

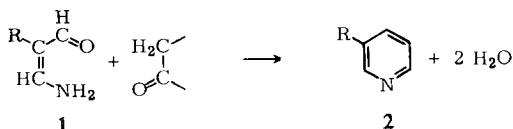
Eberhard Breitmaier und Siegfried Gassenmann

Notiz zur Darstellung von 3-Amino-acroleinen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

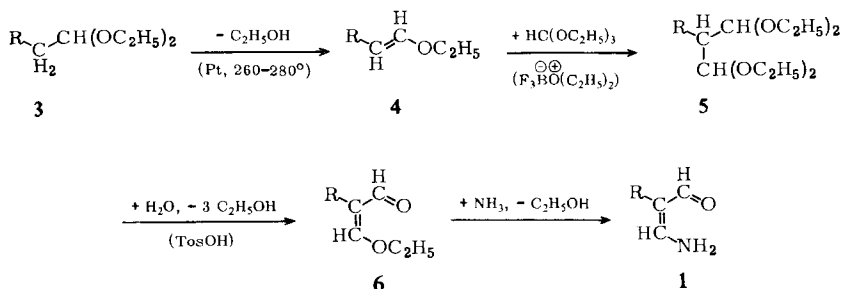
(Eingegangen am 19. Oktober 1970)

3-Amino-acroleine (**1**) cyclokondensieren mit Carbonylverbindungen des Typs $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ zu Pyridinen (**2**)¹⁻³.



Der große Anwendungsbereich dieser neuen Pyridinsynthese rechtfertigt eine kurze Beschreibung der Darstellung der als Ausgangsprodukte erforderlichen 3-Amino-acroleine (**1**).

Der Syntheseweg folgt bekannten Reaktionen⁴⁻⁷. Er wurde jedoch unter teilweiser Verbesserung der Arbeitsvorschriften auf mehrere bisher nicht bekannte 3-Amino-acroleine (**1**) erweitert. Die katalytische β -Eliminierung von Äthanol aus Aldehyd-diäthylacetalen (**3**)⁴ führt zu Äthylvinyläthern (**4**)⁵. Addiert man Orthoameisensäure-triäthylester an Vinyläther (**4**) in Gegenwart von Bortrifluorid-ätherat, so erhält man die entsprechenden Malondialdehyd-tetraäthylacetale (**5**)⁶. Diese hydrolysieren beim Erhitzen mit wäßriger *p*-Toluolsulfonsäure zu Äthanol und 3-Äthoxy-acroleinen (**6**)⁶. Deren Ammonolyse führt unter nucleophiler Substitution des Äthoxid-Anions zu den entsprechenden 3-Amino-acroleinen (**1**)⁷:



Die dargestellten 3-Amino-acroleine (**1**) werden in der Tabelle durch ihre Schmelzpunkte und Elementaranalysen sowie anhand der chemischen Verschiebungen ihrer Protonen in den ¹H-NMR-Spektren charakterisiert.

- E. Breitmaier* und *E. Bayer*, *Angew. Chem.* **81**, 785 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 765 (1969).
- E. Breitmaier*, *S. Gassenmann* und *E. Bayer*, *Tetrahedron* [London] **26** (1970), im Druck.
- E. Breitmaier* und *E. Bayer*, *Tetrahedron Letters* [London] **38**, 3291 (1970).
- Vgl. *Organikum* S. 430, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969.
- Vgl. *H. Meerwein* in *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. VI/3, S. 97ff und die dort angegebenen Zitate, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.
- R. Ruegg*, *H. Lindlar*, *M. Montavon*, *G. Savey*, *S. T. Schaeren*, *U. Schwieter* und *O. Isler*, *Helv. chim. Acta* **42**, 844 und 859 (1959).
- A. P. Skoldinow*, *T. V. Protopowa* und *V. T. Klimko*, *USSR-Pat.* 136351, 1961, *C. A.* **56**, 3359 (1962).

Beschreibung der Versuche

1. *Aldehyd-diäthylacetale (3)*: Die verwendeten *Aldehyd-diäthylacetale* werden aus den entsprechenden *Aldehyden* durch Reaktion mit *Orthoameisensäure-triäthylester* in Gegenwart von Ammoniumnitrat dargestellt⁴).

2. *Äthyl- $[\beta$ -alkyl-vinyl]-äther (4)*⁵: Zur β -Eliminierung von Äthanol aus Aldehyd-diäthylacetalen (**3**) wird ein Reaktionsrohr von 80 cm Länge und 20 mm Querschnitt locker mit 10 g Platinasbest (20% Pt) gefüllt und mit einem Widerstandsdraht, dessen Länge für eine Maximaltemperatur von 350° berechnet ist, umwickelt. Das Rohr wird mit Asbestschnur nach außen gut wärmeisoliert. 2 Mol des *Aldehyd-diäthylacetals (3)* werden mit einer Pilzheizhaube so stark zum Sieden erhitzt, daß die Innentemperatur des leicht absteigenden Reaktionsrohres durch die Dämpfe zwischen 260 und 280° gehalten wird (Ausbeuteoptimum). Die Reaktionsprodukte werden durch einen Intensivkühler kondensiert und in einem Kolben aufgefangen, der 50 ccm Chinolin als Vorlage enthält. Das aus *Äthanol*, *Äthyl- $[\beta$ -alkyl-vinyl]-äther (4)* und Ausgangsprodukt bestehende Kondensat wird über eine Vigreux-Kolonnen (100 cm) bei einem Rücklaufverhältnis von 1 : 10 destilliert. Nicht umgesetztes Acetal geht als Nachlauf über und kann wieder eingesetzt werden. Ausbeuten und Siedepunkte der so erhaltenen Verbindungen **4** sind in der Tab. angegeben.

3. *Alkylmalondialdehyd-tetraäthylacetale (5)* und *3-Äthoxy-2-alkyl-acroleine (6)*: Die in der Tab. angeführten *Alkylmalondialdehyd-tetraäthylacetale (5)* sowie die *3-Äthoxy-2-alkyl-acroleine (6)* werden nach den von Ruegg et al.⁶ für Methylmalondialdehyd-tetraäthylacetal und 3-Äthoxy-2-methyl-acrolein (**5** und **6**, R = CH₃) ausgearbeiteten Vorschriften dargestellt. Ausbeuten und Siedepunkte entnehme man der Tab.

4. *3-Amino-2-alkyl-acroleine (1)*: 1 Mol *3-Äthoxy-2-alkyl-acrolein (6)* wird unter Eis/Kochsalz-Kühlung und kräftigem Rühren in 750 ccm konz. wäbr. *Ammoniak* (25proz.) bei zunächst -10° emulgiert. Innerhalb von 6 Stdn. läßt man unter Rühren die Temperatur langsam auf 25° ansteigen. Dann wird das gelbe, bei den höheren Vertretern emulsionsartige Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer i. Wasserstrahlvak. auf dem siedenden Wasserbad zur Trockne eingedampft. Für R = CH₃, C₂H₅ und CH(CH₃)₂ hinterbleiben die 3-Amino-acroleine kristallin. Sie können aus Essigester umkristallisiert werden. Für R = n-C₃H₇, n-C₄H₉ und n-C₅H₁₁ verbleiben gelbe Öle als Rückstände, die bei Abkühlung sehr langsam kristallisieren. Schneller erfolgt die Kristallisation, wenn die Öle zunächst in 100 ccm Essigester gelöst und anschließend mit 200 bis 300 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt werden. Entsprechend werden diese 3-Amino-2-alkyl-acroleine auch umkristallisiert, indem man sie in möglichst wenig heißem Essigester löst und die warmen Lösungen bis zur einsetzenden Trübung mit Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Die Präparate werden mit Petroläther (30--50°) gewaschen und über Diphosphorpentoxid und festem Paraffin 24 Stdn. bei Raumtemperatur und 12 Torr getrocknet. Ausbeuten und Schmelzpunkte entnimmt man der Tab.

5. *3-Amino-acrolein (1, R = H)* kann nach 4. durch Ammonolyse des entsprechend 3. aus käuflichem Malondialdehyd-tetraäthylacetal zugänglichem 3-Äthoxy-acroleins (**6**, R = H) mit wäbr. *Ammoniak* dargestellt werden⁷). Bessere Ausbeuten erzielt man indessen bei folgender Arbeitsweise:

50 g (0.5 Mol) *3-Äthoxy-acrolein (6, R = H)* werden innerhalb einer Stde. unter Rühren, Stickstoff und Trockeneis/Äthanol-Rückflußkühlung in 200 ccm flüssiges *Ammoniak* getropft. Danach wird die gelbe Lösung 3 weitere Stdn. unter Ammoniakrückfluß gerührt. Nach vollständigem, langsamem Abdampfen des Ammoniaks, am besten über Nacht, kristallisiert *3-Amino-acrolein* aus. Die Kristallisation kann durch Zugeben von 100 ccm peroxidfreiem Äther beschleunigt und vervollständigt werden. Das Präparat wird abgesaugt, mit peroxid-

freiem Äther gewaschen und zur Analyse aus wenig Methanol umkristallisiert. Für Synthesen ist das Produkt genügend rein. Im Kühlschrank ist es monatelang haltbar. Ausb. und Schmp. s. Tab.

3-Amino-acroleine und Vorstufen, Ausbeuten und Charakterisierung

R =		H	CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	CH(CH ₃) ₂	n-C ₄ H ₉	n-C ₅ H ₁₁
Vinyläther 4	% Ausb. Sdp. (Torr)	*) *)	*) *)	65 94–95° (760)	72 116–119° (760)	75 96–98° (760)	80 135–136° (760)	75 62–63° (16)
Malondialdehyd-tetraäthylacetal 5	% Ausb. Sdp. (Torr)	*) *)	*) *)	88 104–106° (11)	78 121–122° (13)	52 115–116° (12)	75 129–130° (12)	90 140–141° (12)
3-Äthoxyacrolein 6	% Ausb. Sdp. (Torr)	55 68–72° (11)	*) *)	85 88–89° (12)	90 104–105° (12)	70 94–96° (12)	85 115–116° (12)	90 127–128° (12)
3-Aminoacrolein 1	% Ausb. Schmp.	50 103–104°	90 113–114°	91 106–107°	75 74–76°	68 101–102°	80 62–63°	85 69–70°
Analysendaten von 1	Summenformel (Mol.-Gew.)	C ₃ H ₅ NO (71.1)	C ₄ H ₇ NO (85.1)	C ₅ H ₉ NO (99.1)	C ₆ H ₁₁ NO (113.2)	C ₆ H ₁₁ NO (113.2)	C ₇ H ₁₃ NO (127.2)	C ₈ H ₁₅ NO (141.2)
	C Ber.	50.70	56.46	60.62	63.72	63.72	66.14	68.10
	Gef.	50.69	56.52	60.46	63.50	63.91	65.90	68.41
	H Ber.	7.04	8.23	9.08	9.73	9.73	10.24	10.64
	Gef.	7.03	8.18	9.23	9.54	9.86	10.19	10.79
	N Ber.	22.53	16.47	14.14	12.38	12.38	11.03	9.93
	Gef.	22.68	16.45	14.29	12.33	12.29	10.84	9.79
	O Ber.	19.73	18.83	16.15	14.16	14.16	12.59	11.33
Gef.	19.56	18.88	16.29	14.10	14.21	12.33	11.18	
¹ H-NMR von 1 (τ-Werte)	Aldehydproton	1.38 ABX-System	1.53	1.25	1.26	1.30	1.13	1.24
	Vinylproton	2.61 4.70 ABX-System	2.84	2.86	2.86	3.02	2.86	2.86
	Alkylprotonen		8.54 (CH ₃)	7.75 (CH ₂) 9.00 (CH ₃)	7.79 (CH ₂) 8.67 (CH ₂) 9.08 (CH ₃)	7.15 (CH) 8.79 (CH ₃)	7.75 (CH ₂) 8.63 9.07 (CH ₃)	7.77 (CH ₂) 8.63 9.09 (CH ₃)
	NH ₂ -Protonen	5.29	5.35	5.20	5.20	5.20	5.18	5.15
	Lösungsmittel Standard	D ₂ O TMS ext.	D ₂ O TMS ext.	CD ₃ OD TMS int.	CD ₃ OD TMS int.	CD ₃ OD TMS int.	CD ₃ OD TMS int.	CD ₃ OD TMS int.

*) Käuflich (Fluka, Buchs, Schweiz).