

mit Wasser ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der flüssige Rückstand i. Vak. fraktioniert. Nach einem Vorlauf vom Sdp.<sub>13</sub> 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.<sub>12</sub> 101–102°.

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N (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<sup>-1</sup>.

Die C=C-Valenzschwingung ist im Spektrum nicht wiedergegeben. Das entspricht Beobachtungen von J. H. Wotiz und F. A. Miller<sup>20)</sup> an ähnlichen verhältnismäßig symmetrisch gebauten Acetylenverbindungen. Die Allen-Bande ist im Spektrum bei 1970 cm<sup>-1</sup> 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.<sub>12</sub> 106°.

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N (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 $\gamma$ -Formylacetessigesters. Synthesen mit Acetylenverbindungen, III. Mitteil.<sup>1)</sup>

[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. Lebedew<sup>2)</sup> sowie von R. Adams und C. W. Theobald<sup>3)</sup> zu  $\alpha$ -Acetylen-carbonsäure-Abkömmlingen.

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

<sup>20)</sup> J. Amer. chem. Soc. **71**, 3441 [1949].

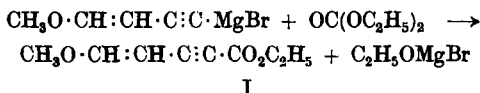
<sup>1)</sup> II. Mitteil.: A. Dornow u. F. Ische, Chem. Ber. **89**, 870 1956, vorstehend.

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

<sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. **65**, 2208 [1943].

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

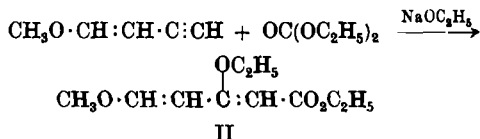
ten werden kann, mit Kohlensäure-diäthylester umgesetzt und dabei der 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3)-carbonsäure-(4)-äthylester (I) gewonnen.



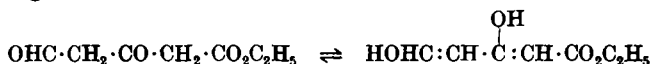
Der Versuch, den entstandenen Ester unter der Einwirkung saurer Katalysatoren zu hydratisieren, schlug fehl, da die entstehenden Substanzen schnell verharzten.

Um die Grignard-Reaktion zu umgehen, wurde nun versucht, 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3) in Gegenwart von Natriumalkoholat direkt mit Kohlensäure-diäthylester umzusetzen<sup>5)</sup>.

In Gegenwart von frisch hergestelltem, alkoholfreiem Natriumäthylat konnte aus 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3) mit Kohlensäure-diäthylester der 1-Methoxy-3-äthoxy-butadien-(1.3)-carbonsäure-(4)-äthylester (II) hergestellt werden.

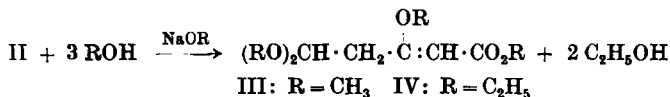


Dieser Ester kann als Bis-enoläther des bisher unbekannten  $\gamma$ -Formyl-acetessigesters angesehen werden.



Versuche, durch vorsichtiges Verseifen des Esters mit Schwefelsäure Ring-schluß zu erzielen, schlugen fehl; sie führten nur zu teerigen Produkten.

Durch Addition von Methanol in Gegenwart von Natriummethylat erhält man den 1.1.3-Trimethoxy-buten-(3)-carbonsäure-(4)-methylester (III), wobei die Äthoxygruppen durch Methoxygruppen ersetzt worden sind. Derartige „Umesterungen“ sind seit langem bekannt<sup>6)</sup>; die Enoläther-Gruppierung verhält sich in diesem Falle wie ein Ester<sup>7)</sup>.



Die Bildung des Keton-acetals kann hier nicht erwartet werden, da nach Untersuchungen von F. Arndt, L. Loewe und M. Ozansoy<sup>8)</sup> das Gleich-

<sup>5)</sup> Ähnliche Versuche sind schon von W. J. Croxall und H. J. Schneider, J. Amer. chem. Soc. 71, 1257 [1949], sowie von W. J. Croxall und M. F. Fegley, ebenda 71, 1261 [1949], ausgeführt worden. <sup>6)</sup> J. Purdie, Ber. dtsh. chem. Ges. 20, 1555 [1887].

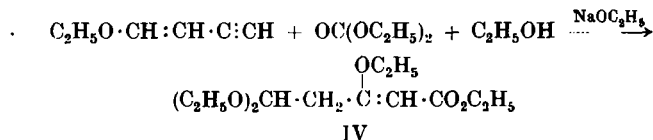
<sup>7)</sup> Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1954, Band 7/1, Sauerstoffverbindungen II, S. 436, s. a. L. Claisen, Liebigs Ann. Chem. 297, 1 [1897]; Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 2729 [1893].

<sup>8)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 73, 779 [1940].

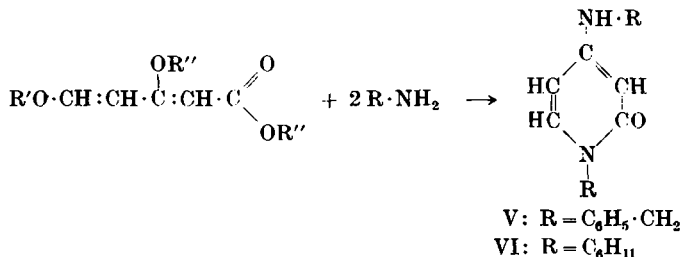
gewicht zwischen Enoläther und Acetal in Gegenwart von Alkoholat weitgehend zugunsten des Enoläthers verschoben ist.

Durch Addition von Äthanol in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht in analoger Weise der 1.1.3-Triäthoxy-buten-(3)-carbonsäure-(4)-äthylester (IV).

Auch die Reaktion von 1-Äthoxy-buten-(1)-in-(3)<sup>4)</sup> mit Kohlensäure-diäthylester und Äthanol in Gegenwart von Natriumäthylat führte zum 1.1.3-Triäthoxy-buten-(3)-carbonsäure-(4)-äthylester (IV).



Sowohl der 1-Methoxy-3-äthoxy-butadien-(1.3)-carbonsäure-(4)-äthylester (II) als auch die 1.1.3-Trialkoxy-buten-(3)-carbonsäure-(4)-alkylester (III und IV) wurden mit Benzylamin und Cyclohexylamin in Gegenwart von Ammoniumchlorid umgesetzt und ergaben Verbindungen, denen wir auf Grund der Analysen die Struktur von 4-Amino-pyridonen-(2) zuschreiben.



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-Methoxy-buten-(1)-in-(3)-carbonsäure-(4)-äthylester (I): Eine Lösung von 50 g (0.61 Mol) 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3) in Tetrahydrofuran wurde unter ständigem Rühren mit einer Lösung von 0.6 Mol Äthylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran versetzt. Dann wurden tropfenweise 80 g Kohlensäure-diäthylester zugefügt und 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde mit einer gesättigten wäßrigen Ammoniumchloridlösung zersetzt, die obere Schicht abgetrennt und das Tetrahydrofuran abdestilliert. Der Rückstand, eine braungefärbte, zähe Flüssigkeit, wurde mehrfach mit Äther extrahiert. Die äther. Auszüge wurden mit Natriumsulfat getrocknet und einige Minuten mit Aktivkohle erhitzt. Dann wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Nach einem beträchtlichen Vorlauf gingen bei 140–150°/15 Torr 16 g (17% d. Th.) 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3)-carbonsäure-(4)-äthylester über. Der Destillationsrückstand zersetzte sich bei höherem Erhitzen explosionsartig. Sdp.<sub>12</sub> 131°.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$  (154.2) Ber. C 62.32 H 6.54 Gef. C 62.09 H 6.79

Unterläßt man die Extraktion mit Äther und versucht, das Rohprodukt nach dem Abdestillieren des Tetrahydrofurans direkt zu fraktionieren, so ereignen sich gewöhnlich bereits zu Beginn der Destillation außerordentlich heftige Explosionen, die vermutlich auf gebildete Peroxyde des Tetrahydrofurans zurückzuführen sind.

Der Versuch, I in Methanol mit 2.5% Wassergehalt in Gegenwart von Quecksilbersulfat zu hydratisieren, scheiterte; bei der Fraktionierung i. Vak. verharzte das gesamte Reaktionsprodukt bereits oberhalb von 100°.

2. 1-Methoxy-3-äthoxy-butadien-(1.3)-carbonsäure-(4)-äthylester (II): 12 g Natrium wurden in 100 ccm absol. Alkohol gelöst und der überschüssige Alkohol i. Vak. abdestilliert. Dann wurden 240 g Kohlensäure-diäthylester zugesetzt und von der Lösung i. Vak. wiederum 50 ccm abdestilliert, um den Alkohol sicher zu entfernen. Der Kohlensäure-diäthylester wurde auf 240 g ergänzt, das Gemisch auf 70° erwärmt, dann tropfenweise 60 g 1-Methoxy-buten-(1)-in-(3) (0.73 Mol) zugefügt und noch 3 Stdn. auf 70–80° erwärmt. Nun wurde die Mischung mit 25-proz. Essigsäure neutralisiert, die obere Schicht abgetrennt, 15 Min. mit Aktivkohle erhitzt und mit Natriumsulfat getrocknet. Der überschüss. Kohlensäure-diäthylester wurde darauf i. Vak. abdestilliert und der flüssige Rückstand fraktioniert. Bei 140.5–141° destillierten 96 g (86% d. Th.) 1-Methoxy-3-äthoxy-butadien-(1.3)-carbonsäure-(4)-äthylester über; Sdp.<sub>760</sub> 264°.

$C_{10}H_{16}O_4$  (200.2) Ber. C 59.98 H 8.05 Gef. C 59.74 H 7.79

Versuche, die Reaktion mit käuflichem Natriumalkoholat sowie mit Natriumhydroxyd durchzuführen, sind fehlgeschlagen.

3. 1.1.3-Trimethoxy-buten-(3)-carbonsäure-(4)-methylester (III): 5 g Natrium wurden in 150 ccm absol. Methanol gelöst und mit 18 g (0.09 Mol) II versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Äther verdünnt und die Lösung mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt. Dann wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der acetalartig riechende flüssige Rückstand wurde i. Vak. fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf ging bei 124–125°/12 Torr der 1.1.3-Trimethoxy-buten-(3)-carbonsäure-(4)-methylester über. Ausb. 17 g (71.5% d. Th.); Sdp.<sub>760</sub> 244°.

$C_9H_{16}O_5$  (204.2) Ber. C 52.93 H 7.90 Gef. C 53.07 H 8.38

4. 1.1.3-Triäthoxy-buten-(3)-carbonsäure-(4)-äthylester (IV). a) aus dem Ester II: 20 g (0.1 Mol) II wurden, wie unter 3. beschrieben, mit einer Lösung von 5 g Natrium in 150 ccm absol. Äthanol umgesetzt. Die abschließende Destillation ergab 15 g (58% d. Th.) 1.1.3-Triäthoxy-buten-(3)-carbonsäure-(4)-äthylester. Sdp.<sub>12</sub> 147°.

$C_{13}H_{24}O_5$  (260.3) Ber. C 59.98 H 9.29 Gef. C 60.24 H 9.31

b) aus 1-Äthoxy-buten-(1)-in-(3): Zu einer Lösung von 7 g Natrium in 100 ccm Äthanol wurden 120 g Kohlensäure-diäthylester, nach Erwärmen auf 70° 30 g (0.31 Mol) 1-Äthoxy-buten-(1)-in-(3)<sup>4)</sup> zugefügt und die Mischung 2 Stdn. auf 70–80° erhitzt. Nach dem Neutralisieren mit 25-proz. Essigsäure wurde die obere Schicht abgetrennt, einige Minuten mit Aktivkohle erhitzt und mit Natriumsulfat getrocknet. Bei der anschließenden Destillation wurden 47 g (70.5% d. Th.) 1.1.3-Triäthoxy-buten-(3)-carbonsäure-(4)-äthylester gewonnen. Sdp.<sub>12</sub> 147°.

$C_{13}H_{24}O_5$  (260.3) Ber. C 59.98 H 9.29 Gef. C 60.48 H 9.24

5. 4-Benzylamino-1-benzyl-pyridon-(2) (V): 1 g II wurden mit 1 g Benzylamin und wenig Ammoniumchlorid 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde mit 3 ccm Wasser versetzt und die abgeschiedenen Kristalle aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.3 g (66% d. Th.); Schmp. 172°.

$C_{19}H_{18}ON_2$  (290.3) Ber. C 78.59 H 6.25 N 9.65 Gef. C 78.71 H 6.18 N 9.75

6. 4-Cyclohexylamino-1-cyclohexyl-pyridon-(2) (VI): 1.5 g IV wurden, wie unter 5. beschrieben, mit 2 g Cyclohexylamin in Gegenwart von Ammoniumchlorid umgesetzt. Das Pyridon VI hatte den Schmp. 235° (Äthanol).

$C_{17}H_{26}ON_2$  (274.4) Ber. C 74.41 H 9.55 N 10.21 Gef. C 74.63 H 9.70 N 10.42

Die Verbindungen V und VI sind sowohl aus dem 1-Methoxy-3-äthoxy-butadien-(1.3)-carbonsäure-(4)-äthylester (II) als auch aus den 1.1.3-Trialkoxy-buten-(3)-carbonsäure-(4)-alkylestern (III und IV) durch Umsetzung mit den entsprechenden Aminen zu erhalten.