

β -Polycarbonylverbindungen, 5. Mitt.¹:

1,3-Diaminobenzole durch Acylierung von Di-enaminen

Von

A. Hochrainer, S. Hellweger, W. Silhan und Ulrich Schmidt*

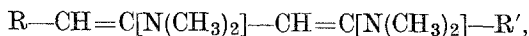
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 17. September 1968)

Die Reaktion von 1,3-Bis-dimethylamino-1,3-dienen mit Säurechloriden zu substituierten 1,3-Diaminbenzolen wird beschrieben.

The reaction of 1,3-bis-dimethylamino-1,3-dienes with acyl chlorides to substituted 1,3-diaminobenzenes is described.

Vor kurzem wurden erstmalig Di-enamine



(z. B. **1a**) durch Reaktion von 1,3-Diketonen mit Tetrakis(dimethylamino)titan hergestellt^{2a, 2b}. Die Autoren untersuchten am Beispiel des Di-enamins des Benzoylacetons (N,N,N',N'-Tetramethyl-1-phenyl-1,3-butadien-1,3-diamin) die *Alkylierung* mit Methyljodid und fanden, daß die Substitution ausschließlich in der terminalen Position stattfindet. Wir haben diese hohe Aktivität der 1-Stellung im Di-enamin des Acetylacetons (**1a**) gegenüber elektrophilem Angriff bei der *Acylierung* untersucht, da eine Acylierung in 1-Stellung leichte Möglichkeiten zur Synthese linearer β -Polyketone böte. N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-pentadien-2,4-diamin (**1a**) — schon von *Weingarten* und Mitarb.^{2b} aus Acetylaceton und Tetrakis-(dimethylamino)-titan bereitet — wurde von

* Herrn Prof. Dr. L. Schmid zum 70. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

¹ 4. Mitt.: *Ulrich Schmidt* und *M. Schwochau*, Tetrahedron Letters 1967, 4491.

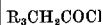
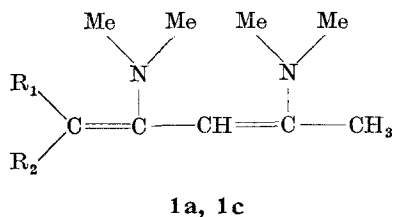
² a) *H. Weingarten, M. G. Miles, S. R. Byrn und C. F. Hobbs*, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 5974 (1967); b) *H. Weingarten und M. G. Miles*, J. Org. Chem. **33**, 1506 (1968).

uns zur Ersparnis letzteren Reagenses aus dem Monoenamin des Acetylacetons³ und der Titanverbindung hergestellt. Bei der Umsetzung mit Acetylchlorid in Äther bildete sich schon bei -30° momentan das entsprechende Carbonium-Immoniumsalz (**2a**). Zur Freisetzung der Base wurde Kalium-*tert.*-butylat zugegeben und destilliert. Überraschenderweise isolierten wir jedoch nicht das primär gebildete Acetylierungsprodukt, sondern sein intramolekulares Kondensationsprodukt.

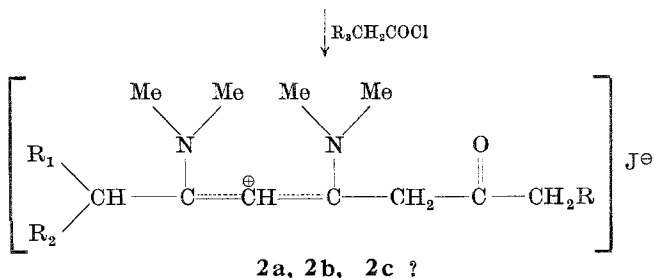
Das NMR-Spektrum der neu entstandenen Substanz spricht für die vorgeschlagene Struktur eines 3,5-Dimethylaminotoluols (**3a**). Zwei Singulets im Intensitätsverhältnis 3 : 12 bei $\delta = 2,23$ und $2,70$ ppm entsprechen einer $Ar-CH_3$ -Gruppe und zwei $-N(CH_3)_2$ -Gruppen. Ansonsten finden sich nur noch zwei eng beieinander liegende Multipletts bei $5,82$ und $5,95$ ppm mit den rel. Intensitäten 1 : 2. Als Strukturbeweis wurde die Substanz **3a** auf anderem Wege dargestellt; sie zeigte dann vollkommene Identität in ihren Eigenschaften, IR- und NMR-Spektren.

Entsprechend entsteht aus **1a** und Propionylchlorid 3,5-Dimethylamino-1-äthylbenzol (**3b**), wie man am Auftreten der Äthylgruppierung im NMR-Spektrum erkennen kann.

Um die Autokondensation des acylierten Produktes **2a** bzw. **2b** auszuschalten, haben wir eine Methylgruppe des Pentadiens durch Alkylierung blockiert und das Dienamin des Isobutyrylaceton (N,N,N',N' -Tetramethyl-5-methyl-1,3-hexadien-2,4-diamin, **1c**) acyliert. Hier konnte jedoch neben höhermolekularen Produkten und größeren Mengen rückgebildeten Mono-enamins kein Reinstoff in genügender Menge isoliert werden. Wegen der relativ schwierigen Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien und der schlechten Ausbeuten haben wir die Nützlichkeit dieser Reaktion zum Aufbau von Polyketonen nicht weiter untersucht.



³ Z. Arnold und A. Holy, Coll. Czechosl. Chem. Comm. **28**, 2040 (1963).



- a:** $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$
b: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}, \text{R}_3 = \text{CH}_3$
c: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{R}_3 = \text{H}$

3 a, 3 b

Experimenteller Teil

4-*N,N*-Dimethylamino-3-penten-2-on

Wurde aus 1 Mol Acetylaceton und 1,2 Mol Dimethylamin durch 5 stdg. Erhitzen auf 100° in Benzollösung im Autoklaven und anschließende Destillation hergestellt³.

NMR: 4 Singulett bei $\delta = 2,06, 2,50, 2,98$ und $5,05$ ppm im Intensitätsverhältnis 3 : 3 : 6 : 2 (CDCl_3 , *TMS*).

2-*N,N*-Dimethylamino-5-methyl-2-hexen-4-on

Wurde analog aus 2-Methylhexan-3,5-dion und Dimethylamin hergestellt. Farbloses Öl. Sdp.₁₂ 94°.

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}$. Ber. C 69,74, H 11,06, N 9,04.
Gef. C 69,54, H 11,02, N 9,10.

NMR: $\delta = 0,97$ (Dublett), 2,08 (Septett), 2,43 (Singulett), 2,95 (Singulett) und 4,91 (Singulett). Int.-Verh. 6 : 1 : 3 : 6 : 1. (ohne Lsm., *TMS*).

N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-pentadien-2,4-diamin (**1a**)

Zu einer Lösung von 12,7 g 4-*N,N*-Dimethylamino-3-penten-2-on in 50 ml absol. Äther wurde langsam eine Lösung von 11 g Tetrakis(dimethyl-

amino)titan in 50 ml absol. Äther zugetropft. Die Reaktion verläuft exotherm und die Mischung färbt sich dunkel. Nach längerem Stehenlassen fällt ein Niederschlag (TiO_2) aus, welcher abzentrifugiert wurde. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das Produkt destilliert (55° bei 0,01 Torr); Ausb. 13 g (84% d. Th.). Das NMR-Spektrum stimmt mit den Angaben von ^{1b} überein, welche die Substanz jedoch direkt aus dem Diketon herstellten.

N,N,N',N'-Tetramethyl-5-methyl-1,3-hexadien-2,4-diamin (**1c**)

Die Verbindung wurde analog zur zuletzt beschriebenen Verbindung aus 15,5 g 2-N,N-Dimethylamino-5-methyl-2-hexen-4-on und 11 g Tetrakis-(dimethylamino)titan hergestellt. Farbloses Öl, Sdp.-_{0,01} 70° , Ausb. 12 g (59% d. Th.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2$. Ber. C 72,59, H 12,18, N 15,39.

Gef. C 72,47, H 11,96, N 14,96.

NMR: 6 Singulett bei $\delta = 1,52, 1,65, 1,78, 2,39, 2,53$ und $4,54$ ppm im Int.-Verh. 3 : 3 : 3 : 6 : 6 : 1 (ohne Lsm., TMS).

3,5-Dimethylaminotoluol (3a)

Zu einer Lösung von 6,2 g **1a** in 100 ml absol. Äther wurde bei -30° eine Lösung von 2,86 g Acetylchlorid in 20 ml Äther zugetropft, wobei ein weißer Niederschlag entsteht. Es wurde auf Raumtemp. erwärmen gelassen und eine Lösung von 5 g Kalium-*t*-butylat in 100 ml absol. THF zugetropft. Vom dabei entstandenen Niederschlag wurde abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Ausb. 1,6 g (27%, hellgelbes Öl, Sdp.-_{0,05} 65°).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2$, Ber. C 74,23 H 6,23, N 15,74.

Gef. C 74,45 H 6,31, N 15,70.

NMR: je ein Singulett bei $\delta = 2,23$ und $2,70$ ppm sowie je ein Multiplett bei $5,82$ und $5,95$ ppm; Int.-Verh. der vier Signale 3 : 12 : 1 : 2 (ohne Lsm., TMS).

3,5-Dimethylaminotoluol (Vergleichssynthese)

3,5-Dimethylaminobenzoessäure wurde mit CH_3N_2 verestert und der Ester mit LAH— AlCl_3 in *n*-Butyläther zum 3,5-Dimethylaminotoluol reduziert⁴.

3,5-Dimethylamino-1-äthylbenzol (3b)

Die Darstellung erfolgte analog zu der von **3a**, nur wurden 3,3 g Propionylchlorid anstelle des Acetylchlorids eingesetzt. Ausb. 1,6 g (25% d. Th.) hellgelbes Öl, Sdp.-_{0,05} 70° .

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Ber. C 75,07 H 10,50 N 14,59.

Gef. C 74,93 H 10,52 N 14,62.

NMR: Triplet bei $\delta = 1,22$, Quartett bei $\delta = 2,52$, Singulett bei $\delta = 2,77$, zwei Multiplette bei $\delta = 5,88$ und $6,00$. Int.-Verh. der fünf Signale 3 : 2 : 12 : 1 : 2 (ohne Lsm., TMS).

⁴ A. Hajós, Komplexe Hydride, S. 296. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1966.