

157. Synthese von 'Push-Pull'-Diacetylenen¹⁾²⁾

von Urs Stämpfli³⁾, Roberto Galli⁴⁾ und Markus Neuenschwander*

Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

Herrn Prof. Dr. Rudolf Signer zum 80. Geburtstag gewidmet

(I.VI.83)

Synthesis of 'Push-Pull' Diacetylenes

Summary

The first synthesis of push-pull diacetylenes of type **1** is described. Reaction of perchlorobutyne (**8**) with two equivalents of dialkylamine, followed by dechlorination using two equivalents of butyllithium gives lithio-dialkylamino-diyne **7**. Final acylation of these intermediates leads to push-pull diacetylenes **1b–1e** in good yields. The method allows the introduction of both push and pull substituents in a simple one-pot-procedure. In addition, **1a** is prepared by hydroxymethylation of lithio-morpholino-diyne **7c**, followed by oxidation with manganese dioxide in acetone.

1. Einleitung. – 'Push-Pull'-Diacetylene **1** sind sowohl von theoretischem wie auch von präparativem Interesse: Spektroskopische Untersuchungen würden darüber Auskunft geben, welchen Einfluss verschiedene Elektronendonator- und Elektronenakzeptorgruppen auf die Ladungsverteilung des Diinsystems ausüben. Additionen von Elektrophilen könnten zu mechanistisch und präparativ interessanten Umlagerungen Anlass geben. Schliesslich ist denkbar, dass sich Diacetylene des Typs **1** – in Analogie zu Aryl- und Alkyldiinen [5] – im kristallinen Zustand in hochgeordnete Polyene mit interessanten Eigenschaften überführen lassen.

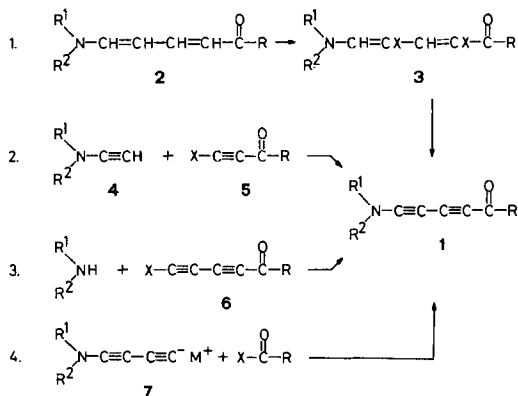
Verschiedene zu 'Push-Pull'-Diacetylenen **1** führende Wege sind in *Schema 1* zusammengestellt. Versuche zur Synthese von Dimethylamino-pentadiinal nach *Variante 1* [6] führten zu Teilerfolgen. So gelang die Synthese der entscheidenden Zwischenstufe **3** durch sukzessive Bromierung/Dehydrobromierung von **2**, doch scheiterte die letzte Stufe **3** → **1** an der Instabilität der Zielverbindung [1]. Obwohl einige Modellverbindungen nach *Variante 2* zugänglich waren, erwies sich die direkte Kopplung von Inaminen **4** mit 3-Halogenpropioleylderivaten **5** nach

1) 20. Mitt. über Aminoacrylderivate. 19. Mitt.: [1]; dort weitere Ref.

2) Kurzmitt.: [2]. Dasselbe Verfahren wurde kurz nach uns auch von *Himbert et al.* entwickelt [3].

3) Teil der Dissertation [4].

4) Teil der laufenden Dissertation.

Schema 1. Möglichkeiten zur Synthese der Diacetylene **1**

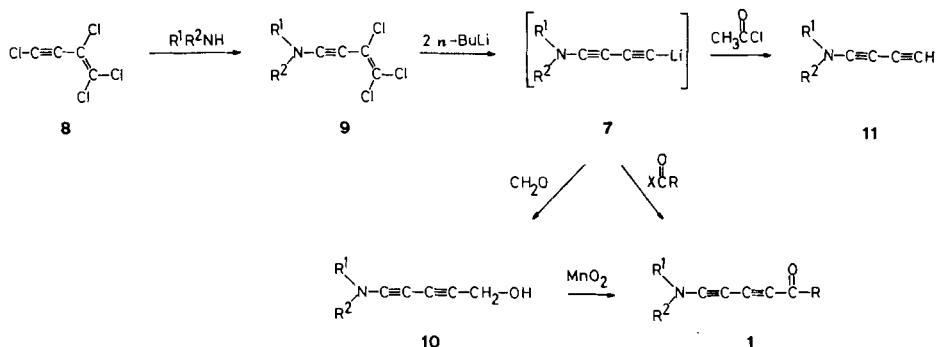
Cadiot-Chodkiewicz [7] als unmöglich [1]. *Variante 3* wurde nicht versucht, doch sind wegen der schlechten Zugänglichkeit bzw. Instabilität des Edukts **6** Schwierigkeiten zu erwarten. Damit verbleibt als attraktiver Weg *Variante 4*, die allerdings einen einfachen synthetischen Zugang von Lithio-dienaminen **7** voraussetzt. Wir berichten im folgenden über die erfolgreiche Synthese von 'Push-Pull'-Diacetylenen **1** nach diesem Verfahren.

2. Synthese von 'Push-Pull'-Diacetylenen **1 aus Lithio-dienaminen.** – Ein wichtiger Schlüssel zur Synthese von 'Push-Pull'-Diacetylenen ist die Beobachtung von *Roedig & Fouré* [8], dass sich Perchlorbutenin (**8**) mit sekundären aliphatischen Aminen überraschend leicht zu Perchlorbuteninylaminen **9** umsetzt⁵⁾. Die Enthalo-genierung dieser Eninamine könnte nämlich ähnlich leicht verlaufen wie bei Trichlorenaminen, welche als Vorstufen von Inamin-Lithiumverbindungen [9] und damit – nach Acylierung – von 'Push-Pull'-Acetylenen wichtig sind [10][11].

Die Umsetzung von Perchlorbutenin (**8**) mit 2 Mol-Äquiv. des gewünschten sekundären Amins bei Raumtemperatur, Entfernung des ausgefallenen Dialkylammonium-hydrochlorids und Enthalo-genierung bei -30° mit 2 Mol-Äquiv. BuLi führt zu den nicht isolierten Lithio-dienaminen **7** (*Schema 2*). In einigen Fällen erweist es sich als zweckmässig, die Li-Derivate **7** nach Protonierung (zu **11**) zu reinigen und erneut zu deprotonieren. Durch Acylierung dieser Zwischenstufen mit geeigneten Elektrophilen lassen sich die 'Push-Pull'-Diacetylene **1** mit recht guten Ausbeuten herstellen. So erhält man durch Umsetzung der Lithio-dienamine **7b** und **7c** mit Chlorameisensäure-methylester die 'Push-Pull'-Diacetylene **1d** und **1e**, während Acylierungsversuche von **7c** mit Acetylchlorid zum Dienamin **11c** führen. Offenbar reagiert das gebildete Lithio-dienamin gegenüber Acetylchlorid nicht als Nucleophil, sondern als Base. Diese Schwierigkeit kann beim Arbeiten mittels Essigsäureanhydrid umgangen werden, so dass auch die Aminodiin-Ketone **1b** und **1c** zugänglich werden. Der sehr instabile Aldehyd **1a** wird durch Hydroxymethylierung des Li-Salzes **7c** mit gasförmigem Formaldehyd und anschliessender MnO_2 -Oxidation in Aceton (mit guter Ausbeute) gewonnen.

⁵⁾ Wir danken Herrn Dozent Dr. G. *Hibert* für den Hinweis auf [8].

Schema 2. Realisierte Synthese von 'Push-Pull'-Diacetylenen 1



Verbindungen

7, 9, 10, 11:

	a	b	c
R ¹	CH ₃	C ₂ H ₅	
R ²	CH ₃	C ₂ H ₅	

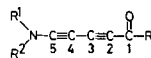
Diacetylene 1:

	1a	1b	1c	1d	1e
R	H	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃
R ¹		CH ₃		C ₂ H ₅	
R ²		CH ₃		C ₂ H ₅	
Ausb.	41%	41%	58%	51%	63%
aus	9c	8	11c	8	11c

Die vorliegenden Resultate zeigen, dass Lithio-dianamine **7** als Vorstufen zur Synthese von 'Push-Pull'-Diacetylenen dienen können. Das von Perchlorbutenin (**8**) ausgehende Verfahren zeichnet sich durch eine grosse Variationsbreite aus, indem sowohl die Dialkylaminogruppe wie auch die Carbonylfunktion gegen Ende der Synthese ins Molekül eingeführt werden. Die Sequenz **8** → **7** → **1** ist präparativ sehr einfach auszuführen und dürfte deshalb zur Synthese einer grossen Zahl verschiedenen substituierter 'Push-Pull'-Diacetylene **1** geeignet sein.

3. Spektroskopische Eigenschaften der 'Push-Pull'-Diacetylene 1. - Die Struktur der isolierten 'Push-Pull'-Diacetylene **1** wird durch die analytischen und spektroskopischen Daten belegt (Tabelle).

Tabelle. Spektroskopische Daten der isolierten 'Push-Pull'-Diacetylene 1



Acetylen	Smp.	¹³ C-NMR (CDCl ₃)					IR (CCl ₄)		UV (MeCN) ^{a)}	
		δ (ppm)					ν̄ [cm ⁻¹]		λ _{max} (ε)	
		C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C≡C	C=O		
1a^{b)}	°)	176,6	86,4	86,1	54,9	99,2	2167	1642	213 (18570),	340 (12000)
1b	43,5°	183,3	85,1	83,0	53,5	100,0	2160	1647	215 (17240),	330 (10430)
1c	73-74°	182,4	83,4	80,6	53,1	95,1	2185	1660	214 (20380),	326 (10980)
1d^{d)}	°)	154,4	74,8	77,4	55,8	92,9	2190	1704	213 (37700),	318 (11150)
1e^{d)}	95-96°	154,0	74,1	75,7	52,7	91,0	2200	1709	218 (22890),	314 (9560)

^{a)} Zusätzlich erstreckt sich ein breiter langwelliger Ausläufer bis ca. 450 nm. ^{b)} In [D₆]Aceton. ^{c)} Öl bei Raumtemperatur. ^{d)} Zuordnung von C(2) und C(3) nicht völlig gesichert.

Die IR-Spektren zeichnen sich durch eine sehr intensive (C≡C)-Strettschwingung im Bereich von 2160–2200 cm^{-1} aus. In den UV-Spektren (CH_3CN) tritt eine kurzwellige schmale und intensive Bande bei 213–218 nm auf, während sich eine sehr breite langwellige Bande mit Maxima um 320 nm bis gegen 450 nm erstreckt und für die blassgelbe Farbe der Diacetylene **1** verantwortlich ist.

Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Daten⁶⁾ soll am Beispiel des 6-Morpholino-3,5-hexadiin-2-ons (**1c**) erläutert werden (Fig.): Das Carbonyl-C-Atom absorbiert bei 182,4 ppm (nicht abgebildet), die C-Atome des Morpholinrings bei 65,1 ppm ($-\text{OCH}_2-$) bzw. 50,0 ppm ($-\text{NCH}_2-$). Die Acetylen-Resonanzen werden aufgrund des unentkoppelten Spektrums zugeordnet: Die beiden Linien bei tiefem Feld weisen Fernkopplungen des Typs $^3J_{\text{C,H}}$ auf, wobei die Linie bei höherer Frequenz stärker aufgespalten ist. Sie gehört folglich zu C(5) (Kopplung mit den dem N-Atom benachbarten Protonen des Morpholinrings), und das *q* bei 83,4 ppm zu C(2) (Kopplung mit den Protonen der Methylgruppe). Da die Linie bei höchstem Feld (53,1 ppm) wegen der grössten negativen Ladungsdichte C(4) zugeordnet werden kann, stammt das Signal bei 80,6 ppm von C(3).

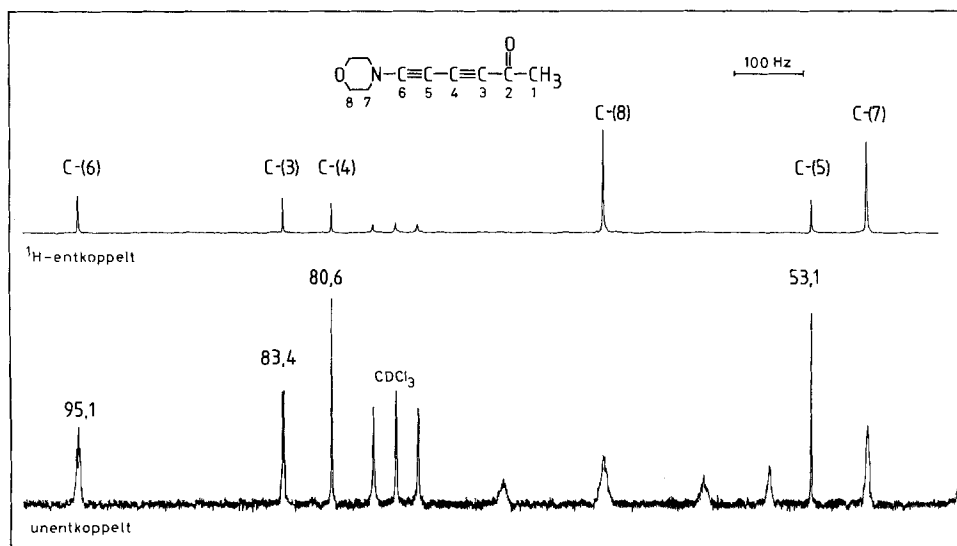


Fig. ^{13}C -NMR-Spektrum von 6-Morpholino-3,5-hexadiin-2-on (**1c**)

Die Tabelle gibt die ^{13}C -Resonanzlagen des Konjugationssystems der Diacetylene **1a–e** wieder. Beim Wechsel von **1a** zu **1b** oder **1d** werden die Donator-Eigenschaften der Dialkylaminogruppe nur sehr wenig verändert (Morpholino \rightarrow Me_2N oder Et_2N). Dementsprechend absorbiert C(4) bei allen Diacetylenen im engen Intervall von 3 ppm. Andererseits werden die Akzeptor-Eigenschaften der Carbonylgruppe beim Wechsel von **1a** ($\text{R}=\text{H}$) zu **1b** und **1c** ($\text{R}=\text{CH}_3$) und insbesondere zu **1d** und **1e** ($\text{R}=\text{OCH}_3$) deutlich reduziert. Dies äussert sich wie erwartet in einer Hochfeld-Verschiebung von C(3) ($\Delta\delta(\mathbf{1a}, \mathbf{1e})=10,4$ ppm) und in etwas schwächerem Ausmass von C(5) ($\Delta\delta(\mathbf{1a}, \mathbf{1e})=8,2$ ppm). Dagegen überrascht die deutliche Beeinflussung der Signallage von C(2) bei Variation der Carbonylgruppe.

Interessant ist der sehr grosse Lageunterschied zwischen den Signalen von C(4) und C(5) (ca. 42 ppm), dessen Betrag ähnlich hoch liegt wie der Lageunterschied von C(2) und C(3) bei 'Push-Pull'-Acetylenen (ca. 35 ppm [12]), und der den Ladungsdichteunterschied der Acetylen-C-Atome deutlich zu erkennen gibt.

⁶⁾ Zu Vergleichszwecken erhält das Carbonyl-C-Atom von **1** stets die Nummer 1.

Andererseits sind die Resonanzen von C(2) und C(3) bei allen 'Push-Pull'-Diacetylenen **1** fast identisch (maximale Differenz 2.6 ppm). Daraus könnte man folgern, dass sich ladungsbedingte Substituenteneinflüsse nur auf diejenige Dreifachbindung auswirken, an welche die Dialkylaminogruppe direkt gebunden ist. Wie der Einfluss der Carbonylgruppe auf C(3) und C(5) jedoch zeigt, ist dieser Schluss unzulässig. Diese Erscheinung dürfte darauf zurückzuführen sein, dass der elektronische Effekt teilweise durch andere Faktoren wie den Anisotropieeffekt der Dreifachbindung sowie die unterschiedliche Anzahl von Substituenten kompensiert wird.

Eine detaillierte Untersuchung von Ladungsdichteeffekten bei 'Push-Pull'-Diacetylenen würde die Synthese einer systematischen Reihe von Verbindungen **1** bedingen.

Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [1]. Abweichend von [1] gilt: UV-Spektren wurden auf dem Gerät *Perkin-Elmer 554* registriert. Die Elementaranalysen verdanken wir den Herren Drs. *Hansjörg* und *Kurt Eder*, Institut de chimie pharmaceutique, Service de microchimie, Quai Ernest-Ansermet 30, 1211 Genève 4.

N-(1,3-Butadiinyl)morpholin (11c). In einem 100-ml-Dreihalskolben werden 0,34 g (1,41 mmol) *N-(3,4,4-Trichlor-3-buten-1-ynyl)morpholin (9c)* [8] in 25 ml Äther/THF⁷⁾ 1:4 vorgelegt und auf -30° gekühlt. Dann werden langsam 2,0 ml BuLi-Lösung (1,50 M in Hexan; 3,0 mmol) zugetropft und die entstehende braunrote Lösung 10 Min. bei -30° und 1 Std. bei RT. gerührt. Dann werden vorsichtig 10 ml ges. NH_4Cl -Lösung zugegeben, die Phasen getrennt, die org. Phase über MgSO_4 getrocknet und i.RV. eingengt. Nach 2mal Umkristallisieren aus MeOH ($70^{\circ}/-20^{\circ}$) werden 0,17 g (87%) blassgelbe Kristalle mit Smp. 102° (Zers.) erhalten. UV (MeCN): 203 (9030). IR (CCl_4/CS_2): 3319s, 2970w, 2921w, 2899w, 2860w, 2221vs, 1450w, 1396w, 1378w, 1300w, 1263w, 1234s, 1120s, 1071w, 1037w, 939w, 916w, 894w, 786w, 765w, 683w, 632m, 555w. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): 3,80 (m, 4 H); 3,07 (m, 4 H); 2,40 (s, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (25 MHz, CDCl_3): 80,6 (s); 69,3 (d); 69,1 (s); 65,7 (t); 50,9 (t); 50,6 (s). MS: 136 (9), 135 (100, M^+), 134 (4), 104 (9), 79 (4), 78 (17), 77 (41), 76 (37), 75 (9), 66 (2), 65 (33), 64 (7), 63 (16), 62 (3), 61 (2), 57 (2), 56 (2), 55 (2), 52 (7), 51 (10), 50 (28), 49 (7), 45 (3), 43 (4), 42 (25), 41 (3), 40 (3), 39 (4), 38 (2).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$ (135,17) Ber. C 71,09 H 6,71 N 10,36% Gef. C 71,21 H 6,78 N 10,30%

5-Morpholino-2,4-pentadiin-1-ol (10c). In einem 500-ml-Sulfierkolben werden 1,179 g (8,72 mmol) **11c** in 75 ml abs. Et_2O und 140 ml abs. THF bei -30° mittels einer Spritze tropfenweise mit 6,74 ml BuLi-Lösung versetzt (1,26 M in Hexan; 8,72 mmol). Nach 90 Min. bei -30° wird Formaldehyd⁸⁾ eingeleitet. Nach beendeter Einleitung wird noch 20 Min. weitergerührt und dann mit 4,60 g (87,2 mmol) NH_4Cl versetzt. Nach 45 Min. wird je eine Hälfte der braunen Suspension in einer breiten, auf -30° gekühlten Säule über 15 g Aluminiumoxid (neutral, Akt. III) filtriert. Nach Abdampfen i.RV. (Tief-temp.) werden 1,124 g (78%) **10c** erhalten, das ohne weitere Reinigung oxydiert wird.

5-Morpholino-2,4-pentadiinal (1a). In einem 250-ml-Zweihalskolben werden 610,0 mg (3,69 mmol) **10c** in 60 ml abs. Aceton bei -30° mit 2,5 g MnO_2 versetzt. Dann wird die Suspension auf -2° erwärmt. In 30-Min.-Intervallen werden noch 3 Portionen MnO_2 zugegeben (total 9,63 g, 58,3 mmol). Nach 12 Std. bei -2° wird die Suspension bei -30° über 25 g Aluminiumoxid (neutral, Akt. III) filtriert (s. oben). Das Lösungsmittel wird i.RV. (Tief-temp.) entfernt und der Rückstand (368 mg, 61%) aus $\text{AcOEt}/\text{Pentan 1:2}$ umkristallisiert ($-20^{\circ}/-80^{\circ}$): gelbe Kristalle, welche sich oberhalb -20° schnell zersetzen. UV (MeCN): 213 (18570), 340 (12000). IR (CCl_4/CS_2): 2965m, 2929m, 2850m, 2720w, 2167s, 1702w, 1642s, 1454m, 1436s, 1377w, 1359m, 1298w, 1259s, 1116s, 1060w, 1014m, 998w, 908w, 854m,

⁷⁾ Die Lösungsmittel werden über LiAlH_4 direkt in den Reaktionskolben destilliert.

⁸⁾ Hergestellt durch Monomerisierung von 1,72 g (53,3 mmol) Paraformaldehyd bei $100-140^{\circ}$ in separatem 2-Halskolben mit Gaseinleitrohr (\varnothing mind. 5 mm), das mit dem Sulfierkolben verbunden wird.

805s, 683w, 598w, 536w. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): 9,17 (s, 1H); 3,70 (m, 4H); 3,23 (m, 4H). $^{13}\text{C-NMR}$ (25 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -22°): 176,6, 99,2, 86,4, 86,1, 66,5, 54,9, 51,4. MS: 163 (36, M^+), 135 (33), 101 (23), 78 (5), 77 (24), 76 (19), 65 (9), 63 (9), 59 (68), 58 (21), 57 (5), 56 (5), 55 (12), 50 (7), 45 (5), 43 (100), 42 (8), 41 (10), 39 (8).

6-Dimethylamino-3,5-hexadiin-2-on (1b). In einem 100-ml-Zweihalskolben wird eine Lösung von 2,19 g (11,54 mmol) Perchlorbutenin (**8**) [13] in 40 ml abs. THF auf 0° gekühlt (Eisbad) und mittels einer Spritze innert 1 Min. mit 4,28 ml Dimethylamin-Lösung versetzt (ca. 32,6 Gew.-% in THF⁹). Dabei fällt Dimethylammonium-chlorid aus. Nach 1 Std. Rühren bei 0° wird die gelbe Suspension bei -30° unter N_2 über 25 g Aluminiumoxid (neutral, Akt. III) filtriert (s. oben). Es wird zuerst mit 30 ml THF und dann mit 10 ml Et_2O gespült. Das gelbe Filtrat wird in einem 200-ml-Sulfierkolben bei -30° innert 10 Min. mit 20,18 ml BuLi-Lösung (1,26 M in Hexan; 25,38 mmol) tropfenweise (Spritze) versetzt. Nach je 1 Std. Rühren bei -30 und 0° wird erneut auf -30° abgekühlt, und zur braunen Lösung werden 3,53 g (34,6 mmol) Ac_2O in einem Guss zugegeben. Nach je 1 Std. Rühren bei -30 und 0° wird über 25 g Aluminiumoxid (neutral, Akt. III) filtriert (-30°). Das gelbe Eluat wird i.R.V. (Tief-temp.) eingengt und i.HV. ($-35^\circ/10^{-2}$ Torr) vom überschüssigen Ac_2O befreit. Der feste braune Rückstand wird in wenig Et_2O gelöst und bei -30° über 50 g Aluminiumoxid (neutral) chromatographiert¹⁰. Es wird so lange mit Pentan eluiert, bis 2 Verunreinigungen aufgefangen werden können. Dann wird dem Pentan stetig Et_2O beigefügt, bis das Verhältnis $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$ 1:1 beträgt und die gelbe Zone eluiert wird. Nach Abdampfen i.R.V. (Tief-temp.) und Umkristallisieren des Rückstandes aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$ 1:1 (-15° – -80°) werden 633 mg (41%) blassgelbe Kristalle mit Smp. $43,5^\circ$ isoliert. UV (MeCN): 215 (17240), 330 (10430). IR (CCl_4/CS_2): 3825w, 3575w, 3284w, 3115w, 2998w, 2924m, 2862w, 2798m, 2713w, 2466w, 2160s, 2128s, 2020w, 1647s, 1494m, 1449m, 1407s, 1352m, 1245s, 1142m, 1052w, 1016w, 989w, 940s, 784m, 764m, 625w, 610m, 572w, 531w, 442w. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): 2,95 (s, 6H); 2,34 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (25 MHz, CDCl_3 , -10°): 183,3 (s), 100,0 (s), 85,1 (s), 83,0 (s), 53,5 (s), 42,5 (q), 32,0 (q). MS: 136 (6), 135 (73, M^+), 121 (7), 120 (100), 107 (5), 106 (4), 105 (70), 104 (4), 93 (3), 92 (17), 91 (2), 90 (3), 78 (10), 77 (14), 76 (6), 75 (3), 65 (2), 63 (2), 62 (3), 51 (7), 50 (3), 42 (6).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$ (135,17) Ber. C 71,09 H 6,71 N 10,36% Gef. C 71,25 H 6,71 N 10,49%

6-Morpholino-3,5-hexadiin-2-on (1c). In einem 100-ml-Dreihalskolben werden 424,6 mg (3,14 mmol) **1c** in 30 ml abs. Et_2O auf -30° gekühlt. Dazu werden langsam 2,6 ml BuLi-Lösung gespritzt (1,46 M in Hexan; 3,80 mmol). Die farblose Suspension wird 1 Std. bei -30° gerührt, dann werden 0,97 g (9,5 mmol) Ac_2O in einem Guss zugespritzt. Nach je 1 Std. Rühren bei -30° und RT. wird durch *Celite* filtriert, das gelbe Filtrat i.R.V. bei RT. eingengt und das zurückbleibende gelbe Öl rasch über 70 g Aluminiumoxid (neutral, Akt. III) mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$ 1:2 chromatographiert. Nach Abdampfen i.R.V. und Trocknen des Rückstandes i.HV. ($\text{RT.}/10^{-3}$ Torr) werden 325 mg (58%) blassgelbe Kristalle erhalten. Umkristallisieren aus MeOH (50° – 20°) ergibt gelbe Kristalle mit Smp. 73 – 74° . UV (MeCN): 214 (20380), 326 (10980). IR (CCl_4/CS_2): 2970w, 2865w, 2185s, 2130w, 1660m, 1434w, 1352w, 1264m, 1189w, 1116w, 964w, 633w. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): 3,78 (m, 4H); 3,30 (m, 4H); 2,32 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (25 MHz, CDCl_3 , -5°): 182,4, 95,1, 83,4, 80,6, 65,1, 53,1, 50,0, 31,4. MS: 178 (8), 177 (67, M^+), 163 (10), 162 (100), 144 (8), 119 (2), 118 (23), 104 (12), 92 (12), 91 (11), 90 (10), 79 (2), 78 (3), 77 (8), 76 (12), 75 (3), 65 (3), 64 (5), 63 (13), 62 (3), 51 (3), 50 (4), 45 (3), 43 (8), 42 (5), 40 (2), 39 (3).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (177,20) Ber. C 67,78 H 6,26 N 7,90% Gef. C 68,06 H 6,14 N 7,69%

5-Diäthylamino-2,4-pentadiensäure-methylester (1d). In einem 100-ml-Zweihalskolben wird zu 1,593 g (8,39 mmol) **8** in 40 ml abs. Et_2O tropfenweise eine Lösung von 1,24 g (16,95 mmol) frisch destilliertem Et_2NH in 10 ml Et_2O gegeben. Die Suspension wird 2 Std. bei RT. gerührt und dann durch Filtration über *Celite* vom ausgefallenen Diäthylammonium-chlorid befreit. Das gelbe Filtrat wird in einem 100-ml-Dreihalskolben bei -30° langsam mit 12 ml BuLi-Lösung versetzt (1,46 M in Hexan; 17,52 mmol). Nach je 1 Std. Rühren bei -30° und RT. wird erneut auf -30° abgekühlt und eine Lösung von 1,0 g (10,58 mmol) Chlorameisensäure-methylester in 5 ml Et_2O zugetropft. Es wird 2 Std. unter Auflauen weitergerührt und dann über 15 g Aluminiumoxid (basisch, Akt. III) filtriert.

⁹) Der Gehalt wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Messung und Wägung bestimmt.

¹⁰) Zuerst werden 40 g der Akt. III, darauf 10 g der Akt. I in die Säule eingefüllt.

Das gelbe Eluat wird i.RV. bei RT. eingengt, der Rückstand in wenig Et₂O gelöst und über 40 g Aluminiumoxid (basisch, Akt. III) mit Et₂O/Pentan 1:4 chromatographiert. Nach Abdampfen i.RV. (Tieftemp.) und Umkristallisation des Rückstandes aus Pentan (RT./–80°) werden 0,76 g (50,5%) bei RT. gelbes Öl isoliert. UV (MeCN): 213 (37700), 318 (11150). IR (CCl₄/CS₂): 2981m, 2952w, 2940w, 2873w, 2190s, 1704s, 1485w, 1456m, 1441m, 1380w, 1338s, 1297s, 1232s, 1188w, 1151m, 1069w, 1040m, 194w, 817w, 785w, 741m, 670w, 562w. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 3,77 (s, 3 H); 3,10 (q, J=7,2, 4 H); 1,23 (t, J=7,2, 6 H). ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃, –34°): 154,4, 92,9, 77,4, 74,8, 55,8, 52,5, 47,6, 13,1. MS: 180 (9), 179 (80, M⁺), 165 (3), 164 (28), 149 (5), 148 (44), 136 (22), 123 (5), 122 (8), 121 (82), 120 (40), 119 (6), 118 (3), 108 (2), 107 (10), 106 (23), 104 (13), 94 (6), 93 (8), 92 (100), 91 (46), 90 (2), 80 (2), 79 (18), 78 (10), 77 (5), 76 (6), 75 (2), 66 (2), 65 (21), 64 (20), 63 (21), 62 (6), 59 (5), 56 (5), 54 (2), 53 (3), 52 (6), 51 (5), 50 (3), 42 (5), 41 (3), 39 (9), 37 (5).

C₁₀H₁₃NO₂ (179,22) Ber. C 67,02 H 7,31 N 7,82% Gef. C 66,83 H 7,20 N 7,52%

5-Morpholino-2,4-pentadiensäure-methylester (1e). In einem 50-ml-Dreihalskolben werden 157,8 mg (1,16 mmol) 11c in 20 ml abs. Et₂O auf –30° gekühlt und mit 0,8 ml BuLi-Lösung (1,48 M in Hexan; 1,18 mmol) tropfenweise versetzt (Spritze). Die Suspension wird 30 Min. bei –30° gerührt und dann mit 200 mg (2,12 mmol) Chlorameisensäure-methylester in 2 ml Et₂O versetzt. Nach 90 Min. Rühren unter Auftauen auf RT. wird durch *Celite* filtriert und das Lösungsmittel i.RV. entfernt. Der kristalline Rückstand wird aus MeOH umkristallisiert (50°/–80°): 140 mg (62,5%) blassgelbe Kristalle mit Smp. 95–96° (Zers.). UV (MeCN): 218 (22890), 314 (9560). IR (CCl₄/CS₂): 2970w, 2921w, 2904w, 2860w, 2200vs, 1709s, 1549w, 1460w, 1440s, 1418w, 1363w, 1272s, 1263s, 1216m, 1119m, 1099m, 1060m, 1017m, 1005m, 929w, 852w, 810w, 741w, 700w. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 3,76 (m, darin s bei 3,76, 7 H); 3,23 (m, 4 H). ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): 154,0, 91,0, 75,7, 74,1, 65,7, 52,7, 52,3, 50,7. MS: 194 (8), 193 (66, M⁺), 163 (6), 162 (35), 150 (4), 135 (11), 134 (100), 122 (3), 119 (2), 118 (17), 106 (3), 105 (12), 104 (20), 93 (2), 92 (18), 91 (7), 90 (13), 79 (3), 78 (8), 77 (20), 76 (17), 75 (9), 65 (9), 64 (9), 63 (13), 62 (8), 61 (2), 59 (2), 57 (2), 56 (2), 55 (2), 53 (2), 52 (2), 51 (4), 50 (6), 49 (4), 45 (7), 43 (7), 42 (12), 41 (3), 40 (2), 39 (6), 37 (3), 36 (2).

C₁₀H₁₁NO₃ (193,20) Ber. C 62,17 H 5,74 N 7,25% Gef. C 62,33 H 5,85 N 7,30%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] U. Stämpfli & M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* 66, 1427 (1983).
- [2] U. Stämpfli & M. Neuenschwander, *Chimia* 35, 336 (1981).
- [3] G. Himbert & M. Feustel, *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 722.
- [4] U. Stämpfli, Dissertation, Bern 1981.
- [5] Vgl. z. B. G. Wegner, *Chimia* 28, 475 (1974); *idem*, *Angew. Chem.* 93, 352 (1981).
- [6] K. Hafner & M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* 80, 433 (1968); *ibid.* *Int. Ed.* 7, 459 (1968); H. J. Gais, K. Hafner & M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* 52, 2641 (1969).
- [7] H. G. Viehe, 'The Chemistry of Acetylenes', Marcel Dekker, New York 1969.
- [8] A. Roedig & M. Fouré, *Chem. Ber.* 109, 2159 (1976).
- [9] J. Ficini & C. Barbara, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1965, 2787.
- [10] M. E. Kuehne & P. J. Sheeran, *J. Org. Chem.* 33, 4406 (1968).
- [11] G. Himbert & M. Regitz, *Synthesis* 1972, 571.
- [12] U. Lienhard, H.-P. Fahrni & M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* 61, 1609 (1978).
- [13] A. Roedig, G. Bonse, R. Helm & R. Kohlhaupt, *Chem. Ber.* 104, 3378 (1971).