

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 HCNH 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]

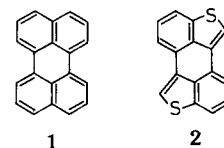
- [1] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75 (1963) 604, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 565, 633.
 [2] P. Caramella, P. Grünanger in A. Padwa (Hrsg.): *1,3 Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley-Interscience, New York 1984.
 [3] G. Sicard, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2663.
 [4] **4**: In eine Lösung von 0.40 g (2 mmol) **3** und 0.80 g (2 mmol) Dibenzoz[18]krone-6 in 20 mL THF wird bei -90°C eine stöchiometrische Menge BuLi in Hexan getropft. Nach 10 min Rühren bei -90°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. Knapfer, *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. Vigevari, 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. Heinzmann, H. Heimgartner, *Chimia* 34 (1980) 504, 506.

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

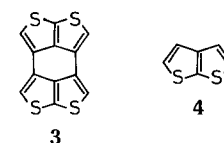
Von Yasuhiro Kono, Hisakazu Miyamoto, Yoshio Aso, Tetsuo Otsubo, Fumio Ogura*, Takanori Tanaka und Masami Sawada

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

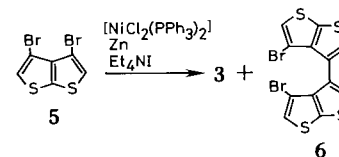
gleichsweise niedrigen Ionisationspotential^[3]. Noch niedrigere Ionisationspotentiale als aromatische Kohlenwasserstoffe haben in der Regel heteroaromatische Verbindungen. Zudem kann das Heteroatom eine Polarisierung des Moleküls bewirken und intermolekulare Wechselwirkungen verstärken. Wudl et al. 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^[4].



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



Der einfachste Zugang zu **3** schien die Dimerisierung von Thieno[2,3-*b*]thiophen **4** über die beiden β -Positionen zu sein. Dazu wollten wir Dibromthieno[2,3-*b*]thiophen **5**, das wir nach bekannter Methode^[6] 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^[7], 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%)^[8].



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°C und schmilzt in abgeschmolzener Kapillare bis 300°C nicht. Die hochsymmetrische Struktur von **3** wird durch die einfachen ^1H - und ^{13}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^[9].

* 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.

¹³C-NMR (67.8 MHz, [D₆]DMSO): δ = 121.95, 125.15, 132.98, 150.17; ¹H-NMR (60 MHz, CS₂): δ = 7.23(s); IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 3100, 1421, 819, 740, 719, 693 cm⁻¹; MS (70 eV): *m/z* (Intensität [%]) 276 (100, *M*⁺), 277 (16), 278 (19), 279 (2.7), 280 (1.5); UV/VIS (THF): λ_{max} [nm] (ε) = 242 (46400), 254 (34200), 330 (22800).

Des weiteren bildet **3** genau wie **1** und **2** feine schwarze Kristalle aus Chlorbenzol, dem äquivalente Mengen Iod zugesetzt wurden. Das Verhältnis 3:Iod im Komplex beträgt 1:1, und der Komplex ist durch eine relativ hohe elektrische Leitfähigkeit von 0.11 S cm^{-1} gekennzeichnet.

[2] H. J. Keller, D. Nöthe, H. Pritzkow, D. Wehe, M. Werner, P. Koch, D. Schweitzer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 62 (1980) 181.

-
- The reaction scheme illustrates the DNA-splicing mechanism of a sulfonamide derivative. It begins with a sulfonamide (A) reacting with DNA at pH > 7 to form a sulfonamide-DNA adduct (B). Adduct B can then react with Nu-DNA to form a sulfonamide-DNA adduct (E), or it can react with 2X• to form a sulfonamide-DNA adduct (C). Adduct C then undergoes DNA-splicing (DNA-Spaltung) to form a sulfonamide-DNA adduct (D). The final step is the conversion of D to E via reaction with H₂O and pH > 7.

1255