

NEUE ELEKTRONENREICHE BUTADIENE

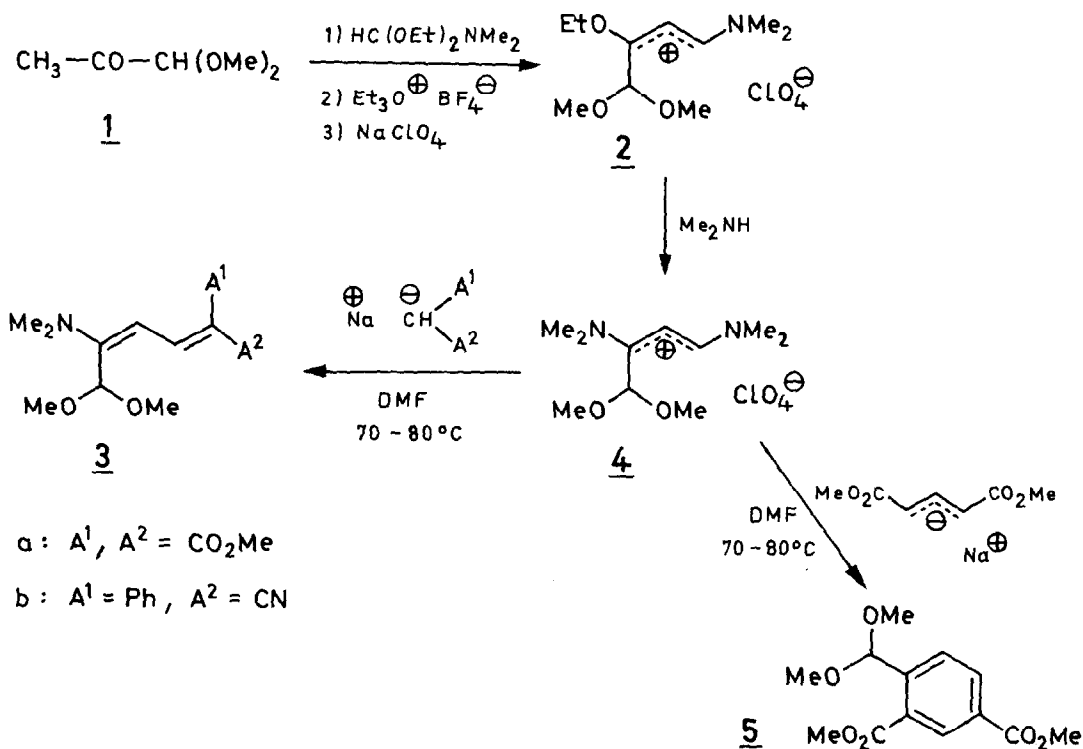
Rudolf Gompper\* und Rainer Sobotta

Institut für Organische Chemie der Universität München

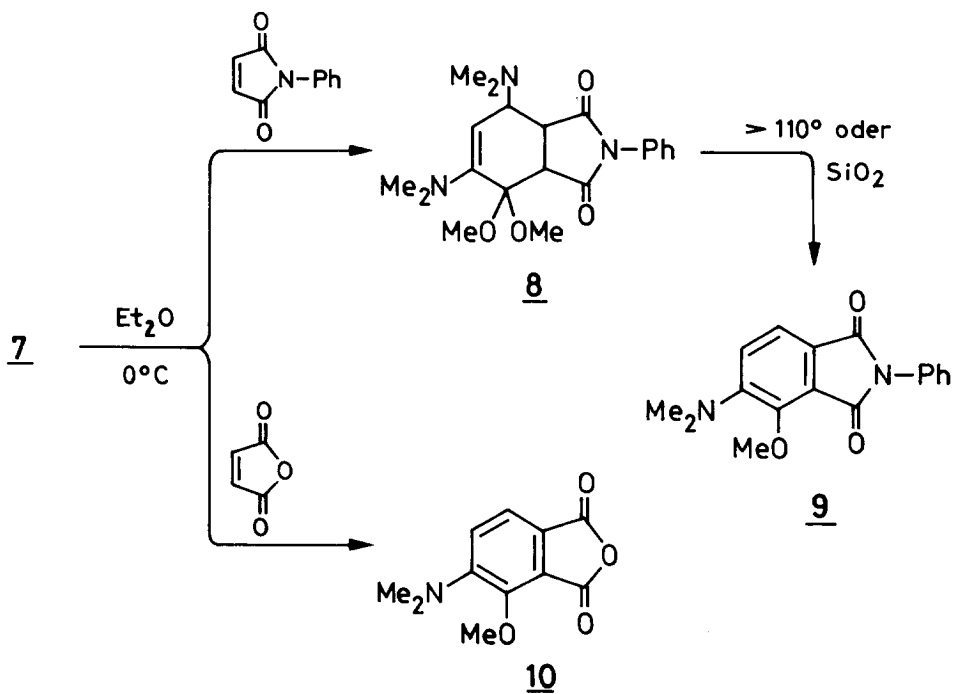
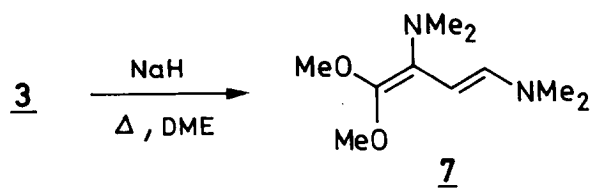
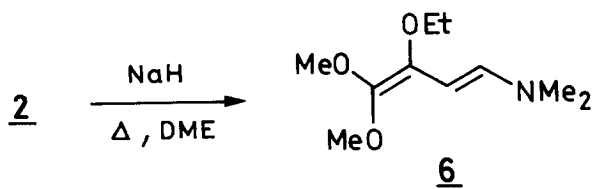
Donorsubstituierte "elektronenreiche" Butadiene wie z.B. 1-Methoxy-3-trimethylsilyloxy-1.3-butadien<sup>1)</sup>, 1.1-Dimethoxy-3-trimethylsilyloxy-1.3-butadien<sup>2)</sup> oder 2-Methoxy-3-phenylthio-1.3-butadien<sup>3)</sup> sind in jüngster Zeit als interessante Synthesebausteine vorgestellt worden. Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Anwendungen des Allopolarisierungsprinzips<sup>4)</sup> auf akzeptorsubstituierte Allylkationen<sup>5,6)</sup> sind wir u.a. auch auf Synthesen für neue elektronenreiche 1.3-Butadiene gestoßen.

Aus Methylglyoxal-dimethylacetal 1 haben wir über das Dimethylamino-methylen-Derivat das Perchlorat 2 und daraus das Vinamidiniumsalz 4 erhalten<sup>5)</sup>. Mit den Na-Salzen methylenaktiver Verbindungen liefert 4 die Butadiene 3 (3a: 34%; hell-orangegelbe Kristalle, Schmp. 87-89°C; UV (EtOH):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 390 nm (4.6); IR (KBr): 2198, 1585 cm<sup>-1</sup>; 3b: 41%; hellgelbe Plättchen, Schmp. 121-123°C; UV (EtOH):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 390 nm (4.6)) oder Hexatriene (vgl.<sup>5)</sup>), die beim Erhitzen in Benzaldehydacetale, z.B. 5, übergehen (5: 36%; farbloses Öl, Sdp. 150°C/0.15 mbar; IR (Film): 1728 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.40 (s; 6 H), 3.97 (s; 6 H), 7.87 (d; 1 H), 8.23 (dd; 1 H), 8.49 (d; 1 H)).

Im Gegensatz dazu reagieren die Salze 2 und 4 mit Natriumhydrid in Dimethoxyethan zu den Butadienen 6 und 7 (6: 47%; blaßgelbes Öl, Sdp. 100°C/0.15 mbar (Kugelrohr); IR (Film): 1655, 1622 cm<sup>-1</sup>; 7: 60%; blaßgelbes Öl, Sdp. 110-115°C/0.15 mbar; UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 269 nm (4.2); IR (Film): 1623 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.6 (s; 6 H), 2.72 (s; 6 H), 3.59 (s; 6 H), 4.82 (d; 1 H), 6.50 (d; 1 H)).



6 und 7 eignen sich als Diene für Diels-Alder-Reaktionen. Ein Beispiel ist die Umsetzung von 7 mit N-Phenylmaleinimid; das Cycloaddukt 8 fällt in 96% Ausbeute aus (farblose Nadelchen, Schmp. 107-109°C; IR (KBr): 1718, 1715, 1625, 1600 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.52 (s; 6 H), 2.60 (s; 6 H), 3.18 (s), 3.40 (mc), 3.63 (s; 9 H), 5.23 (d; 1 H), 7.09-7.58 (m; 5 H). Oberhalb seines Schmelzpunktes oder durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel Ethylacetat) wandelt sich 8 quantitativ in das Phthalimid 9 um (gelbe Kristalle, Schmp. 161-163°C; UV (EtOH): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 391 (3.7); IR (KBr): 1758, 1712, 1593 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.07 (s; 6 H), 4.07 (s; 3 H), 7.07 (d; 1 H), 7.50 (s; 5 H), 7.63 (d; 1 H)).



Mit Maleinsäureanhydrid erhält man aus 7 das Phthalsäureanhydridderivat 10 (26%; gelbe Nadeln, Schmp. 119-121°C; IR (KBr): 1830, 1768 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.09 (s; 6 H), 4.04 (s; 3 H), 7.10 (d; 1 H), 7.59 (d; 1 H).

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

- 
- 1) S.Danishefsky, T.Kitahara, J.Am.Chem.Soc. 96, 7807 (1974).
  - 2) a) J.Banville, P.Brassard, J.Chem.Soc., Perkin Trans. 1, 1976, 1852;  
b) S.Danishefsky, R.K.Singh, R.B.Gammill, J.Org.Chem. 43, 379 (1978).
  - 3) a) B.M.Trost, A.J.Bridges, J.Am.Chem.Soc. 98, 5017 (1976); b) B.M.Trost, J.Ippen, W.C.Vladuchik, J.Am.Chem.Soc. 99, 8116 (1977).
  - 4) R.Gompper, H.-U.Wagner, Angew.Chem. 88, 389 (1976); Angew.Chem.Int.Ed. Engl. 15, 321 (1976).
  - 5) R.Gompper, R.Sobotta, Angew.Chem. 90, 808 (1978); Angew.Chem.Int.Ed.Engl 17, 760 (1978).
  - 6) R.Gompper, R.Sobotta, Angew.Chem. 90, 810 (1978); Angew.Chem.Int.Ed.Engl 17, 762 (1978).

(Received in Germany 14 December 1978)