

be $10.1 \pm 1.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{grade}^{-1}$ and that of step 1 proved to be $1.45 \pm 0.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \times \text{grade}^{-1}$. Owing to experimental difficulties these values are to be considered just as informative.

The authors take pleasure in expressing their gratitude to Prof. W. D. OLLIS, University of Sheffield, for helpful discussions, and to Dr. ZOFIA BAŃKOWSKA, Technical University of Warsaw, for the bromometric determination of the enol content of compound II. A grant given by the Hungarian Ministry of Education is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- [1] T. SZÉLL, J. chem. Soc. 1967, 1041.
- [2] T. SZÉLL, Gy. SCHÖBEL & L. BALÁSPIRI, Tetrahedron 25, 707 (1969).
- [3] T. SZÉLL, L. DÓZSAI, M. ZARÁNDY & K. MENYHÁRT, Tetrahedron 25, 715 (1969).
- [4] G. WITTIG, Liebigs Ann. Chem. 446, 155 (1926).
- [5] W. BAKER, J. chem. Soc. 1933, 1381.
- [6] I. M. HEILBRON, R. N. HESLOP & G. F. HOWARD, J. chem. Soc. 1933, 1263.
- [7] A. V. RAMA RAO, A. S. TELANG & P. MADHAVAN NAIR, Indian J. Chemistry 2, 431 (1964).

263. Acetylene mit Elektronendonator- und Elektronenakzeptorgruppen¹⁾

von H.-J. Gais²⁾, K. Hafner²⁾ und M. Neuenschwander³⁾

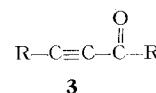
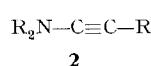
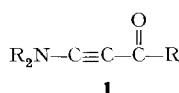
Institut für Organische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT zum siebzigsten Geburtstag gewidmet

(11. X. 69)

Summary. Acetylenes having both electrondonating and electronaccepting groups (**1**) may be obtained in good yield from the correspondingly substituted olefines *via* bromination and elimination of HBr. The reaction of the acetylene aldehyde **1a** with proton acids yields, after rearrangement of the primary adducts, the β -substituted acrylamides. Addition of nucleophiles leads to the β -disubstituted α, β -unsaturated carbonyl compounds. With hydrazines one obtains pyrazoles and pyrazolones. The acetylenes **1** undergo [2+2]-, [2+3]- and [2+4]-cycloaddition reactions.

Einleitung. — Acetylene mit Elektronendonator- (Push) und Elektronenakzeptorgruppen (Pullgruppen) des Typs **1** enthalten die Bausteine von Alkinaminen **2** [3] und Alkincarbonylverbindungen **3**. Im Vergleich zu Alkinaminen sollte in **1** das die Elektronendonator-Gruppe tragende C-Atom erhöhte elektrophile, im Vergleich zu Alkincarbonylverbindungen das der Elektronenakzeptor-Gruppe benachbarte C-Atom dagegen erhöhte nucleophile Reaktivität aufweisen.



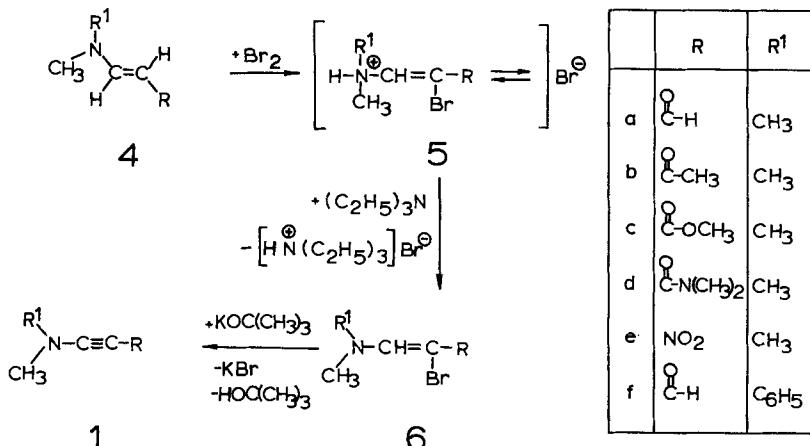
¹⁾ Kurzmitteilungen: [1] [2].

²⁾ Institut für Organische Chemie, Technische Hochschule, D-61 Darmstadt, Schlossgartenstrasse 2.

³⁾ Institut für Organische Chemie der Universität, 3000 Bern, Freiestrasse 3.

Somit ist mit einer ausgeprägten Reaktionsfähigkeit der Acetylene **1** gegenüber Säuren und Basen zu rechnen. Die Polarisierung der $C\equiv C$ -Bindung von **1** im Sinne eines 1,2-Dipols dürfte Cycloadditionen mit dipolaren Additionspartnern (z. B. 1,3-Dipolarophilen) begünstigen. Ihr polyfunktioneller Charakter lässt die Verbindungen **1** in Analogie zu den schon lange bekannten Olefinen mit Elektronendonator- und Elektronenakzeptorgruppen (erste Synthen s. [4]) für die Darstellung polycyclisch konjugierter nichtbenzoider π -Elektronensysteme [5] besonders geeignet erscheinen.

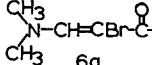
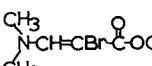
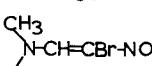
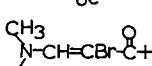
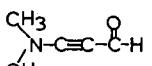
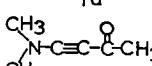
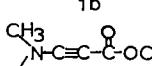
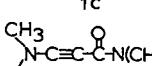
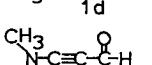
Synthese der Acetylene **1**



Die bis vor kurzem [1]⁴⁾ unbekannten Acetylene **1** lassen sich einfach und mit guten Ausbeuten aus den entsprechenden Vinylverbindungen **4** darstellen. Deren Bromierung führt nahezu quantitativ zu den Hydrobromiden **5**. Die daraus mit Triäthylamin mit über 90-proz. Ausbeute erhaltenen bromierten Enamine **6** liefern durch Dehydrobromierung mittels Kalium-*t*-Butylat die Acetylene **1** mit Gesamtausbeuten von 55 bis 80%. Der Syntheseverlauf lässt sich bequem NMR.-spektroskopisch kontrollieren (Fig. 1): Das NMR.-Spektrum des 3-Dimethylamino-prop-2-en-als (**4a**) enthält ein Dublett für das Aldehyd-Proton bei 9,1 ppm ($J = 8$ Hz), ein Dublett für das Proton an C(3) bei 7,2 ppm, und ein bei 5,2 ppm liegendes Dublett von Doubletten für H-C(2). Die Dimethylaminogruppe erscheint wegen behinderter Rotation als breites Signal bei 3 ppm. – Die Stellung des Halogens in **6a** wird durch dessen drei Singulette bei 8,77, 7,22 und 3,31 ppm (Intensitätsverhältnis 1:1:6) enthaltendes NMR.-Spektrum bewiesen. Nach der HBr-Eliminierung enthält das NMR.-Spektrum von **1a** noch das Singulett des Aldehyd-Protos, sowie das Signal der Dimethylaminogruppe. Über einige physikalische Eigenschaften der Bromverbindungen **6** sowie der Acetylene **1** orientiert Tabelle 1. Die thermische Stabilität von **6** nimmt in der Reihe **6a** > **6b** > **6c** > **6d** ab, steigt aber bei den Acetylenen in der Reihe **1a** < **1b** < **1c** < **1d** an: Während Dimethylamino-propinal (**1a**) bei Raumtemperatur sich oft nach wenigen Minuten unter starker Wärmeentwicklung polymerisiert, kann Dimethylamino-propionsäure-dimethylamid (**1d**) unter gleichen

⁴⁾ Nach dem Erscheinen unserer Kurzmitteilungen berichteten auch andere Autoren über die Synthese von 3-Diäthylamino-propionsäure-ester [6].

Tabelle 1. Daten der Bromolefine **6** und der Acetylene **1**

Verbindung	Ausb. %	Smp. °C	UV. (CH ₂ Cl ₂) λ_{max} (nm)	IR. (CCl ₄) $\nu_{C\equiv C}$ (cm ⁻¹)	NMR. (CDCl ₃) δ (ppm)	MS. M^+ , Haupt- fragmente
	95	54,5–56	294; 24500	–	8,77/S/1H 7,22/S/1H 3,31/S/6H	
	95	63–65	305; 10250	–	7,70/S/1H 3,23/S/6H 2,33/S/3H	
	90	31–32	293; 11100	–	7,77/S/1H 3,73/S/3H 3,18/S/6H	
	93	119–120	372; 17650	–	8,68/S/1H 3,30/S/6H	
	95	50–52	310; 27000	–	8,91/S/1H 7,52/S/1H 7,25/M/5H 3,72/S/6H	
	70		282; 18000	2165 2145	9,08/S/1H 3,05/S/6H	97 M^+ 96 68 81 52 69 42
	75		277; 16900	2165	2,98/S/6H 2,21/S/3H	111 M^+ 96 68 81 42
	70	35–37	255; 11900	2195	3,67/S/3H 2,90/S/6H	127 M^+ 96 69 81 42
	55	75–77	252; 11300	2190	3,11/bS 3,00/bS 2,92/S	140 M^+ 96 69 81 42
	ca. 80		308;	2170	9,27/S/1H 7,25/M/5H 3,38/S/6H	159 M^+

Bedingungen mehrere Stunden ohne merkliche Zersetzung aufbewahrt werden. NMR-, IR-, UV- und Massenspektren bestätigen die Struktur der Acetylene **1**.

A. Reaktion der Acetylene mit Protonensäuren

Die bisher untersuchten Acetylene **1a**, **1b** und **1f** addieren bei -20° HCl oder Eisessig in exothermer Reaktion, wobei **7a** ($X = \text{Cl}$) spektroskopisch nachgewiesen werden kann und mit einem weiteren Äquivalent HCl das Immoniumsalz **8** ($X = \text{Cl}$) bildet. Die Primäraddukte **7** lagern sich bei Raumtemperatur in die Säureamide **9** bzw. **10** um. Durch HCl-Addition liessen sich bisher nur die thermodynamisch stabilen

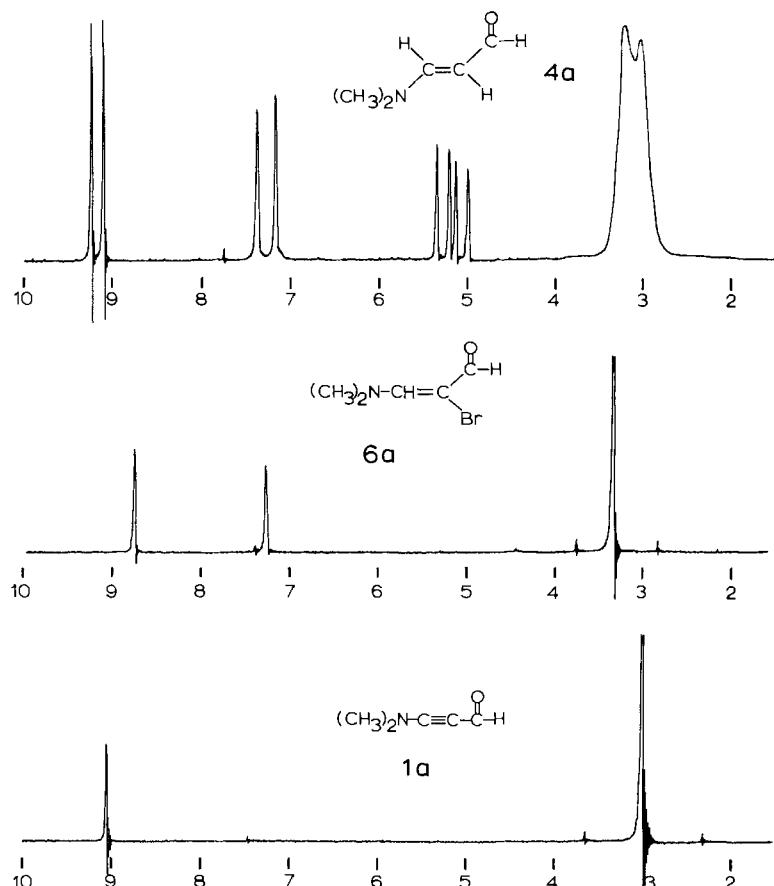
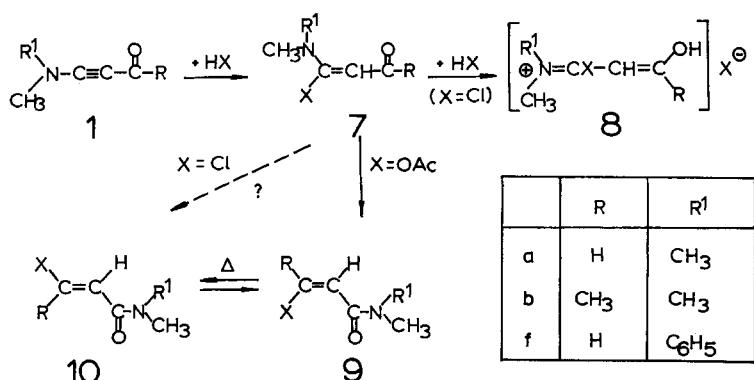


Fig. 1. NMR-Spektren von 3-Dimethylamino-prop-2-enal (**4a**), 2-Brom-3-dimethylamino-prop-2-enal (**6a**) und Dimethylamino-propinal (**1a**) in $CDCl_3$ ⁵⁾



⁵⁾ Chemische Verschiebungen δ in ppm.

Addukte **10a** und **10f** bzw. das Gleichgewichtsgemisch **9b** \rightleftharpoons **10b** isolieren. Dagegen liefert die Umsetzung von **1a** mit Eisessig laut NMR.-Spektrum die isomerenfreie *cis*-Verbindung **9a** ($X = \text{OAc}$), die sich beim Erhitzen auf 60° in das thermodynamisch stabile Isomere **10a** ($X = \text{OAc}$) umlagert.

Die Umlagerung des aus **1a** und HCl resultierenden 3-Dimethylamino-3-chlorpropenals (**7a**) ($X = \text{Cl}$)⁶⁾ in 3-Chloracryl-dimethylamid (**10a**) lässt sich NMR-spektroskopisch verfolgen (Fig. 2): Bei **7a** entspricht der Nachbarschaft des olefinischen Protons zum Aldehyd-Wasserstoff eine Kopplung von $J = 7 \text{ Hz}$. Nach der Umlagerung ist anstelle des Signals des Aldehyd-Protons bei 9,55 ppm ein neues, einem zweiten olefinischen Proton zuzuordnendes Signal zu beobachten, wobei die *trans*-Anordnung durch eine grosse Kopplung von $J = 13 \text{ Hz}$ angezeigt wird [9]. Zudem erfährt das H-C(2)-Signal, das im Spektrum des Primärraddukts **7a** bei 5,2 ppm liegt, infolge der Wanderung der Aminogruppe von C(3) nach C(1) erwartungsgemäss [10] eine Verschiebung um 1,5 ppm nach tieferem Feld.

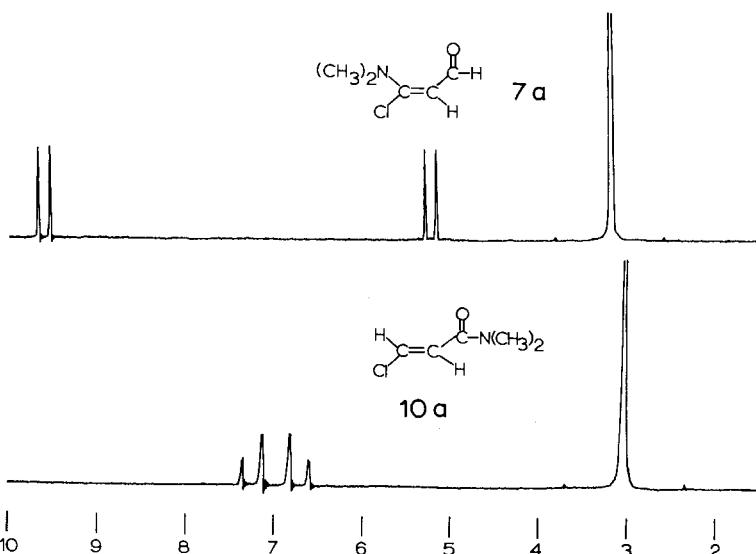
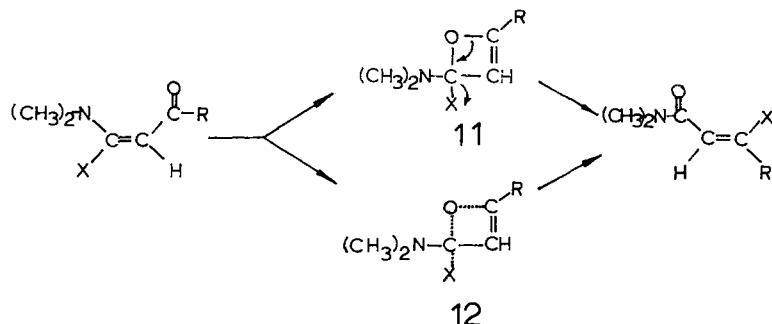


Fig. 2. NMR.-Spektren von 3-Chlor-3-dimethylamino-prop-2-en-1-al (**7a**) und 3-Chlor-acryl-dimethylamid (**10a**) in CDCl_3 ⁵⁾

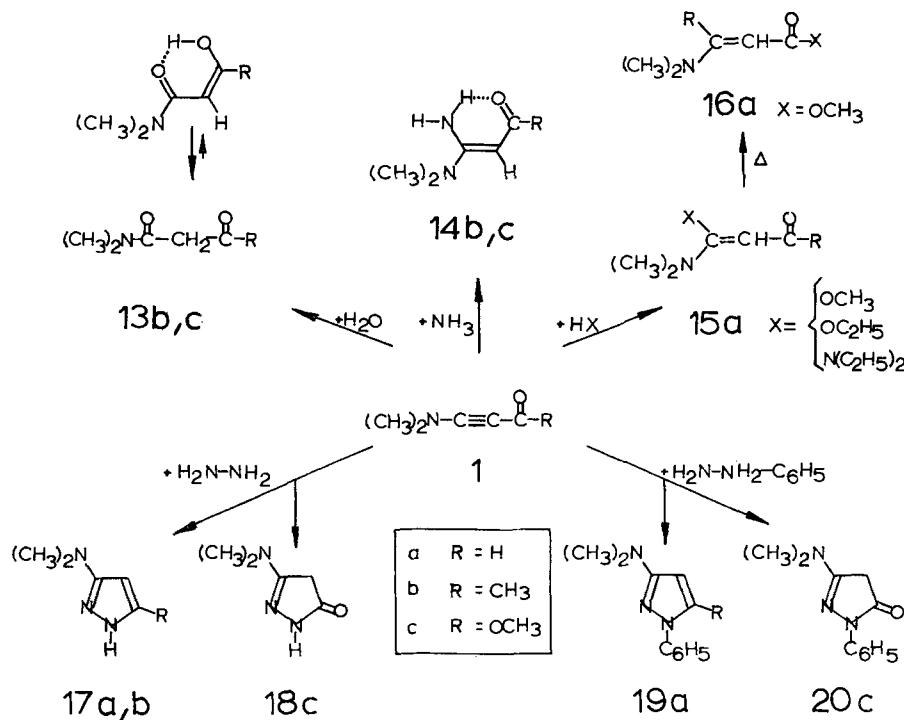
Weitere spektroskopische und chemische Befunde bestätigen die Umlagerung: Die intensiven UV.-Absorptionen von **10a** ($X = \text{Cl}$) sind im Vergleich zu denen von **7a** um ca. 80 nm hypsochrom nach 216 nm verschoben; die Hauptfragmentierungsreaktionen der Verbindungen **10** verlaufen im Massenspektrometer unter Abspaltung von $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ bei **10a** bzw. $\text{CH}_3\text{NC}_6\text{H}_5$ bei **10f**, gefolgt von CO-Verlust. – 3-Chloracryl-dimethylamid (**10a**) wird durch katalytische Hydrierung in Propion-dimethylamid überführt.

⁶⁾ Die Konfiguration der Primärraddukte konnte bisher spektroskopisch nicht streng bewiesen, sondern nur auf Grund der gewählten experimentellen Bedingungen angenommen werden.⁷⁾ Die Verhältnisse werden dadurch kompliziert, dass die Bindungsordnung der Olefine **7** bzw. **15** relativ klein ist und zu einer *cis-trans*-Äquilibrierung Anlass geben kann [8].

WOODWARD & OLOFSON [11] beobachteten eine analoge Umlagerung bei der Umsetzung von N-Alkyl-5-phenyl-isoxazolium-Salzen mit Natriumacetat. Der von diesen Autoren für die Umlagerung von 3-Acetoxy-3-methylamino-1-phenyl-prop-2-en-1- α n in β -Acetoxyzimtsäure-methylamid vorgeschlagene Mechanismus vermag die Bildung von **10a** aus **7a** sowie von **16a** aus **15a** nicht zu erklären. Eine Oxeten-Zwischenstufe⁷⁾ vom Typ **11** bzw. ein viergliedriger Übergangszustand **12** sowie eine anionische Wanderung eines der Substituenten in 3-Stellung bieten sich als Alternativen an.



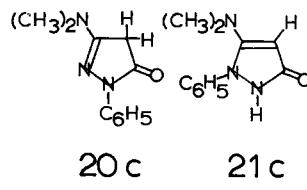
B. Reaktion der Acetylene mit Nucleophilen



⁷⁾ Oxetene als Zwischenstufen sind in der Literatur gelegentlich vorgeschlagen [12] [13] und in einigen Fällen auch isoliert worden [14] [6].

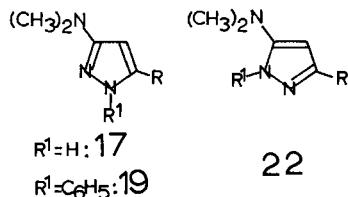
Während Inamine meist nur nach vorangehender Protonierung zu Ketiminium-Verbindungen mit Nucleophilen reagieren [3], addieren die Acetylene **1** Wasser, Alkohole, Ammoniak und Amine bei 20° (**1a**) oder bei 60 bis 70° (**1b**, **1c**, **1d**). Mit Wasser erhält man in guter Ausbeute **13**, wobei der Enolgehalt von **13b** in CDCl_3 NMR.-spektroskopisch zu 20%, derjenige von **13c** zu ca. 4% ermittelt wurde. Die Umsetzung mit Ammoniak verläuft ebenfalls im Sinne einer MICHAEL-Addition. Die spektroskopischen Befunde machen wahrscheinlich, dass die entstehenden Addukte in der Enonaminform **14** vorliegen [15] und schliessen eine Ketimin-Struktur mit Sicherheit aus. Mit Alkoholen und sek. Aminen reagiert Dimethylamino-propinal (**1a**) zu 3-Alkoxy-3-dimethylamino-acroleinen bzw. 3,3-Bis-dialkylamino-acroleinen **15** ($\text{R} = \text{H}$). 3-Methoxy-3-dimethylamino-acrolein (**15a**) ($\text{X} = \text{OCH}_3$, $\text{R} = \text{H}$) lagert sich ebenso wie **7**, jedoch erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 60°, um unter Bildung von 3-Dimethylamino-acrylsäure-methylester⁶), dessen Konstitution spektroskopisch sowie durch Vergleich mit einem aus Propiolsäure-methylester und Dimethylamin bereiteten Präparat gesichert wurde.

In Analogie zu der bereits lange bekannten [16] Synthese von Pyrazolen und Pyrazolonen aus Propargylaldehyden und Propiolsäuren [17] setzen sich **1a** und **1b** mit einem Äquivalent wasserfreiem Hydrazin bzw. Phenylhydrazin bei 65° mit 50 bis 80% Ausbeute zu den 3-Dimethylamino-pyrazol-Derivaten **17** und **19** um, während **1c** mit denselben Agentien unter gleichen Bedingungen in 65% bzw. 62% Ausbeute die 3-Dimethylamino-pyrazolone **18c** und **20c** bildet. Dabei dürfte analog der zu Enonaminen **14** führenden Addition von Ammoniak an **1a** im Primärschritt die endständige Aminogruppe der Hydrazine an C(3) der Acetylene angreifen. Dies lehrt die Bildung des 1-Phenyl-3-dimethylamino-pyrazol-5-ons (**20c**) aus **1c** und Phenylhydrazin. Die Konstitution von **20c** wird durch dessen NMR.-Spektrum bewiesen, das neben dem Multiplett der aromatischen Protonen bei 7,30–8,15 ppm, sowie dem Signal der Dimethylaminogruppe bei 2,97 ppm ein der Ringmethylengruppe zuzuordnendes Singulett bei 3,50 ppm zeigt. Auch die UV.-Spektren von **20c** und **18c** weisen die für



20c 21c

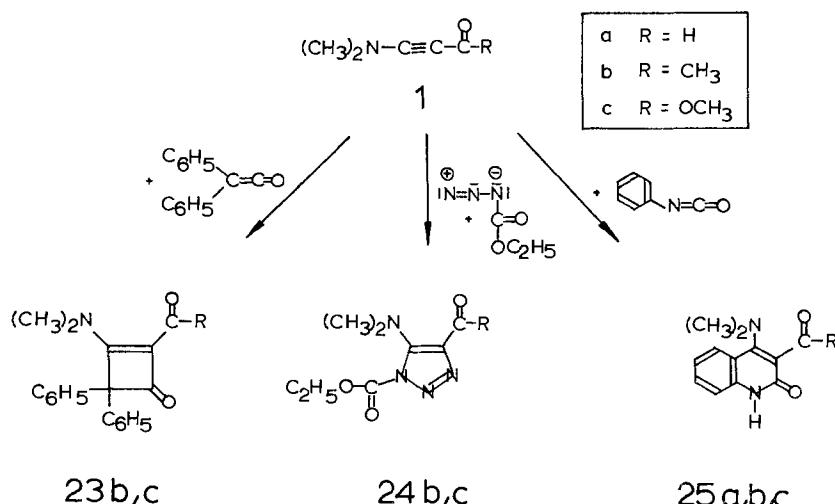
3-Aminopyrazolone [18] zu erwartenden Absorptionsbanden auf. Bei einem vorausgehenden nucleophilen Angriff der primären Aminogruppe an der Carbonylfunktion, gefolgt von einer Methanolabspaltung und anschliessenden Cyclisierung müsste das

 $\text{R}^1 = \text{H}: 17$ $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5: 19$

22

Pyrazolone **21c** entstehen, das keine Möglichkeit zur Ausbildung einer Methylengruppe besitzt. –Pyrazole können grundsätzlich in zwei Formen vorliegen; eine eindeutige Unterscheidung zwischen beiden Strukturen war bisher nicht möglich [19]. Da die drei aus **1a** und **1b** mit Hydrazin bzw. Phenylhydrazin gewonnenen Pyrazole **17a** ($R = H$), **17b** ($R = CH_3$) und **19a** ($R = H$) in ihren spektroskopischen Eigenschaften weitgehend übereinstimmen, liegt der Schluss nahe, dass für diese Verbindungen entweder Struktur **17** bzw. **19** oder aber Struktur **22** zutrifft. Aus den spektroskopischen Daten kann nicht eindeutig zwischen **17** bzw. **19** und **22** entschieden werden. Da jedoch die Bildung der Pyrazole analog der des Pyrazolons **20c** erfolgen dürfte, kann den aus **1a** bzw. **1b** und Phenylhydrazin resultierenden Pyrazolen nur die Struktur **19a** zukommen. Die Übereinstimmung der Spektren von **19a** mit denen der aus **1a** und **1b** mit Hydrazin gewonnenen Pyrazole macht für diese ebenfalls die Struktur **17** wahrscheinlich.

C. Cycloadditionen der Acetylene. – In Analogie zu den Alkoxyacetylenen [20] [21] gehen **1b** und **1c** mit Diphenylketen unter schonenden Bedingungen eine [2+2]-Cycloaddition ein, wobei in 60% bzw. 75% Ausbeute 2-Acetyl- bzw. 2-Methoxycarbonyl-3-dimethylamino-4,4-diphenyl-cyclobut-2-en-1-on⁸) (**23b** bzw. **23c**) entstehen. Infolge der Stabilisierung durch die Elektronendonator- und akzeptorgruppen sind diese Cyclobutenone beständig. Die für 3-Alkoxy-4,4-diaryl-cyclobutenone charakteristische Umlagerung zu α -Naphitolen [21] [22] konnte bisher nicht beobachtet werden. – Die analytischen und spektroskopischen Daten von **23b** und **23c** stehen mit der Cyclobutenon-Struktur im Einklang: So enthalten die IR.-Spektren eine für Cyclobutenone charakteristische [23] C=O-Streckschwingung bei ca. 1765 cm⁻¹, während die UV.-Spektren zwei intensive Banden bei 250 und 275 nm aufweisen. In den Massenspektren von **23b** und **23c** sind vor allem Fragmente bei



8) 3-Diäthylamino-propiolsäure-methylester bildet mit Diphenylketen unter etwas anderen Reaktionsbedingungen außer dem **23c** analogen Cyclobutenon (15%) auch das entsprechende Oxeten (53%), mit Phenylisocyanat das **25c** analoge Chinolon (51%) [6].

m/e 166 und 165 auffallend, die auf eine intermediäre Bildung von Diphenylcarben bzw. Folgeprodukten [24] hinweisen.

Ebenso wie Acetylene mit Elektronendonatorgruppen (z. B. Alkinamine [3] [13]) oder Elektronenakzeptorgruppen (z. B. Acetylendicarbonsäureester [25]) sollten auch die stark polarisierten Dreifachbindungssysteme **1** mit 1,3-Dipolarophilen [2 + 3]-Cycloadditionen eingehen. In der Tat lassen sich die Acetylene **1b** und **1c** mit Äthyl-

Tabelle 2. Daten der aus **1** dargestellten Pyrazole, Pyrazolone und Triazole

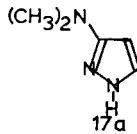
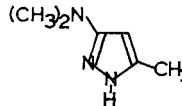
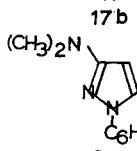
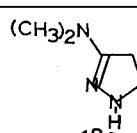
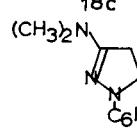
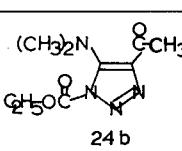
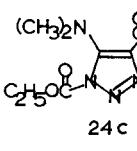
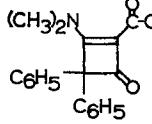
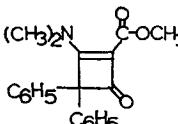
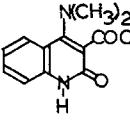
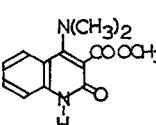
Verbindung	Ausb. %	Habitus Smp.	UV. λ_{max} (nm; ϵ)	NMR. (CDCl ₃) δ (ppm)	MS. M^+ , Haupt- fragmente
	57	hellgelbes Öl	240; 5100 (CH ₃ OH)	9,91/S/1H 7,35/D(<i>J</i> = 2,5)/1H 5,64/D(<i>J</i> = 2,5)/1H 2,87/S/6H	111 M^+ 96 82 67 44
	78	farblose Nadeln 69°	237; 5500 (CH ₃ OH)	9,64/S/1H 5,42/Q(<i>J</i> = 1)/1H 2,82/S/6H 2,19/D(<i>J</i> = 1)/3H	125 M^+ 110 95 81 44
	50	hellgelbes Öl	240 (CH ₃ OH)	7,9-7,2/M/5H 7,49/D(<i>J</i> = 2)/1H 5,79/D(<i>J</i> = 2)/1H 2,57/S/6H	187 M^+ 172 93 77
	65	blassgelbe Nadeln 176°	247; 7500 279; 5800 (CH ₃ OH)	3,21/S/2H 2,87/S/6H (N-H nicht erkennbar)	127 M^+ 98 44 41
	62	farblose Blättchen 131°	254; 15300 280; 6250 (CH ₃ OH)	8,2-7,3/M/5H 3,50/S/2H 2,97/S/6H	203 M^+ 101,5 91 77
	82	hellgelbe Blättchen 62°	218; 11200 248; 6200 326; 3700 (CH ₃ OH)	4,61/Q(<i>J</i> = 7)/2H 3,03/S/6H 2,77/S/3H 1,50/T(<i>J</i> = 7)/3H	226 M^+ 181 153 69 44
	70	farblose Blättchen 67°	213; 11300 234; 8700 320; 4400 (CH ₃ OH)	4,60/Q(<i>J</i> = 7)/2H 3,96/S/3H 3,06/S/6H 1,49/T(<i>J</i> = 7)/3H	242 M^+ 211 197 169 69 44

Tabelle 3. Daten der aus **1** dargestellten Cyclobutenone und Chinolone

Verbindung	Ausb. %	Habitus	UV. (Dioxan) λ_{max} (nm); ϵ	NMR. ($CDCl_3$) δ (ppm)	MS. M^+ , Haupt- fragmente
	60	weisse Blättchen 211°	250; 16800 285; 20000	7,34/S/10 H 3,80/S/3 H 2,94/S/3 H 2,40/S/3 H	305 M^+ 290 262 166 165
23 b					
	75	weisse Blättchen 215°	242; 18900 270; 20800	7,33/S/10 H 3,73/S/6 H 2,92/S/3 H	321 M^+ 293 290 166 165
23 c					
	75	gelbe Nadeln 210-211°	238; 32300 287; 5400 359; 9850	11,84/bS/1 H 10,36/S/1 H 8,1-7,3/M/4 H 3,28/S/6 H	216 M^+ 187 173 93 44
25 a					
	70	hellgelbe Nadeln 228°	233; 33400 265; 6600 335; 9000	12,09/bS/1 H 8,0-7,2/M/4 H 2,93/S/6 H 2,74/S/3 H	230 M^+ 215 187 172 93 44
25 b					
	58	blassgelbe Nadeln 181°	233; 40000 263; 6230 322; 8120 329; 8320	11,92/bS/1 H 8,0-7,3/M/4 H 3,99/S/3 H 3,02/S/6 H	246 M^+ 231 215 187 93 44
25 c					

azidoformiat bei 65° mit guten Ausbeuten zu den 1,2,3-Triazolen **24** umsetzen. NMR-, IR-, UV.- und Massenspektren sowie Elementaranalysen bestätigen die Strukturen von **24b** und **24c**.

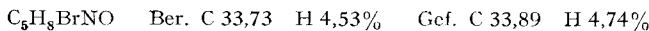
Phenylisocyanat vereinigt sich ebenso wie mit Alkoxyacetylenen [26] und Alkinaminen [27] mit **1** in einer [2+4]-Cycloaddition. Dabei werden die Verbindungen **25a-c** in Ausbeuten von 75, 70 und 58 Prozent als hellgelbe Nadeln erhalten, für deren Konstitution gleichfalls analytische und spektroskopische Daten beweisend sind.

M. NEUENSWANDER dankt der STIFTUNG FÜR STIPENDIEN AUF DEM GEBIET DER CHEMIE für ein Stipendium. Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Förderung der Untersuchung, der BADISCHEN ANILIN- UND SODAFABRIK AG für die Überlassung von Chemikalien,

Experimenteller Teil

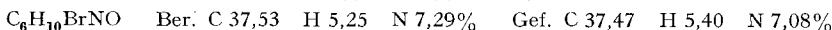
Die Smp. wurden auf einem Monoskop der Firma Bock, Frankfurt/Main, bestimmt und sind nicht korrigiert. UV.-, IR.-, NMR.- und Massenspektren wurden mit folgenden Geräten registriert: UV: BECKMAN-Spektralphotometer DK 2; IR: BECKMAN-Spektralphotometer IR 5 A und PERKIN-ELMER-Spektralphotometer 125; NMR.: PERKIN-ELMER-Spektrometer R 10 und VARIAN-Spektrometer A-60 A; Massenspektren: ATLAS-CH4-Gerät (direkte und indirekte Probeneinführung, Elektronenenergie 70 eV). Die Molekulargewichte wurden mit einem Osmometer der Firma MECHROLAB in Benzol ermittelt. Die Elementaranalysen verdanken wir dem Mikroanalytischen Laboratorium der Technischen Hochschule Darmstadt.

2-Brom-3-dimethylamino-acrolein (6a): Eine Lösung von 49,5 g (0,5 Mol) 3-Dimethylamino-acrolein (**4a**) [28] in 200 ml absol. CH_2Cl_2 wird unter Stickstoff bei 0° innerhalb einer Std. mit ca. 85 g (1,06 Mol) Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Gegen Ende der Reaktion fällt das Hydrobromid **5a** aus. Man tropft bei 0° 50,5 g (0,5 Mol) absol. Triäthylamin zu, versetzt mit 200 ml absol. Äther und röhrt 1 Std. bei 0°. Das ausgefallene Triäthylammoniumbromid wird abgenutscht und das Filtrat im Rotationsverdampfer abgedampft: 86 g (97%) mindestens 95-proz. **6a**. Smp. (nach Umkristallisation aus absol. Tetrahydrofuran) 54,5–56°. NMR.- und UV.-Spektrum vgl. Tabelle 1. IR. (CCl_4): «Carbonylbereich»: 1676 (*m*), 1616 (*vs*), 1585 (*s*) cm^{-1} .

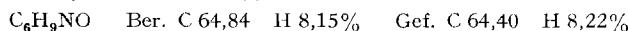


Dimethylamino-propinal (1a): Zu einer Lösung von 86 g (0,48 Mol) 2-Brom-3-dimethylamino-acrolein (**6a**) in 300 ml absol. Tetrahydrofuran gibt man unter Stickstoff und unter Röhren bei 0° bis 5° innerhalb von 3 Std. eine Lösung von 18 g (0,45 g-Atom) Kalium in 500 ml absol. Tetrahydrofuran und 200 ml absol. *t*-Butanol (ein Überschuss an Kalium-*t*-butylat ist zu vermeiden!). Nach 2 Std. Röhren bei 0° zentrifugiert man das ausgefallene KBr ab und dampft die Lösung bei 12 Torr/10° ab: ca. 50 g braunrotes Öl. Destillation bei 10^{-4} Torr in eine auf –70° gekühlte Vorlage ergibt 31 g (71%) farblose Kristalle vom Smp. –30 bis –29°. **1a** ist bei –70° einige Wochen haltbar, polymerisiert sich jedoch bei Raumtemperatur innerhalb einer Std. NMR.-, UV.- und Massenspektren vgl. Tabelle 1. IR. (CCl_4): $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2165$ (*s*), 2145 (*s*) cm^{-1} , «Carbonylbereich»: 1634 (*s*) cm^{-1} , $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}$ Ber. C 35,31 H 5,33 N 8,24% Gef. C 35,43 H 5,26 N 8,20%

3-Brom-4-dimethylamino-but-3-en-2-on (6b): Eine Lösung von 11,3 g (0,1 Mol) 4-Dimethylamino-but-3-en-2-on (**4b**) [29] in 50 ml absol. Methylenchlorid wird unter Stickstoff bei –10° innerhalb von 30 Min. bis zur bleibenden Gelbfärbung mit ca. 17 g (ca. 0,105 Mol) Brom versetzt. Man tropft bei –10° 10,1 g (0,1 Mol) absol. Triäthylamin zu, versetzt mit 50 ml absol. Äther und röhrt 1 Std. bei –10°C. Nach Abnutschen des ausgefallenen Triäthylammoniumbromids wird das Filtrat im Rotationsverdampfer eingedampft: 18,8 g (98%) mindestens 95-proz. **6b**. Smp. (nach Umkristallisation bei –50° aus Essigester) 63–65°. NMR.- und UV.-Spektren vgl. Tabellen 1 und 2. IR. (CCl_4): «Carbonylbereich»: 1664 (*s*), 1610 (*s*), 1578 (*vs*) cm^{-1} .



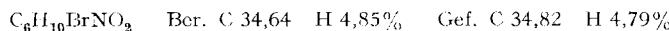
4-Dimethylamino-but-3-in-2-on (1b): Zu einer Lösung von 18,8 g (0,10 Mol) 3-Brom-4-dimethylamino-but-3-en-2-on (**6b**) in 50 ml absol. Tetrahydrofuran gibt man unter Stickstoff und unter Röhren bei 0 bis 5° innerhalb von 40 Min. eine Lösung von 3,6 g Kalium (0,09 g-Atom) in 100 ml absol. Tetrahydrofuran und 40 ml absol. *t*-Butanol. Nach 1 Std. Röhren bei 0° zentrifugiert man das ausgefallene KBr ab und dampft bei 12 Torr/10° ab: ca. 10 g braunes Öl. Destillation bei 10^{-4} Torr in eine auf –70° gekühlte Vorlage ergibt 7,5 g (75%) farblose Kristalle, bei Raumtemperatur blassgelbes Öl. **1b** ist bei –70° einige Monate haltbar, polymerisiert sich jedoch bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Std. NMR.-, UV.- und Massenspektren vgl. Tabelle 1. IR. (CCl_4): $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2165$ (*s*) cm^{-1} , «Carbonylbereich»: 1644 (*s*) cm^{-1} .



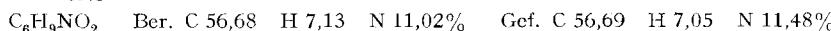
2-Brom-3-dimethylamino-acrylsäure-methylester (6c): Eine Lösung von 25,8 g (0,2 Mol) 3-Dimethylamino-acrylsäure-methylester (**4c**) [30⁹] in 200 ml absol. Tetrahydrofuran wird unter

⁹) Propiolsäure-methylester wurde durch zweitägiges Kochen von Propiolsäure unter Rückfluss mit 10-proz. konz. H_2SO_4 in wasserfreiem Methanol hergestellt; **4c** wurde durch Addition von Dimethylamin an Propiolsäure-methylester in Tetrahydrofuran bei 20° bereitet.

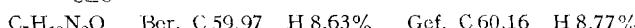
Stickstoff und unter Röhren bei -10° innerhalb von 30 Min. bis zur bleibenden Gelbfärbung mit ca. 33 g (ca. 0,206 Mol) Brom versetzt. Gegen Ende der Reaktion fällt das Hydrobromid **5c** aus. Man tropft bei -10° 20,5 g (0,2 Mol) absol. Triäthylamin zu und führt eine Std. bei -10° . Das ausgefallene Triäthylammoniumbromid wird abgenutscht und mit 100 ml absol. Methylchlorid/Tetrahydrofuran (1:1) bei 0° gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Rotationsverdampfer bei 10° abgedampft: 39 g (94%) mindestens 95-proz. **6c**. Smp. (nach Umkristallisation bei -50° aus Essigester) 31–32°. NMR. und UV.-Spektren vgl. Tabelle 1. IR. (CCl₄): «Carbonylbereich»: 1705 (Sch), 1689 (s), 1614 (vs) cm⁻¹.



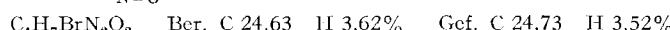
Dimethylamino-propiolsäure-methylester (1c): Zu einer Lösung von 39 g (0,19 Mol) 2-Brom-3-dimethylamino-acrylsäure-methylester (**6c**) in 250 ml absol. Tetrahydrofuran gibt man unter Stickstoff und unter Röhren bei 20° innerhalb von 40 Min. eine Lösung von 7,2 g (0,18 g-Atom) Kalium in 200 ml absol. Tetrahydrofuran und 80 ml absol. *t*-Butanol. Nach 30 Min. Röhren bei 20° zentrifugiert man das ausgefallene KBr ab und dampft die Lösung bei 12 Torr/ 20° ein: ca. 23 g braunes Öl. Destillation bei 10^{-4} Torr ergibt 18,0 g (70%) **1c** als blassgelbe Kristalle vom Smp. 35–37°, die bei -50° einige Monate haltbar sind. NMR.-, UV.- und Massenspektren vgl. Tabelle 1. IR. (CCl₄): $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2195$ (s) cm⁻¹, «Carbonylbereich»: 1696 (s) cm⁻¹.



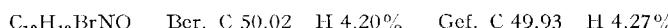
Dimethylamino-propiolsäure-dimethylamid (1d): Eine Lösung von 7,25 g (0,05 Mol) 3-Dimethylamino-acrylsäure-dimethylamid (**4d**) [31] in 50 ml absol. Tetrahydrofuran wird unter Stickstoff und unter Röhren bei -10° innerhalb von 30 Min. mit ca. 8,5 g (ca. 0,053 Mol) Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach 30 Min. Röhren bei -10° gibt man bei -10° in kleinen Portionen 5,6 g (0,05 Mol) subl. Kalium-*t*-butylat zu, erwärmt auf 20° und versetzt mit weiteren 5,6 g subl. Kalium-*t*-butylat. Man röhrt 1 Std. bei 20° , zentrifugiert das ausgefallene KBr ab und dampft die Lösung bei 12 Torr/ 20° ab: ca. 7 g hellbraunes Öl. Destillation im Kugelrohr bei 10^{-4} Torr/60 bis 80° liefert 5,1 g **1d**; nach Umkristallisation aus Essigester 4,0 g (55%) farblose Stäbchen, Smp. (nach zweimaliger Umkristallisation) 75–77°. NMR.-, UV.- und Massenspektren vgl. Tabelle 1. IR. (CCl₄): $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2190$ (s) cm⁻¹, «Carbonylbereich»: 1619 (s) cm⁻¹.



1-Nitro-1-brom-2-dimethylamino-äthylen (6e): Eine Lösung von 37,2 g (0,32 Mol) 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen [32] in 150 ml absol. Methylchlorid wird unter Stickstoff und unter Röhren bei 0° mit ca. 52 g (ca. 0,325 Mol) Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Man tropft bei 0° 32,5 g (0,32 Mol) absol. Triäthylamin zu, versetzt mit 150 ml absol. Tetrahydrofuran, führt 2 Std. bei 0° , nützt das ausgefallene Triäthylammoniumbromid ab und dampft die Lösung im Rotationsverdampfer ab: 54,5 g (93%) gelbe Kristalle. Smp. (nach Umkristallisation aus absol. Tetrahydrofuran) 119–120°. NMR.- und UV.-Spektrum vgl. Tabelle 1. IR. (CCl₄): «Carbonylbereich»: 1631 (s) cm⁻¹, $\nu_{\text{N}-\text{O}} = 1262$ (s) cm⁻¹.



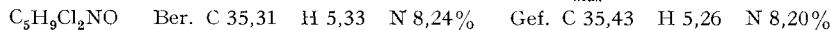
2-Brom-3-(N-methylanilino)-acrolein (6f): Siehe Vorschrift für **6a**. Aus 8,6 g 3-(N-Methylanilino)-acrolein erhält man 12,2 g (95%) **6f**. Smp. 50–52°. NMR.- und UV.-Spektren vgl. Tabelle 1.



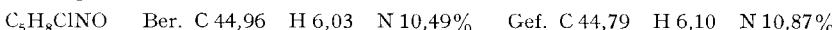
(N-Methylanilino)-propinal (1f): Siehe Vorschrift für **1a**. Aus 12 g **6f** erhält man 6,9 g rohes **1f** (87%). Die Verbindung lässt sich weder chromatographieren noch sublimieren. NMR.-, UV.- und Massenspektren vgl. Tabelle 1. IR. (CCl₄): $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2170$ (s) cm⁻¹.

A. Reaktion der Acetylene mit Säuren. – *3-Chlor-3-dimethylamino-acrolein (7a) (X = Cl):* Eine Lösung von 1,0 g (10 mMol) Dimethylamino-propinal (**1a**) in 10 ml absol. Tetrahydrofuran wird bei -20° innerhalb von 10 Min. mit 9,5 ml einer 1M Lösung von HCl in absol. Tetrahydrofuran versetzt. Nach 1 Std. bei -20° hat sich der zunächst entstehende Niederschlag gelöst. Man dampft bei 12 Torr/ 0° ab: 1,3 g (97%) **7a**. Bei Reinigungsversuchen (Chromatographie, Destillation) lagert sich **7a** sehr leicht in **10a** um. NMR. (CDCl₃) (vgl. Fig. 2): 9,55/D/1H, 5,20/D(J = 7 Hz)/1H, 3,19/S/6H. UV. (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}} = 297$ nm.

Immoniumsalz 8a ($X = Cl$): Eine Lösung von 1,0 g (10 mMol) Dimethylamino-propinal (**1a**) in 10 ml absol. Tetrahydrofuran wird bei -20° innerhalb von 15 Min. mit 24 mMol HCl in 4 ml absol. Tetrahydrofuran versetzt. Nach 1 Std. Stehen/20° nutzt man den weißen Niederschlag in einer Stickstoff-Fritte [33] ab und wäscht mit absol. Äther aus: 1,2 g (71%) **8a**. NMR. (CF_3COOH): 8,49/D($J = 11$ Hz)/1H; 6,43/D/1H, 3,77 und 3,66/2S/6H. IR. (KBr): 3000–2000 (s) cm^{-1} . «Carbonylbereich»: 1637 (s) und 1600 (s) cm^{-1} . UV. (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} = 272$ nm.

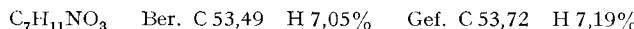


trans-3-Chloracryl-dimethylamid (10a) ($X = Cl$): Eine Lösung von 1,0 g (10 mMol) Dimethylamino-propinal (**1a**) in 10 ml absol. Tetrahydrofuran wird bei -20° mit 10 ml einer 1M Lösung von HCl in Tetrahydrofuran versetzt. Man röhrt 1 Std. bei -20° (bis sich der zunächst gebildete Niederschlag gelöst hat), engt ein und destilliert im Kugelrohr bei 10^{-4} Torr/20°: 1,07 g (80%) **10a**. NMR. ($CDCl_3$): 7,23/D($J = 13$ Hz)/1H, 6,68/D/1H, 3,04/bS/6H; IR. (CCl_4): «Carbonylbereich»: 1646 (s) und 1596 (s) cm^{-1} . UV. (Hexan) λ_{max} (ϵ) = 216 nm (13500), 246 nm (3500). MS.: 133 (M^+), intensive Fragmente: 98, 89, 72, 61, 44.



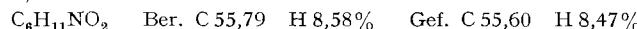
10a lässt sich bei 20° und Normaldruck mit Pd-Mohr zu Propion-dimethylamid hydrieren.

3-Acetoxy-acryl-dimethylamid (9a bzw. 10a; $X = OAc$): Eine Lösung von 1,0 g (10 mMol) Dimethylamino-propinal (**1a**) in 10 ml absol. Tetrahydrofuran wird bei -30° innerhalb von 10 Min. mit 0,65 g (11 mMol) Eisessig in 5 ml absol. Tetrahydrofuran versetzt. Nach 1 Std. Röhren bei 20° dampft man bei 12 Torr/20° ab: 1,6 g *cis*-Amid **9a** (NMR-Spektrum!). Destillation im Kugelrohr bei 10^{-4} Torr/50–60° ergibt 1,28 g (81%) *cis-/trans*-Gemisch, das nach 3 Tagen Stehen bei 60° reines *trans*-Amid **10a** ($X = OAc$) liefert. NMR. ($CDCl_3$): *cis*-Amid **9a**: 7,32/D($J = 7,5$ Hz)/1H, 5,52/D/1H, 3,10 und 3,06/2S/6H, 2,25/S/3H. *trans*-Amid **10a**: 8,27/D($J = 12$ Hz)/1H, 6,27/D/1H, 3,07/S/6H, 2,21/S/3H. UV. (Hexan): *cis/trans*-Gemisch: $\lambda_{max} = 214,5$ nm. IR. (CCl_4): *cis*-Amid **9a**: «Carbonylbereich»: 1765 (s), 1665 (s), 1635 (s) cm^{-1} .

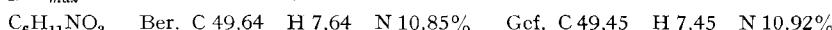


trans-3-Chloracryl-(N-methylanilid) (10f) ($X = Cl$): Eine Lösung von 1,0 g (6,3 mMol) (N-Methylanilino)-propinal (**1f**) in 10 ml absol. Tetrahydrofuran wird bei -30° mit 6,5 ml einer 1M Lösung von HCl in absol. Tetrahydrofuran versetzt. Man röhrt 2 Std. bei 20° (bis sich der zunächst entstandene Niederschlag gelöst hat), engt ein und erhält nach Chromatographie an Al_2O_3 neutral IV mit Methylchlorid 0,7 g (57%) **10f**. NMR. ($CDCl_3$): 7,7–7,1/M/6H, darin 7,34/D($J = 13$ Hz), 6,22/D($J = 13$ Hz)/1H, 3,37/S/3H. IR. (CCl_4): «Carbonylbereich»: 1657 (s) und 1592 (s) cm^{-1} . MS.: 195 (M^+), Hauptfragmente: 160, 107, 106, 89, 78, 61, 51.

B. Reaktion der Acetylene mit Nucleophilen. – **Acetylacet-dimethylamid (13b):** 1,0 g (9,1 mMol) 4-Dimethylamino-but-3-in-2-on (**1b**) wird unter Röhren zu einer Aufschämmung von ca. 2 g Silicagel MERCK 7734 in 10 ml Methylchlorid/200 mg Wasser getropft. Man erhitzt 2 Std. unter Rückfluss und schlämmt in eine Chromatographiesäule ein, die ca. 20 g Silicagel in Methylchlorid enthält. Man eluiert mit Methylchlorid/Tetrahydrofuran (1:1), und dampft ab: 1,20 g, deren Destillation im Kugelrohr (10^{-4} Torr/50–60°) 1,03 g (88%) farbloses Öl ergibt. – Die analoge Reaktion in Wasser (2 Tage) ohne Silicagelzusatz ergibt ein weniger reines Produkt mit nur 40% Ausbeute. – NMR. ($CDCl_3$): Ketoform: Enolform = 79:21; *Ketoform*: 3,55/S/2H, 2,97/S/6H, 2,27/S/3H; *Enol-Form*: 14,9/bS/1H, 5,13/Q($J = 0,7$ Hz)/1H, 3,00/S/6H, 1,95/D($J = 0,7$ Hz)/3H. IR. (CCl_4): «Carbonylbereich»: 1720 (s), 1654 (vs), 1630 (vs), 1598 (s) cm^{-1} . UV. (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} = 255$ nm ($\epsilon = 2930$).



N,N-Dimethyl-malonamidsäure-methylester (13c): Eine Lösung von 0,5 g (3,95 mMol) Dimethylamino-propiolsäure-methylester (**1c**) in 2 ml Tetrahydrofuran wird mit 10 ml Wasser versetzt. Nach 2 Tagen Stehen bei 20° schüttelt man mehrmals mit Methylchlorid aus, trocknet die organische Phase mit MgSO_4 *sicc.*, dampft ab und destilliert im Kugelrohr bei 10^{-4} Torr/50–60°: 0,43 g (75%) farbloses Öl. NMR. ($CDCl_3$): Ketoform: Enolform ca. 96:4; *Ketoform*: 3,75/S/3H, 3,48/S/2H, 3,04/S und 2,98/S/6H. IR. (CCl_4): «Carbonylbereich»: 1744 (s) und 1662 (s) cm^{-1} . UV. (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} = 280$ nm ($\epsilon = 1270$).



4-Amino-4-dimethylamino-but-3-en-2-on (14b): Eine Lösung von 0,40 g (3,6 mMol) 4-Dimethylamino-but-3-in-2-on (1b) in 3 ml absol. Tetrahydrofuran wird mit 6 ml einer 0,7 M Lösung von Ammoniak in Tetrahydrofuran 2 Tage auf 50° erwärmt. Nach Einengen erhält man durch Destillation im Kugelrohr bei 10⁻⁴ Torr/70–80° 0,27 g (59%) farblose Kristalle. Smp. 145–146° (nach Umkristallisation aus Essigester). NMR. (CDCl₃): ca. 7,70/sehr *b*S/2H, 4,58/*b*S/1H, 2,93/S/6H, 2,00/*S*/3H. UV. (CH₂Cl₂): λ_{max} = 291 nm (ϵ = 25400).

C₆H₁₂N₂O Ber. C 56,22 H 9,44% Gef. C 56,63 H 9,59%

3-Amino-3-dimethylamino-acrylsäure-methylester (14c): Darstellung analog zu 14b. Durch Kugelrohrdestillation bei 10⁻⁴ Torr/80° erhält man 14c als farblose Kristalle vom Smp. 109–110° (nach Umkristallisation aus Essigester). NMR. (CDCl₃): 6,28/sehr *b*S/2H, 4,00/*b*S/1H, 3,62/S/3H, 2,89/S/6H. IR. (CCl₄): «Carbonylbereich»: 1648 (s), 1612 (s), ca. 1550 (s) cm⁻¹. UV. (CH₂Cl₂): λ_{max} = 274 nm (ϵ = 28800).

C₆H₁₂N₂O₂ Ber. C 50,10 H 8,39% Gef. C 50,05 H 8,64%

3-Methoxy-3-dimethylamino-prop-2-en-al (15a) ($X = OCH_3$): 0,5 g (5 mMol) Dimethylamino-propinal (1a) werden mit 1,5 g (48 mMol) Methanol 1 Tag bei 20° gehalten, dann wird eingeeengt und im Kugelrohr bei 10⁻⁴ Torr/50° destilliert: 0,60 g (92%) 15a, das bereits Anteile des isomeren Esters 16a enthält. NMR. (CDCl₃): 9,28/*D*($J = 8$ Hz)/1H, 4,54/*D*/1H, 3,84/S/3H, 2,94/S/6H.

trans-3-Dimethylamino-acrylsäure-methylester (16a) aus 15a: Das aus 0,6 g (6 mMol) Dimethylamino-propinal (1a) mit 2 g (65 mMol) Methanol nach 2 Tagen Stehen bei Raumtemperatur und Einengen erhaltene rohe 15a wird mit 5 ml Chloroform 3 Tage auf 60° erwärmt. Man engt ein, chromatographiert (Silicagel MERCK 7734, Elution mit Methylenchlorid, dann mit Methylenchlorid/Tetrahydrofuran 2:1) und destilliert im Kugelrohr bei 10⁻⁴ Torr/50°: 450 mg (57%) 16a vom Smp. 42–44°. NMR. (CDCl₃): 7,43/*D*($J = 13$ Hz)/1H, 4,50/*D*/1H, 3,65/S/3H, 2,91/S/6H. IR. (CCl₄): «Carbonylbereich»: 1695 (s) und 1620 (s) cm⁻¹. UV. (CH₂Cl₂): λ_{max} = 278 nm (ϵ = 18900). MS.: 129 (M⁺), Hauptfragmente: 114, 98, 70, 55, 42. – Die Verbindung ist mit 4c [30] identisch.

3-Äthoxy-3-dimethylamino-acrolein (15a) ($X = OC_2H_5$): 0,6 g (6 mMol) Dimethylamino-propinal (1a) werden mit 2 g absol. Äthanol (45 mMol) 2 Tage bei 20° gehalten. Man engt ein und destilliert im Kugelrohr bei 10⁻⁴ Torr/70°: 0,74 g (86%) 15a. NMR. (CDCl₃): 9,33/*D*($J = 8$ Hz)/1H, 4,61/*D*($J = 8$ Hz)/1H, 4,12/*Q*($J = 7$ Hz)/2H, 2,95/S/6H, 1,37/*T*($J = 7$ Hz)/3H. UV. (CH₂Cl₂): λ_{max} = 289 nm (ϵ = 22100).

C₇H₁₃NO₂ Ber. C 58,72 H 9,15% Gef. C 58,72 H 9,21%

3-Dimethylamino-pyrazol (17a): Eine Lösung von 900 mg (9,3 mMol) Dimethylamino-propinal (1a) in 5 ml absol. Tetrahydrofuran wird bei 25°C unter Stickstoff und unter Rühren mit einer Lösung von 320 mg (10 mMol) absol. Hydrazin in 10 ml absol. Methylenchlorid versetzt. Nach 3 Std. Röhren bei 60–65° trocknet man über geglühtem Na₂SO₄ und engt ein. Das braune Öl wird zweimal im Kugelrohr bei 10⁻⁴ Torr/85° destilliert: 0,58–0,59 g (56–57%) hellgelbes, hygroskopisches Öl, das im Kühlschrank kristallisiert. NMR-, UV- und Massenspektren vgl. Tabelle 2. IR. (CHCl₃): N–H-Streckschwingungen: Schmale Bande bei 3490 (s) cm⁻¹, breite Bande bei ca. 3180 (w) cm⁻¹.

C₅H₉N₃ Ber. C 54,01 H 8,15 N 37,78% Gef. C 54,15 H 8,35 N 37,56%

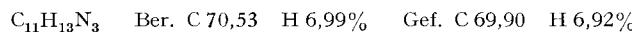
3-Dimethylamino-5-methyl-pyrazol (17b): Nach dem bei 17a verwendeten Verfahren erhält man aus 1,11 g (10 mMol) 4-Dimethylamino-but-3-in-2-on (1b) und 340 mg (10 mMol) absol. Hydrazin ein gelbbraunes Öl, das zweimal im Kugelrohr bei 10⁻⁴ Torr/75° destilliert und anschließend bei 10⁻⁴ Torr/35° sublimiert wird: 0,94–1,0 g (75–80%) farblose Nadeln vom Smp. 69°. NMR-, UV- und Massenspektren vgl. Tabelle 2.

C₆H₁₁N₃ Ber. C 57,55 H 8,85 N 33,56% Gef. C 57,55 H 8,83 N 33,30%

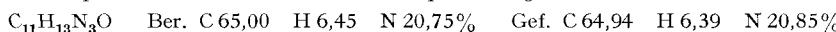
3-Dimethylamino-pyrazol-5-on (18c): Eine Lösung von 1,27 g (10 mMol) Dimethylamino-propiolsäure-methylester (1c) in 10 ml absol. Tetrahydrofuran wird bei 25° unter Stickstoff und unter Röhren mit einer Lösung von 335 mg (10,5 mMol) absol. Hydrazin in 10 ml absol. Methylenchlorid versetzt. Nach 1 Std. Röhren bei 60–65° dampft man ab; gelbbraune Kristalle; nach Sublimation bei 10⁻⁴ Torr/90° 0,72–0,9 g (57–71%) bläsigelbe Nadeln vom Smp. 176°. NMR-, UV- und Massenspektren vgl. Tabelle 2.

C₅H₉N₃O Ber. C 47,25 H 7,13 N 33,03% Gef. C 48,01 H 7,55 N 33,00%

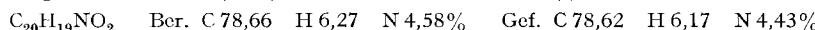
1-Phenyl-3-dimethylamino-pyrazol (19a): 970 mg (10 mMol) Dimethylamino-propinal (1a) in 10 ml absol. Tetrahydrofuran werden bei 25° unter Stickstoff und unter Rühren mit einer Lösung von 1,1 g (10,2 mMol) frisch dest. Phenylhydrazin in 5 ml absol. Tetrahydrofuran versetzt. Nach 4 Std. Rühren bei 50° dampft man ab und chromatographiert das dunkelbraune Öl an Al_2O_3 (basisch, I) mit Äther. Die gelbe Zone ergibt nach dem Eluieren und Einengen ein gelbes Öl, das bei präp. Schicht-Chromatographie an Kieselgel (PF₂₅₄, gipshaltig) mit Äther/Petroläther 1:1 zwei Zonen ergibt. Die langsamer wandernde wird mit CH_2Cl_2 extrahiert; das hellgelbe Öl wird im Kugelrohr bei 10^{-4} Torr/80° destilliert: 0,9–0,96 g (48–52%) **19a** als hellgelbes Öl. UV-, NMR- und Massenspektren vgl. Tabelle 2.



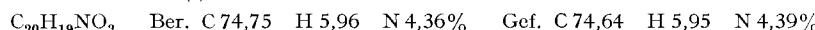
1-Phenyl-3-dimethylamino-pyrazol-5-on (20c): Eine Lösung von 1,27 g (10 mMol) Dimethylamino-propiolsäure-methylester (1c) in 10 ml absol. Tetrahydrofuran wird bei 25° unter Stickstoff und unter Rühren mit einer Lösung von 1,1 g (10,2 mMol) frisch dest. Phenylhydrazin in 5 ml absol. Tetrahydrofuran versetzt. Nach 1 Std. Rühren bei 65° engt man ein und isoliert nach präparativer Schicht-Chromatographie (Kieselgel PF₂₅₄ gipshaltig, Äther/Petroläther 1:1) ein gelbes Öl, das beim Anreiben mit Äther kristallisiert. Sublimation bei 10^{-4} Torr/65° liefert farblose Blättchen vom Smp. 131°. NMR-, UV- und Massenspektren vgl. Tabelle 2.



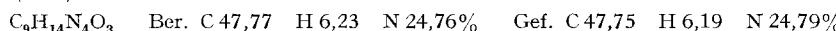
C. Cycloadditionen der Acetylene. – **2-Acetyl-3-dimethylamino-4,4-diphenyl-cyclobut-2-en-1-on (23b):** Eine Lösung von 1,55 g (8 mMol) Diphenylketen in 10 ml absol. Tetrahydrofuran wird bei –30° unter Stickstoff und unter Rühren mit einer Lösung von 1,11 g (10 mMol) 4-Dimethylamino-but-3-in-2-on (1b) in 5 ml absol. Tetrahydrofuran versetzt. Nach 1 Std. Rühren bei –20° und 7 Tagen Stehen im verschlossenen Reaktionsgefäß bei –20° werden die ausgefallenen Kristalle abgenutscht, mit absol. Tetrahydrofuran gewaschen und aus Methanol umkristallisiert (aus der Mutterlauge werden ca. 270 mg – 2,4 mMol – **1b** zurückgewonnen): 1,3–1,5 g (56–65% bezogen auf umgesetztes **1b**) weisse Blättchen vom Smp. 211°. NMR-, UV- und Massenspektren vgl. Tabelle 3. IR. (KBr): Intensive Bande bei 1755 (s) cm^{-1} .



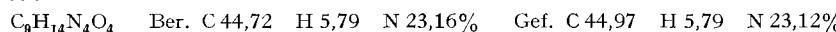
2-Methoxycarbonyl-3-dimethylamino-4,4-diphenyl-cyclobut-2-en-1-on (23c): Nach dem bei **23b** verwendeten Verfahren erhält man aus 1,55 g (8 mMol) Diphenylketen und 1,3 g (10 mMol) Dimethylamino-propiolsäure-methylester (1c) nach Umkristallisation aus Methanol (aus der Mutterlauge gewinnt man 465 mg – 3,6 mMol – **1c** zurück) 1,54 g (75% bezogen auf umgesetztes **1c**) weisse Blättchen vom Smp. 215°. NMR-, UV- und Massenspektren vgl. Tabelle 3. IR. (KBr): schmale Bande bei 1765 (s) cm^{-1} .



1-Äthoxycarbonyl-4-acetyl-5-dimethylamino-1,2,3-triazol (24b): Eine Lösung von 1,11 g (10 mMol) 4-Dimethylamino-but-3-in-2-on (1b) in 10 ml absol. Tetrahydrofuran wird bei 25° unter Stickstoff und unter Rühren mit einer Lösung von 1,21 g (10,5 mMol) Äthyl-azidoformiat in 10 ml absol. Tetrahydrofuran versetzt. Nach 3 Std. Rühren bei 65° dampft man ab. Der gelbbraune, ölige Rückstand kristallisiert beim Anreiben mit Äther. Umkristallisation aus Äther liefert 1,8 bis 1,9 g (79–84%) hellgelbe Blättchen vom Smp. 62°. NMR-, UV- und Massenspektren vgl. Tabelle 2. IR. (KBr): intensive Banden bei 1145, 1020, 975 cm^{-1} .

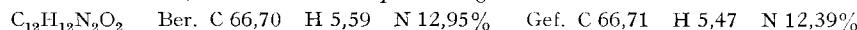


1-Äthoxycarbonyl-4-methoxycarbonyl-5-dimethylamino-1,2,3-triazol (24c): 1,3 g (10 mMol) Dimethylamino-propiolsäure-methylester (1c) und 1,21 g (10,5 mMol) Äthyl-azidoformiat ergeben nach dem bei **24b** verwendeten Verfahren ein hellbraunes Öl, das beim Anreiben mit Äther/Pentan kristallisiert. Umkristallisation aus Äther liefert 1,57–1,77 g (65–73%) farblose Blättchen vom Smp. 67°. NMR-, UV- und Massenspektren vgl. Tabelle 2. IR. (KBr): intensive Banden bei 1130, 1020, 990 cm^{-1} .

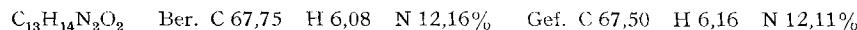


3-Formyl-4-dimethylamino-chinol-2-on (25a): Eine Lösung von 970 mg (10 mMol) Dimethylamino-propinal (1a) in 10 ml absol. Tetrahydrofuran wird bei 25° unter Stickstoff und unter Rühren mit einer Lösung von 1,25 g (10,5 mMol) Phenylisocyanat in 10 ml absol. Tetrahydrofuran ver-

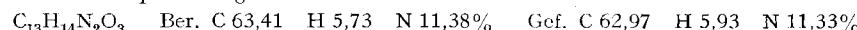
setzt. Nach 1 Std. Röhren bei 65° dampft man ab. Der gelbe, ölige Rückstand kristallisiert beim Anreiben mit Äther. Sublimation bei 10⁻⁴ Torr/115° ergibt 1,57–1,67 g (73–77%) gelbe Nadeln vom Smp. 210–211°. NMR-, UV- und Massenspektren vgl. Tabelle 3.



3-Acetyl-4-dimethylamino-chinol-2-on (25b): 1,1 g (10 mMol) 4-Dimethylamino-but-3-in-2-on (**1b**) und 1,25 g (10,5 mMol) Phenylisocyanat ergeben nach dem bei **25a** verwendeten Verfahren ein gelbbraunes Öl, das beim Anreiben mit Äther kristallisiert. Sublimation bei 10⁻⁴ Torr/120° liefert 1,6 g (70%) hellgelbe Nadeln vom Smp. 228°. NMR-, UV- und Massenspektren vgl. Tabelle 3.



3-Methoxycarbonyl-4-dimethylamino-chinol-2-on (25c): 1,3 g (10 mMol) Dimethylamino-propiolsäuremethylester (**1c**) und 1,25 g (10,5 mMol) Phenylisocyanat ergeben nach dem bei **25a** verwendeten Verfahren ein hellgelbes Öl, das beim Anreiben mit warmem Äther kristallisiert. Sublimation bei 10⁻⁴ Torr/80° liefert 1,35–1,5 g (55–61%) bläsigelbe Nadeln vom Smp. 181°. NMR-, UV- und Massenspektren vgl. Tabelle 3.



LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. HAFNER & M. NEUENSCHWANDER, *Angew. Chem.* **80**, 443 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 459 (1968).
- [2] M. NEUENSCHWANDER & K. HAFNER, *Angew. Chem.* **80**, 444 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 460 (1968).
- [3] H. G. VIEHE, *Angew. Chem.* **79**, 744 (1967).
- [4] S. RUHEMANN & A. V. CUMIGTON, *J. chem. Soc.* **1899**, 954; CH. MOUREU & J. LAZENNEC, *Bull. Soc. chim. France* **35**, 1190 (1906).
- [5] K. HAFNER & J. SCHNEIDER, *Liebigs Ann. Chem.* **624**, 37 (1959); K. HAFNER & G. SCHNEIDER, *ibid.* **672**, 194 (1964); K. HAFNER & M. KREUDER, *Angew. Chem.* **73**, 657 (1961); K. HAFNER, R. FLEISCHER & K. FRITZ, *Angew. Chem.* **77**, 42 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 69 (1965); K. HAFNER & K. F. BANGERT, *Liebigs Ann. Chem.* **650**, 98 (1961).
- [6] R. GOMPPER & K. SEYBOLD, *Angew. Chem.* **80**, 804 (1968); M. E. KUEHNE & P. J. SHEERAN, *J. org. Chemistry* **33**, 4406 (1968).
- [7] R. HUISGEN, B. GIESE & H. HUBER, *Tetrahedron Letters* **1967**, 1883; E. WINTERFELDT, *Angew. Chem.* **79**, 389 (1967).
- [8] A. MANNSCHRECK & U. KOELLE, *Tetrahedron Letters* **1967**, 863; G. ISAKSON, J. SANDSTRÖM & I. WENNERBECK, *ibid.* **1967**, 2233; Y. SHRO, E. C. TAYLOR & J. BARTULIN, *ibid.* **1967**, 3259; K. HERBIG, R. HUISGEN & H. HUBER, *Chem. Ber.* **99**, 2546 (1967).
- [9] E. WINTERFELDT & H. PREUSS, *Chem. Ber.* **99**, 450 (1966).
- [10] C. PASCUAL, J. MEIER & W. SIMON, *Helv.* **49**, 164 (1966).
- [11] R. B. WOODWARD & R. A. OLOFSON, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 1007 (1961); *Tetrahedron, Suppl. No. 7*, 415 (1966).
- [12] H. VIEREGGE, H. J. T. BOS & J. F. ARENS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **78**, 1307 (1959); M. DELAUNOIS & L. GHOSEZ, *Angew. Chem.* **81**, 33 (1969).
- [13] R. FUKS, R. BUIJLE & H. G. VIEHE, *Angew. Chem.* **78**, 594 (1966).
- [14] W. J. MIDDLETON, *J. org. Chemistry* **30**, 1307 (1965); J. M. HOLOVKA, P. D. GARDNER, C. B. STROW, M. L. HILL & T. V. VAN AUKEN, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 5042 (1968).
- [15] C. A. GROB & H. J. WILKENS, *Helv.* **50**, 725 (1967); A. GOMEZ SANCHEZ, M. TENA ALDAVE & U. SCHEIDECKER, *J. chem. Soc.* **1968** (C), 2570.
- [16] R. V. ROTHENBURG, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **26**, 1722 (1893); L. CLAISEN, *ibid.* **36**, 3664 (1903); K. V. AUWERS & B. OTTENS, *ibid.* **58**, 2060 (1925); K. V. AUWERS & H. STUHLMANN, *ibid.* **59**, 1043 (1926).
- [17] R. FUSCO in A. WEISSBERGER, «The Chemistry of Heterocyclic Compounds», Interscience Publishers, J. Wiley & Sons, New York 1967.
- [18] P. E. GAGNON, J. L. BOIVIN & A. CHISHOLM, *Canad. J. Chemistry* **30**, 904 (1952); P. E. GAGNON, J. L. BOIVIN & R. J. PAQUIN, *ibid.* **31**, 1025 (1953); P. E. GAGNON, J. L. BOIVIN, R. McDONALD & L. YAFFE, *ibid.* **32**, 829 (1954).

- [19] K. V. AUWERS & B. OTTENS, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 2060 (1925); K. V. AUWERS & H. STUHLMANN, *ibid.* 59, 1043 (1926); J. A. MOORE & C. L. HABRAKEN, J. Amer. chem. Soc. 86, 1456 (1964); J. org. Chemistry 30, 1892 (1965).
- [20] J. FICINI, Bull. Soc. chim. France 1954, 1367; J. NIEUWENHUIS & J. F. ARENS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 81, 549 (1962); B. ROSEBEEK & J. F. ARENS, *ibid.* 81, 549 (1962); H. H. WASSERMANN & E. V. DEHMLOW, Tetrahedron Letters 1962, 1031; J. Amer. chem. Soc. 84, 3786 (1962).
- [21] J. NIEUWENHUIS & J. F. ARENS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 77, 761, 1153 (1958); J. DRUEY, E. F. JENNY, K. SCHENKER & R. B. WOODWARD, Helv. 45, 600 (1962).
- [22] L. J. SMITH & H. H. HOEHN, J. Amer. chem. Soc. 63, 1181 (1941).
- [23] J. D. ROBERTS, G. B. KLINE & H. E. SIMMONS, J. Amer. chem. Soc. 75, 4765 (1953).
- [24] H. E. AUDIER, J. F. DUPIN, M. FETIZON & Y. HOPPILIARD, Tetrahedron Letters 1966, 2077; J. H. BOWIE, P. F. DONAGHUE, H. J. RODDA & B. K. SIMONS, Tetrahedron 24, 3965 (1968).
- [25] A. MICHAEL, J. prakt. Chem. 48, 94 (1893).
- [26] J. NIEUWENHUIS & J. F. ARENS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 76, 999 (1957).
- [27] J. FICINI & A. KRIEF, Tetrahedron Letters 1968, 947.
- [28] F. WILLE & F. KNÖRR, Chem. Ber. 85, 841 (1952); DBP. 944852.
- [29] E. BENARY, Chem. Ber. 63, 1573 (1930).
- [30] V. WOLF, Chem. Ber. 86, 735 (1953).
- [31] E. GRYSKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, W. SCHMIDT & O. GRYSKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, Bull. Soc. chim. France 1948, 593.
- [32] H. MEERWEIN, W. FLORIAN, N. SCHÖN & G. STOPP, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).
- [33] K. HAFNER, A. STEPHAN & C. BERNHARD, Liebigs Ann. Chem. 650, 42 (1961).

264. Dosage de traces d'hafnium dans l'aluminium par activation neutronique

par L. Balsenc et W. Haerdi

Institut de Chimie Analytique et Minérale de l'Université, 1211 Genève 4

(18 VIII 69)

Summary. Three methods are proposed for the assay of traces of hafnium in aluminium metal by neutron activation analysis. In the first method, the isotope ^{179m}Hf ($T = 19$ s), produced is counted after anionic resin exchange-separation in sulfuric acid medium. The two other methods, which are non-destructive, are based on the formation of ^{180m}Hf ($T = 5,5$ h) and ^{179m}Hf ($T = 19$ s). The latter method comprises an instrumental separation.

Nous proposons ici trois méthodes pour le dosage de traces d'hafnium dans l'aluminium par activation neutronique. La première, nécessitant une séparation préalable, est basée sur la formation de ^{179m}Hf ($T = 19$ s), les deux autres, non-destructives, sur la formation de ^{180m}Hf ($T = 5,5$ h) et de ^{179m}Hf .

I. Méthode avec séparation. - Les traces d'hafnium sont séparées de l'aluminium par échange ionique sur colonne. La méthode que nous proposons est une variante de la méthode mise au point pour la séparation hafnium-scandium [1].

On fait passer les deux métaux en solution aqueuse sulfurique à travers une colonne de résine anionique DOWEX 1X8, forme sulfate. Le complexe anionique de l'hafnium se fixe sur la résine, l'aluminium, restant sous forme de cation, n'est pas retenu.