

### 131. Die Umlagerung substituierter Aminoacrylderivate<sup>1)</sup> Präparative Anwendungsbreite

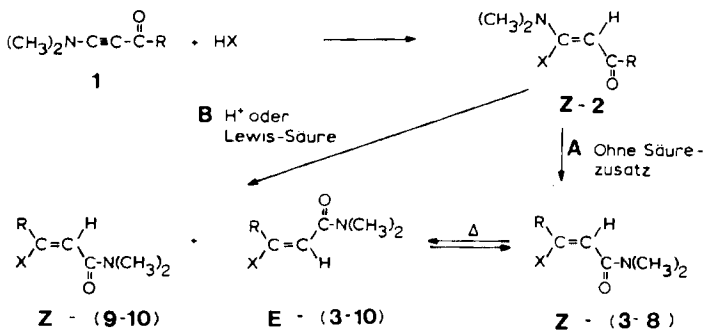
von **Andreas Niederhauser** und **Markus Neuenschwander**

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

(12. III. 73)

**Summary.** The addition of carboxylic acids to dimethylamino-propinal (**1a**) and 4-dimethylamino-but-3-en-2-one (**1b**) gives, after rearrangement of the very instable primary adducts (**2**), *Z*-3-acetoxy-*N,N*-dimethylacrylamides and -crotonamides **3** to **8** in excellent yields and in a stereospecific manner. Similarly, the adducts of HCl and HBr to the alkynes **1a** and **1b** may be rearranged at low temperature by traces of acid to *cis/trans* equilibria of 3-halo-acrylamides and -crotonamides **9** and **10**. – On the other hand, treatment of 3-alkoxy-3-dimethylaminoacrolein with traces of acid yields alkylesters of *E*-3-dimethylaminoacrylic acid (**12**, X = OR). – The preparative aspects of the rearrangement are discussed, and a brief outline of the spectroscopic properties of the compounds **3** to **8** is given.

**Einleitung.** – In Stellung 3 substituierte Aminoacrylderivate sind aus Alkin-derivaten mit Push-pull-Gruppen [2-3] leicht zugänglich. Die Addition von Aminen und aliphatischen Alkoholen besteht in einem nucleophilen Angriff an C(3) des Alkins **1** und gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung [1], die anfallenden *Michael*-Addukte können mit guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert werden [4]. Der erste Schritt der Addition von Halogenwasserstoffsäuren, Carbonsäuren und Phenolen besteht in einem elektrophilen Angriff der Säure am Alkin **1**. Der sterische



	X
<b>3</b>	$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$
<b>4</b>	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$
<b>5</b>	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$
<b>6</b>	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$

	X
<b>7</b>	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$
<b>8</b>	$\text{CF}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$
<b>9</b>	Cl
<b>10</b>	Br

	R
a	H
b	CH <sub>3</sub>
c	OCH <sub>3</sub>

**A 3-8**

**B 9, 10**

<sup>1)</sup> 6. Mitt. über substituierte Aminoacrylderivate. 5. Mitt.: [1].

Verlauf der Addition ist vom Rest R an der Carbonylgruppe abhängig: Für R = H werden stereospezifisch, für R = CH<sub>3</sub> mit hoher Stereoselektivität die *trans*-Addukte<sup>2)</sup> **Z-2** gebildet, während für R = OCH<sub>3</sub> *cis*-<sup>2)</sup> und *trans*-Addukt in ähnlichem Ausmass entstehen. Kinetische und stereochemische Untersuchungen der Säureaddition stehen mit einem einleuchtenden Additionsmechanismus im Einklang [5]. Orientierende Versuche [6-7] zeigten, dass sich besonders die Addukte von Säuren durch eine hohe Reaktivität auszeichnen. In der vorliegenden Arbeit soll die Anwendungsbreite der Umlagerung substituierter Aminoacrylderivate<sup>3)</sup> diskutiert werden.

**Umlagerung von 3-Halogen- bzw. 3-Acyloxy-3-dimethylamino-acrylderivaten.** – Alkinderivate mit Push-pull-Gruppen setzen sich mit Carbonsäuren bereits bei tiefen Temperaturen um. Die intermediär gebildeten *Michael*-Addukte **2** können nur für R = OCH<sub>3</sub> isoliert werden, während sich die Addukte **2a** und **2b** meist selbst dem NMR.-spektroskopischen Nachweis entziehen<sup>4)</sup> und in annähernd quantitativer Reaktion zu den Säureamiden **3** bis **8** umlagern. Den analogen Reaktionsverlauf zeigen die isolierbaren Addukte **2** von HCl und HBr an **1a** und **1b** bei Säurekatalyse: Unter formalem Platztausch mit dem Rest R wandert die Dimethylaminogruppe von C(3) des Acrylsystems an die Carbonylfunktion, die anfallenden 3-Halogen-acrylsäure-dimethylamide bzw. -crotonsäure-dimethylamide **9** und **10** können mit guter (X = Cl) bzw. schlechter Ausbeute (X = Br) isoliert werden. – Keine Umlagerung tritt bei 3-Halogen- bzw. 3-Acyloxyacrylsäureestern (**2**, R = OCH<sub>3</sub>) sowie bei den Addukten von HF an die Alkinderivate **1** ein<sup>5)</sup>.

Tabelle 1 fasst den Anwendungsbereich sowie den sterischen Verlauf<sup>6)</sup> der Umlagerung zusammen: Zahlreiche aliphatische, aber auch aromatische Carbonsäuren lassen sich durch Umsetzung mit den Alkinderivaten **1a** und **1b** in 3-Acyloxy-acrylsäureamide bzw. 3-Acyloxy-crotonsäureamide überführen, wobei in allen Fällen unter schonenden Bedingungen in stereospezifischer Reaktion die *Z*-konfigurierten Verbindungen **3** bis **8** anfallen. Die unter kinetischer Kontrolle gebildeten *Z*-Acrylsäureamide isomerisieren beim Erwärmen zu den thermodynamisch günstigen *E*-Verbindungen **3a** bis **8a**, wobei die Isomerisierungstendenz qualitativ in der Reihe X = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-COO < R-COO < H-COO < CF<sub>3</sub>-COO ansteigt. Dagegen sind die *Z*-Crotonsäureamide **3b** bis **8b** unter analogen Bedingungen stabil. – Andererseits erhält man bei der Umlagerung der 3-Halogen-3-dimethylamino-acrylderivate (**2**, X = Cl, Br; R = H, CH<sub>3</sub>) unter Säurekatalyse die thermodynamisch begünstigten Isomeren bzw. Isomerengemische.

2) Die Präfixe *cis* und *trans* betreffen die Additionsrichtung, die Bezeichnungen *Z* und *E* die Konfiguration der Olefine.

3) Eine analoge Umlagerung – auf die wir erst 1969 durch eine Literaturrecherche von dipl. Ing. Gais aufmerksam wurden – beobachteten Woodward & Olofson [8] bei der Umsetzung von *N*-Alkyl-5-phenylisoxazoliumsalzen mit Na-Acetat. Mechanistische Alternativen wurden von Woodward [8], Hafner [3] und Neuenschwander vorgeschlagen und sollen später diskutiert werden.

4) Bei der Addition von Dithioessigsäure an **1a** kann das Addukt **2** (X = CH<sub>3</sub>-CS-S) bei –80° spektroskopisch nachgewiesen werden.

5) Bei thermischer Behandlung der Verbindungen **2c** sowie der Addukte **2a** und **2b** (X = F) tritt undefinierte Zersetzung ein.

6) Man beachte, dass die *Z*-konfigurierten 3-Acyloxy-acrylsäure-dimethylamide **3a** bis **8a** bei Raumtemperatur sehr leicht *cis-trans*-Isomerisierungen eingehen können.

Tabelle 1. Präparative Anwendungsbreite und sterischer Verlauf der Umlagerung<sup>7) 8)</sup>

Produkt	R	HX	Z	E	Ausbeute(%)
<b>3a</b>	H	H-CO-OH	> 98	: 2	98
<b>3b</b>	CH <sub>3</sub>	H-CO-OH	> 98	: 2	98
<b>4a</b>	H	CH <sub>3</sub> -CO-OH	> 98	: 2	92
<b>4b</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -CO-OH	> 98	: 2	95
<b>5a</b>	H	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-OH	> 98	: 2	98
<b>5b</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-OH	> 98	: 2	98
<b>6a</b>	H	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-OH	> 98	: 2	98
<b>6b</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-OH	> 98	: 2	98
<b>7a</b>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-OH	> 98	: 2	89
<b>7b</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CO-OH	> 98	: 2	96
<b>8a</b>	H	CF <sub>3</sub> -CO-OH	> 98	: 2	7)
<b>8b</b>	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> -CO-OH	> 98	: 2	
<b>9a</b>	H	HCl	< 2	: 98	80
<b>9b</b>	CH <sub>3</sub>	HCl	65	: 35	68
<b>10a</b>	H	HBr	< 2	: 98	20
<b>10b</b>	CH <sub>3</sub>	HBr	62	: 38	15

Der sterische Verlauf der Umlagerung kann für R = H im NMR.-Spektrum an der Grösse der Kopplungskonstanten der Vinylprotonen abgelesen werden, während für R = CH<sub>3</sub> Kern-*Overhauser*-Experimente notwendig sind. So enthält das NMR.-Spektrum (–30°) des bei –50° bereiteten 3-Formoxyacrylsäure-dimethylamids **3a** (Fig. 1 oben links, eingerückt) ausser dem Signal des Formylprotons bei 8,12 ppm zwei Dublette von Dubletten bei 7,38 ppm (H–C(3)) bzw. 5,62 ppm (H–C(2)), wobei die kleine Aufspaltung von 0,7 bzw. 1,4 Hz der Fernkopplung mit dem Formylproton zuzuordnen ist, während die gemeinsame Kopplung von 7,3 Hz die *Z*-Konfiguration anzeigt. – Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man bereits das NMR.-Spektrum des *E*-Isomeren (Fig. 1 oben), erkennbar an der grossen Kopplung von 12,0 Hz der beiden Vinylprotonen bei 8,23 (H–C(3)) und 6,32 ppm (H–C(2)), die mit dem Formylproton (8,22 ppm) wiederum long-range-Kopplungen eingehen.

Die dargestellten, in Stellung 3 substituierten Acrylsäureamide bzw. Crotonsäureamide **3** bis **10** sind – von zwei Ausnahmen<sup>9)</sup> abgesehen – in reiner Form oder in aprotischem Lösungsmittel in Abwesenheit von Nucleophilen stabil. Dagegen gehen die Addukte von Ameisensäure an **1a** bzw. **1b** beim Erwärmen auf 37° (**3a**) bzw. beim Stehen bei 20° (**3b**) unter Abspaltung von CO in Formylacet-dimethyl-

<sup>7)</sup> Die Verbindungen **8a** und **8b** zersetzen sich bei Raumtemperatur.

<sup>8)</sup> Da die Umlagerung der Verbindungen **9** und **10** säurekatalytisch erfolgt, können die unter kinetischer Kontrolle vorliegenden *Z/E*-Verhältnisse nicht bestimmt werden.

<sup>9)</sup> Die Verbindungen **3** und **8** sind bei Raumtemperatur nicht stabil.

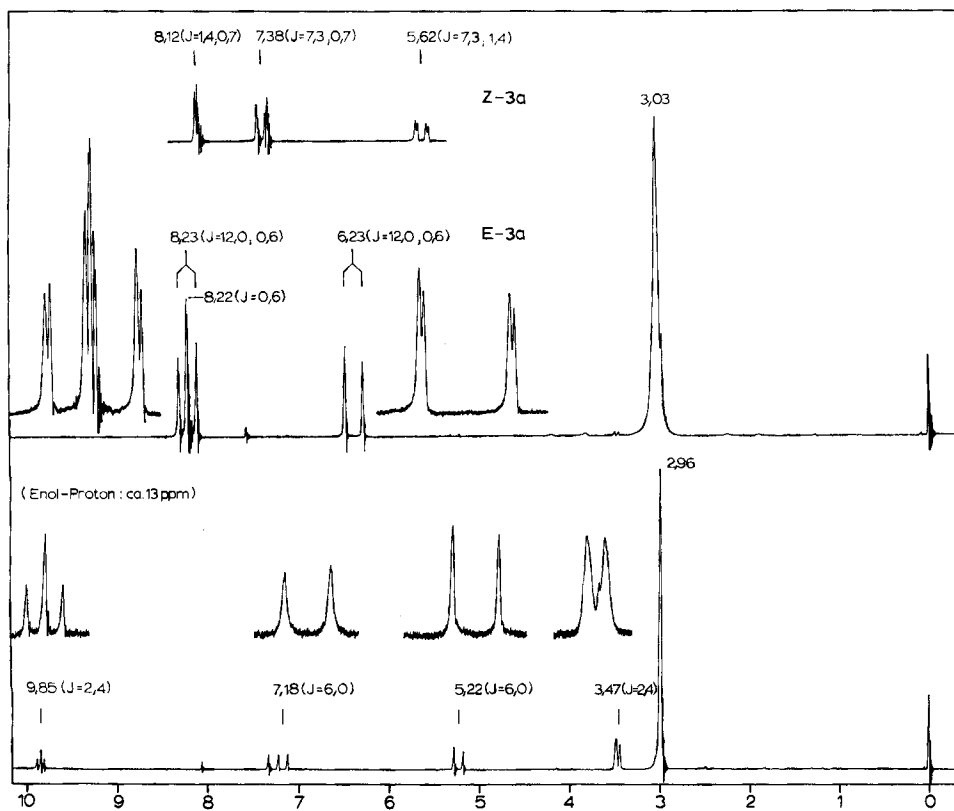
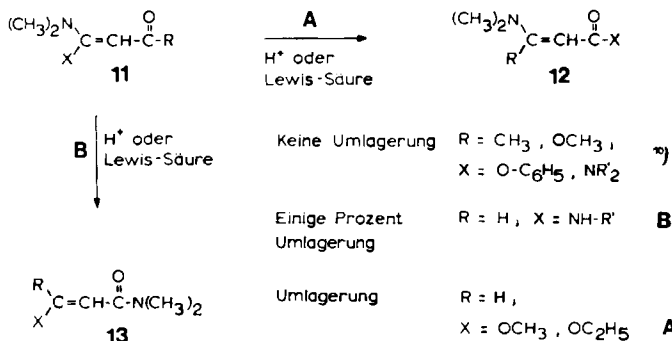


Fig. 1. NMR.-Spektren des Reaktionsproduktes von Ameisensäure und Dimethylamino-propinal (**1a**). Oben eingerückt: Nach der Reaktion bei  $-50^{\circ}$ . Oben: Nach dem Aufarbeiten; unten: Nach 2 Tagen bei  $37^{\circ}$  (Enol-Proton bei 13 ppm).

amid bzw. Acetylacet-dimethylamid über, was durch spektroskopische Daten und Vergleich mit den durch Addition von Wasser an die Alkinderivate **1** gewonnenen Produkten bewiesen wird: Das NMR.-Spektrum von Formylacet-dimethylamid (Fig. 1 unten) zeigt, dass die Verbindung in  $\text{CDCl}_3$  zu 48% in der Enolform vorliegt, deren olefinische Protonen Dublette bei 7,18 (H-C(3)) und 5,22 ppm (H-C(2)) mit charakteristischer *cis*-Kopplung von 6 Hz erzeugen, während das Enol-Proton ein sehr breites Signal bei ca. 13 ppm erzeugt.

**Umlagerung von 3-Alkoxy-3-dimethylamino-acroleinen und 3-Alkylamino-3-dimethylamino-acrylderivaten.** – Bei Einhaltung energischerer Bedingungen kann man auch bei einigen Addukten von Aminen und Alkoholen an die Alkinderivate **1** Umlagerungen beobachten. Als reaktivste Olefine erweisen sich die substituierten Aminoacroleine (**11**, R = H) während die entsprechenden Ketone (**11**, R =  $\text{CH}_3$ ) und Ester (**11**, R =  $\text{OCH}_3$ ) überhaupt nicht reagieren. Dabei überrascht, dass ausgehend von den Alkohol-Addukten (**11a**, X =  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ) unter formaler Wanderung der Alkoxygruppe 3-Dimethylamino-acrylsäureester entstehen, wobei die thermodynamisch günstigen *Z*-Derivate mit Ausbeuten von rund 55–60% isoliert

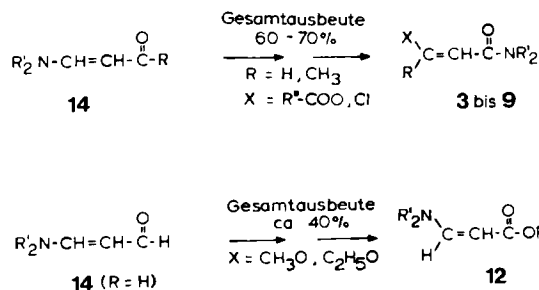


wurden. Andererseits lagern sich die Addukte primärer Amine (**11a**, X = NH-R')<sup>10)</sup> unter formaler Wanderung der Dimethylaminogruppe von C(3) an die Carbonylfunktion in die 3-Alkylaminoacrylsäure-dimethylamide (**13a**, X = NH-R') um<sup>11)</sup>, doch sind die erzielten Ausbeuten präparativ nicht mehr interessant (Tab. 2).

Tabelle 2. Umlagerung der Addukte von Alkoholen und Aminen an **1a**<sup>12)</sup>

Produkt	X	Z	E	Ausbeute (%)
<b>12a</b>	O-CH <sub>3</sub>	< 5	> 95	57
<b>12a</b>	O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	< 5	> 95	55
<b>13a</b>	HN- $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	> 95	< 5	ca. 30
<b>13a</b>	HN-CH <sub>3</sub>	> 95	< 5	ca. 5

**Präparative Anwendungsbreite der Umlagerung.** – Einige präparative Möglichkeiten sind im folgenden Formelschema wiedergegeben:



<sup>10)</sup> Bei säurekatalytischer Behandlung der Addukte **11** von sek. Aminen an **1a** wird in einigen Fällen (z. B. X = Piperidin) in Spuren Umlagerung festgestellt, doch waren die Ergebnisse nur schlecht reproduzierbar.

<sup>11)</sup> Die formale Wanderung der Dimethylaminogruppe wird NMR-spektroskopisch bewiesen: Das zur Carbonylfunktion eine Wasserstoffbrücke bildende Amin-Proton ( $\delta = 8,6$  ppm) koppelt sowohl mit dem Methin-Proton der Isopropylgruppe wie mit H(C(3)) ( $J = 12,5$  Hz). Demnach muss der Isopropylaminrest an C(3) des Acrylsystems, die Dimethylaminogruppe an der Carbonylfunktion sitzen.

<sup>12)</sup> Verwendete Katalysatoren: HCl, HBr oder entwässertes Silicagel *Merck* (Nr. 7734).



Tabelle 3. Daten der 3-Acyloxy-acrylsäure-dimethylamide bzw. 3-Acyloxy-crotonsäure-dimethylamide **3 bis 8<sup>14)</sup>**

Verbindung	NMR. (CDCl <sub>2</sub> ) δ (ppm)	IR. (CCl <sub>4</sub> ) 1800–1600 cm <sup>-1</sup>	UV. (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ) λ <sub>max</sub> (nm)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{O} \\   \\ \text{H} \\ \text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ <b>3a</b>	<b>Z</b> 8,12/2 <i>d</i> ( <i>J</i> = 1,4; 0,7)/1 H 7,38/2 <i>d</i> ( <i>J</i> = 7,3; 0,7)/1 H 5,62/2 <i>d</i> ( <i>J</i> = 7,3; 1,4)/1 H 3,04/ <i>s</i> + 3,00/ <i>s</i> /6 H (-50°)	1745 (s) 1667 (s) 1638 (s)	
	<b>E</b> 8,23/2 <i>d</i> ( <i>J</i> = 12,0; 0,6)/1 H 8,22/ <i>t</i> ( <i>J</i> = 0,6)/1 H 6,32/2 <i>d</i> ( <i>J</i> = 12,0; 0,6)/1 H 3,03/ <i>bs</i> /6 H	1756 (s) 1671 (s) 1624 (s)	221
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \\ \text{C}=\text{C} \\   \\ \text{H} \\ \text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ <b>3b</b>	<b>Z</b> 8,13/ <i>s</i> /1 H 5,90/ <i>q</i> ( <i>J</i> = 1,1)/1 H 3,09/ <i>s</i> + 2,98/ <i>s</i> /6 H 2,07/ <i>d</i> ( <i>J</i> = 1,1)/3 H	1742 (s) 1681 (s) 1639 (s)	<230 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O} \\   \\ \text{H} \\ \text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ <b>4a</b>	<b>Z</b> 7,32/ <i>d</i> ( <i>J</i> = 7,5)/1 H 5,52/ <i>d</i> ( <i>J</i> = 7,5)/1 H 3,10/ <i>s</i> + 3,06/ <i>s</i> /6 H 2,25/ <i>s</i> /3 H	1765 (s) 1665 (s) 1635 (s)	
	<b>E</b> 8,27/ <i>d</i> ( <i>J</i> = 12)/1 H 6,27/ <i>d</i> ( <i>J</i> = 12)/1 H 3,07/ <i>s</i> /6 H 2,21/ <i>s</i> /3 H		214,5
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \\ \text{C}=\text{C} \\   \\ \text{H} \\ \text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ <b>4b</b>	<b>Z</b> 5,80/ <i>q</i> ( <i>J</i> = 1,1)/1 H 3,04/ <i>bs</i> + 2,96/ <i>bs</i> /6 H 2,18/ <i>s</i> /3 H 2,01/ <i>d</i> ( <i>J</i> = 1,1)/3 H	1769 (s) 1678 (s) 1640 (s)	211
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{O} \\   \\ \text{H} \\ \text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ <b>5a</b>	<b>Z</b> 7,35/ <i>d</i> ( <i>J</i> = 7,3)/1 H 5,45/ <i>d</i> ( <i>J</i> = 7,3)/1 H 3,03/ <i>s</i> + 2,98/ <i>s</i> /6 H 2,47/ <i>q</i> ( <i>J</i> = 7,5)/2 H 1,17/ <i>t</i> ( <i>J</i> = 7,5)/3 H		
	<b>E</b> 8,25/ <i>d</i> ( <i>J</i> = 12,0)/1 H 6,20/ <i>d</i> ( <i>J</i> = 12,0)/1 H 3,02/ <i>s</i> /6 H 2,45/ <i>q</i> ( <i>J</i> = 7,5)/2 H 1,18/ <i>t</i> ( <i>J</i> = 7,5)/3 H	1774 (s) 1670 (s) 1621 (s)	221,5
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \\ \text{C}=\text{C} \\   \\ \text{H} \\ \text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ <b>5b</b>	<b>Z</b> 5,76/ <i>q</i> ( <i>J</i> = 1,1)/1 H 3,00/ <i>bs</i> + 2,90/ <i>bs</i> /6 H 2,45/ <i>q</i> ( <i>J</i> = 7,5)/2 H 1,97/ <i>d</i> ( <i>J</i> = 1,1)/3 H 1,13/ <i>t</i> ( <i>J</i> = 7,5)/3 H	1764 (s) 1676 (s) 1637 (s)	211 sh

<sup>14)</sup> Massenspektren, vgl. exp. Teil.

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Verbindung	NMR. (CDCl <sub>3</sub> ) δ (ppm)	IR. (CCl <sub>4</sub> ) 1800–1600 cm <sup>-1</sup>	UV. (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> ) λ <sub>max</sub> (nm)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ <b>6a</b>	Z 7,37/d ( <i>J</i> = 7,5)/1 H 5,51/d ( <i>J</i> = 7,5)/1 H 3,09/s + 3,04/s/6 H 2,5/m/2 H 1,7/m/2 H 0,96/m/3 H		
	E 8,28/d ( <i>J</i> = 12,0)/1 H 6,20/d ( <i>J</i> = 12,0)/1 H 3,02/s/6 H 2,42/m/2 H 1,7/m/2 H 0,95/m/3 H	1773 (s) 1670 (s) 1623 (s)	221,5
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ <b>6b</b>	Z 5,74/q ( <i>J</i> = 1,0)/1 H 3,00/bs + 2,90/bs/6 H 2,4/m/2 H 1,98/d ( <i>J</i> = 1,0)/3 H 1,7/m/2 H 0,95/m/3 H	1762 (s) 1677 (s) 1637 (s)	211 sh
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ <b>7a</b>	Z 8,14/m/2 H 7,8–7,2/m/4 H, darin 7,62/d ( <i>J</i> = 7,1) 5,62/d ( <i>J</i> = 7,1)/1 H 3,07/s/6 H	1743 (s) 1668 (s) 1636 (s)	
	E 8,46/d ( <i>J</i> = 12,0)/1 H 8,14/m/2 H 7,8–7,3/m/3 H 6,39/d ( <i>J</i> = 12)/1 H 3,07/s/6 H	1749 (s) 1669 (s) 1626 (s)	235
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ <b>7b</b>	Z 8,07/m/2 H 7,8–7,2/m/3 H 5,80/q ( <i>J</i> = 1,1)/1 H 3,01/bs + 2,85/bs/6 H 2,12/d ( <i>J</i> = 1,1)/3 H	1737 (s) 1678 (s) 1638 (s)	229
$\text{CF}_3-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ <b>8a</b>	E 8,15/d ( <i>J</i> = 11,5)/1 H 6,15/d ( <i>J</i> = 11,5)/1 H 3,07/s/6 H	1808 (s) 1672 (s) 1627 (s)	227
$\text{CF}_3-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ <b>8b</b>	Z 6,05/q ( <i>J</i> = 1,1)/1 H 3,09/s + 2,98/s/6 H 2,15/d ( <i>J</i> = 1,1)/3 H (–30°)	1800 (s) 1676 (s) 1638 (s)	7)



den nach *Simon* [12] abgeschätzten Werten für  $R = H$  um rund 0,4 ppm zu hoch. Für  $R = CH_3$  wurde deshalb die Konfiguration durch Kern-*Overhauser*-Experimente gesichert: Man findet bei zusätzlicher Bestrahlung des Restes  $R$  einen Kern-*Overhauser*-Effekt von rund 15%. *Z*-konfigurierte Verbindungen mit  $R = H$  weisen eine Kopplung von 7,0 bis 7,5 Hz auf.

Die **IR.-Spektren** der Verbindungen **3** bis **8** enthalten im Bereich von 1800–1600  $cm^{-1}$  drei intensive Banden. Die Absorption höchster Wellenzahl liegt für *E*-konfigurierte Verbindungen zwischen 1770 und 1775  $cm^{-1}$  ( $R' = \text{Alkyl}$ ), sie wird beim Formyl- ( $R' = H$ ) und Benzoylderivat ( $R' = C_6H_5$ ) nach kleineren Wellenzahlen (1756 und 1749  $cm^{-1}$ ), dagegen für  $R' = CF_3$  nach höheren Wellenzahlen (1808  $cm^{-1}$ ) verschoben. Für *Z*-konfigurierte Verbindungen ( $R = H, CH_3$ ) liegt der charakteristische Bereich bei um rund 6–12  $cm^{-1}$  kleineren Wellenzahlen, nämlich bei 1760–1770  $cm^{-1}$  für  $R' = \text{Alkyl}$ , 1745  $cm^{-1}$  für  $R' = H$ , ca. 1740  $cm^{-1}$  für  $R' = C_6H_5$  und 1800  $cm^{-1}$  für  $R' = CF_3$ . Die charakteristische Lage und ausgeprägte Abhängigkeit dieser Bande vom Rest  $R'$  gestatten eine eindeutige Zuordnung zur  $C=O$ -Streckschwingung der Enolestergruppierung. Die beiden andern intensiven Absorptionen liegen bei 1665–1681 bzw. 1620–1640  $cm^{-1}$  und entsprechen dem stark gekoppelten  $O=C-C-CO-N$ -System. Die Bande höherer Wellenzahl ist von der Konfiguration der Doppelbindung praktisch unabhängig. Sie liegt im Intervall von 1665–1672  $cm^{-1}$  für  $R = H$ , dagegen im Bereich 1676–1681  $cm^{-1}$  für  $R = CH_3$ . Schliesslich spiegelt die dritte Bande deutlich den Einfluss der Konfiguration wieder: Sie liegt für Verbindungen des Typs *E* bei 1620–1627  $cm^{-1}$ , für Verbindungen des Typs *Z* bei 1635–1641  $cm^{-1}$ .

3-Acyloxy-acrylamide enthalten im **UV.-Spektrum** eine intensive Bande zwischen 210 und 227  $cm^{-1}$ , die beim Ersatz von  $R' = H, \text{Alkyl}$  durch  $R' = \text{Phenyl}$  um rund 15 nm bathochrom verschoben wird.

Die **Massenspektren** der 3-Acyloxy-acrylamide<sup>14)</sup> sind durch wenige intensive Schlüsselbruchstücke gekennzeichnet, wobei die entsprechenden Fragmentierungen oft durch metastabile Spitzen belegt werden. Dominierend ist der Zerfall  $M - 28 - 44 - 28$  bei Formylderivaten ( $R' = H$ ) bzw.  $M - (42 + n \cdot 14) - 44 - 28$  für  $R' = \text{Alkyl}$ , also die Eliminierung von  $CO$  bzw. Keten, gefolgt von einer Abspaltung von Dimethylaminradikal und  $CO$ . Dies führt zu den mit Ausnahme von  $R' = C_6H_5$  in allen Spektren intensiven Ionen der Masse 115, 71 und 43 ( $R = H$ ) bzw. 129, 85 und 57 ( $R = CH_3$ ). Das Fragment 115 ( $R = H$ ) zerfällt ferner unter Austritt von  $OH$  zum Bruchstück 98, welches unter Acetylenverlust das Ion der Masse 72 bildet. Für  $R = CH_3$  wird diese Fragmentierung durch die Zerfallsreihe 129 – 114 – 86 übertönt. Ein erheblich anderes Fragmentierungsmuster zeigen erwartungsgemäss 3-Benzoyloxy-acrylsäure-dimethylamid (**7a**) und -crotonsäure-dimethylamid (**7b**), wo bevorzugt die zum Benzoylrest führende  $C-O$ -Bindung gebrochen wird, wobei die positive Ladung auf beiden Bruchstücken verbleiben kann.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekte Nr. 2 333 70 und 2 611 72) für die Unterstützung der Arbeit.

Die vorliegenden Untersuchungen nahmen im Laboratorium von Herrn Prof. Dr. *K. Hafner*, Technische Hochschule Darmstadt, ihren Anfang, in welchem einer der Autoren (*M. N.*) einen zweijährigen Studienaufenthalt verbrachte. Wir danken Herrn Prof. *Hafner* für die gewährte Gastfreundschaft sowie für zahlreiche anregende Diskussionen.

Experimenteller Teil<sup>15)</sup>

Die Smp. sind nicht korrigiert. UV-, IR-, NMR.- und Massenspektren wurden mit folgenden Geräten registriert: UV.: *Beckman* DK 2A und *Cary* 17; IR.: *Beckman* IR 9 und *Perkin-Elmer* IR 457; NMR.: *Varian* A-60 A und T 60; MS.: *Varian-Mat* CH 5 (direkter oder indirekter Probeeinlass, Elektronenenergie 70 eV). Spektroskopische Abkürzungen: *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quartett, *m* = Multiplett, (*s*) stark, (*vs*) sehr stark, (*m-s*) mittel bis stark, (*m*) mittel, *b* breit, *sh* Schulter. – Abkürzungen: *Mc* = Methylenchlorid, *Thf* = Tetrahydrofuran, *Ä* = Äther, *Ee* = Essigsäureäthylester, *RV.* = Rotationsverdampfer. Alle Reaktionen wurden in abs. Lösungsmitteln mit abs. Reagenzien durchgeführt. – Zur Chromatographie verwendete Sorbentien: Silicagel *Merck* Nr. 7734, über der Bunsenflamme getrocknet<sup>16)</sup>, Cellulose *Merck* Nr. 2331. – Die Elementaranalysen verdanken wir Herrn Dr. *Kurt Eder*, Laboratoire Microchimique, Ecole de Chimie, Universität Genf, die Massenspektren Herrn PD Dr. *H. U. Schlunegger*, Universität Bern.

**A. Reaktion der Alkinderivate 1 mit Carbonsäuren.** – *Allgemeine Arbeitsvorschrift:* In einem 25-ml-Zweihals-Spitzkolben mit Zweihals-Aufsatz, Thermometer, Tropftrichter und  $N_2$ -Überleitungsrohr wird eine Lösung des Alkinderivats in Thf bei  $-50^\circ$  unter Rühren (Magnet-rührer) innerhalb von 10 Min. mit einer Lösung von 0,9–1,0 Äqu. der Carbonsäure in 2 ml Thf versetzt. Das Tieftemperatur-NMR.-Spektrum ( $-50^\circ$ ) zeigt, dass stereospezifisch die *Z*-konfigurierte Verbindung **3** bis **10** entstanden ist. Man hält 30 Min. bei  $-20^\circ$ , engt am RV. bei 12 Torr und Raumtemp. ein, schleppt Lösungsmittelspuren mehrmals mit wenig *Mc* ab und erhält nach der Aufarbeitung farblose bis blassgelbe Kristalle oder Öle.

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

*E-3-Formoxy-acrylsäure-dimethylamid (3a).* 400 mg (4,1 mmol) Dimethylamino-propinal (**1a**) in 10 ml Thf werden mit 167 mg (3,6 mmol) Ameisensäure umgesetzt. Man chromatographiert mit *Ä* an Cellulose und erhält 507 mg (98%) hellbraune Kristalle *E-3a*. Nach Umkristallisation aus *Ee* blassgelbe Nadeln. Smp.  $66-68^\circ$ . MS.<sup>17)</sup>: 143 ( $M^+$ , 2), 115 (7), 98 (48), 87 (7), 72 (10), 71 (48), 69 (7), 45 (34), 44 (100), 43 (28), 42 (28).

$C_6H_9NO_3$  Ber. C 50,35 H 6,34 N 9,78% Gef. C 50,47 H 6,45 N 9,84%

*Formyl-acet-dimethylamid* aus **3a**. Nach der obenstehenden Vorschrift werden 300 mg (3,1 mmol) Dimethylamino-propinal (**1a**) in 2 ml *Ä* mit 120 mg (2,6 mmol) Ameisensäure in 1 ml *Ä* umgesetzt. Man hält gut verschlossen 3 Tage bei  $37^\circ$ , chromatographiert mit *Ä* an Silicagel<sup>16)</sup> und erhält 122 mg (41%) gelbes Öl; nach der Kugelrohrdestillation bei  $10^{-4}$  Torr/ $30^\circ$  98 mg (33%) blassgelbes Formylacet-dimethylamid, das laut NMR. als Keto-Enol-Gemisch vorliegt. NMR. ( $CDCl_3$ ): *Enolform*: ca. 13/*bs*/1H; 7,18/*d* ( $J = 6,0$ )/1H; 5,22/*d* ( $J = 6,0$ )/1H; 2,96/*s*/6H; *Ketoform*: 9,85/*t* ( $J = 2,4$ )/1H; 3,47/*d* ( $J = 2,4$ )/2H; 2,96/*s*/6H. UV. ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max} = 247$  ( $\epsilon = 5120$ ). MS.<sup>17)</sup>: 115 ( $M^+$ , 20), 98 (18), 87 (25), 86 (7), 72 (20), 71 (21), 56 (7), 46 (100), 45 (71), 44 (90), 43 (25), 42 (37), 41 (10).

$C_5H_9NO_2$  Ber. C 52,16 H 7,88 N 12,16% Gef. C 51,64 H 7,61 N 12,5%

*Z-3-Formoxy-crotonsäure-dimethylamid (3b).* 225 mg (2,0 mmol) 4-Dimethylamino-but-3-in-2-on (**1b**) in 2 ml Thf werden mit 84 mg (1,83 mmol) Ameisensäure umgesetzt. Man engt bei  $10^{-4}$  Torr/ $-50^\circ$  ein; 284 mg (98%) gelbe Kristalle *Z-3b*. Die Verbindung zersetzt sich bei  $20^\circ$  unter Abspaltung von CO.

*Acetylacet-dimethylamid* aus **3b**. 140 mg (0,09 mmol) *E-3-Formoxy-crotonsäure-dimethylamid (3b)* werden mit 0,5 ml  $CDCl_3$  versetzt und ca. 12 Std. bis zur Beendigung der Gasentwicklung bei  $20^\circ$  gehalten. Man engt ein, destilliert bei  $10^{-4}$  Torr/ $45^\circ$  im Kugelrohr und erhält 105 mg (91%) farbloses Öl, das mit dem durch Addition von Wasser an **1b** erhaltenen Acetylacet-dimethylamid **3** identisch ist. Analytische und spektroskopische Daten vgl. [3].

<sup>15)</sup> Wir danken Fr. *L. Hänni* für geschickte experimentelle Mitarbeit, Frau *M. Niederhauser-Gerber* für die Aufnahme der IR.- und NMR.-Spektren.

<sup>16)</sup> Die für die Chromatographie benötigte Menge Silicagel wird im Reagenzglas oder Erlenmeyerkolben über der Bunsenflamme bis zur Beendigung des «Siedens» (Aufsteigen von Wasserdampfblasen im Silicagel) erhitzt.

<sup>17)</sup> Hauptfragmente (rel. Intensität in %).

*E-Acetoxy-acrylsäure-dimethylamid (4a)*. 200 mg (2,06 mmol) Dimethylamino-propinal (**1a**) in 2 ml Thf werden mit 120 mg (2,0 mmol) Eisessig umgesetzt. Man hält 1 Std. bei 0°. Nach dem Entfernen von Lösungsmittelspuren bei 10<sup>-2</sup> Torr/30° kristallisiert *E-4a* aus. Umkristallisation aus Ee bei -80° ergibt 288 mg (92%) *E-4a*. Analytische Daten vgl. [3]. MS.<sup>17</sup>): 157 (*M*<sup>+</sup>, 27), 115 (83), 98 (41), 72 (12), 71 (62), 45 (91), 44 (84), 43 (100), 42 (30).

*Z-Acetoxy-crotonsäure-dimethylamid (4b)*. 555 mg (5 mmol) 4-Dimethylamino-but-3-in-2-on (**1b**) in 10 ml Thf werden mit 300 mg (5 mmol) Eisessig in 5 ml Thf bei 0° umgesetzt. Man hält 15 Min. bei 0°. Destillation im Kugelrohr bei 10<sup>-4</sup> Torr/20° ergibt 815 mg (95%) *Z-4b* als farbloses Öl. MS.<sup>17</sup>): 171 (*M*<sup>+</sup>, 1), 129 (53), 114 (11), 112 (4), 87 (5), 86 (5), 85 (42), 72 (15), 69 (7), 46 (13), 45 (100), 44 (67), 43 (72), 42 (25).

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> Ber. C 56,13 H 7,65 N 8,18% Gef. C 55,96 H 7,84 N 7,97%

*E-3-Propionoxy-acrylsäure-dimethylamid (5a)*. 300 mg (3,1 mmol) Dimethylamino-propinal (**1a**) in 2 ml Thf werden mit 225 mg (3,04 mmol) Propionsäure umgesetzt. Man chromatographiert mit Ä an Cellulose und erhält 512 mg (98%) gelbes Öl, das beim Entfernen von Lösungsmittelspuren bei 10<sup>-2</sup> Torr/20° kristallisiert. Nach Sublimation bei 10<sup>-4</sup> Torr/40° blassgelbe Kristalle von *E-5a*, Smp. 64,5-65°. MS.<sup>17</sup>): 171 (*M*<sup>+</sup>, 32), 116 (9), 115 (91), 114 (5), 99 (4), 98 (64), 87 (5), 72 (19), 71 (22), 69 (6), 58 (7), 57 (100), 56 (5), 55 (5), 46 (10), 45 (97), 44 (57), 43 (16), 42 (27).

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> Ber. C 56,13 H 7,65 N 8,18% Gef. C 56,39 H 7,86 N 8,18%

*Z-3-Propionoxy-crotonsäure-dimethylamid (5b)*. 400 mg (3,6 mmol) 4-Dimethylamino-but-3-in-2-on (**1b**) in 2 ml Thf werden mit 260 mg (3,5 mmol) Propionsäure umgesetzt. Man chromatographiert mit Ä über Cellulose und erhält 635 mg (98%) gelbes Öl, nach Kugelrohrdestillation bei 10<sup>-4</sup> Torr/50° 593 mg (92%) *Z-5b* als farbloses Öl. MS.<sup>17</sup>): 185 (*M*<sup>+</sup>, 7,5), 129 (53), 114 (10), 112 (5), 101 (4), 86 (4), 85 (22), 72 (12), 69 (4), 57 (37), 46 (7,5), 45 (100), 44 (39), 43 (15), 42 (11).

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> Ber. C 58,36 H 8,16 N 7,56% Gef. C 58,04 H 8,31 N 7,51%

*E-3-Butyroxycrotonsäure-dimethylamid (6a)*. 300 mg (3,1 mmol) Dimethylamino-propinal (**1a**) in 2 ml Thf werden mit 264 mg (3,0 mmol) Buttersäure umgesetzt. Man chromatographiert mit Ä an Cellulose: 547 mg (98%) blassgelbes Öl, das nach 15 Min. bei 10<sup>-2</sup> Torr/40° kristallisiert. Nach Sublimation bei 10<sup>-4</sup> Torr/30-40° weisse Kristalle von *E-6a*, die sich schnell gelb verfärben. Smp. 54-55°. MS.<sup>17</sup>): 185 (*M*<sup>+</sup>, 12), 116 (9), 115 (71), 98 (50), 87 (7,5), 73 (7,5), 72 (16), 71 (74), 69 (4), 60 (19), 55 (5), 45 (58), 44 (39), 43 (100), 42 (19), 41 (21).

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> Ber. C 58,36 H 8,16 N 7,56% Gef. C 58,14 H 8,15 N 7,43%

*Z-3-Butyroxycrotonsäure-dimethylamid (6b)*. 440 mg (3,96 mmol) 4-Dimethylamino-but-3-in-2-on (**1b**) in 2 ml Thf werden mit 345 mg (3,92 mmol) Buttersäure umgesetzt. Chromatographie mit Ä an Cellulose ergibt 765 mg (98%) gelbes Öl, Kugelrohrdestillation bei 10<sup>-4</sup> Torr/60° 733 mg (94%) *Z-6b* als farbloses Öl. MS.<sup>17</sup>): 199 (*M*<sup>+</sup>, 4), 130 (7), 129 (63), 87 (4), 86 (4), 85 (15), 72 (18), 71 (26), 70 (4), 69 (7), 60 (4), 58 (4), 55 (7), 46 (11), 45 (100), 44 (44), 43 (70), 42 (22), 41 (26), 39 (15).

C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub> Ber. C 60,28 H 8,60 N 7,03% Gef. C 60,13 H 8,65 N 6,85%

*Z-3-Benzoyloxy-acrylsäure-dimethylamid (7a)*. 405 mg (4,17 mmol) Dimethylamino-propinal (**1a**) in 3 ml Thf werden mit 482 mg (3,95 mmol) Benzoesäure umgesetzt. Beim Einengen am RV. kristallisiert *Z-7a* aus. Kristallisation aus wenig Ee bei -80° ergibt 771 mg (89%) blassgelbe Kristalle von *Z-7a*. Nach zweimaliger Krist. Smp. 68-69°. *Z-7a* lagert sich nach 30 Std. bei 120° vollständig (NMR.) in *E-7a* um. MS. von *Z-7a*<sup>17</sup>): 219 (*M*<sup>+</sup>, 4,5), 114 (4,5), 106 (6), 105 (100), 86 (3), 78 (6), 77 (73), 76 (4,5), 72 (12), 58 (9), 51 (32), 50 (9), 44 (15), 43 (15), 42 (37).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> Ber. C 65,74 H 5,98 N 6,39% Gef. C 65,74 H 5,95 N 6,36%

*Z-3-Benzoyloxy-crotonsäure-dimethylamid (7b)*. 400 mg (3,6 mmol) 4-Dimethylamino-but-3-in-2-on (**1b**) in 2 ml Thf werden mit 408 mg (3,34 mmol) Benzoesäure umgesetzt. Kugelrohrdestillation bei 10<sup>-4</sup> Torr/100° ergibt 750 mg (96%) blassrotes Öl *Z-7b*.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> Ber. C 66,94 H 6,48 N 6,00% Gef. C 67,06 H 6,55 N 5,95%

MS.<sup>17</sup>): 233 (*M*<sup>+</sup>, 7), 128 (14), 106 (7), 105 (100), 78 (3), 77 (34), 72 (5,5), 51 (10), 50 (3), 44 (10), 43 (7), 42 (7).

**E-3-Trifluoracetoxy-acrylsäure-dimethylamid (8a).** 130 mg (1,34 mmol) Dimethylamino-propinal (**1a**) in 1 ml Ä werden mit 143 mg (1,25 mmol) Trifluoressigsäure umgesetzt. Nach dem Einengen am RV. bei  $-20^{\circ}$  graue Kristalle, die sich rasch zersetzen. Man eluiert die Verunreinigungen bei  $-20^{\circ}$  mit 2mal je 0,5 ml Ä und erhält 110,5 mg (42%) hellgraue Kristalle **E-8a**. Die reaktive Verbindung zersetzt sich beim Stehen bei  $20^{\circ}$ . MS.<sup>17)</sup>: 211 ( $M^+$ , 2), 167 (7), 139 (5), 115 (27), 98 (25), 97 (5), 87 (12), 73 (7), 72 (12), 71 (23), 70 (7), 69 (76), 51 (28), 50 (12), 45 (92), 44 (100), 43 (21), 42 (28).

**Z-3-Trifluoracetoxy-crotonsäure-dimethylamid (8b).** 100 mg (0,90 mmol) 4-Dimethylamino-but-3-in-2-on (**1b**) in 1 ml Ä werden mit 90 mg (0,79 mmol) Trifluoressigsäure umgesetzt. Das Tieftemperatur-NMR.-Spektrum zeigt bei  $-50^{\circ}$  trotz schonender Arbeitsweise neben den Signalen von **Z-8b** bereits ca. 20% Zersetzungsprodukte.

**B. Reaktion der Alkinderivate mit Halogenwasserstoffsäuren**<sup>18)</sup>. – **E-3-Chloracrylsäure-dimethylamid (9a):** [3].

**Z/E-3-Chlor-crotonsäure-dimethylamid (9b):** 555 mg (5,0 mmol) 4-Dimethylamino-but-3-in-2-on (**1b**) in 20 ml Mc werden unter Stickstoff bei  $0^{\circ}$  innerhalb von 15 Min. mit 5,0 mmol HCl in ca. 5 ml Thf<sup>19)</sup> versetzt. Man hält 12 Std. bei  $20^{\circ}$ , engt bei 10 Torr/ $20^{\circ}$  ein und destilliert im Kugelrohr bei  $10^{-4}$  Torr/ $20^{\circ}$ : 500 mg (68%) *cis/trans*-Gemisch von **9b** als farbloses Öl. NMR. ( $\text{CDCl}_3$ ): *Z*-Isomer: 6,15/*q* ( $J = 1,1$ )/1H; 3,05/*s*/6H; 2,22/*d* ( $J = 1,1$ )/3H. *E*-Isomer: 6,34/*q* ( $J = 1,1$ )/1H; 3,03/*s*/6H; 2,40/*d* ( $J = 1,1$ )/3H. IR. ( $\text{CCl}_4$ )<sup>20)</sup>: *Z/E*-Gemisch: 1657 (s), 1645 (s, sh). UV. ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ): *Z/E*-Gemisch  $\lambda_{\text{max}} = 220$ , ca. 250 nm (sh). MS.<sup>17)</sup>: 149 ( $M^+$ , 12), 147 ( $M^+$ , 36), 112 (59), 105 (35), 103 (100), 77 (6), 75 (19), 72 (62), 67 (10), 49 (9), 45 (39), 44 (74), 43 (19), 42 (43), 41 (7), 40 (10), 39 (54).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NOCl}$  Ber. C 48,82 H 6,83 N 9,49% Gef. C 48,84 H 7,07 N 9,36%

**E-3-Brom-acrylsäure-dimethylamid (10a).** 970 mg (10 mmol) Dimethylamino-propinal (**1a**) in 20 ml Mc werden unter Stickstoff bei  $0^{\circ}$  innerhalb von 30 Min. mit 10 mmol HBr in 40 ml Mc versetzt. Man hält 30 Min. bei  $0^{\circ}$ , engt bei 10 Torr/ $20^{\circ}$  ein und chromatographiert an Silicagel<sup>16)</sup> mit Mc/Thf 1:1. Die erste blassgelb wandernde Zone wird eingengt: 445 mg (25%) gelbes Öl. Nach der Kugelrohrdestillation bei  $10^{-4}$  Torr/ $20^{\circ}$  355 mg (20%) **E-10a** als blassgelbes Öl. NMR. ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,52/*d* ( $J = 13$ )/1H; 7,00/*d* ( $J = 13$ )/1H; 3,06/*bs*/6H. IR.<sup>20)</sup> ( $\text{CCl}_4$ ): 1653 (s), 1597 (m-s). UV. ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 228$ , 255 (sh) nm. MS.<sup>17)</sup>: 179 ( $M^+$ , 8), 177 ( $M^+$ , 8), 135 (34), 133 (37), 107 (11), 105 (11), 98 (100), 72 (22), 70 (9), 68 (3), 56 (6), 55 (8), 53 (8), 45 (47), 44 (79), 43 (18), 42 (66), 41 (14).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{NOBr}$  Ber. C 33,73 H 4,53 N 7,87% Gef. C 33,83 H 4,65 N 7,85%

**E/Z-3-Brom-crotonsäure-dimethylamid (10b).** 1,1 g (10 mmol) 4-Dimethylamino-but-3-in-2-on (**1b**) in 100 ml Mc werden unter Stickstoff bei  $-30^{\circ}$  innerhalb von 30 Min. mit 10 mmol HBr in 40 ml Mc versetzt. Man hält 2 Tage bei  $-20^{\circ}$ , engt bei 10 Torr/ $20^{\circ}$  ein und chromatographiert an Silicagel<sup>16)</sup> mit Mc/Thf 3:1. Das Eluat wird eingengt und im Kugelrohr bei  $10^{-4}$  Torr/ $20^{\circ}$  destilliert: 288 mg (15%) farbloses *Z/E*-Gemisch **10b**. NMR. ( $\text{CDCl}_3$ ): *Z*-Isomer: 6,41/*q* ( $J = 1,4$ )/1H; 3,07/*s*/6H; 2,42/*d* ( $J = 1,4$ )/3H. *E*-Isomer: 6,58/*q* ( $J = 1,3$ )/1H; 3,03/*s*/6H; 2,58/*d* ( $J = 1,3$ )/3H. IR.<sup>20)</sup> (*Z/E*-Gemisch in  $\text{CCl}_4$ ): 1658 (s), 1626 (m-s, sh). UV. (*Z/E*-Gemisch in  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 211$ , ca. 260 (sh) nm. MS.<sup>17)</sup>: 193 ( $M^+$ , 8), 191 ( $M^+$ , 8), 149 (31), 147 (33), 121 (12), 119 (13), 112 (100), 72 (53), 68 (6), 67 (10), 56 (6), 55 (5), 45 (32), 44 (55), 43 (14), 42 (49), 41 (11), 40 (17), 39 (67).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NOBr}$  Ber. C 37,52 H 5,25 N 7,29% Gef. C 37,75 H 5,29 N 7,36%

**C. Umlagerung von 3-Alkoxy-3-dimethylamino-acroleinen (11, X = OR') und 3-Alkylamino-3-dimethylamino-acroleinen (11, X = NH-R').** – **3-Dimethylamino-acrylsäure-methylester:** [3]. – **3-Dimethylamino-acrylsäure-äthylester (12, X =  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ):** 200 mg (1,4 mmol) 3-Äthoxy-3-dimethylamino-acrolein (**11, X =  $\text{OC}_2\text{H}_5$ )** [4] in 1 ml  $\text{CCl}_4$  werden mit 0,05 mmol HBr

<sup>18)</sup> Darstellung und Isolierung der 3-Dimethylamino-3-halogen-acrylderivate: [5].

<sup>19)</sup> Hergestellt durch Einleiten von HCl in abs. Thf bei  $20^{\circ}$  und Destillation der leichtflüchtigen Anteile bei ca. 60 Torr/ $20^{\circ}$ .

<sup>20)</sup> Bereich von 1800 bis ca. 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

in 0,2 ml  $\text{CCl}_4$  versetzt. Man hält 8 Std. bei  $20^\circ$ , chromatographiert an Silicagel<sup>16</sup>) mit Mc/Thf 4:1 und erhält nach Kugelrohrdestillation bei  $10^{-4}$  Torr/ $40^\circ$  110 mg (55%) **12a**. NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): 7,23/d ( $J = 13$ )/1H; 4,38/d ( $J = 13$ )/1H; 4,01/q ( $J = 7$ )/2H; 2,88/s/6H; 1,20/t ( $J = 7$ )/3H. IR. ( $\text{CCl}_4$ )<sup>20</sup>): 1692 (s), 1619 (s). UV. ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 278$  nm. MS.<sup>17</sup>): 143 ( $M^+$ , 29), 115 (3), 114 (21), 99 (8), 98 (100), 86 (3), 84 (6), 82 (6), 71 (34), 70 (24), 69 (5), 68 (5), 56 (6), 55 (23), 54 (5), 45 (3), 44 (5), 43 (11), 42 (40), 41 (6).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$  Ber. C 58,72 H 9,15 N 9,78% Gef. C 58,84 H 9,09 N 9,79%

3-Isopropylamino-acrylsäure-dimethylamid (**13**, X = NH-*i*- $\text{C}_3\text{H}_7$ )<sup>21</sup>). 485 mg (5,0 mmol) Dimethylamino-propional (**1a**) in 2 ml Thf werden bei  $20^\circ$  während 3 Std. mit 1,5 g (25 mmol) Isopropylamin umgesetzt. Dabei entsteht ein Gemisch von 3-Dimethylamino-3-isopropylamino-acrolein (**11**, X = NH-*i*- $\text{C}_3\text{H}_7$ ) und 3-Dimethylamino-2-isopropylamino-acrolein [4] im Verhältnis 37:63. Man engt ein und chromatographiert an Silicagel mit Ä/Thf 5:1: Die erste Fraktion enthält reines 3-Isopropylaminoacrylsäure-dimethylamid (**13**, X = NH-*i*- $\text{C}_3\text{H}_7$ ), die nachfolgende Fraktion ausserdem 3-Dimethylamino-2-isopropylamino-acrolein, während das Michael-Addukt (**11**, X = NH-*i*- $\text{C}_3\text{H}_7$ ) später eluiert wird<sup>22</sup>). – Erneute Chromatographie ergibt insgesamt 110 mg, Kugelrohrdestillation bei  $10^{-4}$  Torr/ $20^\circ$  90 mg farbloses Öl (**13**, X = NH-*i*- $\text{C}_3\text{H}_7$ ). Ausbeute: 11,5% bezogen auf **1a**, 31% bezogen auf **11**<sup>23</sup>). NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): ca. 8,6/bm/1H; 6,43/2d ( $J = 12,5$ ;  $J' = 8$ )/1H; 4,45/d ( $J = 8$ )/1H; ca. 3,3/m/1H; 2,86/s/6H; 1,21/d ( $J = 6,5$ )/6H. IR. ( $\text{CCl}_4$ )<sup>20</sup>): 1632 (s). UV. ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 283,5$  nm ( $\epsilon = 20600$ ). MS.<sup>17</sup>): 156 ( $M^+$ , 57), 141 (12,5), 113 (10), 112 (99), 111 (5,5), 110 (7), 100 (8), 98 (8), 96 (30), 95 (7), 94 (22), 87 (8), 85 (4), 84 (21), 83 (4), 82 (7), 72 (25), 71 (7), 70 (100), 69 (5,5), 68 (10), 58 (8), 57 (4), 56 (4), 55 (4), 46 (12,5), 45 (25), 44 (68), 43 (43), 42 (49), 41 (32), 40 (8), 39 (11).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Neuenschwander & P. Bigler, Helv. 56, 959 (1973).
- [2] K. Hafner & M. Neuenschwander, Angew. Chem. 80, 443 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 459 (1968).
- [3] H.-J. Gais, K. Hafner & M. Neuenschwander, Helv. 52, 2641 (1969).
- [4] A. Niederhauser, A. Frey & M. Neuenschwander, Helv. 56, 944 (1973).
- [5] A. Niederhauser & M. Neuenschwander, Helv., im Druck.
- [6] M. Neuenschwander & K. Hafner, Angew. Chem. 80, 444 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 460 (1968).
- [7] M. Neuenschwander & A. Niederhauser, Chimia 25, 122 (1971).
- [8] R. B. Woodward & R. A. Olofson, J. Amer. chem. Soc. 83, 1007 (1961); Tetrahedron Suppl. No. 7, 415 (1966).
- [9] D. J. Woodman & A. I. Davidson, J. org. Chemistry 35, 83 (1970).
- [10] A. Niederhauser, unveröffentlichte Versuche.
- [11] V. Wolf, Chem. Ber. 86, 735 (1953); M. Neuenschwander, unveröffentlichte Versuche.
- [12] C. Pascual, J. Meier & W. Simon, Helv. 49, 164 (1966).

<sup>21</sup>) Die analoge Umsetzung von Dimethylamino-propional (**1a**) mit Methylamin ergibt ein 1:1-Isomerengemisch von 3-Dimethylamino-3-methylaminoacrolein und 3-Dimethylamino-2-methylamino-acrolein [4], das sich nur zu wenigen Prozent umlagern lässt.

<sup>22</sup>) Nicht umgesetztes Michael-Addukt **11** (X = NH-*i*- $\text{C}_3\text{H}_7$ ) kann mit Ä/Thf 1:2 eluiert werden. Überraschenderweise lagert sich das Eluat bei erneuter Chromatographie an Silicagel<sup>16</sup>) nicht weiter um.

<sup>23</sup>) Die Ausbeuten sind schlecht reproduzierbar und schwanken zwischen 20 und 40%.