

Chimia 49 (1995) 75–76
 © Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
 ISSN 0009–4293

Notiz zur Umlagerung von 5-Chloro-5-(dialkylamino)-pentadienalen [1]

Daniel Berger [2] und Markus Neuenschwander*

Abstract. Similarly to 3-chloro-3-(dimethylamino)acrolein (**2**), 5-chloro-5-(dimethylamino)penta-2,4-dienal (**6**) easily rearranges in the presence of traces of acid to 2-(dimethylamino)pyrylium chloride (**8**), which is the postulated intermediate of the rearrangement of **6** to 5-chloropenta-2,4-dien-*N,N*-dimethylamide (**10**).

(*E*)-**6** [10] weisen auf einen beachtlichen Bindungslängenausgleich und eine erhebliche Polarisierung des Moleküls hin.

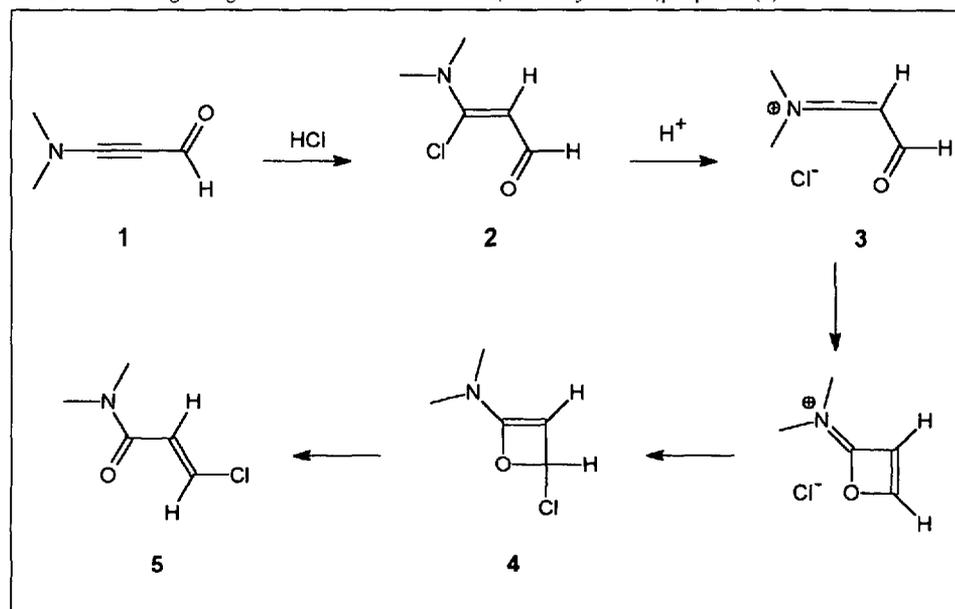
Interessanterweise lagert sich **6** in CDCl₃ in Gegenwart von Säurespuren bei 20° quantitativ nicht zu **10** [11], sondern zum Aminopyryliumchlorid **8** um. Besonders instruktiv ist das ¹H-NMR-Spektrum von **8** (Fig.) [12]: Im Vergleich zu **6** sind sowohl das Aldehyd-Signal bei 9,42 ppm als auch die beiden Hochfeld-Signale von **6** bei 5,96 und 5,41 ppm [10] verschwunden, und alle koppelnden H-Atome liegen bei sehr tiefem Feld im Bereich von 8,4–7,1 ppm. Ferner sind alle ³J < 10 Hz, was für eine (*Z*)-Konfiguration der (formalen) Doppelbindungen spricht. Zudem ist die Rotation um die C–N-Bindung blockiert, und die Signale der N–CH₃-Gruppen liegen im Vergleich zu **6** um rund 0,5 ppm bei

3-(Dimethylamino)propinal (**1**) [3] reagiert sehr leicht mit Carbonsäuren und Halogenwasserstoffsäuren, wobei sich dabei gebildete Addukte oft dem spektroskopischen Nachweis entziehen und zu 3-X-Acrylsäureamiden umlagern [4] (vgl. **2** → **5**). Für das HCl-Addukt **2** wurde aufgrund von kinetischen Untersuchungen und von Markierungsexperimenten der Reaktionsweg **2** → **3** → **4** → **5** vorgeschlagen (Schema 1), welcher durch Säuren katalysiert wird (**2** → **3**) und über die Oxete-Zwischenstufe **4** verläuft [5][6].

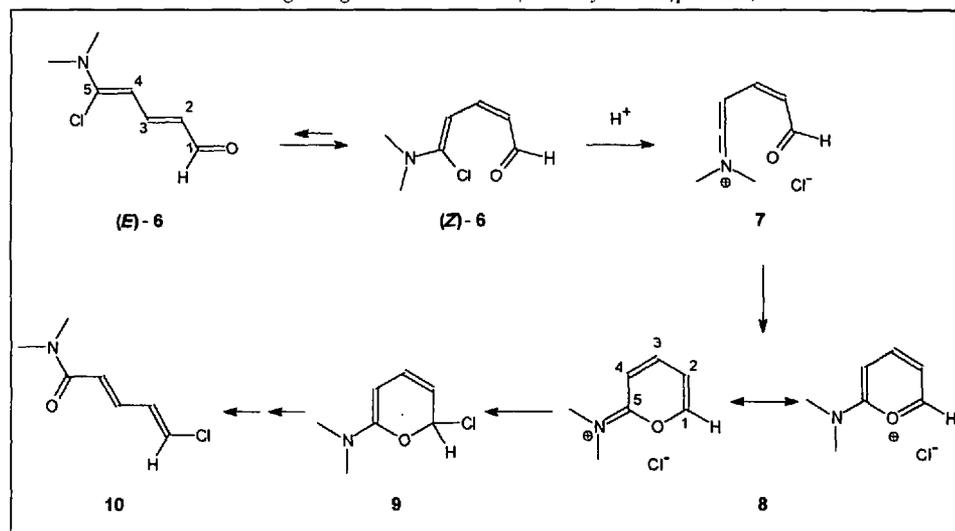
Attraktiv wäre eine analoge Umlagerung der 5-Chloro-5-(dialkylamino)pentadienale (*E*)- und (*Z*)-**6** [7], welche durch eine (*E/Z*)-Equilibrierung eingeleitet [8] und durch Säuren katalysiert werden dürfte ((*Z*)-**6** → **7**). Falls die Nucleophilie des Chlorids zum Angriff an C(1) des Aminopyryliumsalzes **8** ausreicht, würden die zu den Oxeten **4** vinylogenen Pyrane **9** entstehen, welche sich unter Ringöffnung (**9** → **10**) in die 5-Chloro-pentadiensäureamide **10** umlagern sollten (Schema 2). Bisher waren 5-Chloro-5-(dialkylamino)pentadienale unzugänglich.

Kürzlich haben wir einen einfachen Zugang zu (*E*)-5-Chloro-5-(dimethylamino)penta-2,4-dienal (**6**) und weiteren *N*-substituierten Derivaten gefunden [2][9], welche sich trotz ihrer thermischen Labilität durch Tieftemperatur-Kristallisation reinigen lassen. Die NMR-Spektren von

Schema 1. Umlagerung der HCl-Addukte **2** von 3-(Dimethylamino)propinal (**1**)



Schema 2. Postulierte Umlagerung von 5-Chloro-5-(dimethylamino)penta-2,4-dienal **6**



*Korrespondenz: Prof. Dr. M. Neuenschwander
 Institut für Organische Chemie
 Freiestrasse 3
 CH-3012 Bern

tieferem Feld. H-C(1) von **8** erscheint als *dt* bei 8,42 ppm. Wegen der Nachbarschaft des O-Atoms ist $J(1,2)$ auffallend klein, und die Fernkopplungen $J(1,3) = J(1,4) = 1,6$ Hz sind deutlich zu erkennen. H-C(2) zeigt ein *ddd* bei 7,09 ppm, wobei $J(2,3) = 6,9$ Hz deutlich grösser ist als $J(1,2) = 4,9$ Hz und auch die Fernkopplung $J(2,4) = 0,9$ Hz sichtbar ist. H-C(3) und H-C(4) liegen wie erwartet bei relativ tiefem Feld (8,15 und 7,90 ppm), weisen die grösste vicinale Kopplung, $J(3,4) = 9,75$ Hz, und das erwartete Aufspaltungsbild auf [12].

Die bisherigen Untersuchungen zeigen, dass 5-Chloro-5-(dimethylamino)penta-2,4-dienal (**6**) säurekatalytisch umlagert. Allerdings wird dabei nicht das ursprünglich erwartete 5-Chloropentadiensäureamid **10** gebildet, sondern das für die Umlagerung **6** → **10** postulierte Zwischenprodukt **8** isoliert [13]. Weitere Untersuchungen sollen zeigen, ob sich die Ringöffnung **8** → **10** unter geeigneten Bedingungen erzwingen oder durch Variation der Substituenten realisieren lässt [13].

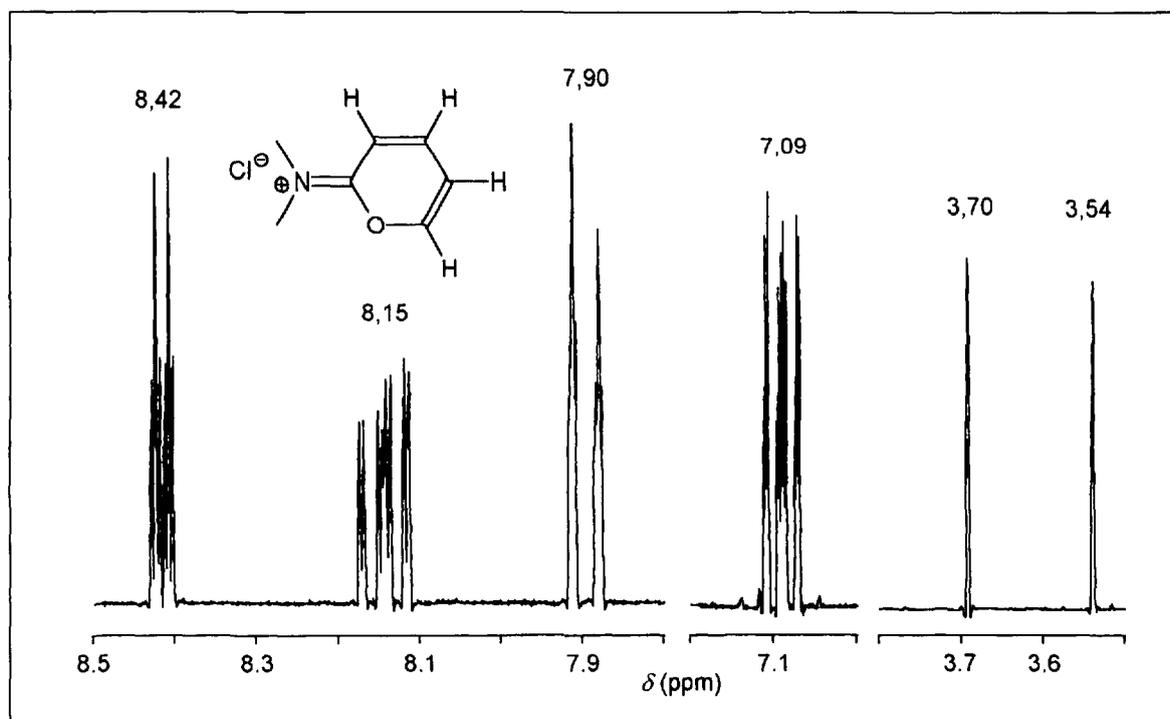
Experimentelles

2-(Dimethylamino)pyrylium-chlorid (**8**). In einem ausgeheizten 5-ml-Rundkolben mit Dreihals-Aufsatz, Septum, N₂-Überleitung, Tieftemperatur-Thermometer und Magnetrührer wurden 135 mg (1,1 mmol) 5-(Dimethylamino)pent-2-en-4-inal [2] unter N₂ in 4 ml abs. Aceton gelöst und auf -10° gekühlt. Unter Rühren wurden bei -10° 1,14 ml einer 0,88M HCl-Lsg. in abs. THF (1,0 mmol) während 10 min zugetropft. Dabei verursachte jeder Tropfen eine Ausfällung, wel-

che sich jedoch rasch wieder auflöste. Nach beendeter HCl-Zugabe wurde 1 h bei -10° gerührt, sodann das Lsgm. bei -30°/1 Torr entfernt. Der Rückstand wurde in 5 ml Et₂O/AcOH 1:1 gelöst, bei RT. über wenig Watte filtriert und unter N₂ bei -70° umkristallisiert: 101 mg (63%) farblose Kristallnadeln von (*E*)-**6**. Die Kristalle wurden bei -20° in 0,5 ml CDCl₃ gelöst, in ein NMR-Röhrchen transferiert und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Innerhalb von ca. 1 h lagerte sich **6** quantitativ zu **8** um. ¹³C-NMR-Daten vgl. [10]. Weitere Daten und Abbildungen der Spektren [2].

Eingegangen am 18. Oktober 1994

- [1] Kurzmitteilung: 28. Mitteilung über Aminoacrylderivate. 27. Mitt.: D. Berger, M. Neuenchwander, *Chimia* **1995**, *49*, 72. Diese Arbeit wurde teilweise durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 20.37336.93) und teilweise von Ciba-Geigy AG, Basel und Marly, unterstützt.
- [2] D. Berger, Dissertation, Universität Bern, in Vorbereitung.
- [3] Erste Synthese: K. Hafner, M. Neuenchwander, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 443; *ibid. Int. Ed.* **1968**, *7*, 459; H.J. Gais, K. Hafner, M. Neuenchwander, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 2641.
- [4] M. Neuenchwander, K. Hafner, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 444; *ibid. Int. Ed.* **1968**, *7*, 460; vgl. auch W. Steglich, G. Höfle, W. König, F. Weygand, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 308.
- [5] A. Niederhauser, G. Bart, M. Neuenchwander, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 2427.
- [6] Demgegenüber lagern sich die Carbonsäureaddukte (vgl. **2**, X = OAc statt X = Cl) durch intramolekulare Umacylierung über dipolare Sechsring-Zwischenstufen um, vgl. M. Neuenchwander, U. Stämpfli, *Chimia* **1979**, *33*, 439.
- [7] (*E*) und (*Z*) beziehen sich auf die Konfiguration von C(2)=C(3).
- [8] Für 'Push-Pull'-Diene des Typs **6** wird ein ausgeprägter Bindungslängenausgleich erwartet und durch die ³J-Werte bestätigt: $J(1,2) = 8,5$ Hz; $J(2,3) = 14,7$ Hz; $J(3,4) = 11,0$ Hz. Deshalb sollte die Gleichgewichtseinstellung (*E*)-**6** ⇌ (*Z*)-**6** relativ leicht verlaufen.
- [9] Ebenso sind 5-(Dialkylamino)-5-acetoxypentadienale (vgl. **6**, X = OAc statt Cl) zugänglich, welche jedoch bisher beim Stehen in CDCl₃ keine Umlagerungstendenz zeigen, sondern sich undefiniert zersetzen [2].
- [10] NMR-Daten von (*E*)-**6**: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 9,42 (*d*, $J = 8,5$, H-C(1)); 7,48 (*dd*, $J = 14,7$, $J' = 11,0$, H-C(3)); 5,96 (*dd*, $J = 14,7$, $J' = 8,5$, H-C(2)); 5,41 (*d*, $J = 11,0$, H-C(4)); 3,11 (*s*, N(CH₃)₂). ¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃): 193,1 (C(1)); 152,1 (C(3)); 148,4 (C(5)); 123,8 (C(2)); 96,8 (C(4)); 41,25 (N(CH₃)₂). Die Konfiguration von C(4)=C(5) wird durch NOE-Experimente bewiesen.
- [11] Im ¹H-NMR-Spektrum von **10** müssten die Signale der Vinylprotonen im olefinischen Bereich liegen und ein zu (*E*)-**6** [10] ähnliches Aufspaltungsmuster zeigen. Das Spektrum des Umlagerungsprodukts zeigt jedoch vier komplex aufgespaltene Multipletts im Bereich von 8,4–7,1 ppm (Fig.).
- [12] ¹³C-NMR von **8** (75 MHz, CDCl₃): 163,1 (C(5)); 151,7 (C(1)); 146,3 (C(3)); 112,0 (C(4)); 110,7 (C(2)); 40,2 (N-CH₃), 39,0 (N(CH₃)).
- [13] Offensichtlich liegen Aminopyryliumsalze **8** wegen der beachtlichen π-Delokalisation energetisch tief. Deshalb wäre der Ersatz der Dialkylaminogruppen durch Alkoxygruppen von Interesse.



Figur. ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, DCCl₃, 24°) des Umlagerungsprodukts **8**