₃
b	CO ₂ CH ₃	b	CH ₃	(CH ₂) ₅
c	CO ₂ C ₂ H ₅	c	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂	

18	X	R ¹	R ²
a	CN	CH ₃	CH ₃
b	CN	CH ₃	CH ₃
c	CN	CH ₃	CH ₃
d	CO ₂ C ₂ H ₅	(CH ₂) ₅	
e	CO ₂ C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂	

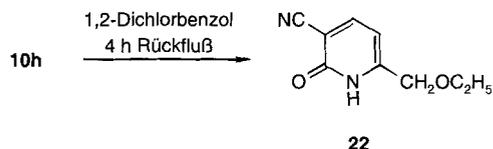
Erwartungsgemäß haben die Verbindungen **18** andere physikalische Daten (Schmelzpunkte, NMR-Spektren) als die entsprechenden konstitutionsisomeren Butadiene **10**.

Kondensationsreaktionen von 3-Aryl-2-cyan-buten-säurenitrilen bzw. -estern mit Amidacetalen sind bekannt [25, 26]. Entsprechende Reaktionen mit 2-Cyan-3-ethoxy-but-2-ensäurenitril [27], 2-Cyan-3-dimethyl-amino-2-butensäureethylester [28] und 2-Cyan-3-methyl-but-2-ensäure-Derivaten [29] sind ebenfalls beschrieben.

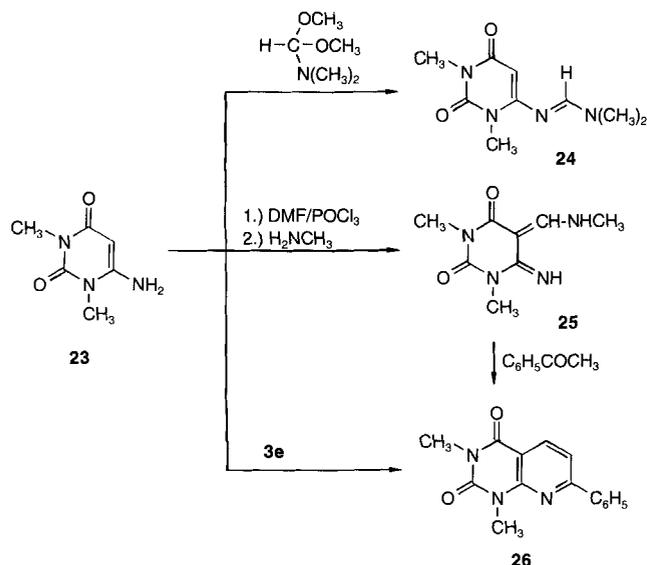
Von Interesse war, wie sich Verbindungen, die CH_2 - und NH_2 -acid sind, gegenüber den Aminen **3** verhalten. Die Umsetzung der Amine **3c,e** mit Cyanacetamid führt zu den Enaminen **10h,t**, d.h. die Kondensation erfolgt nicht an der NH_2 -, sondern an der aciden CH_2 -Gruppe. Primäre Säureamide kondensieren mit Orthoamid-Derivaten der Ameisensäure an der NH_2 -Gruppe, wobei Formamidinstrukturen aufgebaut werden [30]. Im Einklang damit bildet sich beim Erhitzen von **10t** mit dem Amine **5** das N-Acylformamidin **21**.



Die in den Verbindungen **10h,t** vorhandenen funktionellen Gruppen ermöglichen Ringschlußreaktionen, z.B. wandelt sich **10h** beim Erhitzen in 1,2-Dichlorbenzol unter Abspaltung von Dimethylamin in das Pyridon **22** um.



Bei CH, NH-tautomeriefähigen Systemen können elektrophile Reagenzien am Stickstoff oder Kohlenstoff angreifen. So entsteht bei der Umsetzung von **23** mit Dimethylformamid-dimethylacetal das *N*-formylierte Produkt **24** [31], wogegen das Vilsmeier-Haack-Reagenz **23** in 5-Position angreift und bei entsprechender Aufarbeitung das C-formylierte Produkt **25** ergibt [32–34].

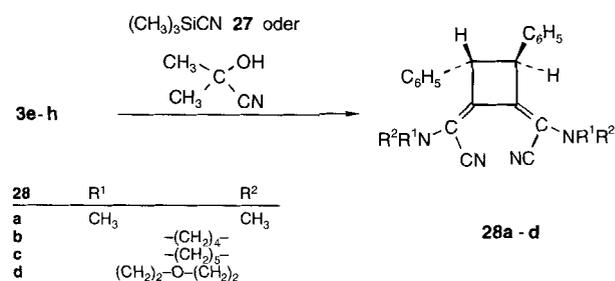


Das Aminal **3e** reagiert mit **23** einheitlich zum Pyrido[2,3-d]pyrimidin **26**, d.h. der Kohlenstoff der Aminalfunktion wird an die 5-Position von **23** geknüpft. Die Verbindung **26** ist aus **25** und Acetophenon hergestellt worden [34].

In *O,N*-Acetalen läßt sich mit Hilfe von Trimethylsilylcyano in Gegenwart von Lewis-Säuren die Alkoxygruppe durch die Nitrilgruppe ersetzen [35–37]. Hexahydro-*S*-triazine, die formal drei Aminalstrukturen enthalten, werden durch **27** ringöffnend gespalten und dabei in α -Amino-nitrile übergeführt [37].

Die Einwirkung von **27** auf 3,3-Dimethoxy-1,3-diphenylpropen führt zu einem Gemisch aus 2-Methoxy-2,4-diphenyl-but-3-ensäurenitril und 4-Methoxy-2,4-diphenyl-but-3-ensäurenitril [38], d.h. es entsteht neben dem normalen das durch "Allylumlagerung" gebildete Substitutionsprodukt. Einheitlich, im Sinne einer Umlagerung, verläuft die Spaltung von Bis-orthoamiden der Acetylendicarbonsäure mit **27** zu Bis[bis(dialkylamino)methylen]-bernsteinsäuredinitrilen [39, 40]. Wir untersuchten daher, ob sich die Aminalfunktion der Verbindungen **3** mit **27** spalten läßt und ob auch hier die Reaktion regioselektiv verläuft.

Überraschenderweise erhielten wir bei der Einwirkung von **27** auf die Aminalen **3e–h** die 1,2-Bis(cyano-dialkylaminomethylen)cyclobutane **28a–d**. Wie anhand der Synthese von **28a** gezeigt wurde, kann bei der Reaktion **27** durch Acetoncyanhydrin ersetzt werden.



Die Struktur der Cyclobutane **28** ist durch eine Röntgenstrukturanalyse von **28a** gesichert [41]. Abbildung 1 zeigt, daß in **28a** die Phenylreste *trans*-ständig angeordnet sind.

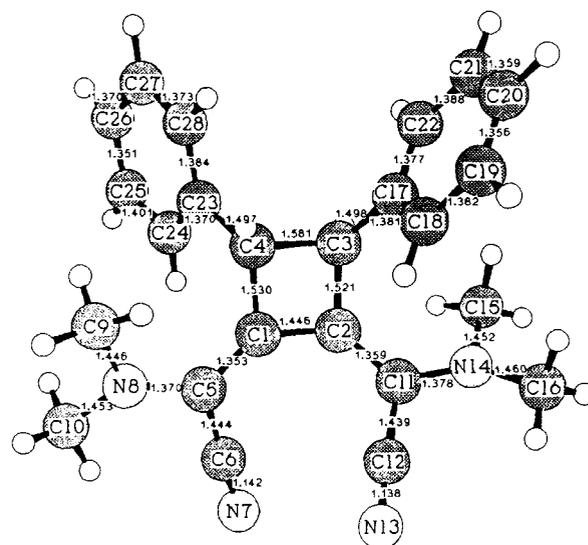
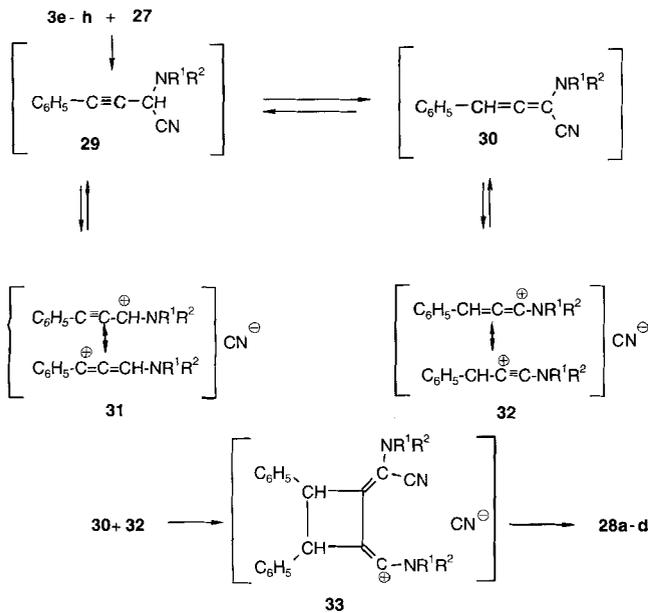
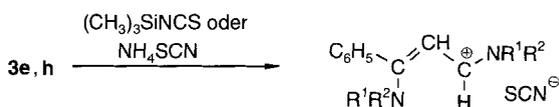


Abb. 1 Kristallstruktur des Cyclobutans **28a** mit Bindungslängen in Å [41]

Über die Entstehungsweise der Cyclobutane **28** kann nur spekuliert werden. Wahrscheinlich ist, daß primär die α -Dialkylamino-nitrile **29** entstehen, die mit den Allenen **30** im Gleichgewicht stehen dürften. In Gleichgewichtsreaktionen können sich sowohl aus den Acetylenen **29** als auch aus den Allenen **30** durch Abdissoziation von Cyanidionen die Iminiumionen **31** bzw. **32** bilden. Derartige Ionen sind bekanntlich zu Cycloadditionsreaktionen befähigt [22] und so möglicherweise für die Produktbildung wichtig. Denkbar wäre z.B. eine Vereinigung von **30** und **32** zum Iminiumion **33**, die Addition von Cyanidionen ergäbe dann die Cyclobutane **28**. Die Reaktionen zu **28** müssen aber keinesfalls ionisch verlaufen, wie andeutungsweise formuliert, vielmehr sind vor allem wegen des c,d-Substitutionsmusters von **29** bzw. **30** auch radikalische Prozesse in Betracht zu ziehen.



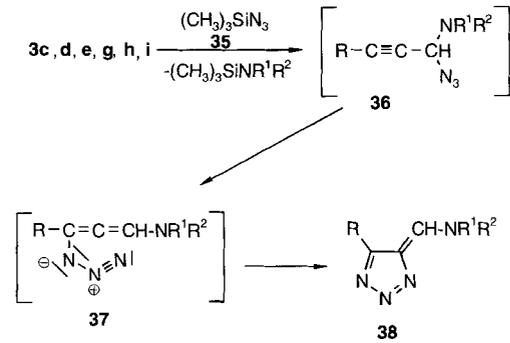
Die Umsetzung von Trimethylsilylisothiocyanat mit den Aminalen **3e,h** in absol. Methanol liefert die vinylogenen Amidiniumthiocyanate **34a,b**. Wie ein Kontrollversuch zeigte, erhält man das Salz **34a** auch bei der Einwirkung von Ammoniumthiocyanat auf **3e** in Isopropylalkohol.



34	R ¹	R ²
a	CH ₃	CH ₃
b	(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂	

34a, b

entstehen zumeist mit befriedigenden Ausbeuten 4-(Di-alkylaminomethylen)-4H-1,2,3-triazole **38**. Die Reaktionen können folgendermaßen gedeutet werden: Zunächst entstehen aus den Aminalen **3** und **35** unter Abspaltung von Dialkyl-trimethylsilylamin die Azidoallene **37**, die dann durch eine dipolare Cycloaddition in die Triazole **38** übergehen.



38	R	R ¹	R ²
a	C ₂ H ₅ -O-CH ₂	CH ₃	CH ₃
b	(CH ₃) ₂ N-CH ₂	CH ₃	CH ₃
c	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃
d	C ₆ H ₅		(CH ₂) ₅
e	C ₆ H ₅		(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂
f	C ₆ H ₅		(CH ₂) ₂ -N-(CH ₂) ₂ -CH ₃

Es kann an dieser Stelle offen bleiben, ob die Azidoallene **37** aus **35** und **3** direkt entstehen, oder ob zunächst 3-Azido-3-dialkylamino-1-alkine (**36**) gebildet werden, die sich dann zu Azidoallen **37** umlagern. Von 3-Azido-alkinen jedenfalls ist bekannt [42], daß sie sich bereits bei 20 °C in 1-Azidoallene umlagern, die dann im allgemeinen rasch zu 4-Alkyliden-4H-1,2,3-triazolen cyclisieren.

Beschreibung der Versuche

Alle Substanzen lieferten korrekte Elementaranalysen innerhalb geforderter Toleranzbereiche. Die NMR-Daten (¹H- bzw. ¹³C-) sind nur von ausgewählten Verbindungen angegeben, die Werte für alle Substanzen sind jedoch in einem ausführlichen Manuskript bei der Redaktion hinterlegt und können auch beim Korrespondenzautor erhalten werden.

1,1-Bis(dimethylamino)-4-ethoxy-but-2-in (**3c**)

16,8 g (0,20 mol) 3-Ethoxy-prop-1-in (**4b**) werden mit 38,3 g (0,22 mol) Bis(dimethylamino)-*tert.*-butyloxy-methan (**5**) 4 h auf 100 °C erhitzt. Anschließend wird der entstandene *tert.*-Butylalkohol bei 200 mbar abdestilliert. Der Rückstand wird über eine 20cm-Vigreux-Kolonnen im Vakuum fraktionierend destilliert.

Ausb. 32,0 g (88%) **3c**, gelbes Öl mit *K_p*. 110–114 °C/30 mbar, $[n]_{\text{D}}^{20} = 1,4515$

C₁₀H₂₀N₂O Ber. C 65,17 H 10,94 N 15,20 (184,28) Gef. C 65,17 H 10,74 N 15,45

¹H-NMR (CDCl₃; TMS_{intern}): δ 1,23 (t, *J* = 7Hz, 3H, OCH₂-CH₃), 2,28 (s, 12H, N(CH₃)₂), 3,38 (m, 1H, CH(N(CH₃)₂)),

Sehr übersichtlich verlaufen die Reaktionen der Aminale **3c,d,e,g,h,i** mit Trimethylsilylazid (**35**). Hierbei

3,60 (q, $J = 7\text{ Hz}$, 2H, O-CH₂-CH₃), 4,23 (m, 2H, -O-CH₂-C≡). - ¹³C-NMR (CDCl₃; TMS_{intern}): δ 15,02 (OCH₂-CH₃), 41,11 (N(CH₃)₂), 57,88 (≡C-CH₂), 65,15 (O-CH₂-CH₃), 79,53 (≡C-CH), 80,29 (CH₂-C≡), 83,37 (CH).

1,1,4-Tris(dimethylamino)-but-2-in (3d)

16,6 g (0,20 mol) 3-Dimethylamino-prop-1-in (4c) werden mit 38,3 g (0,22 mol) Bis(dimethylamino) tert-butyloxy-methan (5) 6 h auf 100 °C erhitzt. Der entstandene tert-Butylalkohol wird bei 200 mbar abdestilliert und anschließend der Rückstand über eine 20cm-Vigreux-Kolonnen im Vakuum fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 31,6 g (86%) 3d, gelbes Öl mit K_p . 113–116 °C/36 mbar, $[n]_D^{20} = 1,4614$

C₁₀H₂₁N₃ Ber. C 65,52 H 11,55 N 22,93 (183,29) Gef. C 65,49 H 11,51 N 22,86

¹H-NMR (CDCl₃; TMS_{intern}): δ 2,30 (s, 12H, CH(N(CH₃)₂)₂), 2,32 (s, 6H, CH₂-N(CH₃)₂), 3,37 (m, 3H, CH₂ und CH). - ¹³C-NMR (CDCl₃; TMS_{intern}): δ 41,17 (CH(N(CH₃)₂)₂), 44,12 (CH₂N(CH₃)₂), 47,93 (-CH₂-), 79,25 (≡C-CH₂), 79,58 (≡C-CH(N(CH₃)₂)₂), 81,93 (CH).

3,3-Bis(dimethylamino)-prop-1-in (3a) und 1,1,4,4-Tetrakis(dimethylamino)-but-2-in (6)

Variante a)

22,5 g (0,47 mol) Natriumacetylid und 67,0 g (0,49 mol) N,N,N',N'-Tetramethylformamidiniumchlorid (7b) werden in 200 ml absol. THF suspendiert und 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Unter strengem Feuchtigkeitsausschluß wird vom gebildeten NaCl abgesaugt und das Filtrat bei 300 mbar vom THF befreit. Dann wird im Vakuum über eine 30cm-Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert, wobei 3a und 6 getrennt erhalten werden.

Ausbeuten: 15,1 g (25,5%) 3a, klare, stechend riechende Flüssigkeit, K_p . 58–61 °C/80 mbar, $[n]_D^{20} = 1,4415$

C₇H₁₄N₂ Ber. C 66,62 H 11,18 N 22,20 (126,20) Gef. C 66,42 H 10,97 N 22,08

¹H-NMR (CDCl₃; TMS_{intern}): δ 2,22 (s, 12H, N(CH₃)₂), 2,63 (d, $J = 1,7\text{ Hz}$, 1H, ≡C-H), 3,28 (d, $J = 1,7\text{ Hz}$, 1H, ≡C-CH) Daneben gewinnt man 6,2 g (5,8%) 6, gelbes Öl, K_p . 116 °C/17 mbar, $[n]_D^{20} = 1,4663$

C₁₂H₂₆N₄ Ber. C 63,67 H 11,58 N 24,75 (226,36) Gef. C 63,79 H 11,80 N 24,52

¹H-NMR (CDCl₃; TMS_{intern}): δ 2,28 [s, 24H, N(CH₃)₂], 3,38 [s, 2H, CH].

Variante b)

21,6 g (0,45 mol) Natriumacetylid und 68,0 g (0,50 mol) N,N,N',N'-Tetramethylformamidiniumchlorid (7b) werden in 200 ml absol. THF suspendiert und 8 h bei 40 °C im Ultraschallbad erhitzt. Unter strengem Feuchtigkeitsausschluß wird vom gebildeten NaCl abgesaugt und das Filtrat anschließend bei 300 mbar vom THF befreit. Der Rückstand wird über eine 30cm lange Vigreux-Kolonnen im Vakuum fraktionierend destilliert.

Ausbeuten: 12,1 g (22%) 3a, K_p . 55–57 °C/60 mbar, $[n]_D^{20} = 1,4410$ sowie 8,5 g (8,5%) 6, K_p . 113 °C/16 mbar, $[n]_D^{20} = 1,4665$.

1,1-Bis(dimethylamino)-4-alkoxy-but-2-ine 3b,c aus 8, NaH und 4a, 4b (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

Zu 15,0 g (0,50 mol) 80%igem NaH in 200 ml abs. Diethylether gibt man 63,5 g (0,50 mol) Bis(dimethylamino)acetonitril (8). Anschließend werden 0,50 mol 4a bzw. 4b zugetropft und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wird vom Diethylether befreit und aus dem Rückstand im Vakuum die gesamten flüchtigen Bestandteile übergetrieben. Die so erhaltene Flüssigkeit wird über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonnen im Vakuum fraktionierend destilliert.

1,1-Bis(dimethylamino)-4-methoxy-but-2-ine (3b)

Es werden 35,0 g 3-Methoxy-prop-1-in (4a) umgesetzt.

Ausb. 55,0 g (65%) 3b als klare Flüssigkeit, K_p . 79–81 °C/25 mbar, $[n]_D^{20} = 1,4536$

C₉H₁₈N₂O Ber. C 63,49 H 10,66 N 16,46 (170,25) Gef. C 63,47 H 10,81 N 16,52

¹H-NMR (CDCl₃; TMS_{intern}): δ 2,25 (s, 12H, N(CH₃)₂), 3,30 [s, 3H, O-CH₃], 3,37 [m, 1H, CH], 4,18 [s (breit), 2H, O-CH₂].

1,1-Bis(dimethylamino)-4-ethoxy-but-2-ine (3c)

Es werden 42,0 g 3-Ethoxy-prop-1-in (4b) umgesetzt.

Ausb. 58,2 g (63%) 3c, klare Flüssigkeit, K_p . 110–114 °C/30 mbar, $[n]_D^{20} = 1,4515$

1,1,4,4-Tetrakis(dimethylamino)-but-2-ine (6)

Zu 30,0 g (1,0 mol) 80%igem NaH in 250 ml abs. Dimethoxyethan oder THF gibt man bei 5 °C 127,0 g (1,0 mol) des Nitrils 8. Bei dieser Temperatur werden 16,0 g (0,6 mol) trockenes Acetylen eingeleitet, man läßt den Ansatz auf Raumtemperatur kommen und leitet ggf. weiteres Acetylen ein. Dann wird 8 h bei 40 °C und dann 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wird unter Argonatmosphäre abgesaugt und der Filterkuchen zweimal mit je 100 ml abs. Diethylether gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden bei 130 mbar vom Diethylether und Dimethoxyethan bzw. THF befreit. Der Rückstand wird im Feinvakuum über eine 40 cm lange Vigreux-Kolonnen fraktionierend destilliert.

Ausb. 79,2 g (75%) 6, gelbes Öl, K_p . 68–70 °C/2 mbar, $[n]_D^{20} = 1,4662$.

3,3-Bis(pyrrolidino)-1-phenyl-prop-1-in (3f)

10,1 g (50 mmol) 3,3-Bis(dimethylamino)-1-phenyl-prop-1-in (3e) werden in 25,0 g (350 mmol) Pyrrolidin 2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das überschüssige Pyrrolidin im reduzierten Vakuum entfernt und der Rückstand im Feinvakuum fraktionierend destilliert.

Ausb. 2,6 g (21%) 3f, gelbes Öl mit K_p . 152 °C/0,03 mbar, $[n]_D^{20} = 1,5628$

C₁₇H₂₂N₂ Ber. C 80,27 H 8,72 N 11,01 (254,36) Gef. C 80,28 H 8,83 N 10,95

¹H-NMR (CDCl₃; TMS_{intern}): δ 1,5–2,1 (m, 8H, N-CH₂-CH₂), 2,5–3,0 (m, 8H, N-CH₂), 3,74 (s, 1H, C-H), 7,20–7,5 (m, 5H, Ar-H).

3,3-Bis(piperidino)-1-phenyl-prop-1-in (3g)

10,1 g (50 mmol) 3,3-Bis(dimethylamino)-1-phenyl-prop-1-in (3e) werden mit 20,0 g (235 mmol) Piperidin 8 h auf 100 °C erhitzt. Danach wird überschüssiges Piperidin im Vakuum entfernt und der Rückstand im Feinvakuum fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 10,8 g (77%) **3g** als hellgelbes Öl, das nach mehreren Tagen kristallisiert, *Kp.* 148–150 °C/0,03 mbar ([12]: *Kp.* 144 °C/0,005 Torr), $[n]_D^{20} = 1,5590$ ([12]: $[n]_D^{20} = 1,5573$), *F.* 40,5 °C.

$C_{19}H_{26}N_2$ Ber. C 80,80 H 9,28 N 9,92
(282,43) Gef. C 80,57 H 9,25 N 9,67

1H -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 1,47 (m_c , 4H, $NCH_2CH_2CH_2$), 1,59 (m_c , 8H, NCH_2CH_2), 2,61 (m_c , 8H, NCH_2), 3,66 (s, 1H, CH), 7,25–7,48 (m, 5H, Ar–H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 25,14 ($NCH_2CH_2CH_2$), 26,06 (NCH_2CH_2), 50,48 (NCH_2), 79,69 ($\equiv C-CH$), 84,94 (CH), 87,43 ($\equiv C-Ar$), 123,19; 127,95; 128,16; 131,80 (Ar–C).

3,3-Bis(morpholino)-1-phenyl-prop-1-in (**3h**)

10,1 g (50 mmol) 3,3-Bis(dimethylamino)-1-phenyl-prop-1-in **3e** werden mit 20,0 g (230 mmol) Morpholin 4 h auf 110 °C erhitzt. Anschließend wird das nicht umgesetzte Morpholin im Vakuum im Rotationsverdampfer entfernt. Das zurückbleibende zähe, orangene Öl kristallisiert beim Stehen im Kühlschrank langsam. Nach Einsetzen der Kristallisation fügt man 20 ml Diethylether zu und läßt noch 2 h stehen. Nach dem Absaugen wird nochmals mit Diethylether gewaschen. Ausbeute: 11,3 g (79%) **3h**, weißes Pulver mit *F.* 92 °C ([12]: *F.* 92–93 °C).

$C_{17}H_{22}N_2O_2$ Ber. C 71,30 H 7,74 N 9,78
(286,37) Gef. C 71,53 H 7,84 N 9,84

1H -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 2,73 (m_c , 8H, NCH_2), 3,74 (m_c , 9H, O– CH_2 und CH), 7,29–7,48 (m, 5H, Ar–H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 49,67 (N– CH_2), 67,06 (O– CH_2), 78,85 ($\equiv C-CH$), 82,80 (CH), 88,74 (Ar– $C\equiv$), 122,41; 128,28; 128,44; 131,82 (Ar–C).

3,3-Bis(N-methylpiperazino)-1-phenyl-prop-1-in (**3i**)

20,2 g (100 mmol) 3,3-Bis(dimethylamino)-1-phenyl-prop-1-in (**3e**) werden mit 40,1 g (350 mmol) N-Methylpiperazin 5 h auf 110 °C erhitzt. Überschüssiges N-Methylpiperazin wird anschließend im Vakuum entfernt und der Rückstand im Feinvakuum fraktionierend destilliert.

Ausbeute: 23,5 g (78%) **3i** als gelbes Öl, das nach mehreren Tagen kristallisiert, *Kp.* 164 °C/0,03 mbar, $[n]_D^{20} = 1,5552$, *F.* 66–68 °C.

$C_{19}H_{28}N_4$ Ber. C 73,04 H 9,03 N 17,93
(312,46) Gef. C 72,96 H 9,11 N 17,98

1H -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 2,29 (s, 6H, N– CH_3), 2,47 (s (breit), 8H, CH_3-N-CH_2), 2,73 (s (breit), 8H, $CH_3-N-CH_2-CH_2-N$), 3,78 (s, 1H, CH), 7,26–7,46 (m, 5H, Ar–H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 46,07 (N– CH_3), 49,06 (CH_3-N-CH_2), 55,25 ($CH_3-N-CH_2-CH_2-N$), 78,18 ($\equiv C-CH$), 83,53 (CH), 88,26 (Ar– $C\equiv$), 122,67; 128,13; 128,17; 131,84 [Ar–C].

Umsetzungen von CH_2 -aciden Verbindungen mit den Aminalen **3a**, **3c–3i** (Allgemeine Arbeitsvorschrift vgl. Tab. 1)

50 mmol des Aminals **3** werden in 30 ml abs. THF gelöst und 50 mmol der CH_2 -aciden Verbindung zugeotropft oder zugegeben. Anschließend wird bei Feuchtigkeitsausschluß 1,5–5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird das THF entfernt und der Rückstand, wenn nicht anders vermerkt, aus Isopropylalkohol umkristallisiert.

10a: 1H -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 3,02 und 3,23 (je s, 6H, $N(CH_3)_2$), 5,56 (t, $J = 12$ Hz, 1H, $CH=CH-CH=$), 7,13 (d, $J = 12$ Hz, 1H, $CH=C(CN)_2$), 7,27 (d, $J = 12$ Hz, 1H, $=CH-N(CH_3)_2$). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 37,79; 45,73 ($N(CH_3)_2$), 61,97 ($\equiv C(CN)_2$), 97,21 ($\underline{C}=CH-N(CH_3)_2$), 115,60; 117,62 (CN), 157,34 ($\underline{CH}=C(CN)_2$), 160,09 ($=\underline{CH}-N(CH_3)_2$).

10f: 1H -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 1,26 (t, $J = 7$ Hz, 3H, $-O-CH_2-CH_3$), 3,13 und 3,28 (je s (breit), 6H, $N(CH_3)_2$), 3,57 (q, $J = 7$ Hz, 2H, $-O-CH_2-CH_3$), 4,30 (s, 2H, $-O-CH_2-C-N(CH_3)_2$), 5,64 (d, $J = 13$ Hz, 1H, $-CH=C-N(CH_3)_2$), 7,60 (d, $J = 13$ Hz, 1H, $CH=C(CN)_2$). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 15,07 (OCH_2CH_3), 41,19 ($N(CH_3)_2$), 63,31 ($\equiv C(CN)_2$), 63,68 (OCH_2CH_3), 66,84 ($-O-CH_2-C-N(CH_3)_2$), 98,55 ($\underline{CH}=C-N(CH_3)_2$), 115,43 (CN), 117,76 (CN), 155,36 ($=\underline{CH}=C(CN)_2$), 160,32 ($CH=C-N(CH_3)_2$).

10k: 1H -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 2,25 (s, 6H, $-CH_2-N(CH_3)_2$), 3,13 (s, 3H, $=C-N(CH_3)_2$), 3,26 (s, 2H, $-CH_2-N(CH_3)_2$), 3,35 (s, 3H, $=C-N(CH_3)_2$), 5,69 (d, $J = 13$ Hz, 1H, $CH=C-N(CH_3)_2$), 7,67 (d, $J = 13$ Hz, 1H, $-CH=C(CN)_2$). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 41,40 ($=C-N(CH_3)_2$), 45,06 ($CH_2-N(CH_3)_2$), 55,23 ($-CH_2-$), 62,07 ($\equiv C(CN)_2$), 99,22 ($\underline{CH}=C-N(CH_3)_2$), 115,74; 118,09 (CN), 155,20 ($=\underline{CH}=C(CN)_2$), 161,98 ($=\underline{C}-N(CH_3)_2$).

10u: 1H -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 2,86 und 3,22 (je s (breit), 6H, $N(CH_3)_2$), 3,66 (s, 3H, OCH_3), 5,87 (d, $J = 13$ Hz, 1H, $CH=C-N(CH_3)_2$), 7,17–7,23 und 7,45–7,50 (je m, 5H, ArH), 7,35 (d, $J = 13$ Hz, 1H, $CH=C(CN)_2$). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 40,25; 42,52 ($N(CH_3)_2$), 51,67 (OCH_3), 85,79 ($\equiv C(CN)_2$), 98,88 ($\underline{CH}=C-N(CH_3)_2$), 118,36 (CN), 128,26; 128,93; 130,01; 133,54 (Ar–C), 156,60 ($=\underline{CH}=C(CN)_2$), 165,80 (CO), 166,75 ($=\underline{C}-N(CH_3)_2$).

10x: 1H -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 2,89 und 3,25 (je s, 6H, $N(CH_3)_2$), 5,85 (d, $J = 13$ Hz, 1H, $CH=C-N(CH_3)_2$), 6,74 (d, $J = 13$ Hz, 1H, $CH=C(CN)_2$), 7,15–7,20 und 7,46–7,53 (je m, 5H, Ar–H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 40,36; 42,72 ($N(CH_3)_2$), 62,08 ($\equiv C(CN)_2$), 99,05 ($\underline{CH}=C-N(CH_3)_2$), 115,72; 117,91 (CN), 128,48; 129,17; 130,35; 132,93 (Ar–C), 159,35 ($\underline{CH}=C(CN)_2$), 166,71 ($=\underline{C}-N(CH_3)_2$).

Umsetzung von 2-Cyan-3-phenyl-butensäurenitril bzw. 2-Cyan-3-phenyl-butensäurealkylester mit N,N-Dialkylformamid-dimethylacetalen (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

0,1 mol 2-Cyan-but-2-ensäurenitril bzw.-ester **19** werden mit 0,12 mol N,N-Dialkylformamid-dimethylacetal **20** in 60 ml abs. Ethanol 4 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird am Rotationsverdampfer weitgehend von Ethanol/Methanol befreit und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

18a: 1H -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 3,01 und 3,03 (je s, 6H, $N(CH_3)_2$), 5,81 (d, $J = 12,4$ Hz, 1H, $CH=CH-N(CH_3)_2$), 6,64 (d, $J = 12,4$ Hz, 1H, $=CH-N(CH_3)_2$), 7,24–7,29 und 7,43–7,48 (je m, 5H, Ar–H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 37,72 und 45,88 ($N(CH_3)_2$), 64,19 ($\equiv C(CN)_2$), 98,06 ($\underline{CH}=CH-N(CH_3)_2$), 116,36 und 116,78 (CN), 128,67; 128,70; 129,98; 134,84 (Ar–C), 156,23 ($=\underline{C}=C(CN)_2$), 171,80 ($=\underline{CH}-N(CH_3)_2$).

Tab. 1 Charakterisierung der Butadiene **10** bzw. **18**

Verbindung	Ausb. (%)	F. °C (Lsgm.)	Summenformel (Molmasse)
2-Cyano-5-dimethylamino-penta-2,4-diensäurenitril (10a)	34	125–126	C ₈ H ₉ N ₃ (147,18)
2-Cyano-5-dimethylamino-penta-2,4-diensäureethylester (10b)	73	136	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₂ (194,23)
2-Benzoyl-5-dimethylamino-penta-2,4-dien-säurenitril (10c)	43	146–147	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O (226,27)
5-Dimethylamino-2-methoxycarbonyl-penta-2,4-diensäuremethylester (10d)	20	109–110	C ₁₀ H ₁₅ NO ₄ (213,23)
2-Acetyl-5-dimethylamino-penta-2,4-diensäuremethylester (10e)	50	108	C ₁₀ H ₁₅ NO ₃ (197,23)
2-Cyano-5-dimethylamino-6-ethoxy-hexa-2,4-diensäurenitril (10f)	73	144 (EE)	C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O (205,25)
2-Cyano-5-dimethylamino-6-ethoxy-hexa-2,4-diensäureethylester (10g)	50	77 (PE)	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₃ (252,31)
2-Cyano-5-dimethylamino-6-ethoxy-hexa-2,4-diensäureamid (10h)	63	189–190	C ₁₁ H ₁₇ N ₃ O ₂ (223,27)
2-Cyano-5-dimethylamino-6-ethoxy-hexa-2,4-diensäuredimethylamid (10i)	36	109 (EE)	C ₁₃ H ₂₁ N ₃ O ₂ (251,32)
2-Benzoyl-5-dimethylamino-6-ethoxy-hexa-2,4-diensäurenitril (10j)	53	99–100	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₂ (284,35)
2-Cyano-5,6-bis(dimethylamino)-hexa-2,4-diensäurenitril (10k)	91	128–129	C ₁₁ H ₁₆ N ₄ (204,27)
2-Benzoyl-5,6-bis(dimethylamino)-hexa-2,4-diensäurenitril (10l)	78	163 (EtOH)	C ₁₇ H ₂₁ N ₃ O (283,37)
2-Cyano-5,6-bis(dimethylamino)-hexa-2,4-diensäureamid (10m)	66	187	C ₁₁ H ₁₈ N ₄ O (222,29)
2-Cyano-5-dimethylamino-5-phenyl-penta-2,4-diensäureethylester (10n)	86	128 ^{a)}	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ O ₂ (270,32)
2-Cyano-5-dimethylamino-5-phenyl-penta-2,4-diensäuredimethylamid (10o)	78	155	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O (269,35)
2-Benzoyl-5-dimethylamino-5-phenyl-penta-2,4-diensäurenitril (10p)	81	172–173 (IPA/DMF 3:1)	C ₂₀ H ₁₈ N ₂ O (302,38)
5-Dimethylamino-2-methoxycarbonyl-5-phenyl-penta-2,4-diensäuremethylester (10q)	84	109	C ₁₆ H ₁₉ NO ₄ (289,33)
2-Benzoyl-5-dimethylamino-5-phenyl-penta-2,4-diensäureethylester (10r)	84	123	C ₂₂ H ₂₃ NO ₃ (349,41)
5-Dimethylamino-1-(3-methylphenyl)-2-(5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)-5-phenyl-penta-2,4-dien-1-on (10s)	79	175–176	C ₂₃ H ₂₃ N ₃ OS (389,50)
2-Cyano-5-dimethylamino-5-phenyl-penta-2,4-diensäureamid (10t)	84	245 ^{b)}	C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O (241,29)
2-Cyano-5-dimethylamino-5-phenyl-penta-2,4-diensäuremethylester (10u)	89	144–145	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂ (256,29)
5-Dimethylamino-2-ethoxycarbonyl-5-phenyl-penta-2,4-diensäureethylester (10v)	75	72–73 ^{c)}	C ₁₈ H ₂₃ NO ₄ (317,39)
5-Dimethylamino-2-diethoxyphosphoryl-5-phenyl-penta-2,4-diensäurenitril (10w)	48	72 (PE)	C ₁₇ H ₂₃ N ₂ O ₃ (334,35)
2-Cyano-5-dimethylamino-5-phenyl-penta-2,4-diensäurenitril (10x)	69	191–192 ^{d)}	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ (223,28)
2-Cyano-5-pyrrolidino-5-phenyl-penta-2,4-diensäureethylester (10y)	64	179	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₂ (296,37)
2-Cyano-5-piperidino-5-phenyl-penta-2,4-diensäureethylester (10z)	74	147	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₂ (310,37)
2-Cyano-5-morpholino-5-phenyl-penta-2,4-diensäureethylester (10aa)	67	162 ^{e)}	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₃ (312,37)
2-Cyano-5-N-methylpiperazino-5-phenyl-penta-2,4-diensäureethylester (10ab)	71	130 (Cyclohexan)	C ₁₉ H ₂₃ N ₃ O ₂ (325,40)
2-Cyano-5-dimethylamino-3-phenyl-penta-2,4-diensäurenitril (18a)	61	146–147	C ₁₄ H ₁₃ N ₃ (223,27)
2-Cyano-5-dimethylamino-3-phenyl-penta-2,4-diensäuremethylester (18b)	80	142–144	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₂ (256,28)
2-Cyano-5-dimethylamino-3-phenyl-penta-2,4-diensäureethylester (18c)	76	135–137	C ₁₆ H ₁₈ N ₂ O ₂ (270,31)
2-Cyano-3-phenyl-5-piperidino-penta-2,4-diensäureethylester (18d)	70	183–184	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₂ (310,37)
2-Cyano-5-morpholino-3-phenyl-penta-2,4-diensäureethylester (18e)	70	160–161	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₃ (312,34)

^{a)} [12]: F. 126 °C; [21]: F. 119–121 °C; ^{b)} [21]: F. 269 °C; ^{c)} [12, 19]: F. 72–73 °C; ^{d)} [12, 19]: F. 190–191 °C; ^{e)} [21]: F. 153–155 °C

18b: ¹H-NMR (CDCl₃; TMS_{intern}): δ 2,98 und 3,01 (je s, 6H, N(CH₃)₂), 3,56 und 3,79 (je s, 3H, OCH₃), 5,92 und 6,54 (je d, J = 12,7 Hz, 1H, CH=CH-N(CH₃)₂), 6,44 und 7,08–7,44 (d, und m, 6H, Ar-H und =CH-N(CH₃)₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃; TMS_{intern}): δ 37,63; 45,65 (N(CH₃)₂), 51,41 (OCH₃), 85,18 (=C(CN)), 99,82; 100,68 (CH=CH-N(CH₃)₂), 119,61; 120,19 (CN), 127,87; 128,15; 128,32, 128,32; 128,75; 128,94; 136,82; 137,82 (Ar-C), 156,12; 157,13 (–C=C(CN)), 164,29; 166,03 (=CH-N(CH₃)₂), 169,66 (CO).

N-Dimethylaminomethylen-2-cyano-5-dimethylamino-5-phenyl-penta-2,4-diensäureamid (**21**)

4,8 g (20 mmol) **10t** werden in 50 ml abs. Acetonitril gelöst. Dazu gibt man unter Rühren 4,0 g (23 mmol) **5** und erhitzt

anschließend 6 h unter Rückfluß. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abgesaugt und aus Isopropylalkohol umkristallisiert.

Ausbeute: 4,8 g (81%) **21**, gelbes Pulver mit F. 211 °C

C₁₇H₂₀N₄O Ber. C 68,89 H 6,80 N 18,91
(296,36) Gef. C 68,72 H 6,67 N 18,74

¹H-NMR (CDCl₃; TMS_{intern}): δ 2,94; 3,04 und 3,0 (2s und m, 12H, N(CH₃)₂), 5,87 (d, J = 13 Hz, 1H, CH=C(CN)), 7,20–7,24 und 7,44–7,47 (je m, 5H, Ar-H), 7,62 (d, J = 13 Hz, 1H, CH=C-N(CH₃)₂), 8,35 (s, 1H, N=CH-N(CH₃)₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃; TMS_{intern}): δ 34,89 (N=CH-N(CH₃)₂), 41,08 (=C-N(CH₃)₂), 96,02 (=C(CN)), 99,00 (CH=C-N(CH₃)₂), 119,68 (CN), 128,65; 129,07; 129,47; 134,25, (Ar-C), 155,48 (N=CH-N(CH₃)₂), 159,04 (CH=C(CN)), 165,31 (=C-N(CH₃)₂), 174,92 (CO).

3-Cyano-6-ethoxymethyl-1H-pyrid-2-on (22)

2,2 g (10 mmol) **10h** werden 4 h in 1,2-Dichlorbenzol unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird das 1,2-Dichlorbenzol abdestilliert und der Rückstand aus Isopropylalkohol umkristallisiert.

Ausbeute: 1,4 g (79%) **22**, graubraunes Pulver mit *F.* 122 °C
 $C_9H_{10}N_2O_2$ Ber. C 60,66 H 5,66 N 15,72
 (178,19) Gef. C 60,49 H 5,65 N 15,57

1H -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 1,32 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H, CH_3), 3,70 (q, $J = 7,0$ Hz, 2H, CH_2-CH_3), 4,52 (s, 2H, $CH_2-OC_2H_5$), 6,29; 7,88 (je d, $J = 7,4$ Hz, je 1H, je $CH=$), 12,8 (s (breit), 1H, NH). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 15,01 (CH_3), 67,64; 67,79 (CH_2), 115,52 (CN), 103,12, 109,77; 148,55; 152,74 [$\underline{C}=\underline{C}$], 162,28 [CO]

1,3-Dimethyl-2,4-dioxo-7-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-pyridod[2,3-d]-pyrimidin (26)

7,8 g (50 mmol) 4-Amino-1,3-dimethyluracil (**23**) werden in einer Mischung von 100 ml abs. Acetonitril und 100 ml abs. Dimethylformamid gelöst und unter Rühren 10,1 g (50 mmol) **3e** zugetropft. Danach wird 6 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird im Rotationsverdampfer von den Lösungsmitteln befreit und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 9,3 g (70%) **26**, schwachgelbes Pulver mit *F.* 188 °C ([33]: *F.* 188 °C)

$C_{15}H_{13}N_3O_2$ Ber. C 67,41 H 4,90 N 15,72
 (267,29) Gef. C 67,57 H 4,95 N 15,98

1H -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 3,45 und 3,77 (je s, 6H, NCH_3), 7,47–7,51 und 8,06–8,10 (m, 5H, Ar–H), 7,60 und 8,43 (je d, je $J = 8$ Hz, je 1H, $CH=CH$). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 28,38; 29,36 ($N-CH_3$), 108,96 ($CH-\underline{C}(CO)$), 114,97 ($N=C(Ar)-\underline{CH}$), 127,40; 128,90; 130,65; 137,32 (C_6H_5), 138,23 ($(CO)C-\underline{CH=}$), 150,61 ($CH_3N-\underline{C}-N$), 151,56 ($CH=\underline{C}(Ar)$), 160,98 und 161,21 (CO).

1,2-Bis(cyano-dialkylaminomethylen)-3,4-diphenyl-cyclobutane (28a–d) (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

25 mmol 3,3-Bis(dialkylamino)-1-phenyl-prop-1-in **3** werden in abs. Isopropylalkohol gelöst. Dazu werden 2,5 g (25 mmol) Trimethylsilylcyanid (**27**) unter Kühlung und Rühren so zuge tropft, daß die Temperatur -2 °C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe wird noch 10 min bei Raumtemperatur gerührt und der gebildete Niederschlag anschließend abgesaugt. Der so erhaltene Feststoff wird aus Isopropylalkohol umkristallisiert.

NMR-Daten ausgewählter Cyclobutane 28:

28a: 1H -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 2,59 (s, 12H, $N(CH_3)_2$), 3,95 (s, 2H, CH), 7,29–7,33 (m, 10H, Ar–H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 41,05 ($N(CH_3)_2$), 59,14 ($\underline{CH}-Ar$), 115,55 und 116,44 (CN), 126,74; 126,98; 127,39; 128,59 (Ar–C), 128,83 ($=\underline{C}(CN)$), 141,24 ($\underline{C}=\underline{C}(CN)$). – MS (70eV, 480K): *m/z* (%) = 368 (100) (M), 353 (27) (M– CH_3), 277 (42) (M–Ar– CH_2), 196 (44) (M–ArCH–NC– $C(N(CH_3)_2)$); 184 (13) (M/2); 91 (38) (Ar CH_2).

28b: 1H -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 1,59 (s (breit) 8H, NCH_2CH_2), 3,06 (s (breit) 8H, NCH_2), 3,89 (s, 2H, CH), 7,14–

7,34 (m, 10H, Ar–H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 25,20 (NCH_2CH_2), 50,22 (NCH_2), 58,37 ($\underline{CH}Ar$), 111,99; 116,69 (CN), 124,51; 126,59; 127,07 (Ar–C), 128,72 ($=\underline{C}(CN)$), 141,19 ($\underline{C}=\underline{C}(CN)$).

1,2-Bis(cyano-dimethylaminomethylen)-3,4-diphenyl-cyclobutan (28a) aus 3e und Acetoncyanhydrin

10,1 g (50 mmol) **3e** werden in 50 ml abs. Isopropylalkohol gelöst und 4,3 g (50 mmol) Acetoncyanhydrin unter Kühlung und Rühren so zugetropft, daß die Temperatur 0 °C nicht übersteigt. Man rührt noch 1/2 h bei Raumtemperatur und saugt den Niederschlag ab. Das so erhaltene Pulver wird aus Isopropylalkohol umkristallisiert.

Ausbeute: 7,3 g (79%) **28a**, leuchtend gelbes Pulver mit *F.* 152–3 °C.

1,3-Bis(dialkylamino)-3-phenyl-prop-2-en-1-ylum-rhodanide (34a und 34b) (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

(20 mmol) **3e** bzw. **3h** werden in 40 ml abs. Methanol gelöst und unter Rühren 3,0 g (23 mmol) Trimethylsilylisothiocyanat zugetropft. Anschließend wird 1 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend Methanol im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird aus Aceton umkristallisiert.

1,3-Bis(dimethylamino)-3-phenyl-prop-2-en-1-ylum-rhodanid (34a)

Ausbeute: 2,9 g (56%) **34a**, sandfarbenes Pulver mit *F.* 154 °C.

$C_{14}H_{19}N_3S$ Ber. C 64,33 H 7,33 N 16,08 S 12,27
 (261,38) Gef. C 64,24 H 7,24 N 16,12 S 12,55

1H -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 3,06; 3,23; 3,31; 3,55 (je s, 12H, $N(CH_3)_2$), 5,65 ([d, $J = 12$ Hz, 1H, $\underline{CH}=\underline{C}(Ar)N(CH_3)_2$), 6,75 (d, $J = 12$ Hz, 1H, $=\underline{CH}-N(CH_3)_2$), 7,33–7,61 (m, 5H, Ar–H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 38,92; 41,60; 43,68; 47,14 (NCH_3), 92,70 ($\underline{CH}=\underline{C}(Ar)N(CH_3)_2$), 128,52; 129,40; 130,70; 130,94; 131,63 (Ar–C und SCN), 161,58 ($-\underline{CH}-N(CH_3)_2$), 171,80 ($=\underline{C}(Ar)N(CH_3)_2$). – IR (KBr): ν_{max} 2052 (SCN), 1637 (C=CH–). – MS (70eV, 450K): *m/z* (%) = 203 (100) (M–SCN), 185 (26), 158 (82) (M–SCN– $N(CH_3)_2$), 143 (15) (158– CH_3), 115 (29) (NCSCH($N(CH_3)_2$)), 58 (60) (SCN).

1,3-Bis(morpholino)-3-phenyl-prop-2-en-1-ylum-rhodanid (34b)

Ausbeute: 3,1 g (45%) **34b**, hellbraunes Pulver mit *F.* 196 °C
 $C_{18}H_{23}N_3O_2S$ Ber. C 62,58 H 6,71 N 12,16 S 9,28
 (345,46) Gef. C 62,38 H 6,75 N 12,20 S 9,39

1H -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 3,21 und 3,49–3,98 (s und m, 16H, $N-CH_2$ und $O-CH_2$), 6,12 (d, $J = 12$ Hz, 1H, $\underline{CH}=\underline{C}(Ar)NCH_2$), 6,95 (d, $J = 12$ Hz, 1H, $=\underline{CH}-NCH_2$), 7,40–7,62 (m, 5H, Ar–H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$; TMS_{intern}): δ 46,89; 48,71; 51,03; 54,38 (NCH_2), 65,20; 65,43; 66,02; 66,23 (OCH_2), 91,77 ($\underline{CH}=\underline{C}(Ar)NCH_2$), 128,78; 129,11; 129,41; 130,64; 131,17 (Ar–C und SCN), 160,43 (CH_2NCH), 170,39 ($=\underline{C}(Ar)NCH_2$).

1,3-Bis(dimethylamino)-3-phenyl-prop-2-en-1-ylum-rhodanid (34a) aus 3e und Ammoniumrhodanid

Zu 3,8 g (50 mmol) NH_4SCN in 50 ml abs. Isopropylalkohol tropft man unter Rühren 10,1 g (50 mmol) **3e** und erhitzt anschließend 2 h unter Rückfluß. Im Rotationsverdampfer wird

Tab. 2 Charakterisierung der Cyclobutane **28** und der Triazole **38**

Verbindung	Edukte	Ausbeute (%)	F. (°C) (Lösungsmittel)	Summenformel (Molmasse)
1,2-Bis(cyano-dimethylaminomethylen)-3,4-diphenyl-cyclobutan (28a)	3e, 27	89	152–153	C ₂₄ H ₂₄ N ₄ (368,48)
1,2-Bis(cyano-pyrrolidinomethylen)-3,4-diphenyl-cyclobutan (28b)	3f, 27	67	149–150	C ₂₈ H ₂₈ N ₄ (420,54)
1,2-Bis(cyano-piperidinomethylen)-3,4-diphenyl-cyclobutan (28c)	3g, 27	72	158	C ₃₀ H ₃₂ N ₄ (448,59)
1,2-Bis(cyano-morpholinomethylen)-3,4-diphenyl-cyclobutan (28d)	3h, 27	50	158–159	C ₂₈ H ₂₈ N ₄ O ₂ (368,48)
4-Dimethylaminomethylen-5-ethoxymethyl-4 <i>H</i> -1,2,3-triazol (38a)	3c, 35	71	137 (IPA)	C ₈ H ₁₄ N ₄ O (182,22)
5-Dimethylaminomethyl-4-dimethylaminomethylen-4 <i>H</i> -1,2,3-triazol (38b)	3d, 35	44	149 (IPA)	C ₈ H ₁₅ N ₅ (181,24)
4-Dimethylaminomethylen-5-phenyl-4 <i>H</i> -1,2,3-triazol (38c)	3e, 35	78	198 (DMF)	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ (200,24)
5-Phenyl-4-piperidinomethylen-4 <i>H</i> -1,2,3-triazol (38d)	3g, 35	63	228 (DMF)	C ₁₄ H ₁₆ N ₄ (240,30)
4-Morpholinomethylen-5-phenyl-4 <i>H</i> -1,2,3-triazol (38e)	3h, 35	58	221 (DMF)	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O (242,27)
4-N-Methylpiperazinomethylen-5-phenyl-4 <i>H</i> -1,2,3-triazol (38f)	3i, 35	59	220 (Aceton/DMF)	C ₁₄ H ₁₇ N ₅ (255,32)

vom Isopropylalkohol abgetrennt und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert.

Ausbeute 5,9 g (45%) **34a**, sandfarbenes Pulver mit *F.* 154 °C

4-Dialkylaminomethylen-4*H*-1,2,3-triazole (**38a–f**) (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

20 mmol **3c**, **3d**, **3e**, **3g**, **3h** bzw. **3i** werden in abs. THF gelöst und dann unter Rühren 2,5 g (22 mmol) **35** zugetropft. Anschließend wird 1–7 h unter Rückfluß erhitzt und der sich nach dem Erkalten gebildete Niederschlag abgesaugt und umkristallisiert.

NMR-Daten ausgewählter Triazole **38**:

38a: ¹H-NMR (CDCl₃; TMS_{intern}): δ 1,26 (m, 3H, OCH₂CH₃), 2,38 und 2,52 (je s, 6H, N(CH₃)₂), 3,63 (m, 2H, OCH₂CH₃), 4,72 und 4,74 (je s, 2H, CH₃CH₂OCH₂), 6,57 und 6,66 (je s, 1H, =CH–N(CH₃)₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃; TMS_{intern}): δ 15,19 (OCH₂CH₃), 39,87; 40,31 (N(CH₃)₂), 63,32; 63,67 (OCH₂CH₃), 66,21; 66,37 (OCH₂–C=N), 73,73; 73,91 (C=CH–N(CH₃)₂), 130,03 (N=C–CH₂), 142,07 (=CH–N(CH₃)₂).

38b: ¹H-NMR (CDCl₃; TMS_{intern}): δ 2,29; 2,30; 2,34 und 2,51 (je s, 12H, N(CH₃)₂), 3,54 und 3,88 (je d, *J* = 6,5 Hz, 2H, CH₂), 6,60 und 6,69 (je s, 1H, =CH–N(CH₃)₂). – ¹³C-NMR (CDCl₃; TMS_{intern}): δ 39,66; 40,22; 40,98; 45,37 (N(CH₃)₂), 53,54; 53,72 (N–CH₂), 73,48; 73,80 (N–C=CH), 129,48; 129,86 (N=C–CH₂), 142,45; 142,69 (=CH–N(CH₃)₂).

38c: ¹H-NMR (D₆-DMSO; TMS_{intern}): δ 3,64 und 4,00 (je s, 6H, N(CH₃)₂), 7,43–7,66 (m, 5H, Ar–H), 8,30 (s, 1H, =CH–N(CH₃)₂). – ¹³C-NMR (CF₃COOD; TMS_{intern}): δ 31,55; 36,53 (N(CH₃)₂), 123,71; 123,94 (C=CH–N(CH₃)₂), 129,16; 129,44; 131,31; 132,79 (Ar–C), 150,39 (N=C–Ar), 158,11 (=CH–N(CH₃)₂).

Literatur

- [1] LIX. Mitt. W. Kantlehner, M. Hauber, M. Vettel, J. Prakt. Chem. **338** (1996) 403
- [2] B. W. Howk, J. C. Sauer, J. Am. Chem. Soc. **80** (1958) 4607
- [3] A. Saksena, M. J. Green, P. Mangiaracina, J. K. Wong, W. Kreutner, A. R. Gulbenkian, Tetrahedron Lett. **26** (1985) 6427
- [4] B. Byrne, L. M. Lafleur Lawter, K. J. Wengenroth, J. Org. Chem. **51** (1986) 2607
- [5] M. Haidoune, M. Gifford, R. Mornet, A. Gorques, Tetrahedron Lett. **30** (1989) 3967
- [6] Übersicht: H. Meerwein in "Methoden der organischen Chemie (Houben–Weyl–Müller)", Bd. VI/3 (Sauerstoffverbindungen I), Thieme Verlag Stuttgart 1965, S. 244
- [7] C. D. Perchonok, I. Uzinskas, M. E. McCarthy, K. F. Erhard, J. G. Gleason, M. A. Wasserman, R. M. Muccitelli, J. F. De Van, S. S. Tukker, L. M. Vickery, T. Kirchner, B. M. Weichmann, S. Mong, M. O. Scott, G. Chi-Rosso, H.–L. Wu, S. T. Croke, J. F. Newton, J. Med. Chem. **29** (1986) 1442
- [8] F. Barbot, P. Mignac, Bull. Soc. Chim. Fr. **1983**, II-41
- [9] A. Poncini, Liebigs Ann. Chem. **1984**, 1529
- [10] A. Poncini, J. Org. Chem. **49** (1984) 2031
- [11] H. Eilingsfeld, N. Seefelder, H. Weidinger, Angew. Chem. **72** (1960) 836
- [12] H. Riese, Dissertation, Universität Stuttgart 1969
- [13] H. Bredereck, G. Simchen, P. Horn, Chem. Ber. **103** (1970) 210
- [14] H. Weingarten, Tetrahedron **24** (1968) 2767
- [15] H. Bredereck, G. Simchen, W. Kantlehner, Chem. Ber. **104** (1971) 924
- [16] G. Simchen in "Methoden der organischen Chemie (Houben–Weyl)", Bd E5/1, Ed. J. Falbe Thieme Verlag Stuttgart, New York 1985, S. 152, S. 179
- [17] G. Simchen in "Methoden der organischen Chemie (Houben–Weyl)", Bd E5/2, Ed. J. Falbe Thieme Verlag Stuttgart, New York 1985, S. 1567
- [18a] G. Simchen, in Adv. Org. Chem. **9/2** (1979) 393
- [18b] G. Simchen in "Methoden der organischen Chemie (Houben–Weyl)", Bd E5/1, Ed. J. Falbe Thieme Verlag Stuttgart, 1985, S. 141, S. 153, S. 185
- [19] P. Horn, Dissertation, Universität Stuttgart 1967
- [20] L. Stella, Z. Janousek, R. Merényi, H. G. Viehe, Angew. Chem. **90** (1978) 741; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17** (1978) 691
- [21] J. Liebscher, H. Hartmann, J. Prakt. Chem. **318** (1976) 705

- [22] G. Maas, B. Singer, P. Wald, M. Gimmy, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1847
- [23] R. Rahm, G. Maas, *Synthesis* **1994**, 295
- [24] G. Maas, E.-U. Würthwein, B. Singer, T. Mayer, D. Krauss, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2311
- [25] Th. Duong, R. H. Prager, S. T. Were, *Aust. J. Chem.* **36** (1983) 1431
- [26] J. J. Baldwin, A. W. Raab, G. S. Ponticello, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2529
- [27] M. Mittelbach, G. Kastner, H. Junek, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **318** (1985) 481
- [28] V. G. Granik, O. Ya. Belyaeva, R. G. Glushkov, T. F. Vlasova, A. B. Grigor'ev, M. K. Poliektov, *Khim. Geterotsikl. Soedin* **1977**, 1518; *Chem. Abstr.* **88** (1978) 74274f
- [29] N. I. Smetskaya, N. A. Mukhina, V. G. Granik, *Khim. Geterotsikl. Soedin* **1984**, 799; *Chem. Heterocycl. Comp.* **20** (1984) 650; *Chem. Abstr.* **101** (1984) 230309r
- [30] loc. cit. 16, S. 142
- [31] E. B. Walsh, H. Warnhoff, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1673
- [32] H. Bredereck, F. Effenberger, G. Simchen, *Chem. Ber.* **97** (1964) 1403
- [33] K. Hirota, Y. Kitade, H. Sajiki, Y. Maki, *Synthesis* **1984**, 589
- [34] H. Bredereck, G. Simchen, R. Wahl, F. Effenberger, *Chem. Ber.* **101** (1968) 512
- [35] T. Nagasaka, H. Hayashi, F. Hamaguchi, *Heterocycles* **27** (1988) 1685
- [36] T. Fuchigami, S. Ichikawa, A. Konno, *Chem. Lett.* **1989**, 1987
- [37] H.-J. Ha, G.-S. Nam, K. P. Park, *Synth. Commun.* **21** (1991) 155
- [38] T. Mukaiyama, H. Takenoshita, M. Yamada, T. Soga, *Chem. Lett.* **1990**, 1259
- [39] W. Kantelehner, H. Lehmann, Th. Stahl, W. Kaim, *Chemiker Ztg.* **115** (1991) 183
- [40] M. Vettel, Dissertation Universität Stuttgart 1995
- [41] S. Henkel, private Mitteilung, Institut für Organische Chemie und Isotopenforschung, Universität Stuttgart
- [42] K. Banert in "Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)" Bd. E15/3, ed. H. Kropf, E. Schaumann, Thieme Verlag Stuttgart, New York 1993, S. 3106

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. W. Kantelehner

Universität Stuttgart

Institut für Organische Chemie und Isotopenforschung

Pfaffenwaldring 55

D-70569 Stuttgart