

Eninamine aus Perchlorbutenin und sek. aliphatischen Aminen

Alfred Roedig* und Michel Fouré

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 23. Oktober 1975

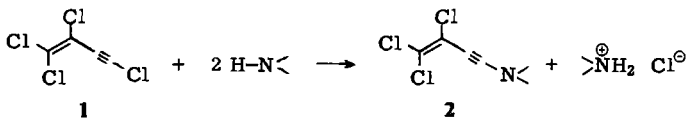
Aus Perchlorbutenin (1) und sek. aliphatischen Aminen werden die trichlorsubstituierten Eninamine 2a–d erhalten. Zu ihrer Charakterisierung werden sie zu den Säureamiden 3 hydrolysiert und mit Phenylisocyanat in die Chinolone 5 übergeführt.

Enynamines from Perchlorobutyne and Secondary Aliphatic Amines

Starting from perchlorobutyne (1) and secondary aliphatic amines the trichlorosubstituted enynamines 2a–d are prepared and characterized by hydrolysis to the carboxamides 3 and by reaction with phenylisocyanate to the chinolones 5.

Halogenacetylene setzen sich mit sek. aliphatischen Aminen normalerweise unter Addition an die Dreifachbindung und Eliminierung des Halogens zu 1,1-Bis(alkylamino)alkenen um¹⁾. In Ausnahmefällen werden auch 1,2-Bis(alkylamino)alkene gebildet²⁾. Inamine entstehen dagegen nach Viehe et al.³⁾ aus Halogenacetylenen und tert. Aminen, indem die primär gebildeten Inammoniumsalze mehr oder weniger leicht durch überschüssiges Amin entalkyliert werden. Diese Methode ist mehrfach zur Darstellung verschiedenartig substituierter Inamine⁴⁾, darunter auch eines Eninamins⁵⁾, herangezogen worden.

Das Verhalten des Perchlorbutenins (1)⁶⁾ gegenüber sek. aliphatischen Aminen ist insofern ungewöhnlich, als mit diesen bereits in Äther bei Raumtemperatur sehr glatt die Inamine 2 gebildet werden.



¹⁾ V. Wolf und W. Block, Liebigs Ann. Chem. 637, 119 (1960); V. Wolf, W. Block und H. Piater, ebenda 682, 112 (1965).

²⁾ V. Wolf und H. Piater, Liebigs Ann. Chem. 696, 90 (1966); s. a. E. Ott, G. Dittus und H. Weissenburger, Ber. Deut. Chem. Ges. 76, 84 (1943).

³⁾ H. G. Viehe, S. I. Miller und J. I. Dickstein, Angew. Chem. 76, 537 (1964), Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2, 582 (1964); Angew. Chem. 79, 744 (1967); H. G. Viehe und E. Franchimont, Chem. Ber. 95, 319 (1962).

⁴⁾ J. L. Dumont, C. R. Acad. Sci. 261, 1710 (1965); J. L. Dumont, W. Chodkiewicz und P. Cadiot, Bull. Soc. Chim. France 1967, 1197; B. I. Ionin und A. A. Petrov, Zh. Obschch. Khim. 35, 2255 (1965) [C. A. 64 11240 a (1966)]; R. Tanaka und S. Y. Miller, J. Org. Chem. 36, 3856 (1971).

⁵⁾ I. A. Maretina und A. A. Petrov, Zh. Org. Khim. 2, 1994 (1966) [C. A. 66, 94638 b (1967)].

⁶⁾ A. Roedig, R. Kohlaupt und G. Märkl, Chem. Ber. 99, 698 (1966); A. Roedig, G. Bonse, R. Helm und R. Kohlaupt, ebenda 104, 3378 (1971).

wurden **5a**, **b** und **d** erhalten. Die Ausbeute (27–32%) ist in Anbetracht der Thermolabilität von **2** durchaus befriedigend. **2c** verharzt unter den Reaktionsbedingungen vollständig.

Die Chinolone **5** zeigen im IR-Spektrum (KBr) die dafür typische C=O-Bande bei 1620 cm^{-1} . Auch die UV-Spektren (in Methanol) mit den drei starken Maxima im Bereich 228–229, 261–263 und 306–308 nm sind sehr charakteristisch. Wie bei anderen Chinolonen¹¹⁾ beobachtet man in alkalischen Lösungen (8 Vol. 10proz. Natronlauge und 2 Vol. Methanol) der Tautomerisierung zum 2-Chinolinol entsprechend eine bathochrome Verschiebung der Maxima um 3–10 nm. Diese erstreckt sich bei **5a** nur auf die beiden kürzerwelligen, bei **5b** und **d** aber auf alle drei Maxima.

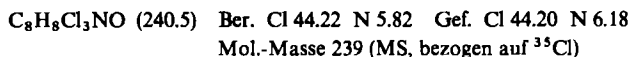
Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Förderung dieser Arbeit und dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für die Gewährung eines Stipendiums an M. Fouré.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Gerät 137. – ¹H-NMR-Spektren: Varian Gerät A 60. – UV-Spektren: Cary-Spektrophotometer 14.

3,4,4-Trichlor-3-buten-1-in-1-amine 2a–d (Allgemeine Arbeitsvorschrift): Zu 9.5 g (50 mmol) **1**⁶⁾ in 150 ml absol. Äther werden unter strengem Feuchtigkeitsschutz 100 mmol Amin in 30 ml absol. Äther bei 15°C in 30 min getropft. Man rührt noch 2 h, filtriert die Aminhydrochloride ab und dampft i. Vak. ein. Die erhaltenen gelben Rohöle (Ausb. quantit.) können unmittelbar für weitere Reaktionen verwendet werden. – IR (kap. Schicht): **2b** 2200, **2c** 2180, **2d** 2195 cm^{-1} (C≡C).

4-(3,4,4-Trichlor-3-buten-1-nyl)morpholin (2a): Das gelbe Rohöl (13.8 g) wird in 150 ml trockenem Petroläther (30–50°C) gelöst und auf –78°C gekühlt, worauf 6.9–7.3 g (50–53%) **2a** auskristallisieren. Nach Wiederholung dieser Reinigungsoperation und Kristallisation aus trockenem Äther bei –100°C unter Stickstoff erhält man sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle vom Schmp. 41°C. – IR (KBr): 2215 cm^{-1} (C≡C).



3,4,4-Trichlor-3-butensäureamide 3a–d (Allgemeine Arbeitsvorschrift): 5.0 mmol der rohen Eninamine **2a–d** in 150 ml Äther werden mit 40 ml Wasser und 20 ml 1 N HCl 2 h kräftig gerührt. Die äther. Phase wird abgetrennt und die wäbr. Lösung mehrmals ausgeäthert. Die vereinigten Ätherlösungen werden mit Wasser gewaschen und über CaCl₂ getrocknet. Nach Abziehen des Äthers i. Vak. verbleiben bräunliche Öle, die alsbald erstarren und aus Methanol umkristallisiert werden (s. Tab. 1).

3,4,4-Trichlor-3-butensäuremorpholid (3a): Zu 1.9 g (10 mmol) **1** in 25 ml absol. Äther wird ein Gemisch aus 0.87 g (10 mmol) Morpholin in 10 ml absol. Äther und 0.23 g (10 mmol) Natrium in 10 ml absol. Äthanol langsam getropft. Man rührt 2 h bei Raumtemp., dampft i. Vak. auf die Hälfte ein und saugt vom Natriumchlorid ab. Die Lösung wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift weiter verarbeitet. Ausb. 2.0 g (76%) farblose Kristalle vom Schmp. 81–83°C (aus Methanol).

¹¹⁾ G. W. Ewing und E. A. Steck, *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 2181 (1946); J. Nieuwenhuis und J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **76**, 999 (1957).

Tab. 1. Analytische Daten der 3,4,4-Trichlor-3-butensäureamide **3a–d**

Substanz	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	UV ^{a)} λ_{\max} nm (lg ϵ)	IR ^{b)} (cm ⁻¹) C=O	¹ H-NMR ^{c)} δ (ppm) CH ₂ (s)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H Cl N
Morpholid (3a)	85	84–85	208 (4.01)	1630	3.70	C ₈ H ₁₀ Cl ₃ NO ₂ (258.5)	Ber. 37.17 3.90 41.14 5.42 Gef. 37.25 3.96 41.50 5.43
Piperidid (3b)	66	74	208 (4.11)	1635	3.55	C ₉ H ₁₂ Cl ₃ NO (256.6)	Ber. 42.13 4.71 41.46 5.46 Gef. 42.06 4.85 41.60 5.46
Pyrrolidid (3c)	58	83–84	209 (4.15)	1645	3.50	C ₈ H ₁₀ Cl ₃ NO (242.5)	Ber. 39.62 4.16 43.85 5.78 Gef. 39.52 4.22 44.61 5.81
Diäthylamid (3d)	48	34–35	209 (4.11)	1645	3.65	C ₉ H ₁₂ Cl ₃ NO (244.5)	Ber. 39.37 4.95 43.58 5.73 Gef. 39.04 4.78 43.30 5.74

a) In n-Heptan.

b) In KBr.

c) CDCl₃/TMS extern.Tab. 2. Analytische Daten der 4-Amino-3-trichlorvinyl-2-chinolone **5**

-3-trichlorvinyl- 2-chinolone	Ausb. (%)	Zers.-P. (°C)	UV ^{a)} λ_{\max} nm (lg ϵ)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H Cl N
4-Morpholino- (5a)	27	249	229 263 306 (4.33) (4.51) (4.53)	C ₁₅ H ₁₃ Cl ₃ N ₂ O ₂ (359.6)	Ber. 50.10 3.64 29.57 7.79 Gef. 50.19 3.82 29.39 7.81
4-Piperidino- (5b)	32	210	228 264 308 (4.18) (4.38) (4.08)	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ N ₂ O (357.6)	Ber. 53.82 4.23 29.78 7.84 Gef. 53.72 4.31 29.71 7.86
4-Diäthylamino- (5d)	28	191	228 261 307 (4.30) (4.40) (4.12)	C ₁₅ H ₁₅ Cl ₃ N ₂ O (345.7)	Ber. 52.12 4.37 30.77 8.10 Gef. 51.96 4.45 30.69 7.75

a) In Methanol.

3,4,4-Trichlor-3-butensäure (4): 10.0 g (39 mmol) **3b** werden mit 100 ml 20proz. Salzsäure 18 h zum Sieden erhitzt. Durch Extraktion der wäßr. Lösung mit Äther und übliche Aufarbeitung erhält man ein gelbliches Öl, das rasch kristallin wird. Rohausb. 3.95 g (54%). Farblose Kristalle vom Schmp. 55–56°C (aus Petroläther 30–50°C). Lit.-Schmp. 55–56°C⁸⁾. – IR (KBr): 1717 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CCl₄/TMS extern): δ = 3.85 (s, CH₂), 12.4 ppm (s, CO₂H).

4-Amino-3-trichlorvinyl-2-chinolone 5 (Allgemeine Arbeitsvorschrift): 10 mmol rohes Eninamin **2a**, **b** oder **d** werden in 100 ml absol. Tetrahydrofuran mit 1.4 g (10 mmol) Phenylisocyanat unter Feuchtigkeitsausschluß 6 h zum Sieden erhitzt. Dabei scheiden sich die Reaktionsprodukte als braune Pulver ab, die beim Umkristallisieren aus Methanol farblos werden (s. Tab. 2).

[478/75]
