

135. Versuche zur Synthese von 'Push-Pull'-Diacetylenen¹⁾

von Urs Stämpfli²⁾ und Markus Neuenschwander³⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

Herrn Prof. Dr. *Rudolf Signer* zum 80. Geburtstag gewidmet

(11. V. 83)

Attempted Synthesis of Push-Pull Diacetylenes

Summary

Two alternative synthesis of push-pull diacetylenes of type **1** (5-amino-2,4-alkadiynals) are investigated. A bromination-dehydrobromination sequence starting with 5-dimethylamino-2,4-pentadienal (**2**) as well as the application of the well-known *Cadiot-Chodkiewicz* coupling reaction give new intermediates **3-5**, and **7** and **8**, respectively, but fail to give the target molecules **1**.

1. Einleitung. – Acetylene mit Elektronendonator- und Elektronenakzeptorgruppen ('Push-Pull'-Acetylene) sind seit etwa 15 Jahren Gegenstand intensiver chemischer und spektroskopischer Untersuchungen [2]. Die ersten Verbindungen dieses Typs [3] wurden in der Absicht hergestellt, durch 'Push-Pull'-Gruppen stabilisierte Cyclobutadiene herzustellen [4] [5]. In der Zwischenzeit ist eine Reihe neuer Syntheseverfahren entwickelt worden [6–10]. Eine der wichtigsten Anwendungen von 'Push-Pull'-Acetylenen beruht auf der sehr rasch und selektiv verlaufenden Umsetzung mit polyfunktionellen Carbonsäuren. Diese Reaktion ist in letzter Zeit zur selektiven und weitgehend racemisierungsfreien Synthese von Peptiden herangezogen worden [11] [12].

'Push-Pull'-Diacetylene **1** waren bis vor kurzem unbekannt⁴⁾. Zur Synthese dieser sowohl spektroskopisch wie chemisch attraktiven Verbindungen kommen mehrere Möglichkeiten in Betracht. Wir diskutieren im folgenden zwei denkbare Synthesewege.

2. Syntheseversuch durch Bromierung/Dehydrobromierung von 5-Dimethylamino-2,4-pentadienal (2). – Die von *Hafner & Neuenschwander* entwickelte Synthese ein-

¹⁾ 19. Mitt. über Aminoacrylderivate. 18. Mitt. [1].

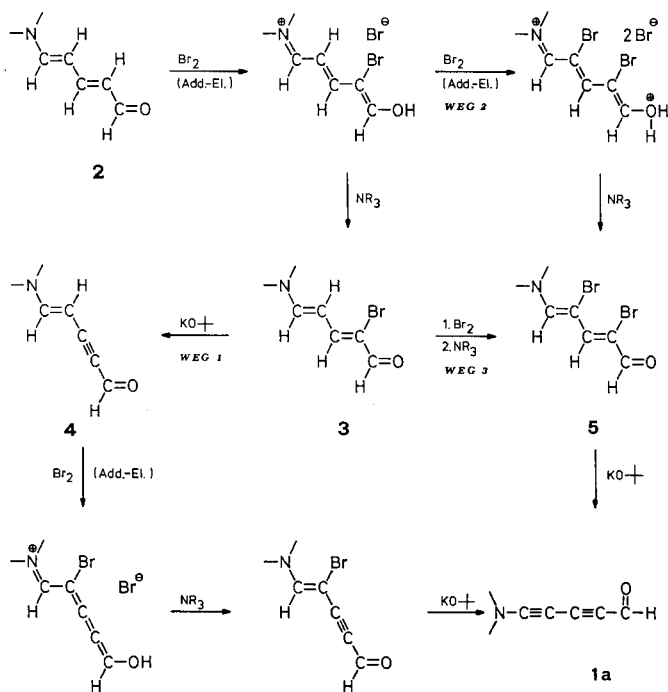
²⁾ Teil der Dissertation.

³⁾ Korrespondenzautor.

⁴⁾ Erste Synthese (Kurzmitteilung): [1]. Dasselbe Verfahren wurde unabhängig und kurz nach uns auch von *G. Himbert et al.* entwickelt [13].

facher 'Push-Pull'-Acetylene [3] zeichnet sich durch eine grosse Variationsbreite und schonende Reaktionsbedingungen aus. Zur Übertragung dieses Verfahrens auf 'Push-Pull'-Diacylene bieten sich 5-Dialkylamino-pentadienale an, die durch Pyridin-Ringöffnung nach *Zincke* [14] und *Koenig* [15] leicht zugänglich sind.

Schema 1. Versuche zur Synthese von **1a** durch Bromierung/Dehydrobromierung von **2**

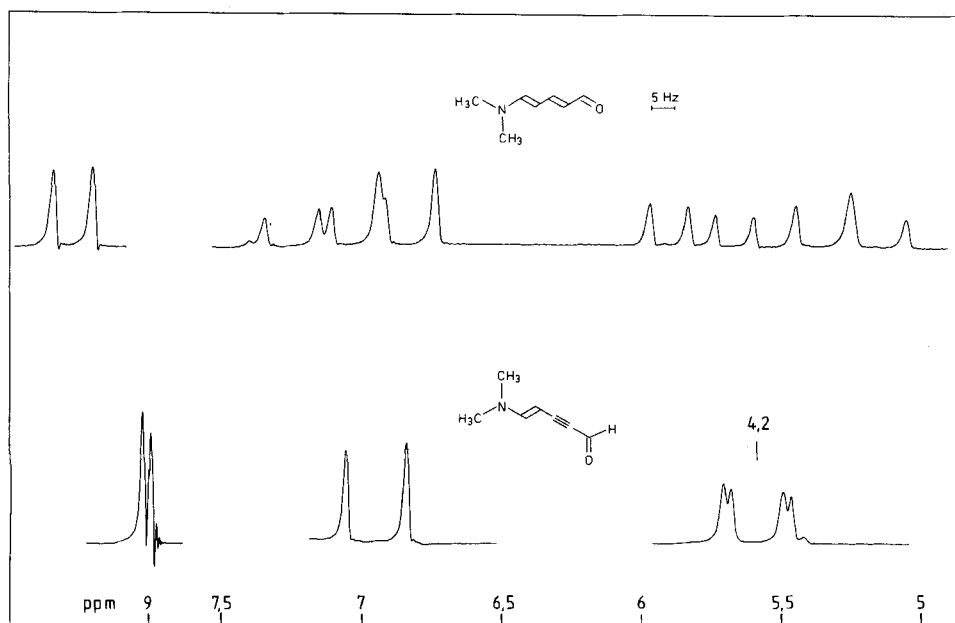


In *Schema 1* sind verschiedene Varianten zur Synthese von 5-Dimethylamino-2,4-pentadiinal (**1a**) aus 5-Dimethylamino-2,4-pentadienal (**2**) wiedergegeben. Die Bromierung von **2** führt – völlig analog zur Bromierung von 3-Dimethylaminoacrolein [3] – mit hoher Ausbeute zum 2-Brom-2,4-pentadienal **3**. In Übereinstimmung mit dem vermuteten Reaktionsmechanismus⁵⁾ wird Brom regioselektiv auf C(2) übertragen. Auch die nachfolgende Eliminierung von HBr bietet keine Probleme und führt nach *Weg 1* mit guter Ausbeute zum 'Push-Pull'-Enin **4**. Wegen der hohen thermischen Instabilität der wichtigen Zwischenstufe **4** scheiterte jedoch der Versuch, die Reaktionsfolge **4** → **1a** zu verwirklichen. Ebenso misslang die direkte zweifache Bromierung **2** → **5** nach *Weg 2*. Nach vielen Misserfolgen konnte die Reaktionssequenz **2** → **3** → **5** durch Bromierung von **3** bei -78° realisiert werden (*Weg 3*). Damit war die für die Synthese des 'Push-Pull'-Diacylens **1a** zentrale Zwischenstufe **5** mit 57% Ausbeute zugänglich geworden.

⁵⁾ Der genaue Bromierungsmechanismus konnte nicht aufgeklärt werden, da die Geschwindigkeit der Bromierung so gross ist, dass die Kinetik einfacher 'Push-Pull'-Acetylene selbst in 'stopped-flow'-Apparaturen nicht gemessen werden kann [16].

Leider scheiterten alle Versuche zur Isolierung des ersten 'Push-Pull'-Diacetylens (**1a**). Wohl liessen sich bei der Umsetzung des Dibromids mit verschiedenen Basen zwei Äquivalente HBr abspalten, doch wurden selbst bei schonender Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nur Polymere isoliert. Damit ergaben sich Hinweise darauf, dass 'Push-Pull'-Diacetylene mit kleinen Donator- bzw. Akzeptorgruppen recht polymerisationsfreudig sind.

3. NMR-Spektren der 'Push-Pull'-Systeme 2–5. – ^1H -NMR-Spektren. Die ^1H -NMR-Spektren der isolierten 'Push-Pull'-Diene **2**, **3**, **5** und des 'Push-Pull'-Enins **4** zeichnen sich durch grosse Lageunterschiede der Vinylresonanzen aus, welche primär auf die deutlich alternierenden Ladungsordnungen des Kohlenstoff-Gerüsts zurückzuführen sind. Aus diesem Grund findet man zumeist einfache Spektren 1. Ordnung, in welchen H–C(2) und H–C(4) Signale bei hohem Feld, H–C(3) und H–C(5) hingegen Signale bei tiefem Feld erzeugen.



Figur. ^1H -NMR-Spektren von **2** und **4** (CDCl_3 , 60 MHz)

Im ^1H -NMR-Spektrum von 5-Dimethylamino-2,4-pentadienal (**2**) (Fig., oben) erzeugt das Aldehyd-Proton ein d bei 9,32 ppm, dessen Kopplung von 8,4 Hz wie erwartet recht gross ist. Dieser charakteristische Wert erlaubt die Zuordnung des dd bei 5,81 ppm zu H–C(2). Demnach gehört das t bei 5,27 ppm zu H–C(4), wobei der grosse gemittelte Wert von $\bar{J} \approx 12$ Hz auf eine *trans*-Anordnung von H–C(4) und H–C(5) hinweist. Die beiden Protonen H–C(5) und H–C(3) absorbieren aufgrund ihrer geringeren Ladungsordnung bei 6,85 bzw. 7,15 ppm.

Das ^1H -NMR-Spektrum des 'Push-Pull'-Enins **4** (Fig., unten) belegt, dass H–C(1) und H–C(4) eine Fernkopplung des Typs 5J von 1,8 Hz aufweisen. Während das d von H–C(5) praktisch identisch liegt wie H–C(5) des Diens **2**, erscheint H–C(4) um 1,06 ppm bei höherem Feld. Diese Verschiebung ist in erster Linie auf den Anisotropieeffekt der Dreifachbindung zurückzuführen, der sich – in etwas schwächerem Ausmass – auch auf das Aldehydsignal auswirkt.

Im ^1H -NMR-Spektrum des Dibromderivats **5** erfolgt die Zuordnung der Olefin-Protonen durch Kern-Overhauser-Experimente. Bei Bestrahlung des Aldehyd-Protons mit einem Zusatzfeld erfährt

die Linie bei hohem Feld eine Intensitätssteigerung von *ca.* 36%, d.h. das diese Linie verursachende Proton liegt näher beim Aldehyd-Proton als das zweite olefinische Proton. Deshalb muss das Signal bei 7,42 ppm H–C(3) zugeordnet werden. Die leichte Verbreiterung der Linie bei 7,98 ppm dürfte auf den Einfluss des ^{14}N -Kerns zurückzuführen sein.

Tabelle 1. ^1H -NMR-Signallagen (δ -Werte in ppm, CDCl_3) und Kopplungskonstanten (in Hz) der 'Push-Pull'-Systeme 2–5

$$\text{>N}^5\text{--C}^4\text{=C}^3\text{--C}^2\text{=C}^1\text{--C(=O)H}$$

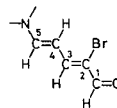
	2	3	4	5
H–C(1)	9,32	9,03	9,01	9,03
H–C(2)	5,81	–	–	–
H–C(3)	7,15	7,45	–	7,42
H–C(4)	5,27	5,52	4,21	–
H–C(5)	6,85	7,16	6,95	7,98
$J_{1,2}$	8,3	–	–	–
$J_{2,3}$	14,4	–	–	–
$J_{3,4}$	11,6	11,6	–	–
$J_{4,5}$	12,4	12,4	13,0	–

Aus diesen Daten geht hervor, dass die untersuchten 'Push-Pull'-Systeme in Lösung mit grosser Wahrscheinlichkeit eine all-*trans*-Anordnung aufweisen. Die ermittelten Kopplungssätze für $J_{2,3}=14,4$, $J_{3,4}=11,6$ und $J_{4,5}=12,5$ Hz (vgl. Tab. 1) zeigen ferner, dass bei 'Push-Pull'-Dienen immer noch eine gewisse Bindungslängenalternanz festzustellen ist, dass jedoch im Vergleich zu Trienen ein teilweiser Ausgleich der Bindungslängen eintritt.

^{13}C -NMR-Spektren. Die Zuordnung der Spektren soll am Beispiel des 2-Brom-5-dimethylamino-2,4-pentadienals (3) erläutert werden.

Das Protonen-rauschenkoppelte Spektrum zeigt die erwarteten fünf Linien im Vinyl- und Carbonylbereich, wobei das Signal bei 110,5 ppm aufgrund der geringen Intensität dem quartären C-Atom, also C(2), zugeordnet werden kann. Die zweite Linie bei hohem Feld gehört folglich zu C(4) und das Signal bei 182,7 ppm zum Aldehyd-C-Atom C(1). Die Zuordnung der beiden restlichen Linien erfolgt mit Hilfe von selektiven Entkopplungen. Dadurch gelingt es, das Signal bei 155,3 ppm eindeutig C(5) zuzuordnen, was durch die Kopplung dieses C-Atoms mit den Protonen der *N*-Methylgruppen bewiesen wird (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2. Experimentelle C, H-Kopplungskonstanten von 2-Brom-5-dimethylamino-2,4-pentadienal (3)



$^1J_{\text{C,H}}$	$^2J_{\text{C,H}}$	$^3J_{\text{C,H}}$
C(1), H–C(1) 172,2	C(2), H–C(1) 41,4	C(1), H–C(3) 6,1
C(3), H–C(3) 148,7	C(2), H–C(3) 7,2	C(2), H–C(4) 4,1
C(4), H–C(4) 158,0	C(4), H–C(5) 2,9	C(3), H–C(5) 5,5
C(5), H–C(5) 165,0	C(5), H–C(4) <i>ca.</i> 3,3	C(5), H–C(3) <i>ca.</i> 3,3
		C(5), N–CH ₃ <i>ca.</i> 3,3

Die direkten C, H-Kopplungen der olefinischen C-Atome liegen etwa in der für sp^2 -hybridisierte Atome erwarteten Grössenordnung. Die relativ grosse Kopplung zwischen C(1) und H–C(1) ist vernünftig, bewirkt doch das Aldehyd-O-Atom ein Elektronendefizit an C(1). Die sehr grosse Auf-

spaltung der Linie des quartären C(2) wird der Kopplung dieses C-Atoms mit dem Aldehyd-Proton zugeschrieben. Die Grösse dieser Aufspaltung (41,4 Hz) impliziert, dass dieses H-Atom und das an C(2) gebundene Br-Atom zueinander *s-trans* stehen.

Die Beiträge der gefundenen C,H-Kopplungen beweisen, dass die Verbindung 3 in der all-*trans*-Konfiguration vorliegt. Der nach Philipsborn [17] berechnete Wert der Konstanten $^2J_{C(2),H-C(3)}$ von 8,0 Hz lässt sich nur dann mit dem experimentellen Wert von 7,2 Hz korrelieren, wenn das Br-Atom *trans* zu H–C(3) angeordnet ist.

Tabelle 3. ^{13}C -NMR-Signallagen ausgewählter 'Push-Pull'-Systeme ($CDCl_3$, δ -Werte in ppm bez. TMS)

		C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)
	2	191,89	119,19	157,06	97,17	153,12
	3	182,72	110,52	153,41	96,72	155,33
	5 ^a)	185,18	108,97	154,01	81,57	152,95
	4	174,50	93,80	107,78	70,08	156,80
	[18]	188,9	101,2	160,3	–	–
	[18]	183,3	92,4	155,9	–	–

^a) In $[D_6]Aceton/(CD_3)_2SO$ 1:1 bei 0°.

Tabelle 3 zeigt, dass die von Neuenschwander *et al.* [18] für 'Push-Pull'-Olefine gefundene Hochfeldverschiebung der Vinyl- und Carbonylresonanzen beim Ersatz eines H-Atoms durch ein Br-Atom auch für die entsprechenden Diolefine 2 und 3 zutrifft⁶⁾. Nur das vom Br-Atom am weitesten entfernte C(5) wird nach tiefem Feld verschoben. Beim Übergang vom Dien 2 zum Enin 4 bewirkt der Anisotropie-Effekt der Dreifachbindung eine massive Hochfeld-Verschiebung sowohl von C(1) (–17,4 ppm) als auch von C(4) (–27,1 ppm).

4. Syntheseversuch durch Cadiot-Chodkiewicz-Kopplung. – Die Kopplung von terminalen Acetylenen mit 1-Brom-1-alkinen unter Cu(I)-Katalyse in Gegenwart eines primären Amins und eines Reduktionsmittels (Cadiot-Chodkiewicz-Kopplung) ist eine geläufige Methode zur Herstellung unsymmetrisch substituierter Diacetylene [19]. Allerdings ist bis heute die Kombination von β -H-Inaminen mit β -Bromalkinonen noch nicht versucht worden. Aus diesem Grund wurden vorerst Versuche mit dem käuflichen *N,N*-Dimethyl-2-propinylamin (6) durchgeführt. Dabei zeigt es sich, dass die Kopplung dieses Acetylens mit 3-Brompropionaldehyd und dem bisher unbekannten 4-Brom-3-buten-2-on nicht gelingt, während die Derivate 7

⁶⁾ Ein direkter Vergleich mit der Dibromverbindung 5 ist nicht möglich, da 5 in $CDCl_3$ sehr schlecht löslich ist.

2. Bromierung/Dehydrobromierung von 5-Dimethylamino-2,4-pentadienal (2). – 5-Dimethylamino-2,4-pentadienal (2)⁷⁾. Zu einer Suspension von 60,51 g (0,215 mol) *N*-(2,4-Dinitrophenyl)pyridiniumchlorid in 500 ml abs. EtOH werden unter gutem Rühren innerhalb von 30 Min. 0,44 mol Me₂NH in EtOH (ca. 33proz. Lösung) getropft. Die tiefrote Lösung wird auf 60–70° erhitzt und 1 Std. bei dieser Temp. gerührt. Nach dem Abkühlen wird i.RV. eingengt und der ölige Rückstand mit 500 ml H₂O versetzt. Das ausgefallene Dinitroanilin wird abfiltriert und das dunkelrote Filtrat unter Rühren mit einer Lösung von 12,9 g (0,323 mol) NaOH in 60 ml H₂O versetzt. Nach 4maliger Extraktion dieser Lösung mit je 60 ml CH₂Cl₂, Trocknung der org. Phase über MgSO₄, Filtration und Einengen i.RV. bei 40° verbleiben 24,65 g (92%) gelbrote Kristalle mit Smp. 57–58°, welche ohne weitere Reinigung umgesetzt werden.

2-Brom-5-dimethylamino-2,4-pentadien-1-al (3). Zu einer Lösung von 5,97 g (47,7 mmol) **2** in 80 ml CH₂Cl₂ werden bei –5 bis –10° 9,08 g (56,8 mmol) Br₂ in 10 ml CH₂Cl₂ getropft, wobei gegen Ende der Br₂-Zugabe ein heller Niederschlag ausfällt. Nach 1 Std. Rühren bei 0° wird die Suspension tropfenweise mit 5,80 g (57,3 mmol) Et₃N in 5 ml CH₂Cl₂ versetzt, dann das Kühlbad entfernt und 2 Std. bei RT. gerührt. Die dunkelbraune Suspension wird i.RV. eingengt und der ölige Rückstand mit 60 ml THF versetzt. Danach wird durch *Celite* abgesaugt, das Et₃N-HBr gut mit THF gewaschen und das Filtrat i.RV. eingengt. Nach der Kristallisation des braunen Öles im Kühlschrank und Umkristallisation aus Et₂O/THF 1:1 werden 7,97 g (81%) gelbbraune Kristalle mit Smp. 102–103° isoliert. UV (MeCN): 379 (59050). IR (CHCl₃/CS₂): 3000w, 1612s, 1566vs, 1476w, 1435w, 1419w, 1400w, 1387m, 1343w, 1201m, 1139m, 1110w, 1043w, 978w, 953w, 865w, 812w, 760w, 684w. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 9,03 (s, 1H); 7,45 (d, *J* = 11,6, 1H); 7,16 (d, *J* = 12,4, 1H); 5,52 (d × d, *J* = 11,6, *J* = 12,4, 1H); 3,07 (s, 6H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 182,72, 155,33, 153,41, 110,52, 96,72, 45,00, 37,19. MS: 203/205 (93/92, *M*⁺), 178 (14), 176 (16), 162 (26), 161 (23), 160 (27), 159 (23), 134 (3), 132 (2), 126 (5), 125 (63), 124 (7), 123 (14), 110 (5), 109 (4), 108 (2), 103 (3), 98 (8), 97 (100), 96 (16), 95 (82), 94 (4), 89 (8), 88 (8), 84 (4), 82 (26), 81 (57), 80 (21), 79 (9), 78 (7), 77 (3), 72 (4), 71 (60), 70 (9), 69 (3), 68 (12), 67 (11), 66 (4), 65 (5), 64 (3), 63 (2), 62 (3), 58 (4), 57 (3), 56 (19), 55 (15), 54 (7), 53 (29), 52 (14), 51 (22), 50 (9), 49 (5), 48 (8), 45 (2), 44 (20), 43 (14), 42 (84), 41 (15), 40 (2), 39 (18).

C₇H₁₀BrNO (204,07) Ber. C 41,20 H 4,94 N 6,86% Gef. C 41,33 H 4,92 N 7,00%

5-Dimethylamino-4-penten-2-inal (4). Eine Lösung von 0,478 g (2,34 mmol) **3** in 25 ml abs. THF wird bei 0° innerhalb von 20 Min. mit insgesamt 0,25 g (2,23 mmol; 95 Mol-%) festem KO^tBu in kleinen Portionen versetzt. Nach 1 Std. Rühren bei 0° wird eine kleine Probe der Suspension entnommen und zentrifugiert, eingengt und davon im NMR das Edukt/Produkt-Verhältnis bestimmt. Die daraus berechnete Menge KO^tBu wird zur Suspension gegeben und wiederum 1 Std. bei 0° gerührt. Dann wird vom ausgefallenen KBr abzentrifugiert und i.V. eingengt. Das dunkelbraune, hochviskose Öl wird 2mal im Kugelrohr bei ca. 70°/10^{–4} Torr destilliert: 0,196 g (68%) gelbe Kristalle mit Smp. 58,5–60°. UV (MeCN): 346 (14945). IR (CCl₄): 2910w, 2820w, 2730w, 2145s, 1590s, 1435m, 1420m, 1393m, 1385m, 1353w, 1290m, 1208m, 1130w, 1108m, 1070w, 950w, 900m, 845m. ¹H-NMR (100 MHz, CDCl₃): 9,01 (d, *J* = 2,0, 1H); 6,95 (d, *J* = 13,0, 1H); 4,21 (d × d, *J* = 13,0, *J* = 2,0, 1H); 2,90 (s, 6H). ¹³C-NMR (CDCl₃): s. Tabelle 3. MS: 124 (9), 123 (100, *M*⁺), 122 (56), 108 (3), 106 (10), 96 (2), 95 (15), 94 (45), 93 (12), 92 (4), 86 (2), 84 (4), 80 (7), 79 (9), 78 (9), 77 (5), 68 (3), 67 (9), 66 (5), 65 (9), 64 (3), 63 (3), 56 (3), 54 (4), 53 (32), 52 (14), 51 (16), 50 (10), 49 (3), 44 (5), 43 (9), 42 (76), 41 (14), 40 (3).

C₇H₉NO (123,15) Ber. C 68,27 H 7,37 N 11,37% Gef. C 68,02 H 7,35 N 11,28%

2,4-Dibrom-5-dimethylamino-2,4-pentadienal (5). Eine Lösung von 2,976 g (14,59 mmol) **3** in 60 ml CH₂Cl₂ wird auf –78° gekühlt. Dann werden langsam 2,83 g (17,71 mmol) Br₂ in 5 ml CH₂Cl₂ zugetropft, wobei gegen Ende der Br₂-Zugabe ein heller Niederschlag ausfällt. Nach 1 Std. mechanischem Rühren bei ca. –78° wird eine Lösung von 1,79 g (17,69 mmol) Et₃N in 5 ml CH₂Cl₂ zuge-
tropft, das Kühlbad abschliessend entfernt und 2 Std. weitergerührt. Die dunkelbraune Suspension wird i.RV. eingengt, der Rückstand in 40 ml THF aufgenommen und heftig geschüttelt. Die braune Lösung mit Bodensatz (KBr) wird über 15 g Kieselgel filtriert, das braungelbe Eluat i.RV. eingengt, die erhaltenen Kristalle in der minimalen Menge CH₂Cl₂ gelöst und über 60 g Aluminiumoxid

⁷⁾ Nach einer abgeänderten Vorschrift von Malhotra & Whiting [20].

(neutral, Akt. III) mit AcOEt/Pentan 4:1 chromatographiert. Nach Abdampfen der Lösungsmittel und Trocknen des Rückstandes werden 2,898 g (70%) gelbe Kristalle mit Smp. 72° (Zers.) erhalten. UV (CH₃CN): 388 (36691). IR (CHCl₃/CS₂): 3000w, 1668w, 1613m, 1538s, 1418m, 1397m, 1290w, 1212m, 1126w, 1074w, 1053m, 755vs, 669w. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 9,03 (s, 1H); 7,98 (s, 1H); 7,42 (s, 1H); 3,25 (s, 6H). ¹³C-NMR ([D₆]Aceton/[D₆]DMSO, 0°): 185,18, 154,01, 152,95, 108,97, 81,57, 43,65. MS: 285/283/281 (10/21/11, M⁺), 241/239/237 (3/7/3), 205 (8), 204/202 (97/100), 203 (9), 189/187 (3/4), 174/172 (5/4), 161/159 (9/10), 148 (2), 146 (2), 133 (2), 132 (2), 124 (2), 123 (20), 122 (21), 199 (2), 117 (2), 108 (5), 102 (4), 101 (4), 96 (2), 95 (22), 94 (75), 93 (5), 92 (2), 88 (2), 87 (2), 82 (4), 80 (7), 79 (8), 78 (6), 70 (2), 68 (2), 67 (3), 66 (4), 65 (3), 64 (3), 63 (2), 61 (2), 58 (2), 56 (3), 55 (6), 53 (8), 52 (7), 51 (15), 50 (9), 44 (6), 43 (7), 42 (57), 41 (4), 39 (9), 38 (3).

C ₇ H ₉ Br ₂ NO	Ber. C 29,71	H 3,21	N 4,95	Br 56,48%
(282,96)	Gef. „ 29,98	„ 3,40	„ 4,82	„ 56,18%

3. Kopplung von Alkinen mit Bromalkinen nach Cadiot-Chodkiewicz [19]. – 6-Dimethylamino-2,4-hexadiin-1-ol-diäthyl-acetal (7). Eine Lösung von 2,37 g (28,51 mmol) *N,N*-Dimethyl-2-propinylamin, 259 mg (2,62 mmol) CuCl, 10 ml 40proz. wässr. MeNH₂ und ca. 100 mg NH₂OH·HCl in 10 ml MeOH wird ca. 15 Min. heftig gerührt. Dazu wird eine Lösung von 2,08 g (10,04 mmol) 3-Brompropionaldehyd-diäthyl-acetal [21] [22] in 3 ml MeOH getropft, wobei die Temp. bis 35° ansteigt. Die gelbe Lösung wird 1 Std. bei RT. gerührt und dann mit 20 ml wässr. KCN versetzt. Nach der Extraktion mit Et₂O (3mal je 20 ml), Trocknung der org. Phase über MgSO₄, Filtration und Einengen i. RV. werden 1,47 g (70%) gelbes Öl isoliert, das als Rohprodukt für die Hydrolyseversuche eingesetzt wird. Zur Analyse wird eine Probe über Aluminiumoxid (neutral, Akt. III) mit Et₂O/Pentan 2:1 chromatographiert. UV (Hexan): 217 (2329). IR (CCl₄/CS₂): 2980m, 2940m, 2890m, 2830m, 2780m, 2250w, 2138w, 1479w, 1468m, 1452m, 1443m, 1420w, 1390w, 1369w, 1352m, 1323m, 1264w, 1229w, 1217w, 1155m, 1115s, 1092s, 1054s, 1018m, 949w, 893w, 838w, 817w, 786w. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 5,31 (s, 1H); 3,68 (m, 4H); 3,39 (s, 2H); 2,31 (s, 6H); 1,24 (t, 6H). MS: 210 (14), 209 (100, M⁺), 208 (12), 181 (4), 180 (41), 165 (10), 164 (66), 152 (9), 151 (16), 150 (2), 137 (4), 136 (39), 135 (14), 134 (49), 132 (2), 125 (2), 124 (19), 123 (4), 122 (9), 121 (6), 120 (21), 119 (4), 118 (9), 109 (6), 108 (19), 107 (42), 106 (63), 105 (5), 104 (4), 103 (2), 96 (3), 95 (19), 94 (12), 93 (11), 92 (33), 91 (13), 90 (2), 83 (12), 82 (20), 81 (9), 80 (5), 79 (13), 78 (5), 77 (21), 76 (2), 75 (7), 70 (3), 68 (2), 67 (5), 66 (5), 65 (15), 64 (10), 63 (31), 62 (3), 58 (34), 57 (3), 56 (5), 55 (10), 53 (7), 51 (5), 50 (2), 47 (8), 44 (8), 43 (4), 42 (42), 41 (4), 39 (12).

7-Dimethylamino-3,5-heptadiin-2-ol (8). Wie oben wird eine Lösung von 3,62 g (43,54 mmol) *N,N*-Dimethyl-2-propinylamin, 125,6 mg (1,27 mmol) CuCl, 7 ml 40proz. wässr. MeNH₂ und ca. 50 mg NH₂OH·HCl in 10 ml MeOH mit 3,66 g (24,57 mmol) 4-Brom-3-buten-2-ol in 4 ml MeOH versetzt, wobei die Temp. rasch über 30° steigt (Wasserbad-Kühlung). Nach beendeter Zugabe wird 80 Min. bei RT. gerührt, dann mit 10 ml ges. NaCl und einer Spatelspitze KCN versetzt und 3mal mit je 20 ml Et₂O extrahiert. Die org. Phase wird über MgSO₄ getrocknet, filtriert und i. RV. eingengt. Das erhaltene gelbe Öl wird bei 0,02 Torr/110° (Badtemp.) destilliert: 2,79 g (75%) leicht gelbes Öl, das beim Stehenlassen allmählich erstarrt. Umkristallisation aus Diisopropyläther ergibt farblose Kristalle mit Smp. 67,5–68,5°. UV (MeCN): 219 (217). IR (CHCl₃/CS₂): 3600w, 3450w sh, 3150w sh, 2980s, 2870m, 2830m, 2790m, 2500w, 1514w, 1458m, 1420w, 1370m, 1356m, 1323s, 1255m, 1172w, 1151w, 1096vs, 1028m, 1015m, 947w, 834w, 815w, 807w, 676w, 580w, 535w, 457w. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 4,55 (q, J=6,5, 1H); 3,50 (s, 1H); 3,36 (s, 2H); 2,31 (s, 6H); 1,45 (d, J=6,5, 3H). MS: 152 (10), 151 (100, M⁺), 150 (82), 136 (6), 135 (6), 134 (32), 133 (2), 132 (8), 122 (4), 121 (2), 120 (9), 119 (4), 118 (13), 117 (7), 109 (2), 108 (25), 107 (72), 106 (19), 105 (2), 104 (2), 95 (9), 94 (17), 93 (19), 92 (13), 91 (14), 90 (5), 89 (6), 82 (9), 81 (7), 80 (5), 79 (14), 78 (6), 77 (28), 76 (2), 75 (2), 68 (5), 67 (10), 66 (6), 65 (19), 64 (6), 63 (23), 62 (5), 58 (28), 57 (7), 56 (3), 55 (3), 54 (2), 53 (13), 52 (3), 51 (9), 50 (3), 45 (2), 44 (18), 43 (59), 42 (60), 41 (9), 39 (10).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *U. Stämpfli & M. Neuenschwander*, *Chimia* 35, 336 (1981).
- [2] *M. Neuenschwander & U. Stämpfli*, *Chimia* 33, 439 (1979); dort weitere Ref.
- [3] *K. Hafner & M. Neuenschwander*, *Angew. Chem.* 80, 443 (1968); *ibid.* Int. Ed. 7, 459 (1968); *H.J. Gais, K. Hafner & M. Neuenschwander*, *Helv. Chim. Acta* 52, 2641 (1969).
- [4] *R. Gompper & G. Seybold*, *Angew. Chem.* 80, 804 (1968).
- [5] *M. Neuenschwander & A. Niederhauser*, *Chimia* 22, 491 (1968); *idem*, *Helv. Chim. Acta* 53, 519 (1970).
- [6] *R. Buijle & H. G. Viehe*, *Tetrahedron* 25, 3447 (1969).
- [7] *J. Ficini*, *Tetrahedron* 32, 1449 (1976).
- [8] *M.E. Kuehne & P.J. Sheeran*, *J. Org. Chem.* 33, 4406 (1968); *G. Himbert & M. Regitz*, *Synthesis* 1972, 571.
- [9] *G. Himbert*, *Angew. Chem.* 91, 432 (1979); *ibid.* Int. Ed. 18, 405 (1979).
- [10] *T. Sasaki & A. Kojima*, *J. Chem. Soc. (C)* 1970, 476.
- [11] *H.J. Gais*, *Angew. Chem.* 90, 625 (1978).
- [12] *U. Lienhard, H.P. Fahrni & M. Neuenschwander*, *Helv. Chim. Acta* 61, 1609 (1978); *M. Neuenschwander, H.P. Fahrni & U. Lienhard*, *Helv. Chim. Acta* 61, 2437 (1978).
- [13] *G. Himbert & M. Feustel*, *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 722.
- [14] *T. Zincke & W. Würker*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 338, 121, 127 (1904).
- [15] *W. König*, *J. Prakt. Chem.* 69, 104 (1904); *idem*, *ibid.* 70, 19 (1904).
- [16] *M. Neuenschwander & U. Stämpfli*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] *U. Vögeli, D. Herz & W. von Philipsborn*, *Org. Magn. Reson.* 13, 200 (1980).
- [18] *D. Bürgi, A. Sterchi & M. Neuenschwander*, *Helv. Chim. Acta* 60, 2195 (1977).
- [19] *W. Chodkiewicz*, *Ann. Chim. (Fr.)* 2, 819 (1957).
- [20] *S.S. Malhotra & M.C. Whiting*, *J. Chem. Soc.* 1960, 3812.
- [21] *M.M. Kreevoy*, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1978 (1961).
- [22] *E. Lagset, P. Klaboe, E. Kloster-Jensen, S.J. Cyvin & F.M. Nicolaisen*, *Spectrochim. Acta, Part A* 29, 17 (1973).