

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\*\*

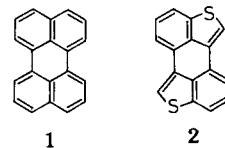
Von Yasuhiro Kono, Hisakazu Miyamoto,  
Yoshio Aso, Tetsuo Otsubo, Fumio Ogura\*, Takanori Tanaka  
und Masami Sawada

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)

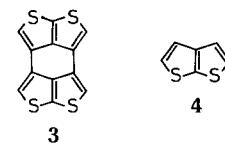
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur, Japan, gefördert.

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>.



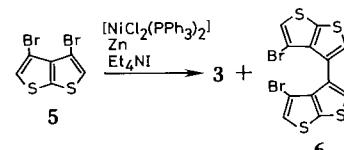
**1**                   **2**

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>.

Tabelle 1. Einige spektroskopische Daten von 3.

<sup>13</sup>C-NMR (67.8 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 121.95, 125.15, 132.98, 150.17; <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CS<sub>2</sub>):  $\delta$  = 7.23(s); IR (KBr):  $\nu$  = 3100, 1421, 819, 740, 719, 693 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV): *m/z* (Intensität [%]) 276 (100,  $M^{\oplus}$ ), 277 (16), 278 (19), 279 (2.7), 280 (1.5); UV/VIS (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 242 (46400), 254 (34200), 330 (22000).

Die Struktur von 3 konnte durch Röntgenbeugung bestätigt werden (Abb. 1)<sup>[10]</sup>. Das Molekül ist planar und zentrosymmetrisch. Die fünfgliedrigen Ringe weisen weniger in den Bindungslängen als vielmehr in den Bindungswinkeln auf eine erhebliche Spannung hin, wenn man die Strukturen von Thiopen<sup>[11]</sup> und Thieno[3,2-*b*]thiophen<sup>[12]</sup> zum Vergleich heranzieht. Entsprechend ist der zentrale sechsgliedrige Ring stark deformiert, d.h. ganz anders als bei Perylen<sup>[13]</sup> kein regelmäßiges Sechseck.

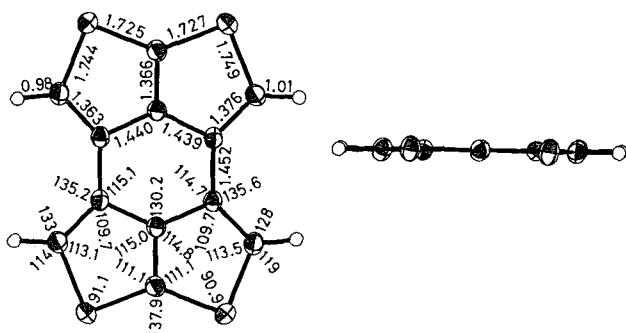


Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall. Links: Aufsicht auf die Molekülebene; rechts: Seitenansicht. Die Abbildung enthält Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ].

Das Cyclovoltammogramm von 3 zeigt eine reversible Oxidation mit einem Halbwellenpotential von 1.01 V relativ zur Ag/AgCl-Referenzelektrode an<sup>[14]</sup>. Dieser Wert ist deutlich niedriger als der von 4 (> 1.5 V) und nahezu identisch mit dem von 1 (1.00 V). Bei wiederholtem Durchlaufen des Redoxzyklus traten schnell zwei Redoxwellen bei 0.74 und 1.10 V auf, und ein schwarzes polymeres Material schied sich an der Arbeitselektrode ab<sup>[15]</sup>. Das gleiche Material bildete sich bei der potentiostatischen Elektropolymerisation von 3 bei 1.05 V in Benzoniitril als Solvens und mit Tetrabutylammoniumperchlorat als Leitsalz. Da 3 vier reaktive Stellen zur Polymerisation enthält, weist das Polymer sicherlich eine komplizierte netzartige Struktur auf. Die Elementaranalyse (C 45.57, H 1.05%) läßt vermuten, daß als Gegenion  $\text{ClO}_4^{\ominus}$  eingeschlossen ist (Dotierunggrad 0.5). Als Preßling hat das Polymer bei Raumtemperatur eine elektrische Leitfähigkeit von 0.06 S cm<sup>-1</sup>.

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<sup>-1</sup> gekennzeichnet.

Eingegangen am 28. März,  
ergänzte Fassung am 23. Mai 1989 [Z 3253]

CAS-Registry-Nummern:

3, 122068-94-4; 3-Polymer, 122068-96-6; 3 · I<sub>2</sub>, 122068-95-5; 5, 53255-78-0; 6, 122068-93-3.

[1] H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Nature (London)* 173 (1954) 168; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 29 (1956) 213.

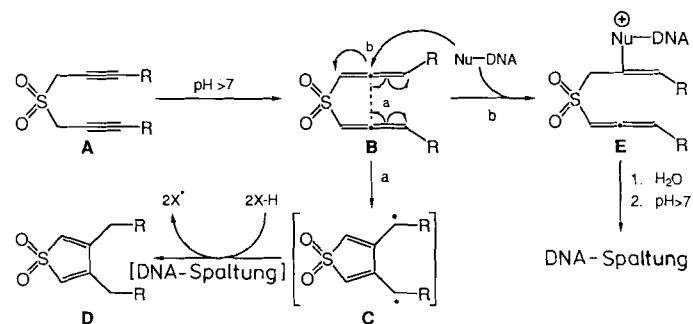
[2] H. J. Keller, D. Nöthe, H. Pritzkow, D. Wehe, M. Werner, P. Koch, D. Schweitzer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 62 (1980) 181.

- [3] V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 98.
- [4] F. Wudl, R. C. Haddon, E. T. Zellers, F. B. Bramwell, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 2491.
- [5] G. Saito, J. P. Ferraris, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 (1980) 2141.
- [6] P. Fournari, P. Meunier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1974, 583.
- [7] M. Iyoda, K. Sato, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 3829, zit. Lit.
- [8] Von 3 und 6 wurden zufriedenstellende Elementaranalysen erhalten. Die optimale Ausbeute an 3 (14 %) wurde erreicht, indem ein Gemisch von 5 (0.5 g, 1.68 mmol), Bis(triphenylphosphoran)nickel(II)-chlorid (0.54 g, 0.84 mmol), aktiviertem Zink (1.42 g, 21.7 mmol) und Tetraethylammoniumiodid (2.76 g, 10.7 mmol) in wasserfreiem Benzol (15 mL) 28 h refluxiert wurde.
- [9] Zum Vergleich die UV/VIS-Daten (THF) von 1:  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 253 (42800), 388 (12700), 410 (27900), 437 (36200); 4:  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] ( $\epsilon$ ) = 225 (25600), 248 (5020), 255 (4510), 260 (3630).
- [10] Kristallstrukturdaten von 3: orthorhombisch, Raumgruppe *Pcab*,  $a$  = 15.029(3),  $b$  = 5.179(1),  $c$  = 13.380(3)  $\text{\AA}$ ,  $V$  = 1041.0  $\text{\AA}^3$ ,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.764 g cm<sup>-3</sup>,  $\rho_{\text{exp.}}$  = 1.76 g cm<sup>-3</sup>,  $R$  = 0.033 für 1100 unabhängige Reflexe ( $\text{MoK}\alpha$ ;  $\lambda$  = 0.71069  $\text{\AA}$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB-Cambridge CB2 1EW (UK), unter Angabe des vollständigen Zeitschriftenzitats erhalten werden.
- [11] B. Bak, D. Christensen, L. Hansen-Nygaard, J. Rastup-Andersen, *J. Mol. Spectrosc.* 7 (1961) 58.
- [12] E. G. Cox, R. J. H. Gillot, G. A. Jeffrey, *Acta Crystallogr.* 2 (1949) 356.
- [13] A. Camerman, J. Trotter, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 279 (1964) 129.
- [14] Die Cyclovoltammogramme wurden mit einer Pt-Arbeits- und Gegenelektrode bei Raumtemperatur in Benzonitril mit Tetrabutylammoniumperchlorat (0.1 M) als Leitsalz und einem Spannungsvorschub von 100 mV s<sup>-1</sup> erhalten.
- [15] IR-Daten (KBr) des polymeren Materials aus 3:  $\nu$  = 3100, 1405, 1085, 840, 735, 710, 624 cm<sup>-1</sup>.

## Eine neue Klasse DNA-spaltender Verbindungen: pH-abhängige DNA-Spaltung durch Propargyl- und Allenylsulfone \*\*

Von K. C. Nicolaou\*, G. Skokotas, P. Maligres, G. Zuccarello, E. J. Schweiger, K. Toshima und S. Wendeborn

DNA-spaltende Verbindungen sind für die Molekularbiologie<sup>[1]</sup> und für die Entwicklung von Pharmazeutika<sup>[2]</sup> von großem Interesse. Wir berichten hier über das Design, die Synthese und die Aktivität einer neuen Klasse DNA-spaltender Verbindungen, die eine Propargylsulfon- oder Allenylsulfon-Einheit enthalten<sup>[3]</sup>.



Scheme 1. Hypotheticale DNA-Spaltung durch Bis(propargyl)sulfone nach der Garratt-Braverman-Reaktionssequenz [4, 5]. Weg a, Weg b siehe Text.

Schema 1 zeigt die mechanistischen Vorstellungen, die uns die Entwicklung der ersten aktiven Verbindungen dieser Gruppe ermöglichten. Wir nahmen an, daß nach der Garratt<sup>[4]</sup>-Braverman<sup>[5]</sup>-Reaktionssequenz (Schema 1) in

[\*] Prof. K. C. Nicolaou, G. Skokotas, P. Maligres, G. Zuccarello, E. J. Schweiger, K. Toshima, S. Wendeborn  
Department of Chemistry, University of Pennsylvania  
Philadelphia, PA 19104-6323 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation, den National Institutes of Health und der University of Pennsylvania gefördert.