

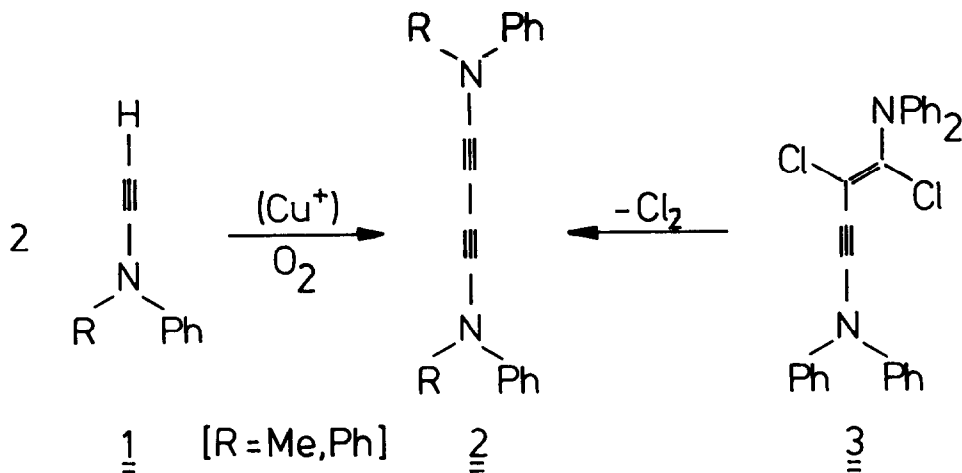
NICHT-SYMMETRISCHE (BUTADIIN)DIAMINE

Michael Feustel und Gerhard Himbert*

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

Abstract: By successive treatment with butyllithium, bromine cyanide and secondary aliphatic amines the N-(3,4,4-trichloro-3-buten-1-ynyl)anilines 4 are transformed into the butadiynes 7, bearing two different amino groups. They react differently fast with electrophiles thus leading to the products 9 and 10 with one intact aminoacetylene unit.

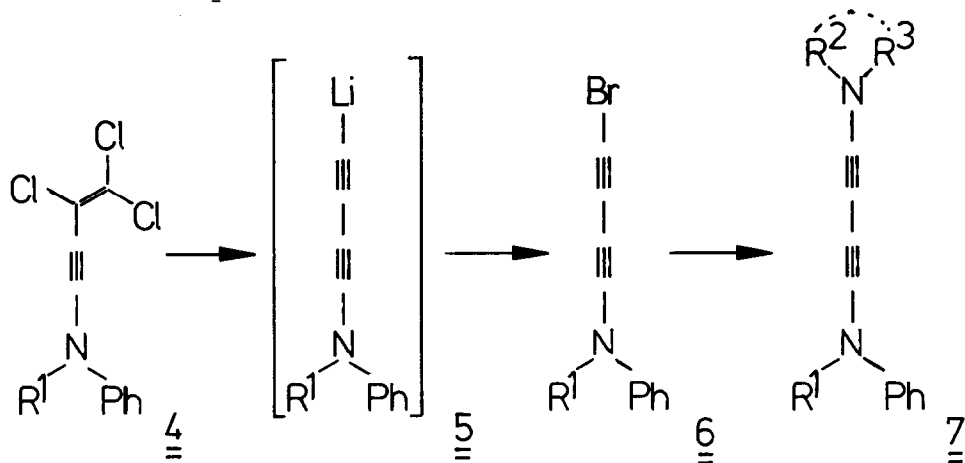
Bisher sind in der Literatur nur zwei Vertreter der (Butadiin)diamine 2 beschrieben ¹⁾: Sie wurden einerseits durch Glaser-Kupplung der entsprechenden β -H-Inamine 1 synthetisiert, andererseits durch Dechlorierung von einem zufällig ²⁾ erhaltenen Dichlor-Enindiamin 3.



Nach der Kupplungs-Methode können jedoch nur symmetrisch-substituierte Derivate erhalten werden, deren Aminogruppen zudem noch mindestens eine Phenylgruppe tragen müssen ³⁾. Diese Diindiamine sind dementsprechend reaktionsträge und für Weiterreaktionen nur bedingt brauchbar.

In Anlehnung an die kürzlich publizierte, sehr variable Synthese von 1,2-Diaryl(mono)-aminen ^{4,5)} entwickelten wir ein Verfahren, das einen leichten Zugang zu den unsymmetrisch-substituierten (Butadiin)diaminen 7 eröffnet.

Das hier vorzustellende Ein-Topf-Verfahren startet mit den aus Perchlorbutenin und Lithiumamiden darstellbaren (Trichlorvinyl)inaminen 4 ^{4,6)}. Diese werden mit der doppelt äquimolaren Menge Butyllithium in die bisher nur durch Umsetzungen mit Elektrophilen charakterisierten Lithiumacetylide 5 übergeführt. Durch Behandlung mit Bromcyan erhält man die in

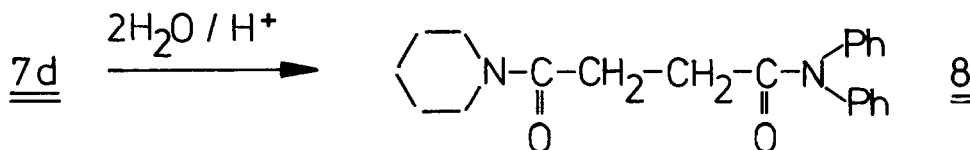


<u>4,5,6</u>	R ¹	<u>7</u>	R ¹	R ² - - - R ³	<u>7</u>	R ¹	R ² - - - R ³
<u>a</u>	Me	<u>a</u>	Me	Et	<u>d</u>	Ph	-(CH ₂) ₅ -
<u>b</u>	Ph	<u>b</u>	Me	-(CH ₂) ₆ -	<u>e</u>	Ph	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -
		<u>c</u>	Me	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -			

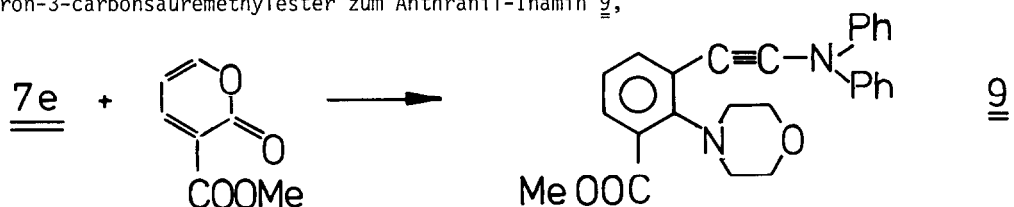
Lösung nachweisbaren halogenierten Derivate 6, die dann direkt mit sekundären, aliphatischen Aminen in die gewünschten (Butadiin)diamine 7 umgewandelt werden ⁷⁾.

Die Konstitution der Diindiamine 7 wird durch die spektroskopischen Daten ⁸⁾ und durch passende Elementaranalysen belegt. Besonders charakteristisch ist das exemplarisch aufgenommene ¹³C-NMR-Spektrum von 7d, das neben den Signalen für die Phenyl- und die Piperidin-Kohlenstoffkerne vier Singulets für die acetylenischen C-Atome im Bereich $\delta = 91 - 51$ ppm aufweist ⁸⁾.

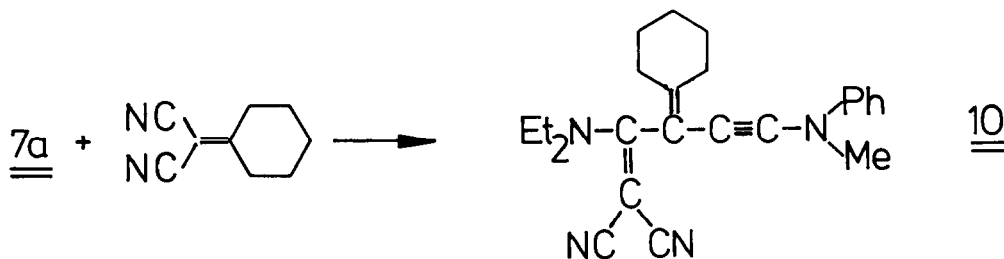
Auch die Umsetzungsprodukte erhärten die vorgeschlagene Diinamindiamin-Struktur 7. So reagiert z.B. 7d mit Wasser unter Säurekatalyse zu dem Bernsteinsäurediamid 8.



Andere Umsetzungen zeigen, daß der elektrophile Partner zunächst an der elektronreicheren C/C-Dreifachbindung (d.h. an der mit der Dialkylamino-Gruppe NR^2R^3) angreift, so daß Produkte mit einer verbleibenden (Aminoacetylen)-Einheit entstehen. So reagiert u.a. 7e mit 2-Pyron-3-carbonsäuremethylester zum Anthranil-Inamin 9,



während 7a mit Cyclohexylidenmalodinitril ⁹⁾ zum Butadien-Inamin 10 reagiert.



Die Strukturen beider Produkte sind durch Elementaranalysen und überzeugende spektroskopische Daten belegt ¹⁰⁾.

Literaturzitate und Fußnoten

- 1) J.Ficini, C.Barbara, J.d'Angelo und A.Duréault, Bull. Soc. Chim. Fr. 1974, 1535.
- 2) Umsetzungen von N,N-Diphenyl-N-(1,2-dichlorvinyl)amin mit Grignardverbindungen ¹⁾.
- 3) Bei Verwendung von N,N-Dialkylacetylenen (1, N Alkyl₂ statt NRPh) wird vollständige Polymerisation beobachtet ¹⁾.
- 4) G.Himbert und M.Feustel, Angew. Chem. 94, 289 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 21, 282 (1982).

- 5) U.Stämpfli und M.Neuenschwander, *Chimia* 35, 336 (1981).
- 6) Erste Synthese von Dialkylamino-Derivaten: A.Roedig und M.Fouré, *Chem. Ber.* 109, 2159 (1976).
- 7) Typisches Darstellungsverfahren: Zu einer Mischung von 130 ml 15%iger Hexan-Butyl-lithium-Lösung und 250 ml Ether tropft man bei -70°C die Lösung von 32 g 4b⁴⁾ in 60 ml Ether. Man rührt 2 h bei Raumtemp., kühlt auf -20°C , tropft 11 g Bromcyan (gelöst in 80 ml Ether) zu, rührt 1 h bei 0°C , schüttelt dreimal mit je 200 ml Eiswasser und trocknet die organische Phase über Calciumchlorid. Die so erhaltene Lösung von 6b tropft man bei Raumtemp. zu 16.8 g Piperidin in 150 ml Ether, rührt 15 h, schüttelt mit mehreren Portionen Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und erhält durch Kühlen und Anreiben (evtl. nach Einengen der organischen Phase) 16 g (54%) 7d; aus Ether hellbeige Nadeln vom Schmp. $120-121^{\circ}\text{C}$.
- 8) 7a: Rohöl, nicht destillierbar. - IR(Film): 2215s, 2190s, 2144vs cm^{-1} (C=C). - $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 1.19$ (t; 6H, NCH_2CH_3), 3.02 (q; 4H, NCH_2), 3.28 (s; 3H, NMe), 6.8-7.5 (m; 5H).
7b: 46%; Fp = $49-50^{\circ}\text{C}$. - IR(KBr): 2200w, 2140vs cm^{-1} (C=C). - $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 1.66$ (mc; 8H), 3.28 (mc; 4H), 3.30 (s; 3H, NMe), 6.7-7.4 (m; 5H).
7c: 40%; Fp = $104-105^{\circ}\text{C}$. - IR(KBr): 2180sh, 2156 vs cm^{-1} (C=C). - $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 3.18$ (mc; 4H), 3.72 (mc; 4H), 3.29 (s; 3H, NMe), 6.8-7.4 (m, 5H).
7d: 54%; Fp = $120-121^{\circ}\text{C}$. - IR(KBr): 2182w, 2141vs cm^{-1} (C=C). - $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 1.57$ (mc; 6H), 3.15 (mc; 4H), 7.0-7.5 (m; 10 H). - $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 23.52, 25.16, 53.10$ (3t; Piperidin CH_2), 51.55, 57.16, 80.77, 90.79 (4s; Acetylen C), 121.44, 124.56, 129.50, 143.87 (3d+1s; Aryl C).
7e: 56%; Zers.-P. $131-133^{\circ}\text{C}$. - IR(KBr): 2196w, 2170sh, 2152vs cm^{-1} (C=C). - $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 3.16$ (mc; 4H), 3.70 (mc; 4H), 7.0-7.5 (m; 10 H).
- 9) Eine Publikation über die Umsetzung solcher Olefine mit einfachen Inaminen ist in Vorbereitung: G.Himbert und W.Brunn.
- 10) 9: 81%; Zers.-P. $131-133^{\circ}\text{C}$. - IR(KBr): 2220vs (C=C), 1719s, 1705s cm^{-1} (C=O). - $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 3.17$ (m; 4H), 3.52 (m; 4H), 3.88 (s; 3H, OMe), 6.9-7.5 (m; 13 H). -
10: 70%; Fp = $130-131^{\circ}\text{C}$. - IR(KBr): 2220s, 2204vs, 2188s (C=C/C=N), 1597m, 1560sh, 1552vs, 1495m cm^{-1} (C=C-Bereich). - $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 1.29, 1.38$ (2t; je 3H, NCH_2CH_3), 1.5-2.9 (m, 10 H, 5 CH_2), 3.30 (s; 3H, NMe), 3.4-3.9 (m; 4H, 2 NCH_2), 6.8-7.4 (m; 5H). - $^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 13.41, 14.06$ (2q), 26.08, 26.77, 27.00, 31.56, 32.80 (5t; Cyclohexyliden CH_2), 39.40 (q, NMe), 44.70, 48.76 (2t, NCH_2), 50.85 (s; C-1), 63.28 (s; C-4), 94.77 (s; C-5), 110.13 (s; C-3), 114.19, 129.50, 121.11, 144.57 (3d+1s; Aryl C), 117.56, 118.14 (2s, CN), 152.11 (s; Cyclohexyliden-Olefin C), 166.52 (s; C-2).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und den Studenten R.Giesa und D.Faul für ihre Mitarbeit.

(Received in Germany 3 March 1983)