

Damit bieten die Dim-Ester einen gegen Säuren und nicht zu starke Basen wirksamen Schutz der Carboxygruppe bei Synthesen und speziell bei Peptidsynthesen, der durch Oxidation der Schutzgruppe unter äußerst milden Bedingungen aufgehoben wird. Nicht anwendbar ist das Verfahren, wenn oxidabile Gruppen im Molekül vorhanden sind, z. B. bei Cystein-, Methionin- und Tryptophan-Derivaten.

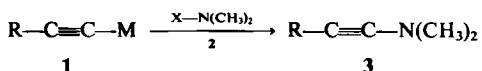
Eingegangen am 5. August,  
in veränderter Fassung am 9. September 1982 [Z 123]

- [1] H. Kunz, M. Buchholz, *Angew. Chem.* 93 (1981) 917; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 894.  
[2] a) R. Barthels, H. Kunz, *Angew. Chem.* 94 (1982) 302; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 292; b) H. Kunz, R. Barthels, *Chem. Ber.* 115 (1982) 833.  
[3] M. Brenner, W. Huber, *Helv. Chim. Acta* 36 (1953) 1109.  
[4] L-Valin-1,3-dithian-2-yl-methylester-hydrochlorid (3a · HCl) 0.015 mol 1, 60 mg Aluminiumisopropoxid und 0.01 mol 2a werden in einem Kolben mit Rückflußkühler 4 h bei 75 °C/12 Torr gehalten. Überschüssiges 2a wird im Hochvakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in Ether aufgenommen und mit wasserfreiem HCl/Ether versetzt. Das ausgefallene 3a · HCl wird aus Aceton/Ether umgefällt. Ausbeute 2.25 g (78%),  $F_p = 180^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{22} +3.3$  ( $c = 1$ , MeOH).  
[5] B. Belleau, G. Malek, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1651.

## 1-Alkinylamine durch elektrophile Aminierung

Von Gernot Boche\*, Michael Bernheim und  
Manfred Nießner

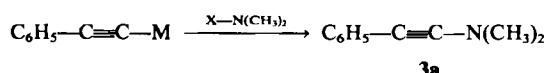
Die direkte Synthese von 1-Alkinylaminen, z. B. 3, aus 1-Alkinen sollte durch elektrophile Aminierung der leicht zugänglichen Acetylide 1, etwa mit 2, möglich sein.



M = Metall(derivat); X = anionische Austrittsgruppe

Tatsächlich wurde die erste gezielte Herstellung von 1-Alkinylaminen 1960 nach diesem Schema durchgeführt<sup>[1]</sup>, doch war die Ausbeute (1.7%) so ungenügend, daß alternative Synthesewege erschlossen werden mußten<sup>[2]</sup>.

Als wir die Acetylide 1a-Li und 1a-MgBr mit 2 umsetzen<sup>[4e]</sup>, konnten wir die frühere Beobachtung<sup>[1]</sup> bestätigen: 1a-Li ergab kein und 1a-MgBr nur Spuren von 3a.



1a-Li: M = Li 2a: X =  $\text{CH}_3\text{SO}_3$   
1a-MgBr: M = MgBr 2b: X =  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO}_2$

[\*] Prof. Dr. G. Boche, Dr. M. Bernheim, M. Nießner  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Im Gegensatz dazu ließen sich die 1-Alkinylcuprate 4<sup>[6,7]</sup>, deren Herstellung aus Lithium-acetyliden 1-Li auf den Wegen A, B oder C erfolgen kann, elektrophil aminieren.

Weg A:  $2\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Li} + \text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cu} \rightarrow (\text{R}-\text{C}\equiv\text{C})_3\text{CuLi}_2$  4  
Weg B:  $3\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Li} + \text{CuCN} \rightarrow 4 + \text{LiCN}$   
Weg C:  $3\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Li} + \text{CuBr} \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow 4 + (\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{LiBr}$

Dabei werden auch bei Überschuß an 2a oder 2b nur zwei der drei Acetylenreste von 4 aminiert, während einer als Kupferacetylid ausfällt und sich somit prinzipiell wieder gewinnen läßt [siehe Reaktionsgleichung (1) und Wege A-C].

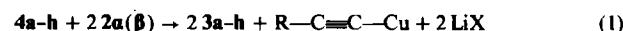


Tabelle 1 faßt die Ergebnisse zusammen; die Ausbeuten beziehen sich auf zwei aminierbare Acetylenreste.

Tabelle 1. Umsetzungen der nach Weg A, B oder C hergestellten 1-Alkinylcuprate 4a-h mit 2a oder 2b zu 1-Alkinylaminen 3a-h. Die Produkte 3a, f, g sind beschrieben; 3b, c, d, e, h wurden durch <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektroskopie sowie C,H,N-Analyse charakterisiert; mit 2a können Acetylen-Kupplungsprodukte in ≈20proz. Ausbeute entstehen.

1-Alkinylcuprat R	Weg	Aminierungs- reagens	1-Alkinylamin Ausb. [%]
			3a
4a	A	2a	52 [a]
	A	2a	83 [b, c]
	B	2a	26 [a]
	C	2b	70 [b]
4b	A	2a	69 [b, d]
	A	2b	72 [b, d]
	C	2b	87 [b, d]
4c	A	2a	60 [a]
	A	2b	67 [a]
	B	2b	78 [a]
	C	2b	66 [a]
4d	A	2b	67 [b]
	B	2b	82 [a]
4e	B	2b	44 [a]
	C	2b	75 [b]
4f	B	2b	71 [b]
	C	2b	60 [a]
	C	2b	67 [a]
4g	C	2b	45 [a, e]
	C	2b	67 [a]
4h	B	2b	17 [b]
	C	2b	45 [a]

[a] Isoliertes 3. [b] <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch aus dem Rohprodukt bestimmte Ausbeute. [c] Als Phenylessigsäure-dimethylamid isoliert. [d] Völlige Abtrennung des Diethylethers ist mit Ausbeuteverlusten verbunden. [e] CuBr statt CuBr · S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Somit können Acetylene via Lithiumverbindung 1 und Cuprat 4 direkt in die 1-Alkinylamine 3 umgewandelt werden.

Eingegangen am 9. August,  
in veränderter Fassung am 27. September 1982 [Z 129]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 34–38

- [1] V. Wolf, F. Kowitz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 638 (1960) 33, setzten die Grignard-Verbindung von Phenylacetylen mit Diethylchloramin zu *N,N*-Diethylphenylethyniamin um.  
[2] a) H. G. Viehe, M. Reinstein, *Angew. Chem.* 76 (1964) 537; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 506; b) J. Ficini, C. Barbara, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1964, 871; c) *ibid.* 1965, 2787; d) R. Bujile, A. Halleux, H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 78 (1966) 593; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 584; f) H. G. Viehe: „*Namines*“ in: *Chemistry of Acetylenes*, Marcel Dekker, New York 1969, S. 861–912.  
[4] Neueres zur elektrophilen Aminierung von „Carbanionen“: z. B. e) G. Boche, F. Bosold, M. Nießner, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3255.  
[6] Die Formel von 4,  $(\text{R}-\text{C}\equiv\text{C})_3\text{CuLi}_2$ , gibt lediglich die stöchiometrischen Verhältnisse wieder.  
[7] a) G. H. Posner, *Org. React.* 19 (1972) 1; b) *ibid.* 22 (1975) 253; c) G. M. Whitesides, W. F. Fischer, J. San Filippo, R. W. Bashe, H. O. House, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 4871; d) E. J. Corey, D. Floyd, B. H. Lipshutz, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 3418.