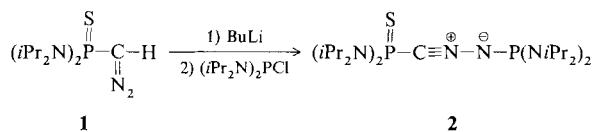


## Ein destillierbares *C*- und *N*-silyliertes Nitrilimin\*\*

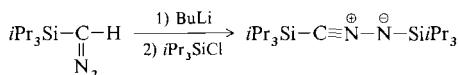
Von *Florence Castan, Antoine Baceiredo und Guy Bertrand\**

Seit Huisgens berühmten, 1963 erschienenen Berichten<sup>[1]</sup> waren 1,3-Dipolare Cycloadditionen Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen. Insbesondere Nitrilimine wurden eingehend untersucht<sup>[2]</sup>; die erste Verbindung dieses Typs (2) konnte jedoch erst 1988 isoliert werden<sup>[3]</sup>.



Es war von Interesse, ob sich auf diesem Weg auch andere stabile Nitrilimine mit gängigen Substituenten erhalten lassen; solche Nitrilimine könnten dann als Ausgangsverbindungen für die einfache Darstellung von Heterocyclen dienen. Wir berichten nun über Synthese und Reaktionsverhalten eines destillierbaren *C*- und *N*-silylierten Nitrilimins.

Zur kinetischen Stabilisierung hochreaktiver Spezies haben sich raumerfüllende Liganden bewährt. Deshalb haben wir die Reaktion des Lithiumsalzes von Triisopropylsilyldiazomethan **3** mit Triisopropylsilylchlorid untersucht. Sie führt zwischen  $-90$  und  $-100^{\circ}\text{C}$  in wasserfreiem THF in Gegenwart eines Kronenethers zum gewünschten *C,N*-Bis(triisopropylsilyl)-nitrilimin **4**<sup>[4]</sup>.



Interessanterweise ist Verbindung **4** so stabil, daß sie ohne nennenswerte Zersetzung (80% Ausbeute) durch Destillation gereinigt werden kann (90–100 °C/0.15 Torr, gelbes Öl,  $\lambda_{\text{max}} = 272 \text{ nm}$ ). Die starke und breite IR-Absorption bei  $2120 \text{ cm}^{-1}$  erscheint im Vergleich zu der für matrixisolierte N-silylierte Nitritilimine leicht verschoben<sup>[5]</sup>, schließt aber aus, daß **4** ein isomeres Diazirin ist. Wegen der  $^{29}\text{Si-NMR}$ -spektroskopisch bewiesenen Nicht-Äquivalenz der Siliciumatome kann es sich bei **1** darüber hinaus auch nicht um eines der vier anderen möglichen Isomere – Diazoverbindung, Carbodiimid, Cyanimid und Isocyanimid – handeln. Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signal für das quartäre C-Atom erscheint tieffeldverschoben im Vergleich zu dem der Diazo-Ausgangsverbindung **3**. Dies wurde auch bei Verbindung **2** beobachtet (Tabelle 1).

Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-,  $^{29}\text{Si}$ -NMR- und IR-spektroskopische Daten der Verbindungen **1–4** und **8**. Die  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren wurden bei 75.469 bzw. 59.628 MHz in  $\text{CDCl}_3$  (**1–3**) und in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (**4, 8**), das IR-Spektrum in Pentan aufgenommen.

	$^{13}\text{C}$ -NMR $\delta$ (CN)	$^{29}\text{Si}$ -NMR $\delta$	IR $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$ ]
Verb.			
<b>1</b>	40.28		2080
<b>2</b>	61.04		2040 (br., s)
<b>3</b>	14.99	6.13	2060
<b>4</b>	46.73	0.71, 6.40	2120 (br., s)
<b>8</b>	124.25	3.60	2200 (br., s)

[\*] Dr. G. Bertrand, F. Castan, Dr. A. Baceiredo  
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS,  
associé à l'Université Paul Sabatier

205, Route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex (Frankreich)  
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Pierre-Fabre-Medicaments Company gefö-

Der Einfluß der sperrigen Substituenten auf den Reaktionsverlauf ist offensichtlich, denn nach Seydel et al. führt die Reaktion zwischen dem Lithiumsalz von Trimethylsilyldiazomethan und Trimethylsilylchlorid zu Bis(trimethylsilyl)diazomethan<sup>[6]</sup>.

Die silylierte dipolare Verbindung **4** reagiert bei Raumtemperatur in Gegenwart von überschüssigem Methylacrylat, Methylpropiolat und Dimethylfumarat zu den erwarteten Addukten **5–7**. Die Ausbeuten an isolierten Produkten liegen zwischen 20 und 30% (Tabelle 2).

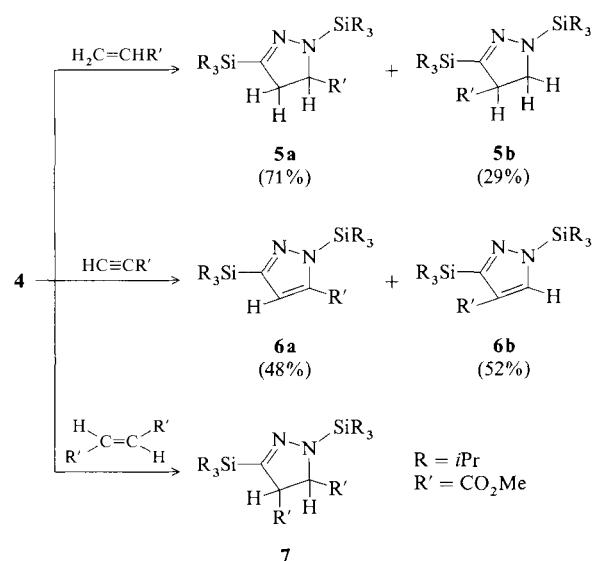
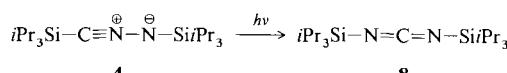


Tabelle 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR- und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopische Daten der Addukte **5–7**. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden bei 50.323 MHz (7) und bei 75.469 MHz (5, 6) in  $\text{CDCl}_3$  und die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren bei 39.761 MHz in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen.

	<sup>13</sup> C-NMR			<sup>29</sup> Si-NMR
Verb.	$\delta$ (C=N)	$\delta$ (CCC)	$\delta$ (CC-N)	$\delta$
<b>5a</b>	147.16	45.60	59.42	-1.02, 8.12
<b>5b</b>	142.66	56.63	45.60	-0.05, 7.40
<b>6a</b>	151.33	120.59	139.79	~-0.92, 20.28
<b>6b</b>	154.11	121.42	140.17	1.70, 15.96
7	142.75	61.55	63.92	0.11, 9.39

Diese geringen Ausbeuten sind vermutlich auf die partielle Zersetzung der Produkte auf dem Säulenmaterial (Silicagel) zurückzuführen, denn die NMR-Daten des Rohmaterials zeigen nahezu quantitative Ausbeuten an. Die für die unsymmetrischen Dipolarophile beobachtete Nicht-Regioselektivität wurde bereits bei Abfangreaktionen instabiler Nitrilimine bemerkt<sup>[7]</sup> und MO-theoretisch erklärt<sup>[8]</sup>.

In Abhängigkeit der Natur der Substituenten lagern sich Nitrilimine thermisch entweder unter 1,3- oder 1,4-sigmatroper Verschiebung zu Diazoerbindungen<sup>[9]</sup> bzw. Azinen<sup>[10]</sup> oder unter Cyclisierung<sup>[9b, 11]</sup> um. Die Bildung von Carbodiimiden wurde bisher nur bei sehr hohen Temperaturen ( $> 500^{\circ}\text{C}$ ) in der Gasphase<sup>[10]</sup> oder photochemisch in der Matrix beobachtet<sup>[12]</sup>. Bei Verbindung **4** waren in der Gasphase bis  $250^{\circ}\text{C}$  keine Umlagerungen nachweisbar; eintägige Bestrahlung von **4** in Pentan bei 300 oder 254 nm lieferte jedoch Bis(triisopropylsilyl)-carbodiimid **8** in quantitativer Ausbeute (Tabelle 1).



Aufgrund der leichten Spaltung der Silicium-Stickstoff- und sogar der Silicium-Kohlenstoff-Bindung hat **4**, das erste bissilylierte Nitrilimin, ein vergleichbares Synthesepotential wie seine Stammverbindung HCNNH und könnte für die Organische Synthese von großem Nutzen sein. Darüber hinaus demonstrieren diese Ergebnisse den weiten Anwendungsbereich der gewählten Synthesemethode.

Eingegangen am 17. April 1989 [Z 3296]

- [1] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75 (1963) 604, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 565, 633.
- [2] P. Caramella, P. Grünanger in A. Padwa (Hrsg.): *1,3 Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley-Interscience, New York 1984.
- [3] G. Sicard, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2663.
- [4] **4:** In eine Lösung von 0.40 g (2 mmol) **3** und 0.80 g (2 mmol) Dibenzoz-[18]kronen-6 in 20 mL THF wird bei  $-90^{\circ}\text{C}$  eine stöchiometrische Menge BuLi in Hexan getropft. Nach 10 min Rühren bei  $-90^{\circ}\text{C}$  werden 0.39 g (2 mmol) Triisopropylsilylchlorid zugefügt. Man erwärmt auf Raumtemperatur, entfernt das Solvens im Vakuum, versetzt den Rückstand mit Pentan, filtriert, entfernt das Lösungsmittel und reinigt **4** durch Destillation; Ausbeute 0.56 g (80%).
- [5] C. Wentrup, S. Fischer, A. Maquestiau, R. Flammang, *Angew. Chem.* 97 (1985) 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 56.
- [6] D. Seyferth, T. C. Flood, *J. Organomet. Chem.* 29 (1971) C25.
- [7] a) W. Fliege, *Dissertation*, Universität München 1969; b) R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, *Chem. Ber.* 100 (1967) 1786; c) R. Huisgen, W. Fliege, W. Kolbeck, *ibid.* 116 (1983) 3027; d) W. Fliege, R. Huisgen, J. S. Clovis, H. Knupfer, *ibid.* 116 (1983) 3039; e) J. S. Clovis, W. Fliege, R. Huisgen, *ibid.* 116 (1983) 3062.
- [8] a) K. N. Houk, J. Sims, C. R. Watts, L. J. Luskus, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7301; b) K. N. Houk, J. Sims, R. E. Duke, R. W. Strozier, J. K. George, *ibid.* 95 (1973) 7287; c) H. Bock, R. Dammel, S. Fischer, C. Wentrup, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 617.
- [9] a) M. Granier, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1397; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1350; b) W. Reichen, *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 1636; c) A. Padwa, T. Caruso, D. Plache, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1229; d) A. Padwa, T. Caruso, S. Nahm, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4065; e) C. Wentrup, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1755; f) R. Gleiter, W. Rettig, C. Wentrup, *ibid.* 57 (1974) 2111; g) A. Padwa, T. Caruso, S. Nahm, A. Rodriguez, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2865.
- [10] S. Fischer, C. Wentrup, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 502.
- [11] a) C. Wentrup, A. Damerius, W. Reichen, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2037; b) C. Wentrup, J. Benedikt, *ibid.* 45 (1980) 1407; c) L. Garanti, A. Vigevani, G. Zecchi, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1527; d) L. Garanti, A. Sala, G. Zecchi, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 1389; e) H. Meier, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 3035; f) G. Schmitt, B. Laude, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3727.
- [12] a) N. H. Toubro, A. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2093; b) W. Sieber, P. Gilgen, S. Chaloupka, H. J. Hansen, H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1679; c) H. Meier, W. Heinzelmann, H. Heimgartner, *Chimia* 34 (1980) 504, 506.

### 3,3':4,4'-Bis(thieno[2,3-*b*]thiophen), ein neuartiges kondensiertes Heteroaren\*\*

Von Yasuhiro Kono, Hisakazu Miyamoto,  
Yoshio Aso, Tetsuo Otsubo, Fumio Ogura\*, Takanori Tanaka  
und Masami Sawada

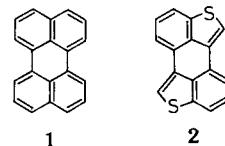
Der Perylen-Iod-Komplex war die erste organische Verbindung, die im Festkörper hohe elektrische Leitfähigkeit zeigte<sup>[1]</sup>. Außerdem bildet Perylen **1** Radikalkationen-Salze, die zu den niederdimensionalen organischen Metallen gehören können<sup>[2]</sup>. Diese ungewöhnlichen Eigenschaften von **1** beruhen auf dem für einen Kohlenwasserstoff ver-

[\*] Prof. Dr. F. Ogura, Y. Kono, H. Miyamoto, Dr. Y. Aso,  
Prof. Dr. T. Otsubo  
Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Hiroshima University  
Saijo, Higashi-Hiroshima 724 (Japan)

T. Tanaka, Prof. Dr. M. Sawada  
Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University  
Ibaraki, Osaka 567 (Japan)

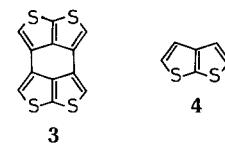
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur, Japan, gefördert.

gleichsweise niedrigen Ionisationspotential<sup>[3]</sup>. Noch niedrigere Ionisationspotentiale als aromatische Kohlenwasserstoffe haben in der Regel heteroaromatische Verbindungen. Zudem kann das Heteroatom eine Polarisation des Moleküls bewirken und intermolekulare Wechselwirkungen verstärken. *Wudl* et al. berichteten über ein isoelektronisches heterocyclisches Analogon von **1**, das 3,4':4,3'-Bis(benzo[*b*]thiophen) **2**, das mit Iod einen Komplex bildet, dessen Eigenschaften denen des Perylen-Iod-Komplexes sehr ähnlich sind<sup>[4]</sup>.



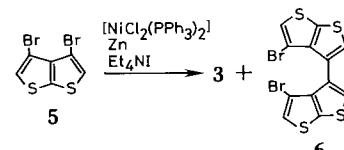
**1**                   **2**

Für die Bildung organischer Metalle geeignete Elektronendonorkomponenten sollten folgende Bedingungen erfüllen: hohe Symmetrie, gute Planarität, hohe Polarisierbarkeit, niedriges Ionisationspotential, starke intermolekulare Wechselwirkung<sup>[5]</sup>. Unter diesen Gesichtspunkten könnte 3,3':4,4'-Bis(thieno[2,3-*b*]thiophen) **3**, in dem alle Perimeterringe Thiophen-Charakter haben, ein besserer Elektronendonor als **1** und **2** sein. Weiterhin ist **3** wegen seiner einzigarigen Verknüpfung von Interesse. Wir berichten hier über die Synthese, Struktur und einige Eigenschaften von **3**.



**3**                   **4**

Der einfachste Zugang zu **3** schien die Dimerisierung von Thieno[2,3-*b*]thiophen **4** über die beiden  $\beta$ -Positionen zu sein. Dazu wollten wir Dibromthieno[2,3-*b*]thiophen **5**, das wir nach bekannter Methode<sup>[6]</sup> aus **4** herstellten, reduktiv kuppeln. Setzt man **5** nach der herkömmlichen Methode mit katalytischen Mengen Bis(triphenylphosphan)nickel(II)-chlorid, aktiviertem Zink im Überschuss und Tetraethylammoniumiodid in siedendem Benzol um<sup>[7]</sup>, so lässt sich nur 4,4'-Dibrom-3,3'-bis(thieno[2,3-*b*]thiophen) **6** (maximale Ausbeute 28%) isolieren. Erhöht man jedoch den Anteil an Nickelreagens, wird auch das gewünschte Produkt **3** gebildet (maximale Ausbeute 14%)<sup>[8]</sup>.



Obwohl das Molekülmodell von **3** erhebliche Spannungen aufweist, ist die Verbindung sehr stabil und kristallisiert aus Schwefelkohlenstoff in Form schwachbrauner Nadeln. Sie sublimiert bei Normaldruck bei etwa  $270^{\circ}\text{C}$  und schmilzt in abgeschmolzener Kapillare bis  $300^{\circ}\text{C}$  nicht. Die hochsymmetrische Struktur von **3** wird durch die einfachen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Tabelle 1) belegt. **3** ist nicht so intensiv farbig wie Perylen **1**, weist aber verglichen mit **4** ausgeprägt bathochrom verschobene und sehr viel intensivere UV/VIS-Absorptionsbanden auf, was die ausgedehntere Konjugation von **3** widerspiegelt<sup>[9]</sup>.