

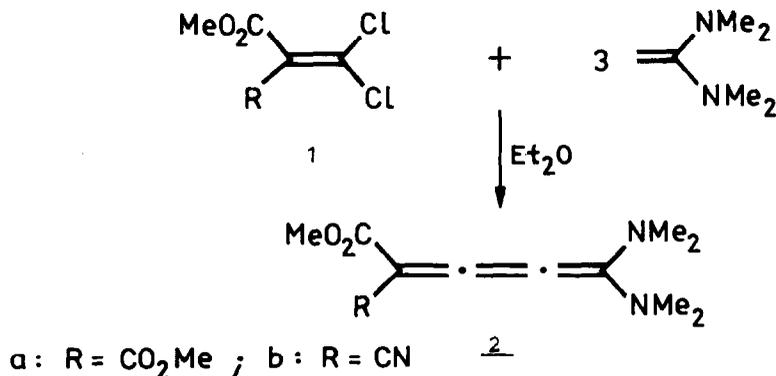
## DONOR-AKZEPTOR-SUBSTITUIERTE BUTATRIENE

Rudolf Gompper\* und Ulrich Wolf

Institut für Organische Chemie der Universität München

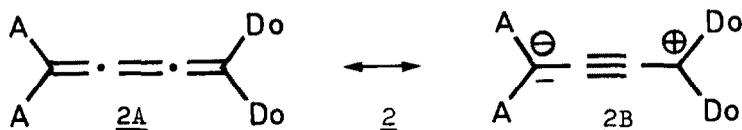
Den "elektronenreichen" donorsubstituierten Olefinen einerseits und den "elektronenarmen" akzeptorsubstituierten andererseits stehen die donor-akzeptor-substituierten gegenüber, die sich durch besondere Eigenschaften von den beiden erstgenannten Typen abheben. Analog sind die Verhältnisse bei den Allenen (Tetrakis-dimethylamino-allen<sup>1)</sup>, Allentetracarbonsäureester<sup>2)</sup>, "push-pull"-Allene<sup>3)</sup>). Wir haben versucht, diese Reihe von Olefinen und Allenen weiterzuführen und entsprechend substituierte Butatriene zu synthetisieren.

Die Umsetzung der Ketendichloride 1<sup>4)</sup> mit der dreifachen Menge von 1.1-Bis-dimethylamino-ethylen<sup>5)</sup> in Ether liefert die Butatriene 2 in ca. 50%

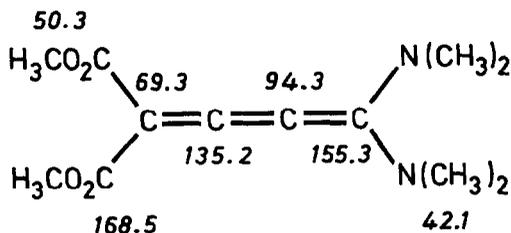


Ausbeute (2a: 55%; Schmp. 166°C; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.16 (s, 12 H), 3.70 (s, 6 H); IR (KBr): 2125, 1700, 1630 cm<sup>-1</sup>; UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (log ε) = 270 (3.9), 377 nm (4.7); 2b: 52%; Schmp. 129-130°C). Die spektroskopischen Daten von 2 zeigen bemerkenswerte Abweichungen von denen bekannter Butatriene: Die scharfe, intensive IR-Kumulenbande bei 2125 cm<sup>-1</sup> (2b: 2130 cm<sup>-1</sup>) liegt in einem Bereich, wie er für En-ine<sup>6)</sup>, nicht aber für Butatriene (2030 cm<sup>-1</sup>)<sup>7)</sup> typisch ist. Aus der Tieffeldverschiebung der <sup>1</sup>H-NMR-Signale der NCH<sub>3</sub>-Protonen

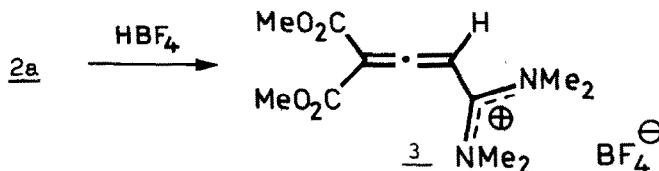
(im Vergleich zum Bis-dimethylamino-ethylen) und der Hochfeldverschiebung der Signale der  $\text{OCH}_3$ -Protonen (im Vergleich zu 1) läßt sich ableiten, daß die Grenzstruktur 2B neben 2A für den Grundzustand von 2 Bedeutung besitzt.



Diese Auffassung wird durch die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten unterstrichen:



Die Einwirkung von Tetrafluoroborsäure auf 2a ergibt das Salz 3 (48%;



Schmp. 272–273°C;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = 3.15 (s, 12 H), 3.86 (s, 6 H), 6.83 (s, 1 H); IR (KBr): 1750, 1735, 1630  $\text{cm}^{-1}$ ).

Diese Arbeit wurde vom 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) U.Wolf, Dissertation Universität München, 1978.
- 3) R.W.Saalfrank, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3985; 1974, 4509; 1975, 4405.
- 4) R.Gompper, R.Kunz, *Chem.Ber.* 99, 2900 (1966).
- 5) H.Bredereck, F.Effenberger, H.P.Beyerlin, *Chem.Ber.* 97, 3081 (1964).
- 6) D.H.Williams, I.Fleming, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 2. Aufl., G.Thieme, Stuttgart, 1871.
- 7) A.Roedig, G.Zaby, W.Scharf, *Chem.Ber.* 110, 1484 (1977).

(Received in Germany 23 August 1978)