

Polyine, 8<sup>1)</sup>

## Zur Synthese von Amino- und Bisamino-Vertretern des Octatetrains

Dieter Faul und Gerhard Himbert\*

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,  
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 11. Februar 1988

Polyyne, 8<sup>1)</sup>. — Synthesis of Amino and Bisamino Derivatives of Octatetrayne

The (7,8,8-trichloro-7-octene-1,3,5-triynyl)amines **4a, b**, formed by the reaction of the corresponding lithium 4-aminobutadiynides **3** with perchlorobutyne **1**, are dechlorinated by butyllithium to give the lithium 8-amino-octatetraynides **5a, b**. The latter react with chloromethyldiphenylsilane or with cyclohexanone to give the silylated and hydroxyalkylated compounds **6a, b** and **7b**, respectively. The unsymmetrically substituted octatetraynediamines **9a, b** are obtained by treatment of the lithium compounds **5** with cyanogen bromide and by treatment of the formed bromoacetylenes **8** with piperidine or morpholine.

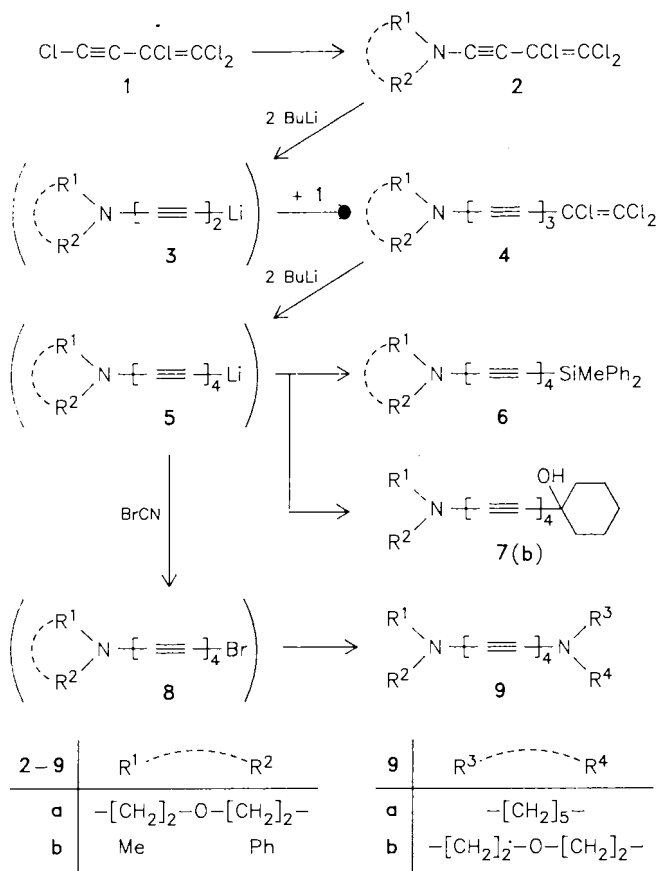
In Fortführung unserer Versuche<sup>1-5)</sup> zur Darstellung von Inaminen mit konjugierten Dreifachbindungssystemen wollten wir auch Vertreter des Octatetrains darstellen. Daß der von uns anvisierte Syntheseweg einige Aussicht auf Erfolg bietet und daß man einigermaßen stabile Vertreter erhalten sollte, demonstriert der von Neuenschwander und Stämpfli<sup>6)</sup> publizierte Vertreter der Push-pull-Tetraacetylene: 8-Morpholino-1,3,5,7-octatetrain-1-carbonsäure-methylester.

Die aus Perchlorbutenin (**1**)<sup>7)</sup> durch Einwirkung von Morpholin bzw. Lithium-*N*-Methylanilid darstellbaren Trichlorenamine **2a**<sup>8)</sup> bzw. **2b**<sup>4)</sup> lassen sich mit Hilfe von Butyllithium in die Lithium-4-aminobutadiynide **3** umwandeln<sup>2,3,9,10)</sup>. Letztere reagieren mit **1** unter Verlängerung ihres Diacetylenteils um eine Trichlor-3-buten-1-ynyl-Einheit, wobei die stabilen, isolierbaren Trichlorvinyl-hexatriamine **4a**<sup>6)</sup> und **4b** gebildet werden. Analog der Umwandlung **2** → **3** bewirkt auch hier Butyllithium die Dechlorierung der Vinylgruppe, und man erhält in Lösung die Octatetraynide **5**. Umsetzung von **5a** und **5b** mit Chlormethyldiphenylsilan liefert die kristallinen Silyltetraynamine **6a** und **6b**, während Cyclohexanon aus **5b** nach Hydrolyse das Carbinol **7b** als rohes Öl hervorbringt.

Wie die entsprechenden Lithiumderivate des Butadiäns und des Hexatriäns reagieren die Lithium-octatetraynide **5** mit Bromcyan unter Lithium/Brom-Austausch. Die dabei gebildeten (8-Brom-1,3,5,7-octatetraynyl)amine **8** werden ohne Isolierung sofort weiter mit Piperidin bzw. mit Morpholin umgesetzt, und man erhält nach nucleophiler Substitution des Bromatoms durch die Dialkylamine die unsymmetrisch substituierten (Octatetraynyle)ndiamine **9a**<sup>11)</sup> und **9b**.

Während die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren naturgemäß nicht allzu strukturbeweisend sind, bestätigen zwei oder mehr IR-Absorptionen im C/C-Dreifachbindungsgebiet und vor allem die exemplarisch aufgenommenen <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **4a**, **6a**, **9a** und **9b** die Polyacetylenstruktur, wenn auch in zwei der letzteren (s. Tab. 1) jeweils nur 7 der 8 geforderten Acetylen-C-Singulets (Isochronie zweier C-Atome!) auftauchen.

Schema 1



Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Hilfe.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: IR-Spektrometer 394 der Fa. Perkin-Elmer; Abkürzungen für die Bandenintensitäten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit, Sch = Schulter. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Gerät Varian EM 390 (90 MHz). — <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Gerät Bruker WP 200 (50.28 MHz). — Elementaranalyse: Perkin-Elmer-Elemental-Analyzer 240. — Schmelz- und Zersetzungspunkte: Gerät Mettler FP 5 (Aufheizgeschwindigkeit 2–3 °C/min); bei Zersetzungspunkten zusätzliche visuelle Kontrolle im Kupferblock. — Siedebereich des verwendeten Petrolethers: 40–70 °C.

## Ausgangsverbindungen

Perchlorbutenin (**1**) wird nach der von Roedig et al. beschriebenen Vorschrift synthetisiert<sup>7)</sup>. Die daraus erhältlichen Trichlorvinyl-In-

Tab. 1. Spektroskopische Daten der dargestellten Polyinamin-Derivate

	IR (KBr) <sup>a)</sup> C=C	<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) δ-Werte	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) <sup>b)</sup>
<u>4a</u>	2204 s 2198 s 2155 vs 2100 s	3.24 (m; 4H, NCH <sub>2</sub> ) 3.74 (m; 4H, OCH <sub>2</sub> )	129.49, 112.74 (2s, C-8; C-7), 87.38, 85.22, 74.68, 70.28, 65.30, 53.80 (6s, Acetylen-C), 65.78, 50.79 (2t, OCH <sub>2</sub> , NCH <sub>2</sub> )
<u>4b</u>	2198 s 2150 vs 2100 s	3.32 (s; 3H, NMe) 6.9-7.5 (m; 5H, Aryl-H)	—
<u>6a</u>	2192 s 2142 m 2110 vs 2054 m <sup>c)</sup> 1424 m <sup>c)</sup>	0.70 (s, 3H, SiMe) 3.18 (m, 4H, NCH <sub>2</sub> ) 3.69 (m, 4H, OCH <sub>2</sub> ) 7.2-7.7 (m; 10H, Aryl-H)	134.46, 130.04, 128.10 (3d, Aryl-CH), 133.75 (s, ipso C), 91.30, 84.35, 82.86; 67.97; 64.56 <sup>d)</sup> , 64.30, 54.52 (7s, Acetylen-C), 65.50, 50.38 (2t, OCH <sub>2</sub> , NCH <sub>2</sub> ), -2.43 (q, J = 122 Hz, SiMe)
<u>6b</u>	2194 vs 2110 vs 2055 m <sup>c)</sup> 1424 m <sup>c)</sup>	0.70 (s, 3H, SiMe) 3.30 (s, 3H, NMe) 6.9-7.8 (m; 15H, Aryl-H)	—
<u>7b</u>	2210 vs 2182 s 2175 s 2134 vs 3380 br, m <sup>e)</sup>	1.0-2.0 (m; 10H, 5CH <sub>2</sub> ) 2.44 (s, br, 1H, OH) 3.30 (s, 3H, NMe) 6.8-7.5 (m, 5H, Aryl-H)	—
<u>9a</u> <sup>f)</sup>	2180 vs, br 2070 s	1.58 (mc, 6H, 3CH <sub>2</sub> ) 3.20 (mc, 8H, NCH <sub>2</sub> ) 3.70 (mc, 4H, OCH <sub>2</sub> )	87.42, 85.89, 69.60, 69.40, 67.83, 67.49, 54.54 (7s, Acetylen-C) <sup>g)</sup> , 66.41 (t, OCH <sub>2</sub> ), 52.69, 51.44 (2t, NCH <sub>2</sub> ), 25.63, 23.68 (2t, CH <sub>2</sub> )
<u>9b</u>	2194 vs, br 2075 m	3.13 (mc, 4H, NCH <sub>2</sub> ) 3.30 (s; 3H, NMe) 3.67 (mc; 4H, OCH <sub>2</sub> ) 6.7-7.5 (m, 5H, Aryl-H)	142.89 (s, ipso-C), 129.21, 122.19, 144.81 (3d; Aryl-CH), 84.24, 78.56, 70.25, 68.45, 66.64, 65.26, 59.08, 54.25 (8s, Acetylen-C), 65.70 (t, OCH <sub>2</sub> ), 50.80 (t, NCH <sub>2</sub> ), 38.85 (q, NMe).

a) Film bei 7b. - b) Spektrum von 9a in CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>. - c) Sehr spitze, schmale Absorptionsbande für Si-Ph. - d) Hier fallen wahrscheinlich 2 Signale zusammen, Signal etwa doppelt so intensiv, wie die anderen Acetylen-C-Singulets. - e) OH-Signal. - f) Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum wurde bei -20°C vermessen, s. Fußnote 11). - g) Wahrscheinlich überlagern sich zwei Singulets.

amine **2a**<sup>8)</sup> und **2b**<sup>4)</sup> sind in der Literatur beschrieben. Das Morpholin-Derivat **4a** (Darstellung s. nachstehend) ist bereits in einer Vorpublikation erwähnt<sup>6)</sup>.

*Trichlor-7-octen-1,3,5-triin-1-amine 4.* - *Allgemeine Vorschrift:* Eine Lösung von 0.15 mol **2** in 100 ml absol. THF wird bei -70°C zu einem Gemisch bestehend aus 194 ml (0.31 mol) einer 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung in Hexan und 200 ml absol. THF getropft. Nach vollendeter Zugabe rührt man 1.5 h bei -20°C. Nun wird auf -78°C abgekühlt und die ebenfalls auf -78°C vorgekühlte Lösung von 28.47 g (0.15 mol) Perchlorbutenin (**1**) in 100 ml absol. THF zugetropft. Die Reaktionsmischung läßt man innerhalb von 4 h auftauen und zur Vervollständigung der Umsetzung noch weitere 15 h bei Raumtemp. rühren. Nach Filtrieren wird das Lösungsmittelgemisch i. Vak. entfernt, der Rückstand in 500 ml Ether aufgenommen, die Lösung filtriert und das Filtrat auf 500 ml Eiswasser, dem etwas Triethylamin zugesetzt wurde, gegossen. Man trennt die Phasen und wäscht die organische Phase noch zweimal mit der gleichen Menge Wasser. Die etherische Phase wird mit Calciumchlorid getrocknet und mit Aktivkohle entfärbt. Das Lö-

sungsmittel wird i. Vak. entfernt und die Rückstände durch Umkristallisation gereinigt. Man erhält so:

*N-(7,8,8-Trichlor-7-octen-1,3,5-triinyl)morpholin (4a):* Aus Ether/Petrolether 9.5 g (22%) (Lit.<sup>6)</sup> 25-30%) orangefarbene Kristalle mit dem Zers.-P. 91-92°C. - Spektroskopische Daten s. Tab. 1.

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>3</sub>NO (288.6) Ber. C 49.95 H 2.79 N 4.85  
Gef. C 50.0 H 2.85 N 4.8

*N-Methyl-N-(7,8,8-trichlor-7-octen-1,3,5-triinyl)anilin (4b):* Aus Ether 13.4 g (29%) orangefarbene Kristalle mit dem Zers.-P. 82-83°C. - Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>3</sub>N (308.6) Ber. C 58.38 H 2.61 N 4.5  
Gef. C 58.5 H 2.66 N 4.6

*(8-Silyl-1,3,5,7-octatetraïn)amine (6).* - *Allgemeine Vorschrift:* Die Lösung von 25 mmol **4a** in 80 ml Ether bzw. **4b** in 150 ml Ether wird bei -70°C zu einem Gemisch aus 33 ml (52 mmol) einer 1.6 N *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan und 30 ml Ether getropft. Nach der Zugabe rührt man noch 2 h, wobei die Innentemp. auf -50°C ansteigen sollte. Nach erneuter Kühlung auf -70°C wird

zu der so dargestellten Lösung der Acetylide **5** eine Lösung von 5.8 g (25 mmol) Chlormethyldiphenylsilan in 30 ml Ether getropft. Das Reaktionsgemisch läßt man innerhalb 4 h auf Raumtemp. kommen und gießt es anschließend auf etwa 500 ml Eis/Wasser (Zusatz von etwas Triethylamin). Die organische Phase wird noch dreimal mit je der gleichen Menge Wasser gewaschen. Nach Trocknen mit Calciumchlorid und Behandeln mit Aktivkohle wird abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingeeengt und der Rückstand aus Ether/Pentan umkristallisiert. Man erhält so:

*N*-[8-(Methyldiphenylsilyl)-1,3,5,7-octatetraïnyl]morpholin (**6a**): 2.70 g (28%) blaßorange Kristalle mit dem Zers.-P. 97–98°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>NOSi (379.5) Ber. C 79.12 H 5.58 N 3.69  
Gef. C 78.7 H 5.56 N 3.8

*N*-Methyl-*N*-[8-(methyldiphenylsilyl)-1,3,5,7-octatetraïnyl]anilin (**6b**): 5.0 g (50%) orangegelbe Kristalle mit dem Zers.-P. 120–121°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>NSi (399.6) Ber. C 84.17 H 5.30 N 3.50  
Gef. C 84.0 H 5.42 N 3.4

1-[8-(Methylphenylamino)-1,3,5,7-octatetraïnyl]cyclohexanol (**7b**): Die Lösung von 25 mmol **4b** in 150 ml Ether wird bei –70°C zu einem Gemisch aus 33 ml (52 mmol) einer 1.6 N *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan und 30 ml Ether getropft. Nach 2stdg. Rühren bei –50°C kühlt man wieder auf –70°C und tropft zu der so dargestellten Lösung des Acetylids **5b** eine Lösung von 2.45 g (25 mmol) Cyclohexanon in 30 ml Ether. Man läßt innerhalb 4 h das Reaktionsgemisch unter Rühren auf Raumtemp. kommen und arbeitet wie bei **6** beschrieben auf. **7b** ist bisher nur als hellbraunes Rohöl bekannt, seine Struktur ist jedoch durch die spektroskopischen Daten (s. Tab. 1) gesichert. Ausb. 2.2 g (29%).

Octatetraïndiamine **9**. — *Allgemeine Vorschrift*: Zu den (nach den vorstehenden Vorschriften) dargestellten Lösungen der Acetylide **5a** bzw. **5b** tropft man bei –70°C eine Lösung von 2.65 g (25 mmol) Bromcyan in 40 ml Ether. Man läßt das Reaktionsgemisch 2 h bei –50°C, kühlt dann wieder auf –70°C und versetzt mit einer Lösung von 50 mmol Piperidin bzw. Morpholin in 40 ml Ether. Anschließend entfernt man das Kältebad und läßt innerhalb

etwa 4 h auf Raumtemp. kommen. Nach Versetzen des Reaktionsgemisches mit 500 ml Eiswasser, dreimaligem Waschen der organischen Phase mit Wasser, Trocknen und Einengen isoliert man aus den Rückständen durch Versetzen mit Ether die Diamine **9**:

*N*-(8-Piperidino-1,3,5,7-octatetraïnyl)morpholin (**9a**): Aus Ether 2.0 g (30%) blaßgelbe Kristalle, die sich bei Raumtemp. relativ rasch zersetzen. — Spektroskop. Daten s. Tabelle 1.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O (266.3) Ber. C 76.66 H 6.81 N 10.52  
Gef. C 76.8 H 6.94 N 10.6

*N*-Methyl-*N*-(8-morpholino-1,3,5,7-octatetraïnyl)anilin (**9b**): Aus Dichlormethan/Ether 2.1 g (29%) orangefarbene Kristalle mit dem Zers.-P. 134–135°C. — Spektroskop. Daten s. Tab. 1.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O (288.4) Ber. C 79.14 H 5.59 N 9.71  
Gef. C 78.6 H 5.74 N 9.6

#### CAS-Registry-Nummern

**1**: 5658-91-3 / **2a**: 60014-60-0 / **2b**: 82505-76-8 / **4a**: 91504-56-2 / **4b**: 113568-35-7 / **6a**: 113568-36-8 / **6b**: 113568-37-9 / **7b**: 113568-38-0 / **9a**: 113568-39-1 / **9b**: 113568-40-4 / Chlormethyldiphenylsilan: 144-79-6 / Cyclohexanon: 108-94-1 / Piperidin: 110-89-4 / Morpholin: 110-91-8

- <sup>1)</sup> D. Faul, E. Leber, G. Himbert, *Synthesis* **1987**, 73.
- <sup>2)</sup> G. Himbert, M. Feustel, *Angew. Chem.* **94** (1982) 289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 282.
- <sup>3)</sup> M. Feustel, G. Himbert, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 2165.
- <sup>4)</sup> M. Feustel, G. Himbert, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 586.
- <sup>5)</sup> D. Faul, G. Himbert, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1466.
- <sup>6)</sup> U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Chimia* **38** (1984) 157.
- <sup>7)</sup> A. Roedig, G. Bonse, R. Helm, R. Kohlhaupt, *Chem. Ber.* **104** (1971) 3378.
- <sup>8)</sup> A. Roedig, M. Fouré, *Chem. Ber.* **109** (1976) 2159.
- <sup>9)</sup> U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Chimia* **35** (1981) 336.
- <sup>10)</sup> U. Stämpfli, R. Galli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **66** (1983) 1631.
- <sup>11)</sup> **9a** läßt sich wie **9b** kristallin gewinnen, zersetzt sich jedoch bei Raumtemp. relativ rasch. In verdünnter, zumal gekühlter Lösung (z. B. Ether oder [D<sub>6</sub>]Aceton) ist die Stabilität von **9a** genügend groß, um ohne Schwierigkeiten Umsetzungen oder Spektren zu erhalten.

[28/88]