

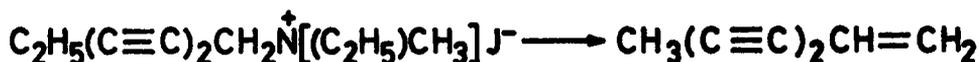
Eine Umlagerung beim alkalischen Abbau von  
1-Dialkylaminoalkandiin-(2.4)-methojodiden

K. Schulze, U. Pfüller, H.-B. Tichek und M. Mühlstädt

Institut für Organische Chemie, Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR

(Received in Germany 16 March 1968; received in UK for publication 25 March 1968)

Bei der Einwirkung wäßriger Kalilauge auf Methojodide von Diacetylen-Mannich-Basen fanden wir eine neuartige Umlagerungsreaktion; aus 1-Diäthylaminoheptadiin-(2.4)-methojodid entstand in 50 %iger Ausbeute das Hepten-(1)-diin-(3.5) (1).



Diese Methode sollte es ermöglichen, auf einfachem Wege mit guten Ausbeuten konjugierte Enine und Endiine darzustellen.

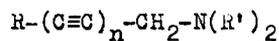
Zur Prüfung der Allgemeingültigkeit der Reaktion studierten wir ausführlicher den Abbau einer Reihe von Mono- und Diacetylen-Mannich-Basen-Methojodiden.

Die Basen erhält man in bekannter Reaktion aus Alkin, Amin, Paraformaldehyd und etwas Kupfer-II-acetat in Dioxan in 60 - 95 %iger Ausbeute als farblose beständige Öle (2,3). Die IR-Spektren, Analysenergebnisse und titrimetrischen Molekulargewichtsbestimmungen beweisen die Struktur. Mit Methyljodid bilden sich die Methojodide, die nur bei Verwendung reiner Basen kristallisieren; anderenfalls entstehen glasartig erstarrende Produkte, die nach argentometrischen Titrationen mehr als 97 % Methojodid enthalten. Sie können ohne weitere Reinigung für den Abbau eingesetzt werden.

Die Amineliminierung erfolgt durch mehrstündiges Erhitzen des Methojodids mit 20 %iger Kalilauge unter Stickstoff (1) oder vorteilhafter durch Behandeln des Methojodids mit Wasserdampf i. Vak. bei 70 - 85° in Gegenwart 30 %iger Kalilauge. Bereits nach 10 - 15 min sind nach letzterem Verfahren 93 - 98 % tert. Amin abgespalten. Neben ungefähr 10 % Zersetzungsprodukten im Reaktionsgefäß und etwa 2 % Äthylen (durch Kapillargaschromatographie identifiziert) kann man aus der Vorlage 80 - 85 % unbeständiges Öl als Abbauprodukt isolieren.

Tabelle 1

## Alkin- und Alkandiin-Mannich-Basen



$$\underline{1}$$

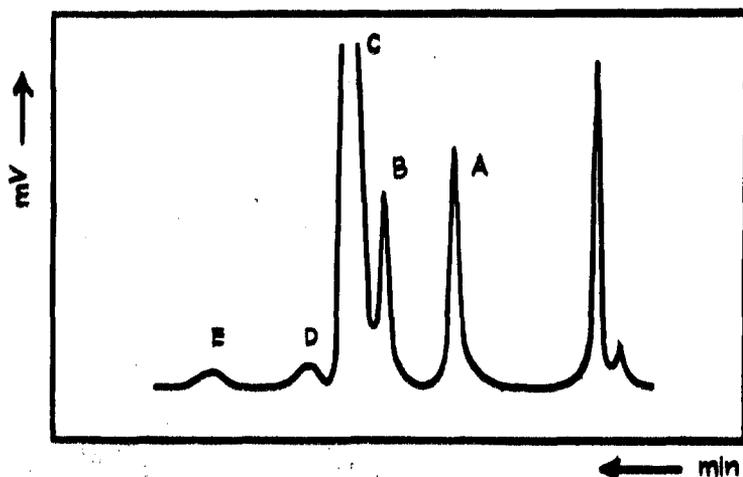
	n	R	N(R') <sub>2</sub>	Lit.	Sdp <sub>(mm)</sub> °C	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
a	1	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(3)	(12) 91°	1,4441
b	1	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>		(4) 107°	1,4741
c	1	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O		(5) 123°	1,4738
d	1	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	(4)	(2) 103-104°	1,4532
e	1	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O		(0,09) 115-116°	1,4732
f	1	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>		(0,06) 101-102°	1,4724
g	2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		(11) 112-113°	1,5003
h	2	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		(14) 130-132°	1,4965
i	2	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	N(OH) <sub>2</sub>	(5)	(17) 115-116°	1,4985
k	2	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		(17) 145-146°	1,4943
l	2	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O		(10) 173°	1,5186
m	2	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>		(9) 164°	1,5182
n	2	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		(0,02) 96°	1,4939
o	2	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		(2-3) 138-140°	1,4888
p	2	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		(4-5) 165-170°	1,4921

Die Abbauprodukte der Mannichbasen-Methojodide von Mono- und Diacetylenen mit 5 und 6 C-Atomen (s. B. 1a - d, g) sind in Übereinstimmung mit Untersuchungen A. T. Babajans und G. T. Matirosjans (6) und unseren früheren Arbeiten (1) auch nach exakter gaschromatographischer Untersuchung (7) einheitliche Substanzen und zwar Alken-(1)-ine-(3) bzw. -diene-(3,5). Der Strukturbeweis erfolgte durch Spektren, Analyseergebnisse, quantitative Hydrierung und gaschromatographischen Vergleich mit authentischen Eminen bzw. Endinen.

Ausgehend von den Mannichbasen der Acetylene mit 7 oder mehr C-Atomen erhielten wir beim Abbau der Methojodide nach gaschromatographischen Untersuchungen Substanzgemische bestehend aus 5 Komponenten.

Die Fig. 1 zeigt das Gaschromatogramm vom Abbauprodukt des Methojodids des 1-Diäthylaminooctadiens-(2,4) (1h). Die Peaks D und E lassen sich nur deutlich erkennen, wenn der Peak C über die Schreiberbreite (2 mV) hinausreicht.

Fig. 1

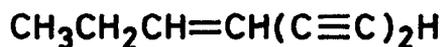


Gaschromatogramm des Abbauproduktes des 1h-Methojodids

Das UV-Spektrum des Gemisches ( $\lambda_{\max}$  282, 266, 252, 239, 227 nm;  $\epsilon = 9500, 11700, 7800, 5900, 4350$ ) zeigt die charakteristischen Banden eines Endins. Im IR-Spektrum erscheinen u. a. Banden bei 3110, 1855 und 930  $\text{cm}^{-1}$  (Vinyl) sowie bei 3310 und 2208  $\text{cm}^{-1}$  (endständige Dreifachbindung). Die Hydrierung des Substanzgemisches an Pt in Eisessig unter Aufnahme von 5 Mol  $\text{H}_2$  liefert gaschromatographisch reines n-Octan. Nach Behandeln mit ammoniakalischer Kupfer-I-chlorid-Lösung verschwinden die Peaks A und B im Chromatogramm.

Das Abbaugemisch besteht demzufolge aus 5 isomeren Octendiinen mit konjugierten Mehrfachbindungen; 2 Substanzen (A und B) besitzen eine endständige Dreifachbindung.

Wir synthetisierten die Octendiiniso­meren, Octen-(1)-diin-(3.5) (2), cis- und trans-Octen-(5)-diin-(1.3) (3a und b) und cis- u. trans-Octen-(6)-diin-(2.4) (4a und b) (8).

**2****3**

a = cis

b = trans

**4**

a = cis

b = trans

Durch gaschromatographischen Vergleich des Abbauproduktes mit diesen reinen Isomeren konnten wir den endgültigen Strukturbeweis erbringen und gleichzeitig die 5 Substanzen zuordnen: A = 3a, B = 3b, C = 2, D = 4a und E = 4b.

Das erhaltene Ergebnis ist bei Verwendung gleicher Hilfsbasen, ausgehend von Mannichbasen gleicher Kettenlänge, unabhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen und der Art des Aminrestes im Methojodid. Mit steigender Kettenlänge nimmt der Anteil der endständigen Acetylene - wohl bedingt durch induktive und sterische Effekte - zu (vgl. Tab. 1). Bei den niederen Homologen muß auch die relativ leichte Zersetzlichkeit der Endiine mit endständiger Acetylen­gruppierung berücksichtigt werden.

Unter den angegebenen Abbaubedingungen verändern sich die Alken-(1)-diene-(3.5) und die Alken-(6)-diene-(2.4) nicht, lediglich die Alken-(5)-diene-(1.3) lagern sich bei längerer Einwirkung von 30 %iger Kalilauge zu wenig Alken-(6)-diinen-(2.4) neben sehr vielen Zersetzungsprodukten um. Die Alken-(1)-diene-(3.5) und Alken-(5)-diene-(1.3) sind demzufolge Primärprodukte, nur die sehr geringe Menge Alken-(6)-diin-(2.4) könnte durch nachträgliche Isomerisierung entstanden sein.

Über einen vermutlichen Mechanismus dieses Abbaus werden wir in Kürze an anderer Stelle berichten.

Tabelle 2

## Zusammensetzung der Abbaugemische

	En-(1)-diin-(3.5)	En-(5)-diin-(1.3) cis und trans	En-(6)-diin-(2.4) cis und trans
<u>lg</u>	100	-	-
<u>lh</u>	83	16 (19) <sup>a)</sup>	≤ 1
<u>li - m</u>	53	46 (48)	≤ 1
<u>ln</u>	47	52 (53)	≤ 1
<u>lo</u>	45	54	≤ 1
<u>lp</u>	≤ 50 <sup>b)</sup>	≥ 50 <sup>b)</sup>	

a) Die Werte in Klammern wurden durch potentiometrische Titration nach S. Görög (9) ermittelt.

b) Diese Werte sind ungenau, da im Gaschromatographen bereits Zersetzung stattfindet.

Wir danken den Herren Dr. R. Borsdorf und Dr. M. Scholz für die spektroskopischen und Herrn Dipl.-Chem. F.-J. Strüber für die gaschromatographischen Untersuchungen sowie Herrn Dipl.-Chem. R. Martin für die Anfertigung der Mikroanalysen.

Literaturverzeichnis

- (1) M. Mühlstädt u. K. Schulze, Z. Chem. 5, 416 (1965)
- (2) E. R. H. Jones, J. Marszak u. H. Bader, J. chem. Soc. (London) 1947, 1578
- (3) R. F. Parcell u. C. B. Pollard, J. Amer. chem. Soc. 72, 2385 (1950)
- (4) S. B. Coan u. D. Papa, J. Amer. chem. Soc. 77, 2402 (1955)
- (5) W. Gusjew, W. W. Tatartschuk, J. N. Aserbajew u. W. F. Kutscherow, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk (1965) 849
- (6) A. T. Babayan u. G. T. Martirosjan, Doklady Akad. Nauk Armyan. SSR 32, No. 2, 87 (1962); C. A. 56, 7108 (1962)
- (7) Gaschromatographische Bedingungen: Gerät: GCHF 18/2 der Firma Giede, Berlin; 4-m-Säule mit 10 % Aplezon L auf Sterohamol; 1,5 l H<sub>2</sub>/Stde. Temperaturen: C<sub>8</sub> 130°, C<sub>9</sub> 150°, C<sub>10</sub> 160°, C<sub>12</sub> und C<sub>13</sub> 170° C
- (8) K. Schulze, U. Pfuller, F.-J. Strüber u. M. Mühlstädt, J. prakt. Chem., im Druck
- (9) S. Görög, Acta chim. Hung. 47, 7 (1966)