

"PUSH-PULL"-ALLENE: SYNTHESE UND UMSETZUNGEN

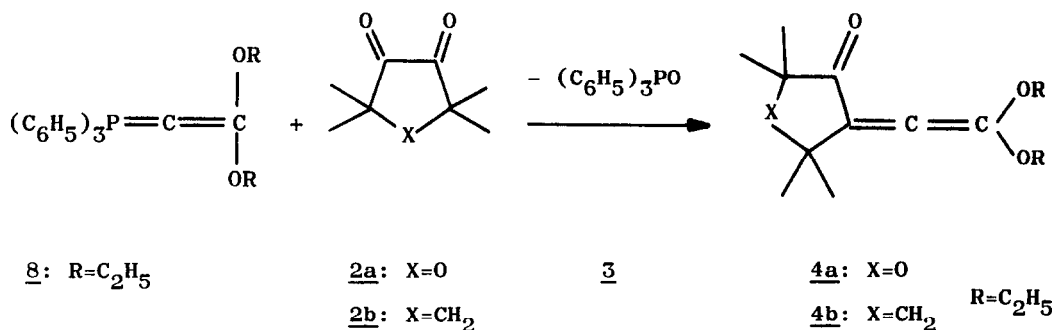
Rolf W. Saalfrank

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

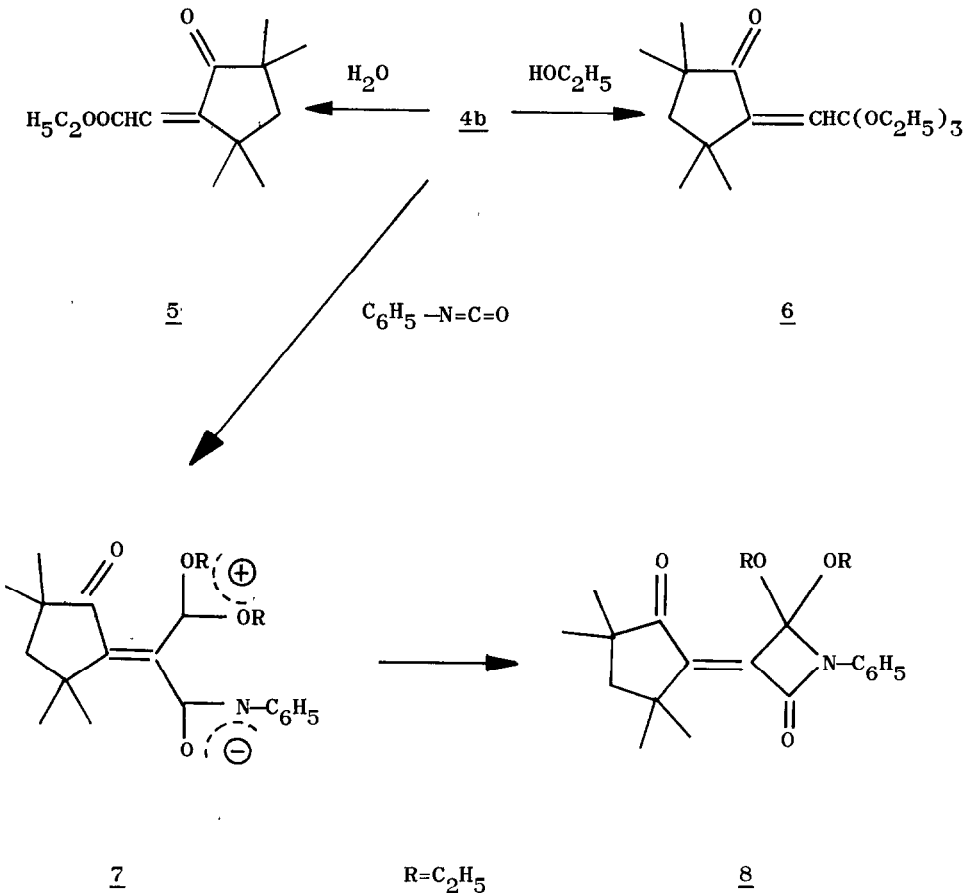
(Received in Germany 3 August 1973; received in UK for publication 30 August 1973)

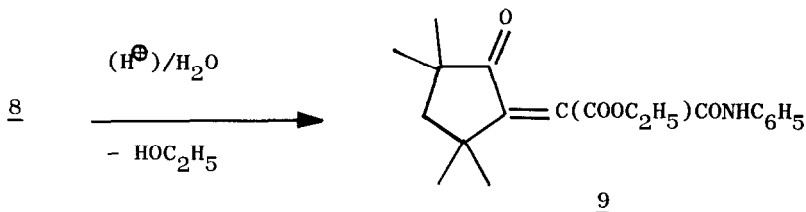
Die jüngsten Veröffentlichungen von R. Gompper¹⁾ und H. G. Viehe²⁾ geben Anlaß über Synthese und Umsetzungen zweier Allene 4, die an den entgegengesetzten Enden elektronendrückende und elektronenziehende Substituenten tragen, zu berichten. Diese Substitutionsweise sollte sowohl einen nucleophilen als auch einen elektrophilen Angriff auf das zentrale C-Atom ermöglichen. Die Einbeziehung des Carbonylsauerstoffs dieser "push-pull"-substituierten Allene bei Cycloadditionen läßt sechsgliedrige Ringsysteme erwarten.

Bei der Umsetzung des 2.2-Diäthoxyvinyliden-triphenylphosphorans (1)³⁾ mit 1.2-Diketonen 2 entstehen in einer Wittig-Reaktion unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid (3) die Allene 4. Während 4a unter den angewandten Reaktionsbedingungen spontan dimerisiert⁴⁾, kann 4b in Substanz isoliert werden.



Die Umsetzungen des Allens 4b mit Wasser oder absolutem Äthanol führen zur Ester 5 bzw. zum Orthoester 6. Bei der Addition von Phenylisocyanat an 4b entsteht das Cycloaddukt 8, dessen Z-Konfiguration noch nicht vollständig gesichert ist. Für diese (2 + 2)-Cycloaddition eines elektrophilen Agens an ein elektronenreiches π -Elektronensystem wird wie in ähnlichen Fällen ein polarer zweistufiger Prozeß⁵⁾ angenommen, bei dem intermediär zunächst der 1.4-Dipol 7 gebildet wird. Beim Kochen in Eisessig geht der Heterocyclus 8 unter Ringöffnung in das Ester-Amid 9 über. Das Amidproton dieser Verbindung ist im alkalischen Medium durch Deuterium austauschbar.





Die Strukturen ergeben sich aus den Elementaranalysen und den folgenden spektralen Daten:

4b: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3, τ): 8.83 (S, 6H), 8.77 (S, 6H), 8.71 (T, 6H), 8.13 (S, 2H), 6.44 (Q, 4H); IR (Film, cm^{-1}): 1923, 1709.

5: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3, τ): 8.89 (S, 6H), 8.79 (S, 6H), 8.73 (T, 3H), 8.26 (S, 2H), 5.81 (Q, 2H), 4.22 (S, 1H); IR (KBr, cm^{-1}): 1706, 1618.

6: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3, τ): 8.89 (S, 6H), 8.83 (S, 6H), 8.82 (T, 9H), 8.26 (S, 2H), 6.49 (Q, 6H), 4.53 (S, 1H); IR (KBr, cm^{-1}): 1730, 1647.

8: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3, τ): 8.84 (S, 6H), 8.82 (T, 6H), 8.44 (S, 6H), 8.11 (S, 2H), 6.44 (Q, 4H), 2.5 (M, 5H); IR (KBr, cm^{-1}): 1745, 1724, 1658.

9: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3, τ): 8.86 (S, 6H), 8.68 (T, 3H), 8.57 (S, 6H), 8.19 (S, 2H), 5.67 (Q, 2H), 2.6 (M, 5H), 1.72 (S, 1H); IR (KBr, cm^{-1}): 1718, 1653, 1597.

Herrn Prof. Dr. H. J. Bestmann danke ich sehr herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR UND FUSSNOTE

- 1) a) R. Gompper und D. Lach, *Tetrahedron Lett.* 1973, 2683.
 b) R. Gompper und D. Lach, *Tetrahedron Lett.* 1973, 2687.
 c) R. Gompper und D. Lach, *Angew. Chem.* 85, 582 (1973).
- 2) H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper und D. Lach, *Angew. Chem.* 86, 581 (1973).

- 3) a) H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank und J. P. Snyder, *Angew. Chem.* 81, 227 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 8, 216 (1969).
b) H. J. Bestmann und R. W. Saalfrank, *Angew. Chem.* 82, 359 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 9, 367 (1970).
c) H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank und J. P. Snyder, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 4) Über die Dimerisierungsreaktion wird an anderer Stelle berichtet.
- 5) a) R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 84, 306 (1972).
b) R. W. Hoffmann und W. Schäfer, *Angew. Chem.* 82, 700 (1970).
c) R. Gompper und D. Lach, *Angew. Chem.* 83, 46 (1971).