

- [45] G. F. Hennion & S. O. Barrett, J. Amer. chem. Soc. 79, 2146 (1947).
 [46] W. Orshnik & G. Karmas, Chem. Abstr. 53, 4219 (1959); U.S. Pat. 2843621 (1958).
 [47] J. R. Hickman & J. Kenyon, J. chem. Soc. 1955, 2051.
 [48] D. M. Lemal & A. J. Fry, Tetrahedron Letters 1961, 775.
 [49] F. Kalbever & J. Rutschmann, Helv. 44, 1956 (1961).
 [50] F. L. Sixma, H. Hendriks, K. Helle, U. Hollstein & R. van Ling, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 73, 166 (1954).
 [51] H. J. Barber, J. chem. Soc. 1943, 79.
 [52] H. L. Goering & J. T. Doi, J. Amer. chem. Soc. 82, 5850 (1960).
 [53] E. E. Gansell, Analytic. Chemistry 31, 1366 (1959).

86. Die Addition von Nucleophilen an Alkinderivate mit Push-pull-Gruppen¹⁾

von **Andreas Niederhauser, Alfred Frey²⁾** und **Markus Neuenschwander**

Institut für Organische Chemie der Universität, 3000 Bern 9, Erlachstrasse 9a

(30. I. 73)

Summary. The preparative aspects of the addition of nucleophiles to alkyne-derivatives having both push- and pull-groups (**1**) are discussed: The addition of primary and secondary amines as well of aliphatic alcohols to the alkyne-derivatives **1** in most cases predominantly yields the *Michael*-adducts **2–10**. The importance of a side-reaction consisting in an addition of amines to C(2) of the alkyne-derivatives **1** increases in the series **1c** \ll **1b** < **1a** and is controlled by stereoelectronic effects. The spectroscopic properties of the compounds **2–10** are given.

Einleitung. – Alkinderivate mit Elektronendonator- (Push-) und Elektronenakzeptorgruppen (Pull-gruppen) des Typs **1** sind aus den entsprechenden Alkenen durch Bromierung und Eliminierung von HBr mit guten Ausbeuten zugänglich [2]³⁾. Ihre Reaktionsbereitschaft gegenüber Cycloadditionspartnern, Elektrophilen und Nucleophilen ist gleichermaßen ausgeprägt [5]. So erhält man mit BF₃/Phenol [3] bzw. HBF₄ [6] über Cyclobuten-cyaninsalze Push-pull-Cyclobutadiene, die sich ihrerseits durch eine hohe Reaktivität auszeichnen [7] und u.a. zu Cyclooctatetraenen dimerisieren [6]. Die Addition von Halogenwasserstoffsäuren und Essigsäure führt zu *Michael*-Addukten, die sich sehr leicht zu 3-Halogen- bzw. 3-Acetoxy-acrylsäure-dimethylamiden (R=H) bzw. den entsprechend substituierten Crotonsäureamiden (R=CH₃) umlagern lassen [1] [8] [9]. Im Zusammenhang mit dieser überraschend leicht eintretenden Folgereaktion haben wir auch die Umsetzung von Nucleophilen mit den Alkinderivaten **1** untersucht, wobei Angaben über die präparative Anwendungsbreite, den sterischen Verlauf sowie den Mechanismus [10] der Addition interessierten.

Michael-Addition von Aminen und Alkoholen. – Die Alkinderivate **1a, b, c** reagieren mit Aminen und Alkoholen meist überwiegend im Sinne einer *Michael*-Addition, wobei beim Einsatz konzentrierter Lösungen der Edukte bei Aminen

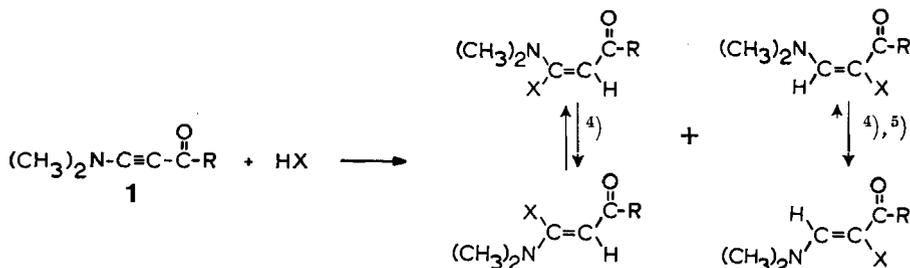
¹⁾ 4. Mitt. über substituierte Aminoacrylderivate. 3. Mitt. siehe [1].

²⁾ Lizentiatsarbeit, Bern (1972).

³⁾ Spätere Synthesen, vgl. [3] [4].

innerhalb einiger Stunden bei Raumtemperatur vollständige Umsetzung eintritt. Dagegen sind für Alkohole energischere Bedingungen (Erhitzen am Rückfluss, Katalyse mit Kalium-*t*-butylat) erforderlich.

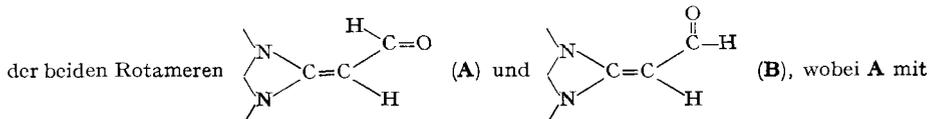
Die anfallenden Addukte **2–10** können nach einfacher Reinigung mit zumeist guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Mittlere Ausbeuten werden dann erhalten, wenn die Addition des Nucleophils an C(2) des Acrylsystems als Konkurrenzreaktion stärker auftritt (siehe weiter unten).



| | R |
|---|------------------|
| a | H |
| b | CH ₃ |
| c | OCH ₃ |

| Nr | X | Nr |
|-----------|--|-----------|
| 2 |  | 11 |
| 3 |  | 12 |
| 4 | (CH ₃) ₂ N | 13 |
| 5 | (C ₂ H ₅) ₂ N | 14 |
| 6 | CH ₃ -NH | 15 |
| 7 |  | 16 |
| 8 | NH ₂ | 17 |
| 9 | CH ₃ -O | |
| 10 | C ₂ H ₅ -O | |

⁴⁾ Die Konformation der Carbonylgruppe wird für die H-überbrückten Verbindungen **6–8** spektroskopisch bewiesen; sie ist für alle andern Verbindungen **2–5** und **9–14** willkürlich gezeichnet. NMR.-Tieftemperaturexperimente von **4a** in CDCl₃ (–50°) zeigen ein Gemisch



transoider Anordnung von Aldehyd- und Vinylproton ($J = 8,5$ Hz) zu 88%, B mit cisoider Anordnung ($J = 3,7$ Hz) zu 12% vorliegt. Dementsprechend ist die Kopplungskonstante bei rascher Rotation (37°) mit 8,3 Hz in CDCl₃ relativ gross, dagegen in CCl₄ bei grösserer Population von B mit 5,5 Hz wesentlich kleiner.

⁵⁾ Die Kontrolle der Addition im NMR.-Spektrum (0 bis 37°) zeigt, dass primär *Z/E*-Gemische anfallen. Nach wenigen Stunden (20°) sind im Gleichgewicht nur die *Z*-konfigurierten Verbindungen **13–17** erkennbar.

Spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die Addukte primärer Amine an die Alkinderivate **1** in unpolaren Lösungsmitteln ausschliesslich in derjenigen Konfiguration vorliegen, welche eine Wasserstoffbrücke zur Carbonylgruppe ermöglicht (siehe weiter unten). Bei oberflächlicher Betrachtung der bei 37° registrierten NMR.-Spektren der Addukte sekundärer Amine könnte man folgern, dass stets nur ein Isomeres vorliege, während sich die entsprechenden Dialkylamino-dimethylamino-acrylsäureester spektroskopisch deutlich als *cis/trans*-Isomerengemische zu erkennen geben. Diese scheinbare Diskrepanz wird durch Tieftemperatur-NMR.-Spektren geklärt, die zeigen, dass auch die Verbindungen **2a–5a** und **2b–5b** zumeist aus Gleichgewichtsgemischen beider geometrischer Isomeren bestehen⁶⁾: Aus den Koaleszenztemperaturen der Tieftemperatur-NMR.-Spektren lassen sich freie Aktivierungsenthalpien für die Rotation um die C=C-Bindung von 14,4 (**4a**), 12,8 (**4b**) und 21,9 kcal/mol (**4c**) ermitteln. Diese Werte belegen, dass kein Einblick in den sterischen Verlauf der Addition von Aminen an Alkinderivate mit Push-pull-Gruppen gewonnen werden kann⁷⁾.

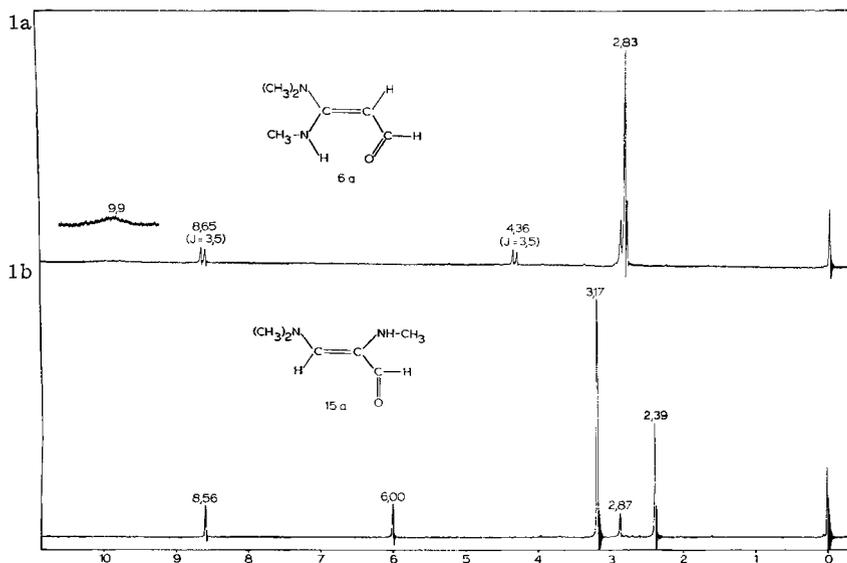


Fig. 1. NMR.-Spektrum von 3-Dimethylamino-3-methylamino-propenal (**6a**) und 3-Dimethylamino-2-methylamino-propenal (**15a**) (CCl₄, 37°)

Parallelreaktionen. – Während Dimethylamino-propionsäure-methylester (**1c**) Nucleophile ausschliesslich an C(3) addiert, machen sich bei 4-Dimethylaminobut-3-in-2-on (**1b**) und Dimethylamino-propinal (**1a**) Nebenprodukte bemerkbar, die sich von den *Michael*-Addukten spektroskopisch deutlich unterscheiden: Das NMR.-Spektrum von 3-Dimethylamino-3-methylamino-propenal (Fig. 1a) enthält das Du-

⁶⁾ Die Lage des Gleichgewichts kann prinzipiell durch Kern-*Overhauser*-NMR.-Messungen bei tiefer Temperatur festgelegt werden.

⁷⁾ Dagegen kann der sterische Verlauf der Addition von Aminen an Acetylen-dicarbonsäureester und Propionsäureester bei schonender Aufarbeitung der Addukte geklärt werden [11].

blett des Aldehyd-Protons bei 8,65 ppm ($J = 3,5$ Hz), das Dublett des Vinyl-Protons bei hohem Feld (4,36 ppm), während sich die Fixierung der sekundären Aminogruppe durch eine Wasserstoffbrücke an der tiefen Lage des H–N-Signals bei 9,9 ppm erkennen lässt. – Im NMR.-Spektrum des Nebenprodukts (Fig. 1b) liegt ein Singulett (1H) im Bereich der Aldehyd-Protonen (8,56 ppm), ein Singulett (1H) bei 6,00 ppm, sowie das Singulett eines leicht gegen Deuterium austauschbaren Protons bei 2,87 ppm. Lage und Multiplizität der Signale sind in guter Übereinstimmung mit 3-Dimethylamino-2-methylamino-propenal (**15a**), wobei die Konfiguration durch Kern-Overhauser-Experimente angezeigt wird⁸⁾. Diese Befunde werden durch analytische und weitere spektroskopische Messungen bestätigt.

Tabelle 1. Ausmass der Konkurrenzreaktion bei der Addition von Aminen an die Alkinderivate **1**⁹⁾ in Tetrahydrofuran¹⁰⁾ ¹¹⁾

| Alkinderivat | Amin | % 2–8 | % 11–17 |
|---|--|--------|---------|
| $ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \text{(1a)} \end{array} $ | NH ₃ | 12 | 88 |
| | $ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} $ | 34 | 66 |
| | CH ₃ –NH ₂ | 52 | 48 |
| | (C ₂ H ₅) ₂ NH | 70 | 30 |
| | (CH ₃) ₂ NH | 86 | 14 |
| |  | 92 | 8 |
| |  | 100 | 0 |
| $ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \text{(1b)} \end{array} $ | NH ₃ | 11) | 11) |
| | $ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} $ | 74 | 26 |
| | CH ₃ –NH ₂ | 76 | 24 |
| | (C ₂ H ₅) ₂ NH | 89 | 11 |
| | (CH ₃) ₂ NH | 94 | 6 |
| |  | ca. 98 | ca. 2 |
| |  | 100 | 0 |

Tabelle 1 macht deutlich, dass sich Amine in der Reihe **1c**⁹⁾ \ll **1b** < **1a** zunehmend an C(2) des Alkinderivates **1** addieren. Die Nebenreaktion nimmt in der Reihe

⁸⁾ Während Bestrahlung mit der Frequenz der NH(CH₃)-Gruppe zu keiner Erhöhung der Signalintensität des Vinylprotons führt, ergibt sich bei der Bestrahlung mit der Frequenz des Aldehyd-Protons ein Kern-Overhauser-Effekt von rund 20%.

⁹⁾ Amine addieren sich an Dimethylamino-propionsäure-methylester (**1c**) innerhalb der NMR.-Genauigkeit ausschliesslich an C(3).

¹⁰⁾ Eine Lösung von 5 Äqu. Amin und 1 Äqu. **1** in Thf wurde bis zum vollständigen Umsatz bei 20° gehalten und nach Abziehen des Lösungsmittels NMR.-spektroskopisch analysiert.

¹¹⁾ Schwankungen des Produktverhältnisses sind auf die unterschiedliche Stabilität der Reaktionsprodukte bei langen Reaktionsdauern oder auf Änderungen der Solvenspolarität zurückzuführen. Da die Addition von NH₃ an **1b** selbst bei 50° nur langsam abläuft, konnte das Produktverhältnis nicht bestimmt werden.

Ammoniak > primäres Amin > sekundäres Amin an Bedeutung ab. Das Verhältnis der beiden Addukte wird durch Variation des Amin-Überschusses praktisch nicht verändert und bleibt während des Verlaufs der Addition konstant. Kinetische NMR.-Messungen ergeben für die Addition von Isopropylamin an Dimethylamino-propinal, dass die Abnahme von **1a** einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung folgt. Tabelle 2 zeigt schliesslich, dass das Produktverhältnis erheblich von der Polarität des Lösungsmittels abhängig ist.

Tabelle 2. Produktverhältnis in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

| Alkinderivat | Amin | Lösungsmittel | % (5a) bzw. (7a) | % (14a) bzw. (16a) |
|--|---|-----------------|---------------------------------------|---|
| $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ 1a | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ | Benzol | 43 | 57 |
| | | Tetrahydrofuran | 70 | 30 |
| | | Acetonitril | 85 | 15 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ 1a | $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{CH}-\text{NH}_2$ | Benzol | 24 | 76 |
| | | Tetrahydrofuran | 34 | 66 |
| | | Acetonitril | 70 | 30 |

Diese Befunde lassen den Schluss zu, dass Amine bei der Addition an Alkinderivate mit Push-pull-Gruppen in einer Parallelreaktion zweiter Ordnung¹²⁾ entweder an C(2) oder an C(3) des Alkinderivates **1** addiert werden können, wobei in den meisten Fällen die *Michael*-Addition vorherrscht. Die Zunahme des *Michael*-Addukts in der Reihe Ammoniak < primäres Amin < sekundäres Amin entspricht der zunehmenden Nucleophilie des Agens. Die Reihe der sekundären Amine lässt vermuten, dass mit zunehmender Raumbeanspruchung desamins die Addition an C(2) begünstigt wird¹³⁾.

Wenn man bedenkt, dass die Geschwindigkeit der Aziridin-Addition an C(3) von **1c** zu **1b** zu **1a** deutlich zunimmt [10], so überrascht der in derselben Reihe steigende Anteil der Addukte **11** bis **17**. Die Ergebnisse können dann erklärt werden, wenn ausser elektronischen auch sterische Effekte massgebend sind: Demnach tritt bei gleicher Grösse der Dimethylaminogruppe und der carbonylhaltigen Funktion (z.B. **1c**) entsprechend der unterschiedlichen Ladungsordnung der Stellungen C(2) und C(3) überwiegend *Michael*-Addition ein. Mit Abnahme der Grösse der carbonylhaltigen Funktion von **1c** zu **1a** wird die Addition an C(2) zunehmend günstiger, so dass nur noch starke Nucleophile kleiner Raumbeanspruchung überwiegend *Michael*-Addition eingehen.

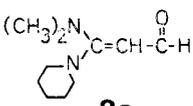
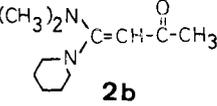
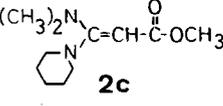
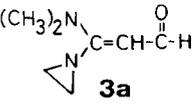
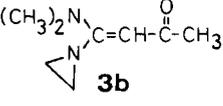
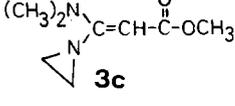
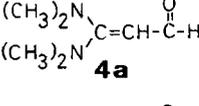
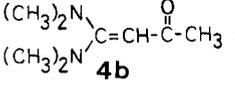
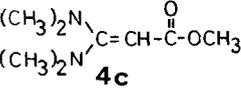
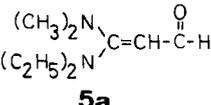
Zusammenfassend müsste die Reaktion von voluminösen und/oder schwachen Nucleophilen an Alkinderivate **1** mit kleiner Pull-Gruppe am meisten «anti-*Michael*-Addukt» liefern. Dies deckt sich mit unsern Ergebnissen¹³⁾.

Spektroskopische Eigenschaften der Michael-Addukte 2–8. (Tab. 3 & 4). – In den NMR.-Spektren macht sich der Einfluss der beiden Aminogruppen an C(3)

¹²⁾ Die Addition von Aziridin an **1a**, **1b** und **1c** gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung [10].

¹³⁾ Die bisherigen experimentellen Befunde für die Amin-Addition an C(2) erlauben keine eindeutige Festlegung des Additionsmechanismus.

Tabelle 3. Daten der 3-Dialkylamino-3-dimethylamino-acrylderivate 2-5¹⁴⁾

| Verbindung | Ausb. % | NMR. (CDCl ₃) δ (ppm) | IR. (CCl ₄) 1800-1490 cm ⁻¹ | UV. (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} (nm); ε |
|--|------------|--|---|--|
|  2a | 90 | 9,13/d (J = 8)/1 H 4,41/d (J = 8)/1 H 3,3/bm/4 H 2,93/s/6 H 1,65/m/6 H | 1625 (s) 1545 (s) 1500 (s) | 255 6800 305 21800 |
|  2b | 94 | 4,44/s/1 H 3,15/bm/4 H 2,85/s/6 H 1,98/s/3 H 1,6/bm/6 H | 1623 (s) 1535 (s) sh 1495 (s) | 254 5900 308 22300 |
|  2c | 94 | 3,96/s + 3,91/s/1 H 3,56/s/3 H 3,1/bm/4 H 2,83/s + 2,79/s/6 H 1,6/bm/6 H | 1680 (s) 1560 (s) 1500 (m) | 250 9700 286 20800 |
|  3a | 95 | 9,69/d (J = 8,3)/1 H 4,77/d (J = 8,3)/1 H 3,04/s/6 H 2,40/s/4 H | 1625 (s) 1555 (s) 1530 (s) sh | 228 6700 303 26000 |
|  3b | 90 | 4,76/s/1 H 2,99/s/6 H 2,28/s/4 H 2,04/s/3 H | 1640 (s) 1525 (s) | 243 4600 305 26500 |
|  3c | 97 | 4,32/s/1 H 3,62/s/3 H 2,92/s/6 H 2,33/s/4 H | 1692 (s) 1565 (s) | 282 21100 |
|  4a | 52 | 8,95/d (J = 5,5)/1 H 4,19/d (J = 5,5)/1 H 2,88/s/12 H | 1625 (s) 1545 (m) 1510 (s) | 252 6450 304 24600 |
|  4b | 86 | 4,43/s/1 H 2,82/s/12 H 1,98/s/3 H | 1622 (s) 1525 (s) sh 1508 (s) | 252 7250 307 21300 |
|  4c | 98 | 3,95/s/1 H 3,59/s/3 H 2,84/bs } total 12H 2,77/bs } | 1677 (s) 1550 (s) 1508 (m-s) | 246 7150 286 19800 |
|  5a | 67 | 9,13/d (J = 8,3)/1 H 4,50/d (J = 8,3)/1 H 3,29/q (J = 7)/4 H 2,90/s/6 H 1,13/t (J = 7)/6 H | 1625 (s) 1545 (s) 1500 (s) | 257 6900 307 23600 |

¹⁴⁾ Massenspektren vgl. exp. Teil.

| | | | | | |
|---|-----------------------|-----------------------|-------------|-----|-------|
| $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} \\ \\ \text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \end{array}$ 5b | 87 | 4,52/s/1H | 1625 (s) | 254 | 6700 |
| | | 3,20/q ($J = 7$)/4H | 1510 (s) sh | 309 | 20400 |
| | | 2,83/s/6H | 1500 (s) | | |
| | | 1,98/s/3H | | | |
| $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} \\ \\ \text{C}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_3 \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \end{array}$ 5c | 91 | 4,07/s + 3,99/s/1H | 1680 (s) | 252 | 9900 |
| | | 3,59/s/3H | 1550 (s) | 288 | 20420 |
| | | 3,22/q ($J = 7$) | 1500 (m) | | |
| | | 3,17/q ($J = 7$) | | | |
| | | 2,85/s + 2,80/s/6H | | | |
| | 1,08/t ($J = 7$)/6H | | | | |

in einer deutlichen Verschiebung der Signale von H-C(2) nach hohem Feld bemerkbar. Die Signale liegen für Aldehyde und Ketone im Bereich von 4,19–4,58 ppm, für Ester im Intervall 3,95–4,05 ppm¹⁵). Eine Abschätzung der Signallage nach der Regel von *Simon* [12] ist nicht zulässig: die berechneten Werte liegen durchwegs um 0,5–0,8 ppm zu hoch. Auch die Signale der Substituenten an der Carbonylgruppe erfahren eine Verschiebung nach hohem Feld, die sich naturgemäss bei Aldehyden recht stark (8,65–9,13 ppm)¹⁴), bei Ketonen (1,87–2,00 ppm) und Estern (3,53–3,62 ppm) schwächer auswirkt. Ferner interessiert, dass die NMR.-Spektren der Aldehyde und Ketone bei 37° infolge geringer C=C-Bindungsordnung [13] die Anwesenheit eines einzigen Isomeren vortäuschen. Tieftemperaturexperimente zeigen aber, dass die Addukte sekundärer Amine meist als *cis/trans*-Gemische vorkommen. Dagegen liegen die Addukte primärer Amine in unpolarem Lösungsmittel einheitlich in der Konfiguration vor, welche eine N-H...O=C-Wasserstoffbrücke ermöglicht. Dies wird durch die tiefe Lage des NH-Protons bei 7,7–10,0 ppm (Aldehyde und Ketone) bzw. 6,3–7,8 ppm (Ester)¹⁶), die kleine Kopplung ($J = 3,5$ Hz)⁴) der *cis*-oiden Aldehyd- bzw. Vinylprotonen von **6a** und **7a**, sowie durch Kern-*Overhauser*-Experimente belegt.

Der Bereich zwischen 1800 und 1500 cm⁻¹ der IR.-Spektren von 3-Bisdialkylamino-acrylderivaten enthält zwei intensive Banden, die den Streckenschwingungen des stark gekoppelten Enamin-carbonyl-systems zuzuordnen sind. Die Bande höherer Wellenzahl dürfte einen grossen Anteil der $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ enthalten und liegt bei Aldehyden und Ketonen bei 1620–1640 cm⁻¹, bei Estern im Bereich von 1677–1692 cm⁻¹. Die zweite breite Absorption ist bei Aldehyden und Ketonen oft als Doppelbande erkennbar und liegt im Bereich von 1495–1555 cm⁻¹, bei Estern im Intervall 1550–1565 cm⁻¹; sie dürfte den grösseren Anteil der Enamin-Streckenschwingung enthalten [16]. – In den IR.-Spektren der Addukte von primären Aminen an die Alkinderivate **1** macht sich die Wasserstoffbrücke im Bereich von 1700–1500 cm⁻¹ in einer Senkung der Wellenzahl der Bande höherer Frequenz und in einer Erhöhung der Wellenzahl der Bande niedriger Frequenz bemerkbar. Demzufolge liegen bei Aldehyden und Ketonen zwei Absorptionen im engen Intervall von 1585–1615 cm⁻¹, während sie nur bei Estern deutlich getrennt bei 1645–1660 bzw. 1600–1615 cm⁻¹ auftreten.

¹⁵) Bei tieferem Feld liegen die Signale der Aziridin-Addukte: Das Signal des Aldehyd-Protons bei 9,69 ppm, die Signale der Vinyl-Protonen bei rund 4,75 ppm (**3a**, **3b**) bzw. 4,32 ppm (**3c**).

¹⁶) Ähnliche Systeme vgl. [13–15].

Tabelle 4. Daten der 3-Alkylamino- bzw. 3-Amino-3-dimethylamino-acrylderivate 6–8¹⁴)

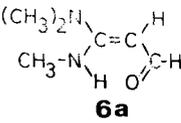
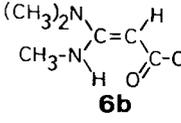
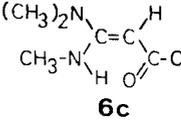
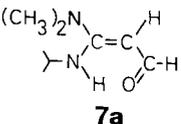
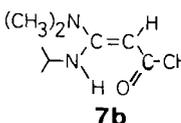
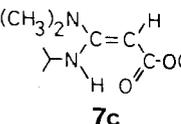
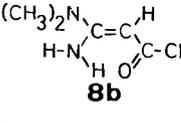
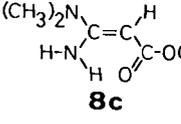
| Verbindung | Ausb. % | NMR. δ (ppm) | IR. (CCl ₄) 1800–1500 cm ⁻¹ | UV. (CH ₂ Cl ₂) λ_{\max} (nm); ϵ |
|--|------------|--|---|---|
|  6a | 30 | 9,9/bs/1H 8,65/d ($J = 3,5$)/1H 4,36/d ($J = 3,5$)/1H 2,88/bs 2,83/s 2,80/bs } total 9H (CCl ₄) | 1610 (s) sh 1590 (s) 1525 (m) | 239 5400 304 19300 |
|  6b | 67 | 10,0/bs/1H 4,50/s/1H 2,82/bs 2,80/s 1,87/s/3H } total 9H (CCl ₄) | 1612 (s) 1591 (s) 1532 (s) | 234 6450 304 20500 |
|  6c | 92 | 7,8/bs/1H 3,98/s/1H 3,53/s/3H 2,78/bd 2,76/s } total 9H (CCl ₄) | 1645 (s) 1603 (s) | ca. 232 5950 283 24200 |
|  7a | 34 | 9,3/bs/1H 8,77/d ($J = 3,5$)/1H 4,41/d ($J = 3,5$)/1H 3,55/m/1H 2,88/s/6H (CCl ₄) 1,22/d ($J = 6,5$)/6H | 1610 (s) sh 1589 (s) 1510 (m-s) | 236 4400 306 17650 |
|  7b | 70 | 9,48/bd/1H 4,51/s/1H 3,50/m/1H 2,80/s/6H 1,88/s/3H (CCl ₄) 1,17/d ($J = 6,5$)/6H | 1602 (s) 1586 (s) 1510 (m-s) | 234 5350 304 21000 |
|  7c | 94 | 7,3/bd/1H 4,02/s/1H 3,53/s 3,40/m } total 4H 2,77/s/6H (CCl ₄) 1,15/d ($J = 6,5$)/6H | 1656 (s) 1605 (s) | ca. 237 4600 278 21000 (C ₆ H ₁₂) |
|  8b | 59 | 7,7/bs/2H 4,58/bs/1H 2,93/s/3H 2,00/s/3H (CDCl ₃) | 1592 (s) 1546 (s) | 291 25400 |
|  8c | 60 | 6,3/bs/2H 4,00/bs/1H 3,62/s/3H 2,89/s/6H (CDCl ₃) | 1648 (s) 1612 (s) 1550 (s) | 274 28800 |

Tabelle 5. Daten der 2-Amino-3-dimethylamino-acryllderivate **13–17**¹⁴⁾

| Verbindung | Ausb. % | NMR. δ (ppm) | IR. (CCl ₄) 1800–1500 cm ⁻¹ | UV. (CH ₂ Cl ₂) λ_{\max} (nm); ϵ |
|--|------------|---|---|---|
| $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \text{H} \diagup \\ \text{C} \diagup \\ \text{O} \\ \text{C}-\text{H} \end{array}$ 13a | 14 | 8,70/s/1H 6,21/s/1H 3,20/s/6H 2,59/s/6H (CCl ₄) | 1662 (m) 1608 (s) | 288 27450 |
| $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \text{H} \diagup \\ \text{C} \diagup \\ \text{O} \\ \text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ 13b | 6 | 6,89/s/1H 3,13/s/6H 2,62/s/6H 2,07/s/3H (CDCl ₃) | 1658 (m) 1600 (s) | 298 17500 |
| $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \text{H} \diagup \\ \text{C} \diagup \\ \text{O} \\ \text{C}-\text{H} \end{array}$ 14a | 29 | 8,77/s/1H 6,44/s/1H (CCl ₄) 3,22/s/6H 2,93/q ($J = 7$)/4H 0,93/t ($J = 7$)/6H | 1660 (m) sh 1605 (s) | 288 28600 |
| $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \text{H} \diagup \\ \text{C} \diagup \\ \text{O} \\ \text{C}-\text{NH}-\text{CH}_3 \end{array}$ 15a | 30 | 8,56/s/1H 6,00/s/1H 3,17/s/6H 2,87/s/1H (CCl ₄) 2,39/s/3H | 1612 (s) | 311 17250 |
| $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \text{H} \diagup \\ \text{C} \diagup \\ \text{O} \\ \text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ 15b | 22,5 | 6,58/s/1H 3,42/s/1H 3,10/s/6H 2,33/s/3H (CCl ₄) 2,08/s/3H | 1656 (m) 1605 (s) | 323 16250 |
| $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \text{H} \diagup \\ \text{C} \diagup \\ \text{O} \\ \text{C}-\text{NH} \end{array}$ 16a | 51 | 8,63/s/1H 6,12/s/1H 3,5/bs/1H 3,18/s/6H 2,85/m/1H 1,01/d ($J = 6,5$)/6H | 1608 (s) | 316 15150 |
| $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \text{H} \diagup \\ \text{C} \diagup \\ \text{O} \\ \text{C}-\text{NH} \end{array}$ 16b | 24,5 | 6,60/s/1H 3,60/s/1H 3,07/s/6H 2,85/m/1H 2,09/s/3H 0,96/d ($J = 6$)/6H | 1645 (m) 1599 (s) | 331 13150 |
| $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \text{H} \diagup \\ \text{C} \diagup \\ \text{O} \\ \text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$ 17a | 40 | 8,54/s/1H 5,89/s/1H 3,16/s/6H 2,77/bs/2H (CDCl ₃) | 1680 (m) sh 1605 (s) | 320 18770 |

Die **UV.-Spektren** der Addukte primärer und sekundärer Amine an die Alkin-derivate (2–8) enthalten ausser einer kurzwelligen Bande mittlerer Intensität ($\lambda_{\max} = 230\text{--}257\text{ nm}$) eine intensive Bande bei 303–309 nm (Aldehyde, Ketone) bzw. 278–288 nm, die im Vergleich zu den entsprechenden Acrylverbindungen erwartungsgemäss bathochrom verschoben ist, aber im Vergleich zu den nach Woodward [16] abgeschätzten Werten erheblich hypsochrom liegen.

In allen **Massenspektren** der Verbindungen 2–7 ist das Molekelion mit einer Intensität von 4 bis 70% erkennbar, wobei folgende Fragmentierungen bevorzugt ablaufen: Abspaltung von Dialkylaminradikalen aus dem Molekelion führt zu Ionen der Masse $M - 44$ bzw. $M - R'R''N$, die von Fragmenten ($M - R_2N \pm 1$) begleitet werden, welche durch Eliminierung von Neutralmolekeln entstehen. Erwartungsgemäss werden die der Carbonylgruppe benachbarten Einfachbindungen leicht gespalten, wobei sowohl Ionen des Typs $M - R$ – die bei Ketonen ($M - CH_3$) und Estern ($M - OCH_3$) recht intensiv sind – wie auch Fragmente $M - CO - R$ auftreten. Beide Kationen zerfallen unter Eliminierung von Neutralmolekeln der Masse $R'R''N \pm 1$. – Eine weitere Zerfallsreihe, die besonders bei Aldehyden und Ketonen zu intensiven Ionen der Masse $M - 17$ führt, wird durch Abspaltung von OH-Radikalen aus dem Molekelion eingeleitet. – In untergeordnetem Masse kann auch ein Alkylrest der Aminogruppe abgespalten werden, wobei die dem Austritt des grösseren Restes entsprechenden Ionen intensiver sind.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.333.70) für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. K. Hafner, TH Darmstadt, für anregende Diskussionen und wertvolle Ratschläge.

Experimenteller Teil¹⁷⁾

Die Smp. sind nicht korrigiert. UV.-, IR.-, NMR.- und Massenspektren wurden mit folgenden Geräten registriert: UV.: Beckmann DK 2A und Cary 17; IR.: Beckman IR9 und Perkin-Elmer IR457; NMR.: Varian A-60A und T-60; MS.: Varian-Mat CH5 (direkter oder indirekter Probeinlass, Elektronenenergie 70 eV). Spektroskopische Abkürzungen: *s* Singulett, *d* Dublett, *t* Triplett, *q* Quartett, *m* Multiplett, (vs) sehr stark, (s) stark, (m) mittel, b breit, sh Schulter. – Weitere Abkürzungen: An = Acetonitril, Alk = Äthanol, Ä = Äther, Bzl = Benzol, Mc = Methylchlorid, Thf = Tetrahydrofuran, RV. = Rotationsverdampfer. Alle Reaktionen wurden in abs. Lösungsmitteln mit abs. Reagenzien durchgeführt. – Die Elementaranalysen verdanken wir Herrn Dr. Kurt Eder, Laboratoire Microchimique, Ecole de Chimie, Universität Genf. – Zur Chromatographie verwendete Sorbentien: Silicagel Merck Nr. 7734, Aluminiumoxid Camag Nr. 504, basisch und Merck Nr. 1076, Cellulose mikrokristallin Merck Nr. 2331.

A. Reaktionen der Alkinderivate 1 mit Aminen. – *Allgemeine Arbeitsvorschrift.* In einem 25 ml Zweihals-Spitzkolben mit Zweihals-Aufsatz, Thermometer, Tropftrichter und N_2 -Überleitungsrohr wird eine Lösung von 1 bei Raumtemp. unter Rühren (Magnetrührer) mit einer Lösung desamins versetzt. Man lässt *x* Std. bei Raumtemp. reagieren, engt bei 0° am RV. ein und schleppt überschüssiges Amin mehrmals mit kleinen Mengen Thf ab. Das Reaktionsgemisch wird durch Chromatographie bei Raumtemp. gereinigt, wobei man Lösungsmittelsuren nach dem Einengen am RV. mehrmals mit Mc entfernt. Das Produkt wird bei –70° aufbewahrt und für die Aufnahme der Spektren bei 10^{-4} bis 10^{-5} Torr und 20 bis 60° kurzwegdestilliert, wobei die Verbindungen 2–8 und 11–17 als farblose oder blassgelbe Öle bzw. Kristalle¹⁸⁾ anfallen.

¹⁷⁾ Wir danken Fr. L. Hänni für die geschickte experimentelle Mitarbeit, Frau M. Niederhauser für die Aufnahme der NMR.- und IR.-Spektren.

¹⁸⁾ Bei fehlender Angabe in der Vorschrift werden nach der Destillation blassgelbe oder farblose Öle erhalten.

Nach dieser Vorschrift (Abweichungen sind ausdrücklich angegeben) wurden hergestellt:

3-Dimethylamino-3-piperidino-propenal (2a). 0,292 g (3 mmol) Dimethylamino-propinal (**1a**) und 0,852 g (10 mmol) Piperidin werden 3 Std. in 3 ml Mc umgesetzt und an Silicagel mit Thf/Alk 2:1 chromatographiert: 0,49 g (90%) **1a**¹⁹. MS.²⁰: 182 (*M*⁺, 25), 165 (24), 153 (3,5), 138 (8,5), 127 (14), 113 (32), 112 (15), 110 (7), 99 (8,5), 98 (27), 96 (5), 86 (12), 85 (12), 84 (100), 82 (27), 72 (12), 71 (14), 70 (58), 69 (14), 57 (20), 56 (46), 55 (25), 54 (10), 51 (10), 49 (30), 45 (8,5), 44 (36), 43 (25), 42 (49), 41 (36), 39 (12).

4-Dimethylamino-4-piperidino-but-3-en-2-on (2b). 0,333 g (3,0 mmol) 4-Dimethylaminobut-3-in-2-on (**1b**) und 0,85 g (10 mmol) Piperidin werden 15 Std. in 3 ml Thf umgesetzt und mit Thf an Aluminiumoxid basisch III chromatographiert: 0,555 g (94%) kristallines **2b**. MS.²⁰: 196 (*M*⁺, 12), 181 (3,5), 179 (5), 153 (5), 152 (3,5), 138 (3,5), 113 (14), 110 (11), 98 (60), 96 (12), 86 (7), 84 (56), 82 (9), 72 (14), 71 (7), 70 (100), 69 (12), 68 (9), 56 (26), 55 (23), 54 (12), 44 (12), 43 (44), 42 (35), 41 (33), 39 (9).

$C_{11}H_{20}N_2O$ Ber. C 67,30 H 10,27 N 14,27% Gef. C 67,23 H 10,37 N 14,19%

3-Dimethylamino-3-piperidino-acrylsäure-methylester (2c). 0,385 g (3,03 mmol) Dimethylamino-propionsäure-methylester (**1c**) und 0,85 g (10 mmol) Piperidin werden 3 Tage in 3 ml Thf umgesetzt und an Cellulose mit Mc chromatographiert. 0,603 g (94%) **2c**. MS.²⁰: 212 (*M*⁺, 30), 183 (6), 181 (12), 171 (9), 170 (18), 169 (3), 168 (6), 144 (6), 139 (15), 129 (25), 128 (19), 127 (30), 114 (64), 100 (48), 99 (9), 98 (45), 88 (13), 86 (67), 84 (100), 82 (22), 72 (51), 71 (12), 70 (27), 69 (22), 68 (25), 59 (9), 58 (9), 57 (12), 56 (12), 55 (19), 49 (25), 47 (22), 44 (30), 43 (25), 42 (45), 41 (25).

$C_{11}H_{20}N_2O_2$ Ber. C 62,23 H 9,50 N 13,20% Gef. C 62,49 H 9,26 N 13,21%

3-Aziridino-3-dimethylamino-propenal (3a): 0,301 g (3,1 mmol) 3-Dimethylamino-propinal (**1a**) und 0,43 g (10 mmol) Aziridin werden 12 Std. in 3 ml Mc umgesetzt und an Silicagel mit Thf chromatographiert: 0,415 g (95%) **3a**¹⁹. MS.²⁰: 140 (*M*⁺, 30), 139 (6), 125 (3), 123 (13), 113 (15), 111 (4,5), 98 (10,5), 97 (31), 96 (6), 87 (9), 86 (9), 84 (13), 83 (12), 82 (15), 72 (12), 71 (24), 70 (39), 69 (52), 68 (30), 67 (7,5), 57 (10), 56 (15), 55 (27), 54 (9), 51 (6), 49 (21), 44 (69), 43 (39), 42 (100), 41 (42), 40 (10), 39 (10).

4-Aziridino-4-dimethylamino-but-3-en-2-on (3b). 0,333 g (3 mmol) 4-Dimethylamino-but-3-in-2-on (**1b**) und 0,43 g (10 mmol) Aziridin werden 24 Std. in 3 ml Thf umgesetzt und an Aluminiumoxid basisch III mit Thf chromatographiert: 0,416 g (90%) **3b** als blassgelbe Kristalle, Smp. 70–72°. MS.²⁰: 154 (*M*⁺, 47), 139 (21), 137 (7), 112 (37), 111 (72), 98 (9), 97 (5), 96 (14), 94 (5), 84 (39), 83 (81), 82 (56), 72 (26), 70 (40), 69 (28), 68 (75), 67 (7), 58 (7), 56 (21), 55 (26), 54 (14), 44 (55), 43 (100), 42 (90), 41 (28), 39 (10).

$C_8H_{14}N_2O$ Ber. C 62,31 H 9,15 N 18,17% Gef. C 62,27 H 9,23 N 18,23%

3-Aziridino-3-dimethylamino-acrylsäure-methylester (3c). 0,381 g (3 mmol) Dimethylamino-propionsäure-methylester (**1c**) und 0,43 g (10 mmol) Aziridin werden 5 Tage in 3 ml Thf umgesetzt und an Cellulose mit Mc chromatographiert: 0,495 g (97%) **3c**, als blassgelbe Kristalle Smp. 52–54°. MS.²⁰: 170 (*M*⁺, 57), 155 (1), 139 (43), 128 (23), 127 (91), 114 (5), 112 (6), 100 (100), 99 (21), 98 (7), 96 (7), 84 (6), 83 (6), 82 (34), 74 (6), 72 (44), 71 (5), 70 (11), 69 (26), 68 (45), 67 (8,5), 59 (10), 58 (12), 57 (7), 56 (10), 55 (11), 44 (56), 43 (35), 42 (44), 41 (20).

$C_8H_{14}N_2O_2$ Ber. C 56,45 H 8,29 N 16,46% Gef. C 56,44 H 8,05 N 16,63%

3,3-Bis-dimethylamino-acrolein (4a) und *2,3-Bis-dimethylamino-acrolein (13a)*. 0,20 g (2,06 mmol) Dimethylamino-propinal (**1a**) werden 4 Std. mit 8 ml 0,6M Dimethylamin in Thf umgesetzt. Das Rohprodukt enthält laut NMR. **4a** und **13a** im Verhältnis 85:15.

Chromatographie an Silicagel mit Thf/Alk 3:1 ergibt (bei teilweiser Zersetzung) 0,153 g (52%) **4a**¹⁹. – MS.²⁰: 142 (*M*⁺, 58), 127 (3), 126 (3), 125 (14), 114 (3), 113 (3), 111 (3), 100 (3), 99 (17), 98 (33), 97 (42), 86 (6), 85 (3), 84 (17), 83 (44), 82 (92), 81 (3), 80 (3), 72 (30), 71 (11), 70 (47), 69

¹⁹) Wegen der ausserordentlich hygroskopischen Eigenschaften der Verbindung lieferte die Elementaranalyse fehlerhafte Werte.

²⁰) Hauptfragmente (rel. Intensität in %).

(17), 68 (17), 67 (6), 58 (30), 57 (14), 56 (20), 55 (8), 54 (6), 53 (6), 46 (6), 45 (8), 44 (53), 43 (22), 42 (100), 41 (22), 40 (61), 39 (8).

Chromatographie eines analogen Ansatzes an Aluminiumoxid basisch III mit Thf ergibt (unter teilweiser Zersetzung) 0,041 g (14%) **13a¹⁹**. MS.²⁰: 142 (*M*⁺, 30, 126 (7), 125 (100), 114 (4), 99 (7), 98 (53), 85 (10), 84 (61), 83 (5), 82 (37), 72 (17), 71 (10), 70 (77), 69 (19), 68 (12), 56 (28), 55 (33), 54 (7), 44 (18), 43 (7), 42 (30), 51 (5), 40 (10,5)).

4,4-Bis-dimethylamino-but-3-en-2-on (**4b**) und 3,4-Bis-dimethylamino-but-3-en-2-on (**13b**). 0,20 g (1,8 mmol) 4-Dimethylamino-but-3-in-2-on (**1b**) werden 36 Std. bei 37° mit 8 ml 0,6 M Dimethylamin in Thf umgesetzt. Das Rohprodukt enthält laut NMR. **4b** und **13b** im Verhältnis 93:7. Zweimalige Chromatographie an Aluminiumoxid basisch III mit Thf (**4b**) und anschliessend Alk (**13b**) ergibt insgesamt 0,242 g (86%) **4b¹⁹** und 0,017 g (6%) **13b¹⁹**. MS.²⁰ von **4b**: 156 (*M*⁺, 10), 141 (6), 139 (18), 113 (6), 112 (26), 98 (58), 96 (8), 85 (6), 82 (8), 72 (32), 71 (8), 70 (100), 69 (6), 68 (10), 56 (42), 55 (22), 54 (6), 44 (14), 43 (34), 42 (32), 41 (8). – MS.²⁰ von **13b**: 156 (*M*⁺, 58), 139 (17), 113 (21), 112 (21), 100 (17), 99 (8), 98 (100), 97 (67), 96 (25), 84 (8), 83 (29), 82 (8), 72 (25), 71 (8), 70 (67), 69 (12), 68 (21), 58 (29), 57 (8), 56 (29), 55 (21), 54 (8), 45 (8), 44 (37), 43 (54), 42 (92), 41 (17), 40 (17), 39 (8).

3,3-Bis-dimethylamino-acrylsäure-methylester (**4c**). 0,20 g (1,57 mmol) Dimethylamino-propionsäure-methylester (**1c**) werden 6 Tage bei 37° mit 8 ml 0,6 M Dimethylamin in Thf umgesetzt und an Aluminiumoxid basisch III mit Thf/Alk 1:3 chromatographiert: 0,264 g (98%) **4c**. MS.²⁰: 172 (*M*⁺, 48), 157 (3), 141 (20), 129 (23), 128 (19), 115 (6), 114 (100), 98 (37), 85 (3), 83 (3), 82 (22), 72 (67), 71 (9), 70 (25), 69 (16), 68 (16), 59 (4), 57 (3), 56 (9), 55 (20), 54 (6), 53 (3), 52 (3), 45 (6), 44 (25), 43 (6), 42 (31), 41 (6).

C₈H₁₆N₂O₂ Ber. C 55,79 H 9,36 N 16,27% Gef. C 55,34 H 9,67 N 16,08%

3-Diäthylamino-3-dimethylamino-propenal (**5a**) und 2-Diäthylamino-3-dimethylamino-propenal (**14a**). 0,310 g (3,2 mmol) Dimethylaminopropinal (**1a**) und 0,73 g (10 mmol) Diäthylamin werden 24 Std. in 3 ml Mc umgesetzt. Das Rohprodukt enthält laut NMR. **5a** und **14a** im Verhältnis 7:3. Chromatographie an Silicagel mit Thf ergibt 0,16 g (29%) **14a¹⁹** (1. Fraktion) und 0,36 g (67%) **5a¹⁹** (2. Fraktion). MS.²⁰ von **5a**: 170 (*M*⁺, 24), 153 (42), 141 (14,5), 126 (14,5), 113 (5), 112 (3), 111 (2), 110 (3), 99 (13), 98 (50), 97 (5), 96 (5), 84 (47), 83 (5), 82 (29), 72 (48), 71 (18), 70 (100), 69 (14,5), 68 (14,5), 56 (26), 55 (24), 54 (10), 44 (21), 43 (8), 42 (47), 41 (14,5). – MS.²⁰ von **14a**: 170 (*M*⁺, 45), 127 (3), 125 (3), 113 (3), 112 (5), 111 (8), 110 (3), 100 (5), 99 (13), 98 (13), 97 (10,5), 96 (8), 86 (5), 84 (10,5), 83 (32), 82 (100), 72 (45), 70 (10,5), 68 (10,5), 58 (13), 56 (10,5), 55 (5), 54 (5), 45 (5), 44 (13), 43 (8), 42 (32), 41 (8), 40 (16).

4-Diäthylamino-4-dimethylamino-but-3-en-2-on (**5b**). 0,332 g (3,0 mmol) 4-Dimethylaminobut-3-in-2-on (**1b**) und 0,73 g (10 mmol) Diäthylamin werden 36 Std. in 3 ml Mc umgesetzt und an Aluminiumoxid basisch III mit Thf chromatographiert: 0,477 g (87%) zähflüssiges **5b¹⁹**. MS.²⁰: 184 (*M*⁺, 21), 169 (5), 167 (8), 156 (2,5), 155 (15), 141 (2,5), 140 (5), 139 (2,5), 126 (2,5), 125 (1,5), 124 (2,5), 113 (13), 112 (26), 111 (2,5), 100 (2,5), 99 (5), 98 (59), 97 (2,5), 96 (13), 84 (15), 83 (5), 82 (8), 72 (33), 71 (10), 70 (100), 69 (8), 68 (18), 56 (23), 55 (13), 54 (8), 44 (10), 43 (33), 42 (31), 41 (13).

3-Diäthylamino-3-dimethylamino-acrylsäure-methylester (**5c**). 0,383 g (3,02 mmol) Dimethylamino-propionsäure-methylester (**1c**) und 0,73 g (10 mmol) Diäthylamin werden 4 Tage bei 40° in 3 ml Thf umgesetzt und an Cellulose mit Mc chromatographiert: 0,55 g (91%) **5c¹⁹**. MS.²⁰: 200 (*M*⁺, 4), 171 (28), 169 (6), 139 (5), 129 (5), 128 (26), 127 (5), 126 (5), 125 (12), 114 (49), 100 (37), 98 (33), 97 (9), 96 (35), 84 (7), 83 (12), 82 (49), 81 (21), 80 (14), 72 (72), 71 (16), 70 (37), 69 (58), 68 (84), 59 (14), 58 (19), 57 (12), 56 (37), 55 (44), 54 (26), 53 (19), 52 (23), 51 (7), 44 (37), 43 (19), 42 (100), 41 (35), 40 (12), 39 (16).

3-Dimethylamino-3-methylamino-propenal (**6a**) und 3-Dimethylamino-2-methylamino-propenal (**15a**). 0,970 g (10 mmol) Dimethylamino-propinal (**1a**) werden 6 Std. mit 12 mmol Methylamin in 12 ml Thf umgesetzt: Nach der Kugelrohrdestillation 0,770 g (60%) 50:50-Gemisch **6a** und **15a**. Zur Trennung der Isomeren chromatographiert man an Silicagel²¹ zunächst mit Ä/Thf 4:1 und eluiert **15a¹⁹**, dann mit Ä/Thf 1:4 und gewinnt **6a¹⁹**. MS.²⁰: von **6a**: 128 (*M*⁺, 70), 111 (53), 102 (5), 100 (17), 98 (5), 85 (9), 84 (100), 83 (13), 82 (42), 72 (10), 71 (15), 70 (30), 69 (12),

²¹) Durch Erhitzen über der Bunsenflamme getrocknet.

68 (14), 58 (9), 57 (8), 56 (100), 55 (30), 54 (17), 46 (12), 45 (14), 44 (83), 43 (11), 42 (57), 41 (31), 40 (10), 39 (5). - MS.²⁰) von **15a**: 128 (*M*⁺, 100), 113 (4), 111 (32), 99 (6), 98 (6), 97 (3), 96 (3), 86 (6), 85 (17), 84 (22), 83 (45), 82 (36), 72 (12), 71 (4), 70 (16), 69 (14), 68 (7), 59 (13), 58 (37), 57 (11), 56 (28), 55 (18), 54 (8), 45 (14), 44 (63), 43 (13), 42 (80), 41 (16), 40 (6).

4-Dimethylamino-4-methylamino-but-3-en-2-on (6b) und **4-Dimethylamino-3-methylamino-but-3-en-2-on (15b)**. 1,11 g (10 mmol) 4-Dimethylamino-but-3-in-2-on (**1b**) werden 12 Std. mit 60 mmol Methylamin in 12 ml Thf umgesetzt: Nach der Kugelrohrdestillation 1,28 g (90%) 75:25-Gemisch **6b** und **15b**. Zur Trennung der Isomeren chromatographiert man an Silicagel²¹) zunächst mit \ddot{A} /Thf 4:1 und eluiert **15b**¹⁹), dann mit \ddot{A} /Thf 1:1 und gewinnt **6b**¹⁹). MS.²⁰) von **6b**: 142 (*M*⁺, 42), 127 (22), 125 (21), 99 (9), 98 (55), 84 (22), 82 (60), 72 (14), 71 (10), 70 (22), 69 (6), 68 (9), 58 (13), 57 (10), 56 (100), 55 (19), 54 (13), 46 (19), 45 (9), 44 (47), 43 (51), 42 (63), 41 (28), 40 (9), 39 (14). - MS.²⁰) von **15b**: 142 (*M*⁺, 76), 127 (12), 125 (20), 112 (8), 100 (18), 99 (26), 98 (24), 96 (16), 86 (34), 85 (8), 84 (40), 83 (60), 72 (8), 71 (6), 70 (12), 69 (16), 68 (10), 58 (78), 57 (10), 56 (34), 55 (12), 54 (12), 45 (12), 44 (56), 43 (40), 42 (100), 41 (22).

3-Dimethylamino-3-methylamino-acrylsäure-methylester (6c). 0,635 mg (5mmol) Dimethylamino-propionsäure-methylester (**1c**) werden 12 Std. mit 35 mmol Methylamin in 8 ml Thf umgesetzt: Man erhält nach der Kugelrohrdestillation 0,730 g (92%) **6c**¹⁹). MS.²⁰): 158 (*M*⁺, 55), 143 (5), 141 (3), 129 (9), 128 (8), 127 (38), 126 (11), 115 (9), 114 (100), 113 (6), 100 (6), 99 (5), 98 (14), 97 (4), 96 (7), 85 (20), 84 (12), 83 (8), 82 (74), 74 (7), 73 (5), 72 (87), 71 (10), 70 (20), 69 (17), 68 (12), 59 (13), 58 (13), 57 (14), 56 (44), 55 (45), 54 (19), 46 (24), 45 (12), 44 (84), 43 (18), 42 (71), 41 (19), 40 (8), 39 (6).

3-Dimethylamino-3-isopropylamino-propenal (7a) und **3-Dimethylamino-2-isopropylamino-propenal (16a)**. 0,970 g (10 mmol) Dimethylamino-propinal (**1a**) und 2,9 g (50 mmol) Isopropylamin werden 3 Std. in 5 ml Thf umgesetzt: Nach der Kugelrohrdestillation 1,33 g (85%) 40:60-Gemisch **7a** und **16a**.

$C_8H_{16}N_2O$ Ber. C 61,50 H 10,32 N 17,93% Gef. C 61,45 H 10,42 N 17,76%

Zur Trennung der Isomeren chromatographiert man an Silicagel²¹) zunächst mit \ddot{A} /Thf 3:1 und eluiert **16a**, dann mit \ddot{A} /Thf 1:2 und gewinnt **7a**¹⁹). MS.²⁰) von **7a**: 156 (*M*⁺, 7,5), 141 (3), 139 (4), 128 (7), 127 (2), 115 (2), 114 (2), 113 (2), 112 (2), 98 (5,5), 97 (4), 88 (2,5), 87 (4), 86 (9), 85 (4), 84 (11), 82 (5,5), 71 (11), 70 (28), 58 (10), 57 (16), 56 (12), 55 (6), 49 (9), 47 (6), 46 (5,5), 45 (13), 44 (36), 43 (39), 42 (100), 41 (44), 40 (10), 39 (18). - MS.²⁰) von **16a**: 156 (*M*⁺, 44), 141 (2), 139 (2), 113 (15), 112 (7), 111 (4), 100 (3,5), 99 (22), 98 (9), 97 (11), 96 (4), 87 (19), 86 (13), 85 (40), 84 (16,5), 83 (25), 82 (65), 72 (24), 70 (34), 69 (11,5), 68 (11,5), 61 (9), 58 (39), 57 (17), 56 (14), 55 (9), 45 (23), 44 (100), 43 (73), 42 (94), 41 (47), 40 (10), 39 (19).

4-Dimethylamino-4-isopropylamino-but-3-en-2-on (7b) und **4-Dimethylamino-3-isopropylamino-but-3-en-2-on (16b)**. 1,11 g (10 mmol) 4-Dimethylamino-but-3-in-2-on (**1b**) und 4,0 g (68 mmol) Isopropylamin werden 12 Std. in 3 ml Thf umgesetzt: Nach der Kugelrohrdestillation 1,59 g (94%) 74:26-Isomerenmischung von **7b**¹⁹) und **16b**¹⁹). Zur Trennung der Isomeren chromatographiert man 2mal an Silicagel²¹) mit \ddot{A} /Thf 4:1 und eluiert **16b** (1. Fraktion) und **7b** (2. Fraktion). - MS.²⁰) von **7b**: 170 (*M*⁺, 37), 155 (14), 153 (10), 127 (12), 126 (4), 125 (6), 113 (24,5), 112 (12), 111 (8), 98 (51), 97 (10), 96 (8), 85 (12), 84 (61), 83 (8), 82 (12), 72 (20), 71 (20), 70 (100), 68 (29), 58 (22), 57 (8), 56 (24), 55 (16), 54 (10), 46 (17), 45 (16), 44 (83), 43 (73), 42 (73), 41 (45), 40 (10), 39 (20). - MS.²⁰) von **16b**: 170 (*M*⁺, 62), 155 (4), 153 (1), 127 (47), 125 (7), 113 (15), 112 (20), 100 (33), 99 (10), 98 (67), 97 (10), 96 (31), 86 (48), 85 (17), 84 (20), 83 (31), 82 (27), 72 (12), 71 (14), 70 (26), 69 (10), 68 (17), 58 (51), 57 (18), 56 (16), 55 (8), 44 (37), 43 (65), 42 (100), 41 (38), 40 (8), 39 (15).

3-Dimethylamino-3-isopropylamino-acrylsäure-methylester (7c). 0,635 g (5 mmol) Dimethylamino-propionsäure-methylester (**1c**) und 2,9 g (50 mmol) Isopropylamin werden 24 Std. in 2 ml Thf umgesetzt: Nach der Kugelrohrdestillation 0,875 g (94%) **7c**. - MS.²⁰): 186 (*M*⁺, 60), 171 (20), 155 (16), 143 (15), 141 (7), 140 (7), 129 (16), 128 (17), 127 (6), 115 (13), 114 (94), 113 (22), 100 (66), 99 (6), 98 (15), 86 (19), 85 (7), 84 (6), 83 (7), 82 (15), 74 (7), 72 (45), 71 (27), 70 (35), 69 (12), 68 (45), 59 (10), 58 (33), 57 (14), 56 (14), 55 (19), 54 (7), 46 (20), 45 (19), 44 (100), 43 (37), 42 (46), 41 (45), 40 (9), 39 (13).

$C_9H_{18}N_2O_2$ Ber. C 58,04 H 9,74 N 15,04% Gef. C 57,96 H 9,82 N 14,97%

3-Amino-3-dimethylamino-propenal (**8a**)²²) und 2-Amino-3-dimethylamino-propenal (**17a**)²³). 0,240 g (2,47 mmol) Dimethylamino-propinal (**1a**) werden zwei Tage bei 50° mit 12 mmol NH₃ in 24 ml Thf umgesetzt. Im anfallenden Isomerenmisch liegen **8a** und **17a** im Verhältnis 12:88 vor. Man chromatographiert an Aluminiumoxid basisch III zunächst mit Thf/Mc 3:1, wobei die cluierte braune Fraktion verworfen wird, dann mit Thf und erhält 0,113 g (40%) **17a**¹⁹) als braune Kristalle. Nach Umkristallisation aus Essigester bei –70° hellbraune Kristalle, Smp. 38,2–38,7°. Die Verbindung färbt sich beim Stehen bei 20° schwarz. MS.²⁰): 114 (M⁺, 58), 98 (5,5), 97 (64), 86 (4), 85 (5,5), 84 (3), 83 (5,5), 82 (4), 72 (7), 71 (5,5), 70 (17), 69 (24), 68 (8), 58 (17), 57 (12), 56 (14), 55 (10), 45 (25), 44 (82), 43 (24), 42 (100), 41 (25), 40 (11).

B. Reaktionen der Alkinderivate 1 mit Alkoholen. – 4-Dimethylamino-4-methoxy-but-3-en-2-on (**9b**)²³). 0,550 g (5 mmol) 4-Dimethylamino-but-3-in-2-on (**1b**) werden bei Raumtemp. mit 5 ml Methanol und 0,05 g Kalium-*t*-butylat- versetzt, dann während 30 Min. am Rückfluss erhitzt. Man engt bei 10 Torr/20° ein, löst in wenig Ä, filtriert vom Rückstand ab und engt die Lösung erneut ein. Nach der Destillation im Kugelrohr bei 10⁻⁴ Torr/20° verbleiben 0,580 g (81%) **9b** als farbloses Öl. – NMR. (CCl₄): 4,39/s/1H, 3,80/s/3H, 2,91/s/6H, 1,91/s/3H. – UV. (CH₂Cl₂): λ_{max} = 296 (ε = 17550). MS.²⁰): 143 (M⁺, 29), 128 (39), 126 (12), 112 (7), 105 (5), 100 (17), 99 (7), 98 (11), 89 (6), 87 (15), 85 (11), 73 (6), 72 (48), 71 (5), 70 (13), 69 (11), 68 (7), 59 (5), 58 (6), 57 (7), 56 (7), 55 (9), 45 (17), 44 (100), 43 (55), 42 (31), 41 (7).

C₇H₁₃NO₂ Ber. C 58,72 H 9,15 N 9,78% Gef. C 58,87 H 9,22 N 9,81%

Analog (Abweichungen sind ausdrücklich angegeben) wurden hergestellt:

3-Dimethylamino-3-methoxy-acrylsäure-methylester (**9c**). Aus 0,635 g (5 mmol) Dimethylamino-propionsäure-methylester (**1c**) und 6 ml Methanol erhält man nach 2 Std. Erhitzen am Rückfluss 0,660 g (83%) **9c** als farbloses Öl. NMR.: (3,99/s + 3,92/bs + 3,64/bs/total 4H, 3,47/s/3H, 2,87/bs + 2,80/bs/total 6H. UV.: λ_{max} = 275,5 nm (ε = 18900). MS.²⁰): 159 (M⁺, 21), 144 (9,5), 129 (5), 128 (40), 114 (9), 101 (7), 100 (5), 98 (8), 86 (10), 82 (8), 72 (34), 70 (5,5), 69 (17), 68 (7), 59 (11), 58 (3), 57 (7), 56 (4), 55 (9), 45 (8,5), 44 (100), 43 (10), 42 (27), 41 (5).

C₇H₁₃NO₃ Ber. C 52,82 H 8,23 N 8,80% Gef. C 52,90 H 8,35 N 8,68%

3-Äthoxy-3-dimethylamino-propenal (**10a**). Aus 0,485 g (5 mmol) Dimethylamino-propinal (**1a**) und 5 ml Äthanol erhält man nach 1 Std. Erhitzen am Rückfluss und Chromatographie an Silicagel²¹) 0,540 g (75%) **10a** als farbloses Öl. NMR. (CCl₄): 9,21/d (J = 7)/1H, 4,40/d (J = 7)/1H, 4,10/q (J = 7)/2H, 2,93/s/6H, 1,38 t (J = 7)/3H. UV. (CH₂Cl₂): λ_{max} = 292 nm (ε = 25700). MS.²⁰): 143 (M⁺, 64), 126 (28), 115 (19), 114 (13), 100 (5), 99 (12), 98 (31), 88 (13), 87 (39), 86 (19), 84 (47), 82 (20), 72 (51), 71 (79), 70 (47), 69 (30), 68 (10), 58 (18), 57 (10), 56 (34), 55 (28), 54 (10), 46 (47), 45 (100), 44 (>100), 43 (61), 42 (84), 41 (14).

C₇H₁₃NO₂ Ber. C 58,72 H 9,15 N 9,78% Gef. C 58,79 H 9,31 N 9,68%

3-Äthoxy-3-dimethylamino-but-3-en-2-on (**10b**). Aus 0,555 g (5 mmol) 4-Dimethylamino-but-3-in-2-on (**1b**) und 5 ml Äthanol erhält man nach 1 Std. Erhitzen am Rückfluss 0,665 g (85%) **10b** als farbloses Öl. NMR. (CCl₄): 4,38/s/1H, 4,09/q (J = 7)/2H, 2,91/s/6H, 1,88/s/3H. 1,33/t (J = 7)/3H. UV. (CH₂Cl₂): λ_{max} = 296 nm (ε = 20200). MS.²⁰): 157 (M⁺, 27), 142 (8), 140 (5), 129 (7), 128 (2), 115 (2), 114 (19), 113 (15), 112 (7), 100 (3), 98 (18), 96 (2), 87 (12,5), 86 (11), 85 (23), 84 (2), 81 (3), 72 (27), 71 (5), 70 (29), 69 (14), 68 (4), 58 (7), 56 (12,5), 55 (10), 46 (39), 45 (24), 44 (100), 43 (35), 42 (22), 41 (6), 40 (3), 39 (4).

C₈H₁₅NO₂ Ber. C 61,12 H 9,62 N 8,91% Gef. C 61,30 H 9,79 N 8,82%

3-Äthoxy-3-dimethylamino-acrylsäure-äthylester (**10c'**, R = OC₂H₅²⁴): Aus 0,635 g (5 mmol) Dimethylamino-propionsäure-methylester (**1c**) und 6 ml Äthanol erhält man nach 2 Std. Erhitzen am Rückfluss 0,770 g (82%) **10c'** (R = OC₂H₅) als farbloses Öl. NMR. (CCl₄): 4,3–3,7/m/5H, 2,86/s/6H, 1,30/t (J = 7) und 1,16/t (J = 7) total 6H. UV. (CH₂Cl₂): λ_{max} = 276,5 nm (ε = 22000). MS.²⁰): 187 (M⁺, 14), 172 (2,5), 158 (13), 157 (2), 143 (5), 142 (18), 131 (3), 128 (18), 115 (4), 114

²²) **8a** konnte nicht in reiner Form gewonnen werden.

²³) Darstellung von **8b**, **8c** und **9a** vgl. [5].

²⁴) Bei der Reaktion tritt Umesterung ein.

(17), 113 (2,5), 100 (6), 98 (5), 87 (13), 86 (6,5), 85 (3), 82 (3), 72 (18), 71 (8), 70 (6,5), 69 (14), 68 (3), 58 (4), 57 (4), 56 (5), 55 (6), 46 (22), 45 (27), 44 (100), 43 (13,5), 42 (17), 41 (4).

$C_9H_{17}NO_3$ Ber. C 57,73 H 9,15 N 7,48% Gef. C 57,54 H 9,24 N 7,36%

C. Konkurrenzreaktionen bei der Addition von Amin en an die Alkinderivate 1. – *Tabelle 1:* Zu einer Lösung von 5 mmol Aziridin in 1 ml Thf gibt man bei 20° 1 mmol **1** in 0,5 ml Thf. Man hält bis zum vollständigen Umsatz (NMR) bei 20°, engt ein, entfernt Lösungsmittelspuren mehrmals mit wenig Mc und registriert zur Bestimmung des Isomerenverhältnisses das NMR.-Spektrum. – *Tabelle 2:* Zu einer Lösung von 0,5 mmol Amin in 0,5 ml Lösungsmittel gibt man bei 20° 0,6 mmol **1** in 0,5 ml Lösungsmittel. Man hält bis zum vollständigen Umsatz bei 20° und bestimmt NMR.-spektroskopisch das Isomerenverhältnis. Verwendete Lösungsmittel: Bzl, Thf, An.

Kinetik des Umsatzes von Isopropylamin mit Dimethylamino-propinal (1a). Lösungen je eines Äquivalents Dimethylamino-propinal (**1a**) und Isopropylamin in 0,5 ml Thf werden bei 37° vereinigt (Konzentration der Edukte 0,911 M). Man misst im NMR.-Spektrum bei 37,0° die Abnahme des Aldehyd-Signals von **1a**. Die graphische Auswertung des Reaktionsverlaufs ergibt eine Gesamtreaktion zweiter Ordnung mit $k_2 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *M. Neuenschwander, G. Bart & A. Niederhauser*, *Chimia* **27**, 73 (1973).
- [2] *K. Hafner & M. Neuenschwander*, *Angew. Chem.* **80**, 443 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 459 (1968).
- [3] *R. Gompper & G. Seybold*, *Angew. Chem.* **80**, 804 (1968).
- [4] *M. E. Kuehne & P. J. Sheeran*, *J. org. Chemistry* **33**, 4406 (1968); *T. Sasaki & A. Kojima*, *J. chem. Soc.* **1970**, 476.
- [5] *H.-J. Gais, K. Hafner & M. Neuenschwander*, *Helv.* **52**, 2641 (1969).
- [6] *M. Neuenschwander & A. Niederhauser*, *Chimia* **22**, 491 (1968); *Helv.* **53**, 519 (1970).
- [7] *R. Gompper & G. Seybold*, *Angew. Chem.* **83**, 44 (1971); *ibid.* **83**, 45 (1971).
- [8] *M. Neuenschwander & K. Hafner*, *Angew. Chem.* **80**, 444 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 460 (1968).
- [9] *M. Neuenschwander & A. Niederhauser*, *Chimia* **25**, 122 (1971).
- [10] *M. Neuenschwander & P. Bigler*, *Helv.* **56**, 959 (1973).
- [11] *K. Herbig, R. Huisgen & H. Huber*, *Chem. Ber.* **99**, 2546 (1966); *R. Huisgen, B. Giese & H. Huber*, *Tetrahedron Letters* **1967**, 1883.
- [12] *C. Pascual, J. Meier & W. Simon*, *Helv.* **49**, 164 (1966).
- [13] *Y. Shro, E. C. Taylor & J. Bartulin*, *Tetrahedron Letters* **1967**, 3259; *Y. Shro, H. Shanon-Aidi*, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 6683 (1969); *ibid.* 6689. *G. Isaksson, J. Sandström & I. Wennerbeck*, *Tetrahedron Letters* **1967**, 2233; *A. Mannschreck, U. Koelle*, *Tetrahedron Letters* **1967**, 863.
- [14] *A. Gomez Sanchez, M. Tena Aldave & U. Scheidegger*, *J. chem. Soc.* **1968 C**, 2570; *H. Ahlbrecht*, *Tetrahedron Letters* **1971**, 545.
- [15] *C. Koshima, M. Yamanata, N. Sugiyama*, *J. chem. Soc.* **1970**, 111; *H. Junek, H. Sterk, I. Wrtilek*, *Mh. chem.* **100**, 1993 (1969).
- [16] *G. O. Dudek*, *J. org. Chemistry* **30**, 548 (1965); *H. Sterk*, *Mh. Chem.* **99**, 2378 (1968); *M. S. Puar, B. T. Keefer, A. I. Cohen*, *J. org. Chemistry* **36**, 219 (1971).
- [17] *R. B. Woodward*, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 1123 (1941); **64**, 72, 76 (1942); *A. I. Scott*, *Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products*, Pergamon Press (1964).