

7. Valeryl-fluoroborat

Reaktion mit Benzol: Aus 6.8 g (0.1 Mol) BF_3 , 10 g (0.1 Mol) Valeriansäure-fluorid und 7.8 g (0.1 Mol) Benzol gewannen wir wie bei 5a) 13.1 g (81.5% d. Th.) Valerophenon, Sdp. 247–249°.

8. Chloracetyl-fluoroborat

Reaktion mit Benzol: Aus 9.5 g (0.1 Mol) Chloracetylfluorid bereiteten wir wie unter 3a) den Borfluorid-Komplex. Durch Reaktion des Komplexes mit 7.8 g (0.1 Mol) Benzol gewannen wir in der üblichen Weise 13.4 g (87% d. Th.) Phenacylchlorid, Sdp. 245–247°.

128. Alfred Dornow und Friedrich Ische: Herstellung von Mannich-Basen aus Oxo-acetylenverbindungen. Synthesen mit Acetylenverbindungen, II. Mitteil.¹⁾

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover]
(Eingegangen am 11. November 1955)

Durch Umsetzung von Propargylaldehyd-diäthylacetal, 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3) und Hexin-(1)-on-(5) mit Formaldehyd und sekundären Aminen wurde eine Reihe von tertiären Mannich-Basen dargestellt. Mit Lithiumaluminiumhydrid ließ sich deren Dreifachbindung zur Doppelbindung hydrieren. Die Addition von Methanol bzw. Wasser an die Mannich-Basen in saurem und alkalischem Medium wird beschrieben. Reaktionsweg und Konstitution der erhaltenen Verbindungen werden an Hand von Infrarot-Spektren diskutiert.

Die Reaktion von Acetylenverbindungen mit Formaldehyd und sekundären Aminen wird zum ersten Male von C. Mannich und F. T. Chang²⁾ beschrieben, die Phenylacetylen und verschiedene substituierte Phenylacetylene zu den entsprechenden tertiären Basen umsetzten. Später wurden auch aliphatische Acetylenverbindungen³⁾, Vinylacetylen⁴⁾, Diacetylen⁵⁾, Hydroxyacetylenverbindungen³⁾ und Aminoacetylene⁶⁾ zu dieser Reaktion herangezogen. Alle diese Umsetzungen gelingen ohne Katalysator, während Acetylen selbst⁷⁾ nur bei Anwesenheit von Kupfersalzen reagiert.

Diese Synthese von tertiären Aminen wurde nun auf Acetylenverbindungen übertragen, die in α -, β - oder γ -Stellung zur Dreifachbindung eine Carbonylgruppe enthalten. Als Vertreter der α -Oxo-alkine benutzten wir zunächst

¹⁾ I. Mitteil.: A. Dornow u. F. Ische, *Angew. Chem.* **67**, 653 [1955].

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 418 [1933].

³⁾ E. R. H. Jones, I. Marszak u. H. Bader, *J. chem. Soc. [London]* **1947**, 1578; s. a. I. Marszak, M. Diamant u. J. P. Guermont, *Mém. Serv. chim. État* **35**, 67 [1950]; *C. A.* **46**, 7045f [1952].

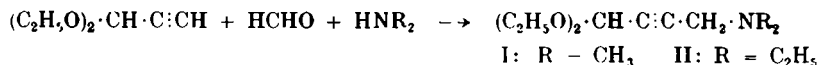
⁴⁾ D. D. Coffman, *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 1978 [1935]; s. a. W. H. Carothers u. E. J. du Pont, *Amer. Pat.* 2110199; *C.* **1938** I, 3821.

⁵⁾ W. Franke u. W. Thiele, *Dtsch. Bundes-Pat.* 879990; *C.* **1954**, 4944.

⁶⁾ J. D. Rose u. B. C. L. Weedon, *J. chem. Soc. [London]* **1949**, 782.

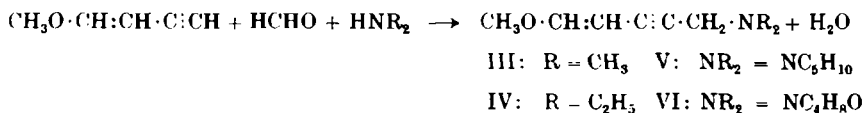
⁷⁾ W. Reppe, E. Keyssner u. O. Hecht, *Dtsch. Reichs-Pat.* 724759 [1942]; *C.* **1942** II, 2970.

das Diäthylacetal des Propargylaldehyds⁸⁾ und stellten auf diese Weise 1-Dimethylamino- (I) und 1-Diäthylamino-buten-(2)-al-(4)-diäthylacetal (II) her:



I ergab mit Methyljodid das quartäre Salz, das [1.1-Diäthoxy-buten-(2)-yl]-trimethyl-ammoniumjodid.

Als Vertreter der β -Oxo-alkine wurde der Enoläther des Butin-(3)-als (1), das 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3), das nach A. Auerhahn und R. Stadler⁹⁾ aus Diacetylen und Methanol leicht zu erhalten ist, mit Formaldehyd und sekundären Aminen umgesetzt.



So wurden die 5-Dimethylamino- (III), 5-Diäthylamino- (IV), 5-Piperidino- (V) und 5-Morpholino-(VI)-Derivate des 1-Methoxy-penten-(1)-ins-(3) in guten Ausbeuten hergestellt.

Aus III wurde mit Methyljodid [1-Methoxy-penten-(1)-in-(3)-yl]-trimethyl-ammoniumjodid gewonnen und im Hinblick auf Verbindungen ähnlicher Struktur mit parasymphaticomimetischer Wirkung¹⁰⁾ pharmakologisch untersucht *):

10 mg/kg des Präparats, subcutan Mäusen injiziert, ergab eine leicht zentralschmerzmittelartige Wirkung. Am isolierten Froschherzen nach Straub wurde in Konzentrationen von 1:10⁶ bis 1:10⁵ die Amplitude stark gesenkt bis zum Herzstillstand. Die Wirkung war mit Atropin aufhebbar. Die Substanz hat also qualitativ eine ähnliche Wirkung wie Acetylcholin, der Hauptvertreter der parasymphaticomimetischen Substanzen. Die quantitative Untersuchung am isolierten Katzendarm ergab 1/100 der Acetylcholinwirkung. An der narkotisierten Katze senkte 0.1 γ /kg Acetylcholin den Blutdruck ebenso wie 10 bis 20 γ /kg des Jodids.

Als Vertreter der γ -Oxo-alkine wurde das Hexin-(1)-on-(5)¹¹⁾ benutzt. Mit Formaldehyd und Dimethylamin konnte nur eine geringe Menge einer sehr leicht zersetzlichen Verbindung, vermutlich das Umsetzungsprodukt molarer Mengen Hexin-(1)-on-(5), Formaldehyd und Dimethylamin, isoliert werden. Im Hexin-(1)-on-(5) könnte entweder die Methingruppe oder eine der Carbonylgruppe benachbarte Methylengruppe reagiert haben. Eine nähere Identifizierung war wegen der Zersetzlichkeit der Substanz nicht möglich.

Versuche zur Herstellung von Mannich-Basen aus 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3), Formaldehyd und primären Aminen sowie Ammoniak bzw. Ammoniumsalzen blieben erfolglos.

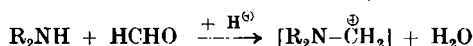
⁸⁾ L. Claisen, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 1022 [1898]; s. a. J. Grard, Ann. Chimie [10] **13**, 336 [1930]. ⁹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 601822; C. 1935 I, 2255.

¹⁰⁾ J. Jacob, I. Marszak, S. Cruick u. J. P. Guermont, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **239**, 1551 [1954].

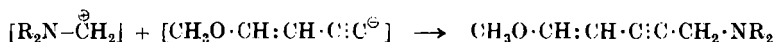
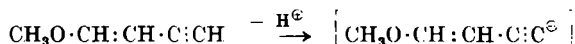
*) Für die pharmakologische Prüfung danken wir den Farbenfabriken Bayer, insbesondere Herrn Dir. Prof. Dr. Mietzsch.

¹¹⁾ Th. E. Gardner u. W. H. Perkin, J. chem. Soc. [London] **91**, 851 [1907].

Der Bildungsmechanismus der erhaltenen Mannich-Basen kann in Analogie zu ähnlichen Formulierungen von S. V. Lieberman und E. C. Wagner¹²⁾ folgendermaßen aufgefaßt werden: Aus Amin und Formaldehyd entsteht unter dem Einfluß der aciden Acetylenkomponente zunächst ein Carbeniumion:

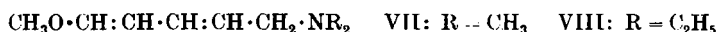


Dieses setzt sich sodann mit dem Anion der Acetylenverbindung zu der Mannich-Base um:

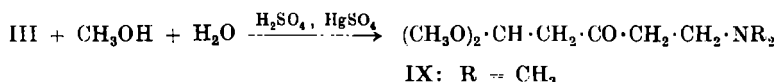


Die Dreifachbindung der erhaltenen Mannich-Basen konnte in äther. Lösung mit Lithiumaluminiumhydrid zur Doppelbindung hydriert werden. Ähnliches wurde schon früher an anderen Beispielen beobachtet¹³⁾.

Durch Reduktion der entsprechenden 5-Dialkylamino-1-methoxy-penten-(1)-ine-(3) (III und IV) wurden 5-Dimethylamino- (VII) und 5-Diäthylamino-1-methoxy-pentadien-(1.3) (VIII) erhalten.

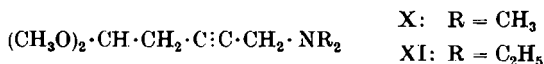


Die angenommene Struktur der so dargestellten Verbindungen wurde durch Aufnahme der IR-Spektren gestützt. Mittels saurer Katalysatoren gelang die Addition von Wasser und Alkohol an die 5-Dialkylamino-1-methoxy-penten-(1)-ine-(3). Bei der Umsetzung der mit Schwefelsäure neutralisierten Lösung des 5-Dimethylamino-1-methoxy-penten-(1)-ins-(3) (III) in Wasser und Methanol in Gegenwart von Quecksilbersulfat entstand das 5-Dimethylamino-pentan-(3)-al-(1)-dimethylacetal (IX), das sich allerdings nur schwierig durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch isolieren ließ.



Bei der Wasseranlagerung lenkt die Aminogruppe nach Untersuchungen von M. Koulkes¹⁴⁾ den eintretenden Sauerstoff in die 3-Stellung.

In Gegenwart von Natriummethylat addieren die 5-Dialkylamino-1-methoxy-penten-(1)-ine-(3) 1 Mol. Methanol. Man erhält so Verbindungen, denen wahrscheinlich folgende Struktur zukommt:



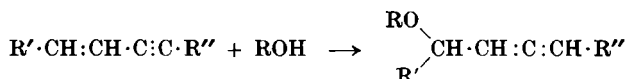
¹²⁾ J. org. Chemistry 14, 1001 [1949]; s. a. E. R. Alexander u. E. J. Underhill, J. Amer. chem. Soc. 71, 4014 [1949].

¹³⁾ G. E. Benedict u. R. R. Russell, J. Amer. chem. Soc. 73, 5444 [1951]; J. D. Chanley u. H. Sobotka, ebenda 71, 4140 [1949]; E. B. Bates, E. R. H. Jones u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] 1954, 1854.

¹⁴⁾ Bull. Soc. chim. France [5] 21, 39 [1954].

Die Reaktion führt jedoch offenbar nur zu einem Gleichgewicht, da bei der Aufarbeitung stets nur Gemische der Acetale mit den entsprechenden Enol-äthern erhalten wurden, aus denen sich die Acetale nur sehr schwierig durch Destillation abtrennen ließen. Das Auftreten derartiger Gleichgewichte ist schon früher von F. Arndt und Mitarbb.¹⁵⁾ beobachtet und genauer untersucht worden.

Anlagerungen von Alkoholen an konjugierte Enin-Systeme verlaufen nach Untersuchungen von J. A. Nieuwland und Mitarbb.¹⁶⁾, sowie von R. A. Jacobson, H. B. Dykstra und W. H. Carothers¹⁷⁾ über Allen-Zwischenstufen, die durch 1.4-Addition des Methanols bzw. Wassers an das ungesättigte System entstehen:



Unter dem Einfluß der Katalysatoren erfolgt sodann die Umlagerung zu den entsprechenden Acetylenverbindungen. Allen-Gruppierungen scheinen auch bei den hier dargestellten Mannich-Basen und deren Umsetzungsprodukten aufzutreten, da in den IR-Spektren *) die für die Allen-Struktur typische Absorptionsbande bei 1970 cm^{-1} zu finden ist.

Den Chemischen Werken Hüls A.G. (Herrn Dir. Dr. F. Zobel und Herrn Dr. W. Franke) danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche

1. 1-Dimethylamino-butin-(2)-al-(4)-diäthylacetal (I): 28 g (0.22 Mol) Propargylaldehyd-diäthylacetal⁷⁾, 7 g Paraformaldehyd und 10 g Dimethylamin in alkohol. Lösung wurden unter ständigem Rühren 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dabei löste sich der Paraformaldehyd, und die Lösung färbte sich bräunlich. Das Reaktionsgemisch wurde mit Natriumsulfat getrocknet, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Nach einem Vorlauf von Methylen-bis-dimethylamin ging bei $96^\circ/12$ Torr die Hauptfraktion, das 1-Dimethylamino-butin-(2)-al-(4)-diäthylacetal, über. Ausb. 22 g (54% d.Th.).

$C_{10}H_{18}O_2N$ (185.3) Ber. C 64.83 H 10.34 N 7.56 Gef. C 64.92 H 10.43 N 7.46

2. 1-Diäthylamino-butin-(2)-al-(4)-diäthylacetal (II): 43 g (0.34 Mol) Propargylaldehyd-diäthylacetal wurden mit 10 g Paraformaldehyd und 25 g Diäthylamin in Dioxan 6 Stdn. auf 100° erhitzt und wie unter 1. aufgearbeitet. Bei $112-113^\circ/12$ Torr destillierte das 1-Diäthylamino-butin-(2)-al-(4)-diäthylacetal. Ausb. 27 g (37% d.Th.).

$C_{12}H_{23}O_2N$ (213.3) Ber. C 67.56 H 10.87 N 6.57 Gef. C 67.73 H 11.02 N 6.64

¹⁵⁾ F. Arndt u. L. Loewe, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1631 [1938]; F. Arndt, L. Loewe u. M. Ozansoy, ebenda **73**, 779 [1940]; s. a. P. L. Viguier, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **154**, 218 [1912]; Ann. Chimie [8] **28**, 515 [1913].

¹⁶⁾ D. B. Killian, G. F. Hennion u. J. A. Nieuwland, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1786 [1934].

¹⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **56**, 1169 [1934]; s. a. F. Bohlmann u. H.-G. Viehe, Chem. Ber. **88**, 1017 [1955].

*) Die Aufnahmen der IR-Spektren sind in der Dissertation Friedrich Ische, Technische Hochschule Hannover, (1955) enthalten; es ist vorgesehen, die Spektren in dem Randlochkartenwerk „Dokumentation der Molekülspektroskopie“, Verlag Chemie, Weinheim, Butterworth Sci. Publ., London, zu veröffentlichen.

3. [1.1-Diäthoxy-buten-(2)-yl]-trimethyl-ammoniumjodid: 1.5 g I wurden in trockenem Ligroin oder Äther unter Kühlung mit einem Überschuß Methyljodid versetzt. Unter starker Erwärmung fiel das Jodid aus. Schmp. 138.5° (Alkohol).

$C_{11}H_{22}O_2NJ$ (327.2) Ber. N 4.28 J 38.79 Gef. N 4.43 J 38.72

4. 5-Dimethylamino-1-methoxy-penten-(1)-in-(3) (III): 60 g 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3)⁸⁾, 25 g Paraformaldehyd und 35 g Dimethylamin wurden, wie unter 1. beschrieben, in Äthanol zur Reaktion gebracht. Die abschließende Destillation ergab 5-Dimethylamino-1-methoxy-penten-(1)-in-(3) und eine geringe Menge teeriger Rückstände, die sich bei stärkerem Erhitzen zersetzten. Sdp.₁₂ 92–93°. Ausb. 47 g (66% d.Th.). 18 g Methoxybutenin wurden zurückgewonnen.

$C_9H_{13}ON$ (139.2) Ber. C 69.03 H 9.41 N 10.06 Gef. C 68.93 H 9.64 N 10.08

Die Reaktion gelingt auch bei Verwendung von Dioxan, Methanol, Propanol und Isopropylalkohol als Lösungsmittel. Bei Anwendung höherer Drucke und durch Zusatz geringer Mengen von Ammoniumchlorid konnte die Ausbeute nicht gesteigert werden.

5. 5-Diäthylamino-1-methoxy-penten-(1)-in-(3) (IV): 75 g (0.91 Mol) 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3) wurden, wie unter 1. beschrieben, mit 30 g Paraformaldehyd und 45 g Diäthylamin in Äthanol erhitzt. Durch Destillation wurden 78 g (51% d.Th.) 5-Diäthylamino-1-methoxy-penten-(1)-in-(3) gewonnen. Sdp.₁₂ 112°.

$C_{10}H_{17}ON$ (167.2) Ber. C 71.81 H 10.25 N 8.38 Gef. C 71.71 H 10.35 N 8.62

Das Ultrarot-Spektrum zeigt Absorptionsbanden bei 2920, 2810, 2200, 2080, 1968, 1790, 1630, 1457, 1390, 1350, 1320, 1270, 1225, 1197, 1135, 1100, 1055, 985, 894, 860 und 820 cm⁻¹. Die C=C-Valenzschwingung liegt bei 2200 cm⁻¹. Die Doppelbindung wird durch die C=C-Valenzschwingung bei 1630 cm⁻¹ angezeigt. Die bei 1968 cm⁻¹ liegende deutliche Absorptionsbande, die auch in anderen derartigen Enin-Systemen auftritt, läßt auf die Beteiligung einer Allen-Struktur an der Konstitution dieser Verbindung schließen. Im Spektrum des Vinylacetyls ist diese Bande nicht enthalten.

6. 5-Piperidino-1-methoxy-penten-(1)-in-(3) (V): 41 g (0.5 Mol) 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3) wurden, wie unter 2. beschrieben, mit 20 g Paraformaldehyd und 43 g Piperidin in Dioxan umgesetzt. Die Destillation ergab 28 g (31% d.Th.) 5-Piperidino-1-methoxy-penten-(1)-in-(3). Sdp.₃ 110°.

$C_{11}H_{17}ON$ (179.3) Ber. C 73.70 H 9.56 N 7.81 Gef. C 73.86 H 9.49 N 8.02

7. 5-Morpholino-1-methoxy-penten-(1)-in-(3) (VI): 82 g (1 Mol) 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3) wurden, wie unter 2. beschrieben, mit 30 g Paraformaldehyd und 87 g Morpholin in Dioxan zur Reaktion gebracht. Die Destillation ergab 42 g (23% d.Th.) 5-Morpholino-1-methoxy-penten-(1)-in-(3). Sdp.₂ 124°.

$C_{10}H_{15}O_2N$ (181.2) Ber. C 66.27 H 8.34 N 7.73 Gef. C 66.11 H 8.52 N 7.98

Die IR-Absorptionsbanden liegen bei 2910, 2800, 2200, 2060, 1965, 1790, 1628, 1450, 1387, 1345, 1325, 1310, 1268, 1233, 1188, 1137, 1115, 1068, 1032, 1000, 978, 913, 887, 857, 795 cm⁻¹. Das Spektrum ähnelt weitgehend dem unter 5. beschriebenen. Auch hier tritt die Allen-Bande (bei 1965 cm⁻¹) auf.

8. [1-Methoxy-penten-(1)-in-(3)-yl]-trimethyl-ammoniumjodid: 1 g III wurde, wie unter 3. beschrieben, mit Methyljodid umgesetzt. Farblose Kristalle, Schmp. 147° (Methanol).

$C_9H_{16}ONJ$ (281.2) Ber. N 4.98 J 45.31 Gef. N 4.71 J 44.84

9. Umsetzung des Hexin-(1)-ons-(5): 12 g (0.125 Mol) Hexin-(1)-on-(5)¹¹⁾ wurden mit 8 g Paraformaldehyd und 12 g Dimethylamin, wie unter 1. beschrieben, in Äthanol erhitzt. Die Destillation ergab nur 1 g einer Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 103–104°, die sich sehr schnell dunkel färbte. Der Kolbenrückstand zersetzte sich bei stärkerem Erhitzen unter Aufschäumen.

$C_9H_{15}ON$ (153.2) Ber. N 9.14 Gef. N 9.48

10. Versuche zur Umsetzung von 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3)

a) mit Formaldehyd und primären Aminen: 27 g (0.33 Mol) 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3) wurden mit 12 g Paraformaldehyd und 10 g Methylamin in

Dioxan, wie unter 2. beschrieben, umgesetzt. Bei der Destillation wurde nur 1.3.5-Tri-methyl-hexahydro-1.3.5-triazin¹⁸⁾ erhalten, der teerige Rückstand zersetzte sich bei stärkerem Erhitzen unter heftigem Aufschäumen. Auch der Versuch der Umsetzung von 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3) mit Methylamino-methanol¹⁸⁾ zeigte das gleiche Ergebnis.

Bei Verwendung anderer primärer Amine, wie Butylamin und Cyclohexylamin wurden ebenfalls lediglich 1.3.5-Tributyl-hexahydro-1.3.5-triazin¹⁹⁾ und 1.3.5-Tricyclohexyl-hexahydro-1.3.5-triazin gewonnen, von denen das letztere noch nicht beschrieben ist. Es bildet farblose Kristalle vom Schmp. 73° (Aceton). Sdp.₈ 97°.

C₂₁H₃₉N₃ (333.6) Ber. C 75.61 H 11.79 N 12.60 Gef. C 75.52 H 11.98 N 12.60

b) mit Formaldehyd und Ammoniak bzw. Ammoniumsalzen: Wie unter 2. beschrieben, wurden 82 g (1 Mol) 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3) mit 30 g Paraformaldehyd und 1 Mol Ammoniak bzw. 1 Mol Ammoniumchlorid in Dioxan erhitzt. Die Reaktionsmischung färbte sich dabei braun und zersetzte sich bei dem Versuch der Destillation zum Teil explosionsartig.

Auch Versuche mit Ammoniumacetat und Ammoniumoxalat waren erfolglos.

11. 5-Dimethylamino-1-methoxy-pentadien-(1.3) (VII): 26 g (0.19 Mol) 5-Dimethylamino-1-methoxy-penten-(1)-in-(3) (III) wurden unter ständigem Rühren mit einer Lösung von 9.5 g Lithiumaluminiumhydrid in absol. Äther versetzt und anschließend 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde unter Kühlung vorsichtig mit 5 ccm Wasser zersetzt und in einem Soxhlet-Extraktionsapparat mit Äther extrahiert. Die äther. Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp.₁₃ 79–80°. Die Substanz färbt sich an der Luft sehr schnell braun, ist aber unter Luftabschluß gut haltbar. Ausb. 19 g (72% d.Th.).

C₈H₁₅ON (141.2) Ber. C 68.04 H 10.71 N 9.92 Gef. C 68.00 H 10.57 N 10.02

Die IR-Absorptionsbanden liegen bei 2930, 2760, 2190, 2030, 1795, 1655, 1620, 1455, 1395, 1357, 1267, 1240, 1210, 1175, 1145, 1100, 1042, 1015, 975, 935 und 857 cm⁻¹.

Die Aufspaltung der für die Doppelbindung charakteristischen C=C-Valenzschwingung in zwei bei 1655 und 1620 cm⁻¹ liegende Banden zeigt deutlich ein konjugiertes System von Doppelbindungen an. Die Allen-Bande ist nicht mehr festzustellen.

12. 5-Diäthylamino-1-methoxy-pentadien-(1.3) (VIII): Wie unter 11. beschrieben, wurden 32 g (0.19 Mol) IV mit einer Lösung von 9 g Lithiumaluminiumhydrid in absol. Äther umgesetzt. Die Destillation ergab 24.5 g (76% d.Th.) 5-Diäthylamino-1-methoxy-pentadien-(1.3). Sdp.₁₂ 100–101°.

C₁₀H₁₉ON (169.3) Ber. C 70.96 H 11.32 N 8.28 Gef. C 71.10 H 11.45 N 8.26

13. 5-Dimethylamino-pentan-3-on-(3)-al-(1)-dimethylacetal (IX): 28 g (0.2 Mol) III wurden mit Schwefelsäure in methanol. Lösung vorsichtig neutralisiert und dann in Stickstoffatmosphäre mit 5 g Wasser und 0.3 g Quecksilbersulfat versetzt. Zumeist setzte die Reaktion dann unter heftiger Erwärmung ein; anderenfalls mußte vorsichtig erwärmt werden. Zum Schluß wurde 4 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, mit Natriumcarbonat neutralisiert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Methanols blieb eine braune, zähe Flüssigkeit zurück, die i. Vak. unter Einleiten von Stickstoff destilliert wurde.

Während der Destillation trat Zersetzung des Kolbeninhalts ein, die unter Abspaltung von Dimethylamin zu Harzen führte. Dennoch konnten 2 g des 5-Dimethylamino-pentan-3-on-(3)-al-(1)-dimethylacetals vom Sdp._{1-1.5} 71–73° isoliert werden.

C₉H₁₉O₃N (189.3) Ber. C 57.11 H 10.12 N 7.40 Gef. C 57.35 H 10.34 N 7.51

14. 5-Dimethylamino-pentin-(3)-al-(1)-dimethylacetal (X): 25 g Natrium wurden in 160 g absol. Methanol gelöst und mit 35 g (0.25 Mol) III versetzt. Das Gemisch wurde 3 Stdn. auf 100° erhitzt, mit Äther verdünnt, die äther. Lösung mehrfach

¹⁸⁾ L. Henry, Bull. Acad. roy. Belgique [3] 26, 201; 28, 359; 29, 26 [1894]; Ber. dtsch. chem. Ges. 28, Ref. 851 [1895].

¹⁹⁾ A. P. N. Franchimont u. H. van Erp, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 15, 169 [1896].

mit Wasser ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der flüssige Rückstand i. Vak. fraktioniert. Nach einem Vorlauf vom Sdp.₁₃ 32° ging die Hauptmenge, ein Gemisch des Acetals X mit dem Enoläther III, zwischen 95–103°/12 Torr über. Durch wiederholte fraktionierte Destillation konnte das Acetal X in genügender Reinheit abgetrennt werden. Ausb. 25 g (58% d.Th.); Sdp.₁₂ 101–102°.

C₉H₁₇O₂N (171.2) Ber. C 63.13 H 10.00 N 8.18 Gef. C 63.22 H 9.91 N 8.38

Die IR-Absorptionsbanden liegen bei 2910, 2800, 2750, 1970, 1625, 1450, 1358, 1324, 1265, 1225, 1192, 1155, 1120, 1065, 970, 915, 838 und 812 cm⁻¹.

Die C=C-Valenzschwingung ist im Spektrum nicht wiedergegeben. Das entspricht Beobachtungen von J. H. Wotiz und F. A. Miller²⁰⁾ an ähnlichen verhältnismäßig symmetrisch gebauten Acetylenverbindungen. Die Allen-Bande ist im Spektrum bei 1970 cm⁻¹ erkennbar.

15. 5-Diäthylamino-pentin-(3)-al-(1)-dimethylacetal (XI): Wie unter 14. beschrieben, wurden 16.7 g (0.1 Mol) IV mit einer Lösung von 17 g Natrium in Methanol umgesetzt. Die Destillation ergab ein Gemisch des Acetals XI mit dem Enoläther IV, das durch wiederholte fraktionierte Destillation getrennt werden konnte. Ausb. 12 g (60% d.Th.); Sdp.₁₂ 106°.

C₁₁H₂₁O₂N (199.3) Ber. C 66.29 H 10.62 N 7.03 Gef. C 66.41 H 10.79 N 7.31

129. Alfred Dornow und Friedrich Ische: Über die Darstellung einiger Derivate des γ -Formylacetessigesters. Synthesen mit Acetylenverbindungen, III. Mitteil.¹⁾

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover]

(Eingegangen am 11. November 1955)

Durch Umsetzung der Grignard-Verbindung des 1-Methoxy-buten-(1)-ins-(3) mit Kohlensäure-diäthylester wurde der 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3)-carbonsäure-(4)-äthylester (I) hergestellt. Die Reaktion von 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3) mit Kohlensäure-diäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat führte zu 1-Methoxy-3-äthoxy-butadien-(1.3)-carbonsäure-(4)-äthylester (II). Aus diesem Ester entstehen mit Alkoholen in Gegenwart ihrer Natriumalkoholate die 1.1.3-Trialkoxy-buten-(3)-carbonsäure-(4)-alkylester; der Äthylester ist auch durch Reaktion von 1-Äthoxy-buten-(1)-in-(3) mit Kohlensäure-diäthylester und Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat zugänglich. Mit primären Aminen entstehen aus den gewonnenen Estern substituierte 4-Amino-pyridone-(2).

Die Reaktionen der von Acetylderivaten abgeleiteten Grignard-Verbindungen mit Kohlensäurederivaten führt nach Untersuchungen von M. Iot-sitsch und S. Lebedew²⁾ sowie von R. Adams und C. W. Theobald³⁾ zu α -Acetylen-carbonsäure-Abkömmlingen.

In ähnlicher Weise wurde nun die Grignard-Verbindung des 1-Methoxy-buten-(1)-ins-(3)⁴⁾, die mit Äthylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran erhal-

²⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. **71**, 3441 [1949].

¹⁾ II. Mitteil.: A. Dornow u. F. Ische, Chem. Ber. **89**, 870 1956, vorstehend.

²⁾ J. russ. phys.-chem. Ges. **42**, 1495 [1910].

³⁾ J. Amer. chem. Soc. **65**, 2208 [1943].

⁴⁾ A. Auerhahn u. R. Stadler, Dtsch. Reichs.Pat. 601822; C. 1935 I, 2255.