

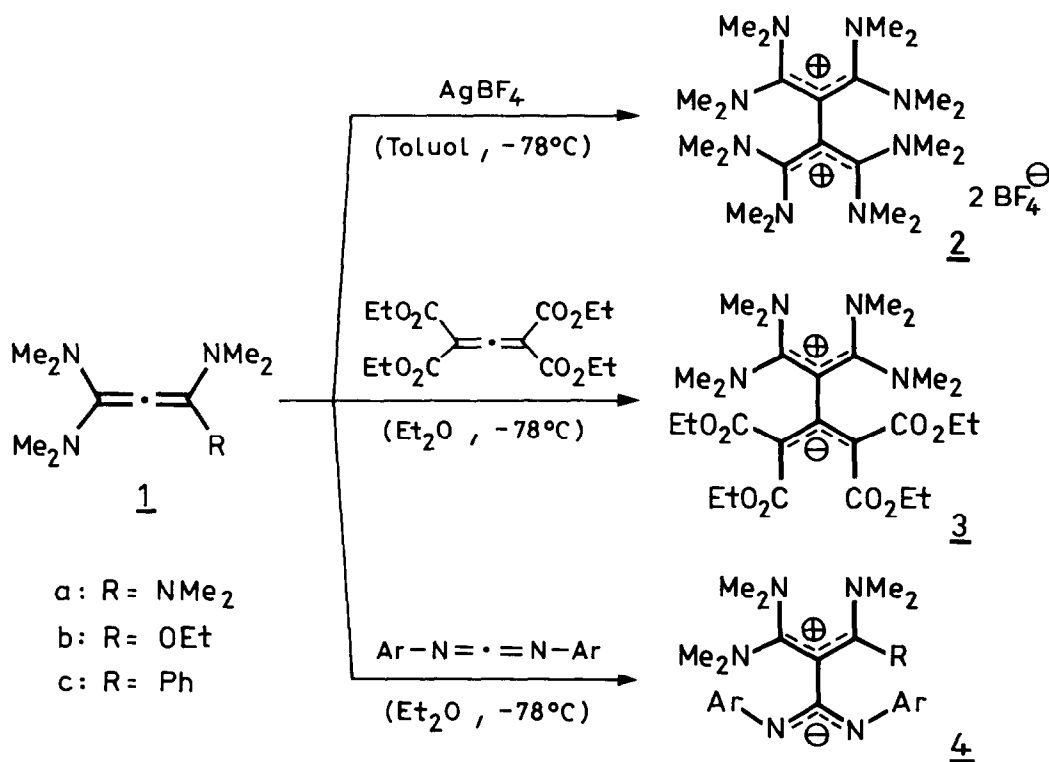
DIKATIONEN UND ZWITTERIONEN AUS DIALKYLAMINOALLENEN

Rudolf Gompper*, Josef Schelble und Claus Sigmund Schneider

Institut für Organische Chemie der Universität München

Tetrakis-(dimethylamino)-allen (1a)¹⁾ und verwandte Allene 1²⁾ sind starke Basen und Nucleophile. Sie gleichen damit Verbindungen wie Tetrakis-(dimethylamino)-ethylen³⁾ und den Bis-(dialkylamino)-acetylenen⁴⁾.

Die starken Donoreigenschaften von 1 bewirken schnelle Reaktionen mit Silbersalzen; aus 1a und Silbertetrafluoroborat entsteht dabei das Dikation-salz 2 (77%; farblose Prismen, Schmp. 145-146°C; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.93(s))

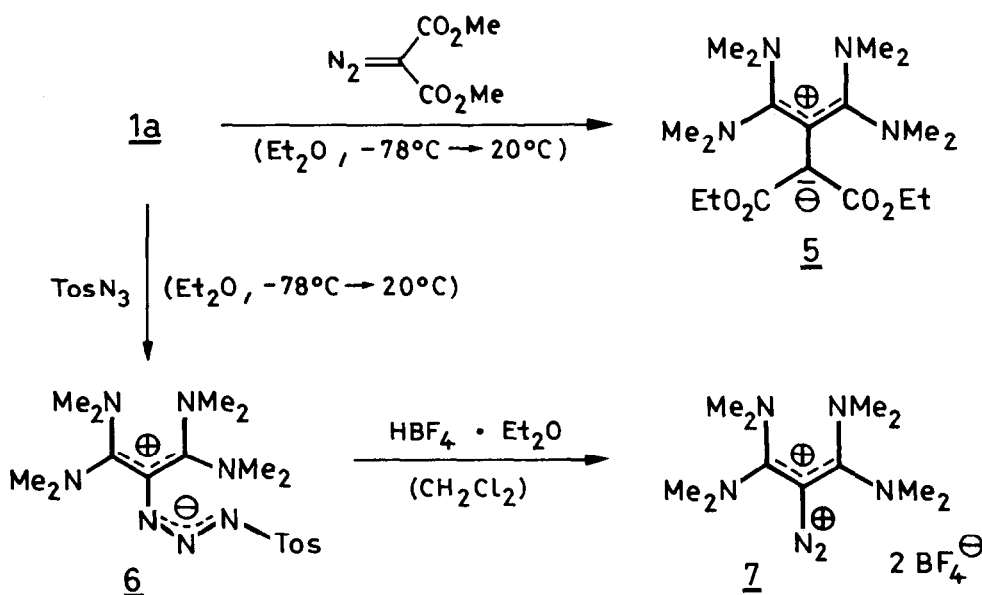


Ar = C₆H₄NO₂ ; b: R = OEt , c: R = Ph

Als Zwischenstufe der Bildung von 2 ist ein Radikalkation anzunehmen. Der Übergang von 1a in 2 ist mit der oxidativen Kupplung des 1.1-Bis-(dimethylamino)-propens zu einem Diamidiniumsalz⁵⁾ zu vergleichen.

Wie schon durch die Umsetzungen von 1a mit Schwefelkohlenstoff und Schwefeldioxid gezeigt¹⁾, eignen sich die Allene 1 für Reaktionen mit Heterokumulenen. Dabei resultieren dipolare Produkte, die Modelle für Zwischenstufen bei polaren Cycloadditionen von Allenen darstellen. Ein neues, besonders interessantes Beispiel ist der kristallisierte gelbe Dipol 3 (80%; Schmp. 200-201°C; IR (CHCl₃): 1520, 1610 cm⁻¹; UV/VIS (Dioxan): λ_{max} = 420 nm), der aus 1a und Allentetracarbonsäuretetraethylester⁶⁾ entsteht. Auch die intensiv dunkelroten Dipole 4b,c, die aus 1b,c und Bis-(4-nitrophenyl)-carbo-diimid gebildet werden, sind bei Raumtemperatur stabil.

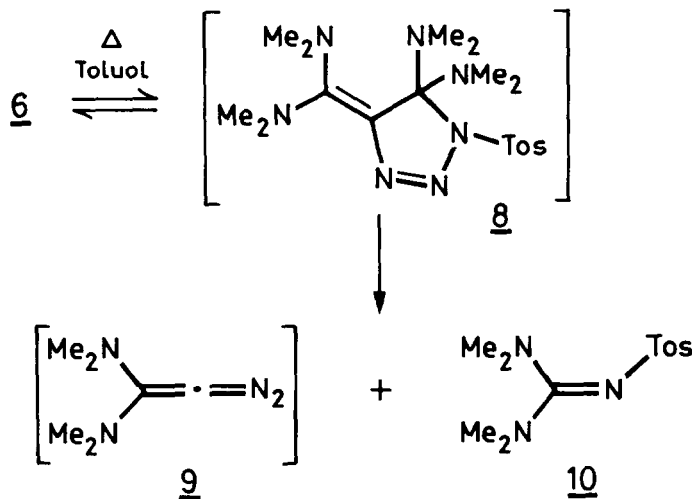
Mit 1.3-Dipolen setzen sich die Allene 1 im Gegensatz zum Allen selbst, das Cycloaddukte liefert⁷⁾, ebenfalls zu dipolaren Produkten um. Diazomalonester reagiert allerdings mit 1a nicht wie mit Pyrrolidinocyclopenten zu einem 1.5-Dipol⁸⁾, sondern zu dem 1.3-Dipol 5 (63%; rote Blättchen, Schmp. 145-150°C (Zers.)).



Den erwarteten 1,5-Dipol 6 erhält man aus 1a und Tosylazid (80%; Schmp. 108-109°C (Zers.)). Analog reagiert p-Nitrophenylazid mit 1a (68%; blau-schwarze Blättchen).

Tropft man in die Lösung von 6 in Methylenchlorid 2 Äquivalente Tetrafluoroborsäure-Etherat, so bildet sich das Diazoniumsalz 7 (69%; farblose Nadeln, Schmp. 163-164°C; IR (KBr): 2155, 1618, 1530 cm⁻¹) neben p-Toluolsulfonamid. Die Bande bei 2155 cm⁻¹ im IR-Spektrum von 6, die sich zwischen den entsprechenden Banden des Benzoldiazoniumtetrafluoroborats (2260 cm⁻¹) und des Diazomethans (2088 cm⁻¹) einordnet, macht deutlich, daß es sich bei 6 um kein typisches Diazoniumsalz handelt (das mit 6 strukturell verwandte Diazonio-bis-(diisopropylamino)-cyclopropenylum-bis-tetrafluoroborat⁹⁾ zeigt eine IR-Bande bei 2170 cm⁻¹).

Obwohl 6 nach Aussage der Spektren praktisch ausschließlich als Dipol vorliegt, ist doch eine kleine Gleichgewichtskonzentration an dem Triazolium 8



vorhanden: Erhitzt man 6 in Toluol (Stickstoffentwicklung), so läßt sich anschließend das Guanidin 10¹⁰⁾ in 60% Ausbeute isolieren. Offensichtlich spaltet sich 8 nicht nur zu 6, sondern (irreversibel) auch zu 10 und 9 (das nicht nachgewiesen werden konnte).

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

- 1) H.G.Viehe, Z.Janousek, R.Gompper, D.Lach, *Angew.Chem.* 85, 581 (1973); *Angew.Chem.internat.Ed.* 12, 566 (1973).
- 2) R.Gompper, C.S.Schneider, *Synthesis* 1978.
- 3) N.Wiberg, *Angew.Chem.* 80, 809 (1968); *Angew.Chem.internat.Ed.* 7, 766 (1968).
- 4) Vgl. H.G.Viehe, in *Chemistry of Acetylenes* (H.G.Viehe, ed.), S. 861, Dekker, New York, 1969.
- 5) H.Weingarten, *Tetrahedron Lett.* 1969, 3267.
- 6) R.Gompper, U.Wolf, unveröffentlicht; U.Wolf, Dissertation, Universität München, 1978.
- 7) R.J.Crawford, D.M.Cameron, *J.Am.Chem.Soc.* 88, 2589 (1966).
- 8) R.Huisgen, H.U.Reiig, unveröffentlicht; H.U.Reiig, Dissertation, Universität München, 1978.
- 9) R.Weiß, C.Priesner, unveröffentlicht; C.Priesner, Disseration, Universität München, 1977.
- 10) a) H.Ulrich, B.Tucker, A.A.R.Sayigh, *Angew.Chem.* 80, 281 (1968); *Angew.Chem.internat.Ed.* 7, 291 (1968). b) A.Senning, *Acta Chem.Scand.* 18, 1958 (1965).

(Received in Germany 26 July 1978; received in UK for publication 17 August 1978)