

ZUM MECHANISMUS DER UMLAGERUNG BEIM ALKALISCHEN ABBAU DER QUARTÄREN SALZE VON 1-DIALKYLAMINOALKADIINEN-(2,4)

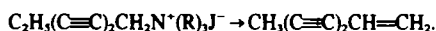
K. SCHULZE,* U. PFÜLLER und M. MÜHLSTÄDT
Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, DDR 701 Leipzig

(Received in Germany 17 September 1974; Received in the UK for publication 20 January 1975)

Abstract—A new rearrangement is observed during the treatment of quaternary salts of diacetylene-Mannichbases with aqueous alkalis; under these conditions 1 - diethylamino - 2,4 - heptadiyne - methojodid smoothly yields 1 - hepten - 3,5 - diyne. The decomposition of 1 - dialkylamino - 2,4 - alkadienemethojodids with more than 7 C-atoms gives mixtures of 1 - alken - 3,5 - diynes, *cis* and *trans* - 5 - alken - 1,3 - diynes an *cis*- and *trans* - 6 - alken - 2,4 - diynes. It is supposed, that the reaction is a diethynyl-ynolic elimination with a 5-cumulene as intermediate.

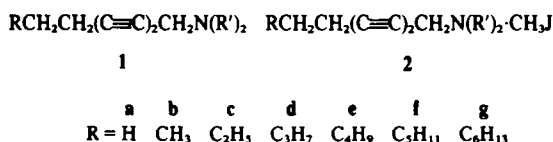
Zusammenfassung—Beim Abbau von Diacetylen-Mannichbasen-Methojodiden mit 20% iger Kalilauge wurde eine neue Umlagerung gefunden. 1 - Diäthylaminoheptadien - 2,4 - methojodid ergab z.B. in guter Ausbeute das Hepten - (1) - diin - (3,5). Die alkalische Amin-Eliminierung aus 1 - Dialkylaminoalkadien - 2,4 - methojodiden mit mehr als 7 C-atomen ergab Alken - (1) - diene - (3,5), *cis*- und *trans* - Alken - (5) - diene - (1,3) sowie *cis*- und *trans* - Alken - (6) - diene - (2,4). Es wird ein diäthinyloger Hofmann - Eliminierungs - Mechanismus mit einem 5-Kumulen als Zwischenprodukt angenommen.

Im Zusammenhang mit der Darstellung von 1 - Arylhepta-
diinen - (2,4) aus Diacetylenen¹ hatten wir gefunden, dass
sich Mannichbasen-Methojodide von Diacetylenen im
Gegensatz zu denen von Acetylenen² nicht zur Alkylier-
ung C-H-acider Verbindungen eignen, sondern unter den
gewählten Reaktionsbedingungen (20% ige wässrige Kali-
lauge) Amin-Eliminierung stattfindet und Alkendiine
gebildet werden.^{3,4} Aus dem 1 - Diäthylaminoheptadiin -
(2,4) - methojodid entstand z.B. in 50-proz. Ausbeute das
Hepten - (1) - diin - (3,5):



Diese Methode sollte es ermöglichen, auf einfachem Wege mit guten Ausbeuten konjugierte Alkendiine darzustellen; in dieser Arbeit berichten wir über die Allgemeingültigkeit dieser Reaktion und geben einen Abbau-Mechanismus an.

Die als Ausgangsprodukte notwendigen 1 - Dialkylamino - alkadiine - (2,4) (1) entstanden in bekannter Reaktion^{3,4,5} aus Alkadiin-(1,3), Amin, Paraformaldehyd und etwas Kupfer - II - acetat durch 5-8-stdg. Erwärmen in Dioxan mit 60-95% iger Ausbeute.



Die Basen sind farblose beständige Öle, deren Struktur durch Spektren, Elementaranalyse und Titration mit Perchlorsäure in Eisessig gesichert wurde. Die Umsetzung mit Methyljodid ergab die Methojodide 2, die nur selten zur Kristallisation gebracht werden konnten. Die in den meisten Fällen gebildeten glasartig erstarrten Produkte enthielten nach argentometrischen Titrationen mehr als 97% Methojodid und wurden ohne weitere Reinigung für den Abbau eingesetzt.

Die Amin-Eliminierung zu den gewünschten Alkendiinen verläuft am schonendsten, wenn man eine Lösung des entsprechenden Methojodids in einem grossen Überschuss 20% iger Kalilauge im Vakuum (200–400 mm) wasserdampfdestilliert oder wenn man zu einer unter Einleitung von Wasserdampf destillierenden 20% igen Kalilauge langsam das mit wenig Wasser verflüssigte Methojodid tropft und das Destillat in einer Eis/Kochsalz gekühlten Vorlage, die Äther enthält, auffängt.

Im Gegensatz zum Abbau-Produkt des 1 - Dialkylaminoheptadiin - (2,4) - methojodids (2a) sind die Amin-Eliminierungsprodukte der Diacetylen-Mannichbasen-Methojodide mit 8 und mehr C-Atomen Substanzgemische mit bis zu 5 Komponenten.

Die Identifizierung und Zuordnung wird im folgenden am Abbaugemisch des 1 - Diäthylaminononadiin - 2,4 - methojodids (2c) Abb. 1 beschrieben.

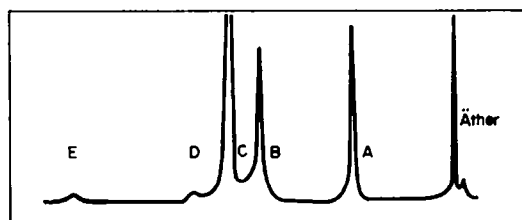
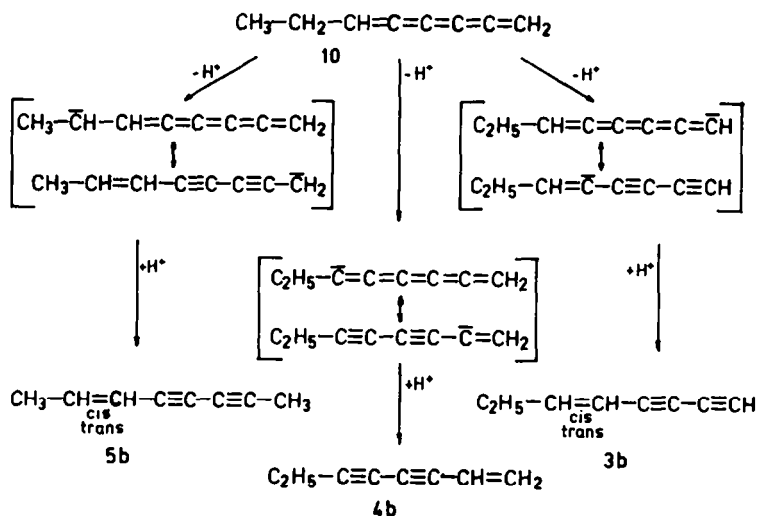


Abb. 1. Gaschromatogramm des Abbauproduktes von 2c.

Das IR- und UV-Spektrum, die Möglichkeit der Hydrierung zu gaschromatographisch reinem n-Nonan, der Nachweis von endständigem Acetylen und der oxydative Abbau zu n-Carbonsäuren sprach für ein Gemisch isomerer konjugierter Nonendiine. Zusammen mit dem gaschromatographischen Vergleich des Abbaugeschwindigkeitsgemisches vom Diäthylaminononadiin - (2,4) - methojodid (2c) mit zu diesem Zweck auf anderen Wegen dargestellten authentischen Nonendiin-Isomeren⁶ konnte der Strukturbeweis erbracht werden und die in Tabelle 1 angegebene Zuordnung erfolgen.



Schema 1. Prototrope Umlagerungen vom Octapentaen-(1,2,3,4,5) (10) ausgehend.

Wasserstoffatomarten (zwei allenische, eine allylartige) entsprechen 3 mögliche Octadiin-Isomere, das Octen - (6) - diin - (2,4) (5b), das Octen - (1) - diin - (3,5) (4b) und das Octen - (5) - diin - (1,3) (3b).

Da die Isomeren 5b und 3b in *cis*- und *trans*-Form existieren, ergibt dieser diäthinyloge Mechanismus 5 mögliche Endiin-Isomere, und zwar diejenigen, die im Abbaugemisch des 1 - Diäthylaminooctadiin - (2,4) - methiodids (2b) nachgewiesen wurden. Damit kann der Abbau der Diacetylen - Mannichbasen - Methiodide qualitativ durch eine diäthinyloge bzw. 1,6 - Tele - Eliminierung beschrieben werden.

Mit dem diäthinylogen Eliminierungsmechanismus steht auch die quantitative Zusammensetzung des Abbaugemisches der Diacetylen - Mannichbasen - Methiodide in 20% iger Kalilauge nicht im Widerspruch. Der alkalische Abbau ist unter den angegebenen Bedingungen eine kinetisch kontrollierte Reaktion. Weder die längere Einwirkung von 20- oder auch 30% iger Kalilauge auf das Abbaugemisch noch auf die reinen Isomeren (z.B. Octen - (1) - diin - (3,5) (4b) oder Octen - (5) - diin - (1,3) (3b)) führte zu einer merklichen Isomerisierung zum thermodynamisch stabilsten Isomeren mit nur mittelständiger Doppel- und Dreifachbindung (z.B. Octen - (6) - diin - (2,4) (5b)). Die Gleichgewichtseinstellung wird vermutlich durch die Unlöslichkeit der primären Eliminierungsprodukte im Reaktionsmilieu verhindert.

Die höhere Ausbeute an den Isomeren mit endständiger Doppel- und Dreifachbindung (z.B. 3b und 4b) ergibt sich aus der grösseren Acidität der allenischen Protonen am C-Atom 1 und 6 des Kumulens 10 gegenüber den allylartigen am C-Atom 7. Die für Allene aus den Reaktionen gefolgerte, den endständigen Acetylenen ähnliche Acidität folgt auch aus der Ableitung der Acidität aus der nach dem EHT-Verfahren ermittelten Elektronendichte im Heptadien-(1,2).¹²

Mit starken Hilfsbasen und in einem Reaktionsmedium, in dem die Einstellung des Gleichgewichts zwischen den Endiin-Isomeren möglich ist (z.B. Kalium - *tert* - butylat in *tert* - Butanol oder Ätzkali in Triäthylenglykol), ist in Analogie zu Untersuchungen von Hubert und Anciaux¹⁵ auch das thermodynamisch stabilste Endiin (z.B. das Octen - (6) - diin - (2,4) (5b)), das durch Prototropie des

allylartigen Wasserstoffatoms im zentralen Kumulen gebildet wird, das Hauptprodukt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die UV-Spektren wurden mit einem Universal Spektrophotometer in Dioxan oder Cyclohexan und die IR-Spektren mit dem Ultrarot-Spektrophotometer UR 10 oder UR 20 als Filme aufgenommen. Die analytischen gaschromatographischen Untersuchungen wurden am Gaschromatographen GCHF 18/2 der Firma Giede, Berlin, durchgeführt. Säulenlänge: 4 m; mit 10% Apiezon L auf Sterchamol; Trägergas war Wasserstoff (1,5 L/h). Die präparativ-gaschromatographischen Trennungen erfolgten am Gaschromatographen Varian Moduline 1868/4. Säulenfüllung 30% FFAP auf Chromosorb W, 45/60 mesh, Säulendimension: 6 m × 1/8".

Die C-, H- und N-Werte entstammen einem Mikro-Analyser Modell F & M 185.

Alle Reaktionen sowie Destillationen wurden unter reinem Inertgas durchgeführt. Die Aufbewahrung aller Zwischen- und Endprodukte erfolgte unter Stickstoff bei mindestens -10°C.

Darstellung der Mannichbasen und quartären Salze, 1 - Dialkyl - aminoalkadiene - (2,4) (1)

Allgemeine Vorschrift:^{3,16,17} Zu einer auf 30–40° erwärmten Mischung von 90 ml abs. Dioxan, 22 g Paraformaldehyd, 0.61 Mol sek. Amin (Diäthylamin, Piperidin, Morpholin) und etwas Kupfer - II - acetat gibt man 0.6 Mol Alkadiin - (1,3) in 45 ml Dioxan.—Bei Verwendung der Rohprodukte der Alkadiindarstellung rechnet man mit einem 75–85-Proz. Gehalt an reiner Substanz in diesen. Es wird langsam zum Sieden erwärmt und noch 5–8 h unter Rückfluss erhitzt. Zur abgekühlten Mischung gibt man Äther und Wasser. Man äthert die wässrige Phase mehrmals aus und extrahiert die vereinigten Ätherextrakte mit 2n Salzsäure. Die Salzsäurelösung wird mit Äther gewaschen und danach unter Eiskühlung mit einem Überschuss 2n Natronlauge versetzt. Das abgeschiedene Öl wird mit Äther abgetrennt und nach Abdampfen des Äthers i. Vak. fraktioniert.

1-Diäthylaminooctadiin-(3,5) (7b)

Zu einer Lösung von 7.4 g (0.32 Mol) Natrium in 600 ml flüssigem Ammoniak tropft man unter Rückflusskühlung 25 g (0.32 Mol) Hexadiin-(1,3) und rührt 2 h nach. Danach werden 47 g (0.4 Mol) β-Diäthylaminoäthylchlorid zugegeben. Nach 2 h versetzt man mit 300 ml Triäthylamin und lässt anschließend das Ammoniak unter starkem Rühren durch vorsichtiges Erwärmen verdampfen. Der Rückstand wird 16 h unter Stickstoff auf dem

Wasserbad erhitzt, danach zieht man *i. Vak.* das Triäthylamin ab, nimmt den Rest in Wasser auf und äthert aus. Nach Abdampfen des Äthers erhält man 35 g (60% d.Th.) schwach gelbes Öl. Sdp.₁₁ 128°; n_D^{20} 1.4928; IR-Spektrum: $\text{C}=\text{C}$ —2255, 2160 cm^{-1} ; $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}$ (177.3) Gef. 177.9 (titrimetrisch mit 0.1n Perchlorsäure in Eisessig).

Die Methojodide werden durch vorsichtiges Zutropfen eines Überschusses Methyljodid zu den Basen 1 oder 7 unter Eis-Kochsalz-Kühlung gewonnen. Man erwärmt noch 1–2 h auf dem Wasserbad. Nach Abdampfen des überschüssigen Methyljodids verbleiben zähe, gelbe bis braune Substanzen, die in einigen Fällen kristallisieren.

Octen-(1)-diin-(3,5) (4b)

Sdp.₁₀ 49–50°; n_D^{20} 1.5358; Elementaranalyse: C_8H_{14} (104.2) Ber. C, 92.3; H, 7.7; Gef. C, 92.3; H, 7.8.

Hydrierung der Abbaugemische. 0.02 Mol eines Abbaugemisches in 25 ml Eisessig werden mit Platin bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert. Es werden 0.1 Mol Wasserstoff (Abbaugemische von 2) verbraucht. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Verdünnen mit Wasser wird ausgeäthert. Die Aufarbeitung der Ätherlösung liefert die gaschromatographisch reinen n-Alkane.

Oxidation der Abbauprodukte mit Kaliumpermanganat. 200–300 mg Abbauprodukt der Methojodide 2 werden in 50 ml

Tabelle 2. Physikalische Daten der 1-Dialkylamino-alkadiene-(2,4) (1)

	N(R') ₂	Sdp. (mm) (°C)	n_D^{20}	Molgewicht*		Methojodid (2)
				Ber.	Gef.	
1a	N(CH ₃) ₂	(10) 89–90°	1.5032	135.2	134.1	153° (Zers.)
1a	N(C ₂ H ₅) ₂	(11) 112–113°	1.5002	163.3	163.8	129–130°
1b	N(C ₂ H ₅) ₂	(14) 130–132°	1.4965	177.3	177.6	73–74°
1c	N(CH ₃) ₂	(17) 115–116°	1.4985	163.3	163.9	187°
1c	N(C ₂ H ₅) ₂	(0.02) 96°	1.4939	191.3	192.3	96–97°
1c	NC ₃ H ₁₀	(10) 164°	1.5182	203.3	204.0	
1c	NC ₄ H ₉ O	(10) 173°	1.5186	205.3	206.3	
1d	N(C ₂ H ₅) ₂	(0.1) 93–94°	1.4942	6.84*	6.72*	68–70°
1e	N(C ₂ H ₅) ₂	(0.1) 105°	1.4918	6.40*	6.48*	74°
1f	N(C ₂ H ₅) ₂	(0.1) 114–115°	1.4908	6.02*	6.19*	70°
1g	N(C ₂ H ₅) ₂	(4) 165–167°	1.4921	247.4	248.8	

*Titrimetrisch mit 0.1 n Perchlorsäure in Eisessig; *Hydrochloride; *N berechnet; *N gefunden.

Abbau der Mannichbasen-Methojodide 2 und 6

a. Zu 150 g einer wasserdampfdestillierenden 20% igen Kalilauge tropft man unter Stickstoff innerhalb 20–30 Min. eine Lösung von 0.05 Mol Methojodid 2 oder 6 in 5–7 ml Wasser. In der Eis-Kochsalz gekühlten Vorlage befinden sich 50 ml Äther, in dem die überdestillierenden Abbauprodukte sofort gelöst werden. Durch Abtrennen der Ätherlösung, Waschen, Trocknen und Abdampfen des Äthers *i. Vak.* erhält man 80–90% d.Th. fast farblose Abbauprodukte. b. Man unterwirft eine Lösung von 0.05 Mol Methojodid 2 oder 6 in 150 g 20% iger Kalilauge der Wasserdampfdestillation *i. Vak.* (200–400 mm). Der Methojodidabbau ist nach 10–15 Min. beendet. Aus dem Destillat wird das Abbauprodukt mit Äther extrahiert. Nach Waschen und Trocknen der Ätherlösung und Abdampfen des Äthers *i. Vak.* erhält man Substanzgemische, die mit den unter a. genannten identisch sind.

UV-Spektrum: λ_{max} 282, 266, 252, 239, 227 nm; ϵ = 9500, 11700, 7800, 5900, 4350; IR-Spektrum: 3301, 2208 cm^{-1} endständige Dreifachbindung; 2164 cm^{-1} mittelständige Dreifachbindung; 3108, 3015, 1855, 1602, 974, 930, 735 cm^{-1} endständige und *cis/trans*-mittelständige Doppelbindung.

Aceton so lange mit gepulvertem Kaliumpermanganat behandelt, bis keine Entfärbung mehr erfolgt. Nach Ansäuern wird mit Äther extrahiert. Der Äther wird über eine Kolonne abgedampft und der Rückstand, nach Versetzen mit 1 n Natronlauge bis zur nur noch schwach sauren Reaktion, mit 0.4 g *p*-Phenyl-phenacylbromid in 3 ml Äthanol eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen kristallisieren die Ester aus. Umkristallisation aus Äthanol ergab die folgenden Schmelzpunkte:

	Schmp. (°C)	Schmp. (°C)*
Aus dem Abbaugemisch von 2a:	110–111°	Essigsäure 111°
Aus dem Abbaugemisch von 2b:	101°	Propionsäure 102°
Aus dem Abbaugemisch von 2c:	81–82°	n-Buttersäure 82°

**p*-Phenyl-phenylester der angegebenen Säuren.

Danksagung—Wir danken den Herren Dr. R. Borsdorf und Dr. J. Strüber für die Anfertigung der Spektren und Gaschromatogramme.

LITERATUR

- K. Schulze und M. Mühlstädt, *J. prakt. Chem.* **33**, 84 (1966).
- J. Iwai und T. Hiraoka, *Chem. pharmac. Bull. (Tokyo)* **10**, 81 (1962); C. A. **57**, 11088 (1962).
- M. Mühlstädt und K. Schulze, *Z. Chem.* **5**, 416 (1965).
- K. Schulze, U. Pfüller, H.-B. Tichek und M. Mühlstädt, *Tetrahedron Letters* 2999 (1968).
- B. P. Gusew, W. W. Tartarshuk, J. N. Aserbajew und W. P. Kutscherow, *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.* **846** (1965).
- K. Schulze, U. Pfüller, F. J. Strüber und M. Mühlstädt, *J. prakt. Chem.* **311**, 153 (1969).
- J. F. Arens, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3037 (1968).
- C. Walling, L. Heaton und D. Tanner, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1715 (1965).

Tabelle 3. Zusammensetzung der Abbaugemische in %

Methojodid 2	Alken-(5)- diene-(1,3) (3)		Alken-(1)- diene-(3,5) (4)	Alken-(6)- diene-(2,4) (5)
	<i>cis</i>	<i>trans</i>		
a	—	—	100	—
b	9	7	83	1
c	28	18	53	1
d	32	20	47	1
e	38	16	45	1
f	54*		45*	1
g	54*		45*	1

*Diese Werte sind wegen bereits bei der gaschromatographischen Bestimmung eintretender Zersetzung ungenau.

- ⁹A. T. Babajan, G. M. Mkrjan und N. G. Vartanjan, *Ber. Akad. Wiss. Armen. SSR* **19**, 83 (1954).
- ¹⁰R. Mantione, *C.R. hebd. Séances Akad. Sci.* **267C**, 90 (1968).
- ¹¹A. J. Hubert und H. G. Viehe, *J. Chem. Soc.* 228 (1968); A. J. Hubert und H. J. Reimlinger, *Ibid.* 606 (1968).
- ¹²K. Schulze, Dissertation, Karl-Marx-Universität, Leipzig, math.-nat. Fakultät (1971).
- ¹³z.B.: R. Kuhn, B. Schulz, J. C. Jochims, *Angew. Chem. Intern. Edn.* **5**, 420 (1966); L. Skatteböl, *Tetrahedron Letters* 2175 (1965).
- ¹⁴P. D. Montijn, L. Brandsma und J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **86**, 129 (1967).
- ¹⁵A. J. Hubert und A. J. Anciaux, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **77**, 513 (1968).
- ¹⁶E. R. H. Jones, J. Marszak und H. Bader, *J. Chem. Soc.* 1578 (1947).
- ¹⁷R. F. Parcell und G. B. Pollard, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2385 (1950).