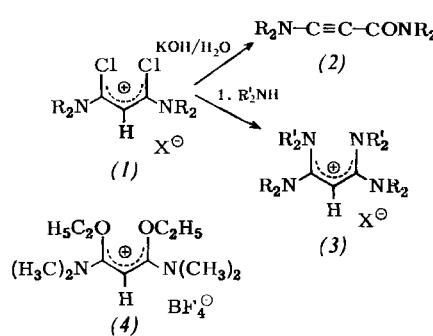


Allentetramine und Dialkoxy-diamino-allene

Von Heinz Günther Viehe und Zdenek Janousek,  
Rudolf Gompper und Dietrich Lach<sup>[\*]</sup>

Die Salze von 1,3-Diamino-1,3-dichlor-allyl-Kationen wie (1) sind durch Umsetzung von *N,N*-disubstituierten Acetamiden und *N*-Dichlormethylen-*N,N*-dialkylammoniumchlorid („Phosgenimmoniumchlorid“) leicht zugänglich geworden<sup>[1]</sup>. Bei der Einwirkung von Alkalien auf (1) erhält man Inamine, z. B. (2), in 70-proz. Ausbeute<sup>[2]</sup>.



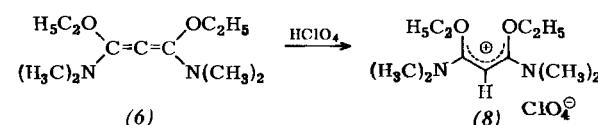
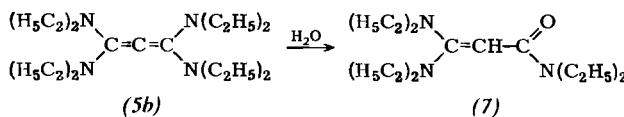
Mit sekundären Aminen entstehen aus (1) hydrolysesabile Salze von 1,1,3,3-Tetrakis(dialkylamino)allyl-Kationen, die als Perchlorate oder Chloride isoliert werden können, z. B. (3a),  $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ ,  $\text{X}=\text{ClO}_4^-$ ; (3b),  $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{X}=\text{Cl}$ .

Ähnlich stabil wie (3a) und (3b) ist das Salz (4)<sup>[3]</sup>, das durch Alkylierung von *N,N*-Dimethyl- $\beta$ -äthoxy- $\beta$ -dimethylamino-acrylsäureamid<sup>[4]</sup> mit Triäthyloxonium-tetrafluoroborat kristallin erhalten werden kann.

Die Kationen von (3) und (4) kann man als Protonierungsprodukte der Allentetramine (5) bzw. der Dialkoxy-diamino-allene (6) ansehen, die als besonders elektronenreiche Allene interessant sind und die die Tetramercaptoallene<sup>[5, 6]</sup> und das Tetramethoxyallen<sup>[6]</sup> an Reaktivität übertreffen sollten (vgl. [3, 7, 8]).

Die Umwandlung von (3) und (4) in die Allene (5) und (6) gelingt entweder mit *n*-Butyllithium oder bei den nur in polaren Lösungsmitteln löslichen Salzen mit überschüssigem Natriumamid in wasserfreiem, flüssigem Ammoniak.

(5) und (6) sind destillierbare, wasserklare Flüssigkeiten, die unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß tagelang unver-

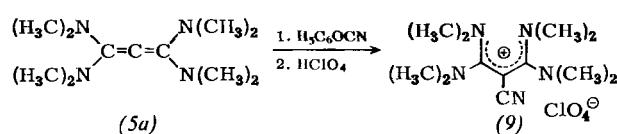


[\*] Prof. Dr. H. G. Viehe und Dr. Z. Janousek  
Laboratoire de Chimie Organique, Université de Louvain  
96, Naamsestraat, B-3000 Louvain (Belgien)

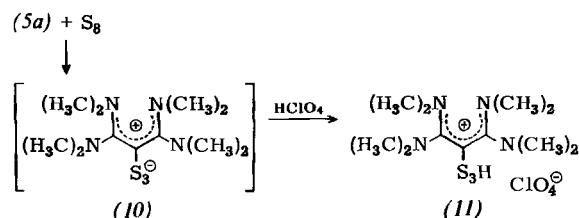
Prof. Dr. R. Gompper und Dr. D. Lach  
Institut für Organische Chemie der Universität  
8000 München 2, Karlstraße 23

ändert aufbewahrt werden können. Mit Luft reagieren sie sofort unter Rauchentwicklung. Die Hydrolyse von (5b), die zum Amid (7) führt, und die Umsetzung von (6) mit Perchlorsäure, die das Salz (8) liefert, beweisen die angegebenen Strukturen ebenso wie die spektralen Daten.

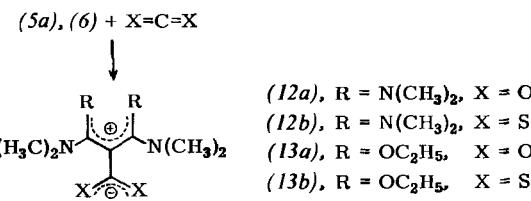
Mit Phenylcyanat entsteht aus (5a) in exothermer Reaktion ein Salz, das sich als Perchlorat (9) isolieren lässt. Bemerkenswert ist die tiefe Lage der aufgespaltenen Nitrilbande bei  $2190 \text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum von (9).



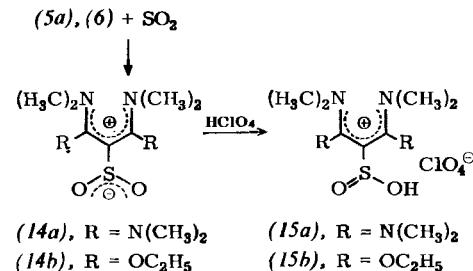
Mit Schwefel, suspendiert in Methylenchlorid/Äther, reagiert (5a) innerhalb einer Stunde zu (10), das nach der Protonierung mit Perchlorsäure als (11) isoliert wurde.



Außerordentlich leicht und in guten Ausbeuten bilden (5a) bzw. (6) mit Kohlendioxid die dipolaren Addukte (12a) bzw. (13a). Mit Schwefelkohlenstoff entstehen (12b) bzw. (13b). Unter Inertgas sind diese vier Dipole auch bei Raumtemperatur tagelang stabil.



Setzt man (5a) bzw. (6) mit Schwefeldioxid um, erhält man bei Raumtemperatur nur mäßig stabile oder instabile Produkte (14a) bzw. (14b), die durch Perchlorsäure in die Sulfinsäuren (15a) bzw. (15b) überführt werden können.



Die beschriebenen Versuche zeigen, daß die Allentetramine und die Dialkoxy-diamino-allene hinsichtlich ihrer Reaktivität den Inaminen<sup>[9]</sup> und den Äthylentetraminen<sup>[10]</sup> an die Seite zu stellen sind.

### Tetrakis(diethylamino)allen (5b)

6 ml Butyllithium (1.7 M Lösung in Petroläther) wurden unter Rühren zu einer Lösung von 1.83 g (5.65 mmol) 3,3-Bis(diethylamino)-N,N,N',N'-tetraäthylacrylamidiniumchlorid (3b)<sup>[1]</sup> in 10 ml trockenem Tetrahydrofuran getropft. Die Mischung erwärme sich bis zum Sieden. Nach beendeter Zugabe (ca. 5 min) wurde das Lösungsmittel eingedampft, ohne vorher vom ausgefallenen LiCl abzufiltrieren. Der Rückstand wurde so rasch wie möglich im Vakuum bei 0.05 Torr destilliert. Man erhielt 1.16 g (5b) (70%), ein farbloses Öl von starkem, charakteristischem Geruch;  $K_p = 110\text{--}120^\circ\text{C}/0.05\text{ Torr}$ .

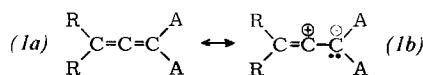
Eingegangen am 19. April 1973 [Z 827a]

- [1] Z. Janousek u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 83, 615 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 574 (1971).
- [2] G. de Vogel, Mémoire de Licence, Université de Louvain 1971.
- [3] D. Lach, Dissertation, Universität München 1972.
- [4] H. Bredereck, F. Effenberger u. H. P. Beyerlin, Chem. Ber. 97, 3076 (1964).
- [5] G. A. Wildschut, L. Brandsma u. J. F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 88, 1132 (1969).
- [6] R. W. Hoffmann u. W. Schäfer, Angew. Chem. 79, 823 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 808 (1967).
- [7] R. W. Hoffmann u. W. Schäfer, Angew. Chem. 82, 700 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 733 (1970).
- [8] R. Gompper u. D. Lach, Angew. Chem. 83, 47 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 70 (1971).
- [9] Übersichten: H. G. Viehe: Chemistry of Acetylenes. Dekker, New York 1969, Kap. 12; Angew. Chem. 79, 744 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 767 (1967).
- [10] Übersicht: N. Wiberg, Angew. Chem. 80, 809 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 766 (1968).

### Cycloadditionen elektronenarmer Allene<sup>[\*\*]</sup>

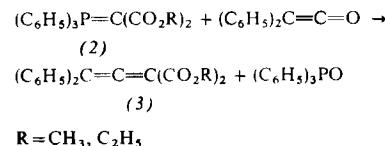
Von Rudolf Gompper und Dietrich Lach<sup>[\*]</sup>

Cycloadditionen an elektronenreiche Allene verlaufen zweistufig über dipolare Zwischenprodukte<sup>[1]</sup>; in einigen Fällen bleiben die Umsetzungen auf der Stufe der dipolaren Primäraddukte stehen<sup>[1, 2]</sup>. Elektronenarme Allene (1) [A = elektronenanziehende Gruppe (—M-Effekt)], bei denen man ähnliche Verhältnisse erwarten darf, sind im Hinblick auf ihre Polarität den Ketenanalogen zu stellen<sup>[3]</sup>, deren Cycloadditionen an Olefine<sup>[4]</sup> sich als Synchronreaktionen<sup>[3, 5]</sup> oder als Zweistufenreaktionen mit dipolaren Zwischenprodukten beschreiben lassen<sup>[6, 7]</sup>. Durch die Untersuchung der Cycloadditionen elektronenarmer Allene an elektronenreiche Mehrfachbindungssysteme erhofften wir uns u.a. weiteren Aufschluß über mechanistische Details der Cycloadditionen von Heterokumulen.

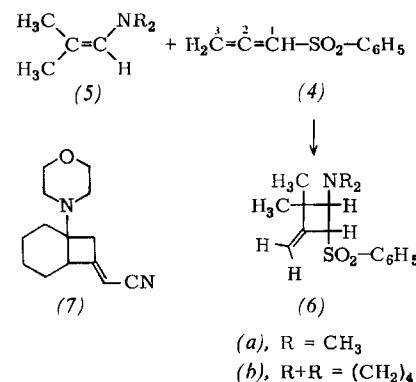


Während die aus Bis(alkoxycarbonyl)methylen-triphenylphosphoranen (2)<sup>[8]</sup> und Diphenylketen zugänglichen 1,1-Bis(alkoxycarbonyl)allene (3)<sup>[9]</sup> durch ihre zu geringe Reaktivität enttäuschen, liefert 1-Benzolsulfonyl-allen (4)<sup>[10]</sup> mit den Amino-isobutenen (5) die Methylenecyclobutane (6) [Strukturbeweis durch NMR-Spektren; (6a):

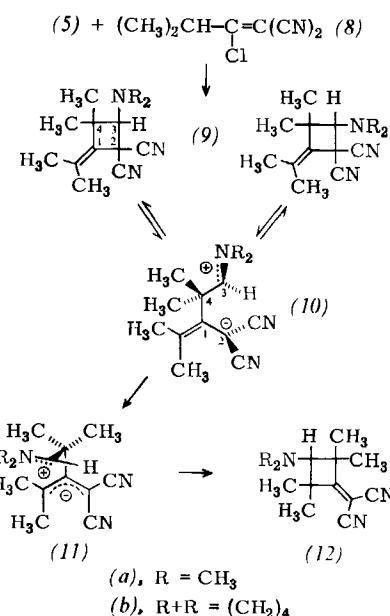
$R_2N-C-H \tau = 7.31$  (1 H, d),  $SO_2-C-H \tau = 5.63$  (1 H, m),  $=CH_2 \tau = 4.90$  (2 H, m)].



Die Cyclobutane (6) bilden sich durch Cycloaddition an die  $C^1C^2$ -Doppelbindung von (4). Im Gegensatz dazu wird das Cyclobutan (7) durch Cycloaddition von Morphinocyclohexen<sup>[11]</sup> an die  $C^2C^3$ -Bindung von 1-Cyanallen erhalten<sup>[12]</sup>.



Beim Versuch, aus 1-Chlor-isobutylidenmalodinitril (8) mit tert. Aminen Chlorwasserstoff abzuspalten, entstanden nur Polymere. Setzt man dagegen (8) mit 2 Äquivalenten (5) um, so lassen sich die Isopropylidencyclobutane (9) isolieren. Ihre NMR-Spektren weisen in Aceton, Acetonitril und bei erhöhter Temperatur auch in Chloroform, nicht jedoch in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Cyclohexan nur ein Signal für die Protonen der beiden Methylgruppen an  $C^4$  auf.



Diese Erscheinung kann mit einer schnellen Gleichgewichtseinstellung zwischen (9) und dem Zwitterion (10) (rasche Rotation um die  $C^3C^4$ -Bindung) erklärt werden. Die Koaleszenztemperatur in  $CDCl_3$  beträgt für (9a)  $76 \pm 1^\circ\text{C}$ , für (9b)  $37 \pm 1^\circ\text{C}$ .

[\*] Prof. Dr. R. Gompper und Dr. D. Lach  
Institut für Organische Chemie der Universität  
8 München 2, Karlstraße 23

[\*\*] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Unterstützung dieser Untersuchung gedankt.