

Chemie des Dicyans: Reaktionen von Diiminosuccinonitril (DISN) mit Sulfenylchloriden und Chlortrimethylsilan sowie Cyclisierung zu Trifluormethyl-substituierten 2*H*-Imidazolen

Jörg Sundermeyer und Herbert W. Roesky*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

Eingegangen am 4. Januar 1991

Key Words: Diiminosuccinonitrile / 2*H*-Imidazoles

Chemistry of Cyanogen: Reactions of Diiminosuccinonitrile (DISN) with Sulfenyl Chlorides, Chlorotrimethylsilane and Ring Closure to Trifluoromethyl-Substituted 2*H*-Imidazoles

4,5-Dicyano-2-hydroxy-2-(trifluormethyl)-2*H*-imidazole (**1**) is easily prepared by treating DISN with trifluoroacetic anhydride. In the presence of 4-(dimethylamino)pyridine, however, the *O*-acylated derivative **2** is formed in excellent yield, while the reaction of **1** with chlorotrimethylsilane affords the *O*-silylated product **6**. A bi-1,2,5-thiadiazole of the formula

$S_2(CN)_4Cl_2$ (**5**) is the final reaction product, when DISN is treated with sulfur dichloride in the presence of "naked" chloride ions. On the other hand the non-heterocyclic *N*-sulfenyl derivative **4** has readily been obtained, when DISN is treated with F_3CSCl instead. Finally a procedure is described to convert DISN into the corresponding *N*-silylated diimine **3**.

Dicyan besitzt ein beachtliches Synthesepotential, das bis heute noch nicht vollständig ausgeschöpft ist¹⁾. In früheren Arbeiten haben wir auf ungewöhnliche Reaktivitätsmuster des Dicyans bei der Reaktion mit SO_3 ²⁾ oder Schwefel³⁾ sowie der Reaktion mit Oxalylchlorid bzw. -bromid⁴⁾ hingewiesen.

Webster et al. berichteten erstmals über die doppelte Addition von Cyanwasserstoff an Dicyan zu Diiminosuccinonitril (DISN) und dessen katalytische Reduktion mit Wasserstoff zu dem bekannten Cyanwasserstoff-Tetrameren Diaminomaleonitril (DAMN)⁵⁾. In zahlreichen weiteren Veröffentlichungen beschreiben die genannten Autoren und andere eine breite Folgechemie dieser beiden Schlüsselverbindungen. Kürzlich wurden diese Ergebnisse in einem aktuellen Übersichtsartikel zusammengefaßt⁶⁾.

Eine besonders reizvolle und aktuelle Forschungsaufgabe stellt die Verknüpfung der Chemie des Dicyans und des Cyanwasserstoffs mit der fluororganischen Chemie dar. In den letzten Jahren sind zahlreiche Ansatzpunkte diesbezüglich beschrieben worden⁷⁾. Im folgenden berichten wir über neue Ergebnisse bei Acylierungs-, Sulfenylierungs- und Silylierungsreaktionen an DISN.

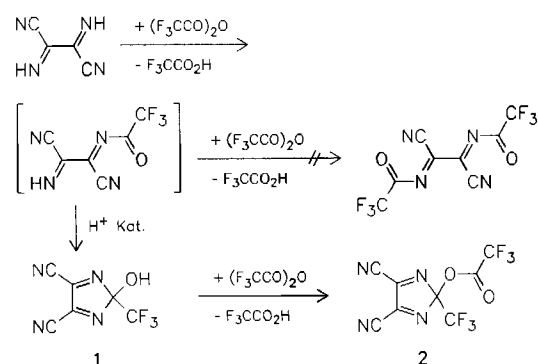
Acylierung von DISN mit Trifluoressigsäureanhydrid: Ein direkter Weg zu Trifluormethyl-substituierten 2*H*-Imidazolen

Begland und Hartter berichten über wenig ermutigende Versuche zur Acylierung von DISN⁸⁾. So konnte beispielsweise bei der Reaktion mit Acetanhydrid (12 h, 100°C) als einziges Produkt *N,N*-Diacetyldiiminosuccinonitril mit nur 11% Ausbeute isoliert werden. Wir fanden nun, daß DISN mit dem wesentlich elektrophileren Trifluoressigsäureanhydrid und wenig Trifluoressigsäure (TFA) als Lösungsmittel

mit 52% Ausbeute zu 4,5-Dicyan-2-hydroxy-2-(trifluormethyl)-2*H*-imidazol (**1**) reagiert. Den Strukturbeweis für die cyclische Form von **1** erbringt das ¹³C-NMR-Spektrum. Die Ringpositionen C-4 und C-5 sind magnetisch äquivalent und zeigen eine, wenn auch geringe, ⁴J_{CF}-Fernkopplung zu den Fluoratomen der CF₃-Gruppe.

Die Bildung von **1** läßt sich dadurch erklären, daß im aciden Medium nach erfolgter *N*-Monoacylierung die nucleophile Addition der zweiten Iminofunktion an die CF₃-aktivierte Carbonylgruppe (intramolekulare Cyclisierung) schneller erfolgt als eine zweite *N*-Acylierung zum offenkettigen Produkt (Schema 1).

Schema 1



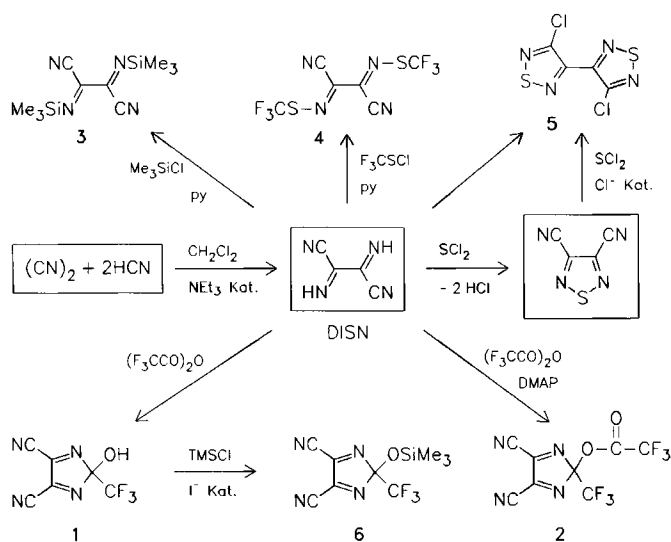
Bemerkenswerterweise reagiert DISN nur sehr langsam mit TFA-Anhydrid, wenn man in etherischer Lösung arbeitet. Erst nach Zugabe einer geringen Menge des hochwirksamen Acylierungskatalysators 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP)⁹⁾ reagiert DISN unabhängig von der Stöchiometrie unter *N*-Acylierung, Cyclisierung und an-

schließender *O*-Acylierung zum Trifluoressigsäureester **2**. Unter diesen Bedingungen läßt sich die Reaktion nicht auf der Stufe von **1** anhalten, selbst wenn man mit einem Unterschub des TFA-Anhydrids arbeitet.

Die direkte *O*-Silylierung in siedendem überschüssigen Chlortrimethylsilan zum Silylether und Chlorwasserstoff erfolgt extrem langsam. Erst nach Zugabe einer katalytischen Menge $[\text{NBu}_4]^+\text{I}^-$ gelingt quantitative Silylierung zu **6**, wahrscheinlich über intermediär gebildetes reaktives Me_3SiI .

Die Verbindungen **1**, **2** und **6** stellen multifunktionelle, kristalline und leicht sublimierbare, cisoid fixierte 1,4-Diazabutadien-Derivate dar. Deshalb besitzen sie synthetisches Interesse als elektronenarme Dienkomponenten für Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf. Schema 2 gibt einen Überblick über diese und weitere neu synthetisierte Derivate von DISN.

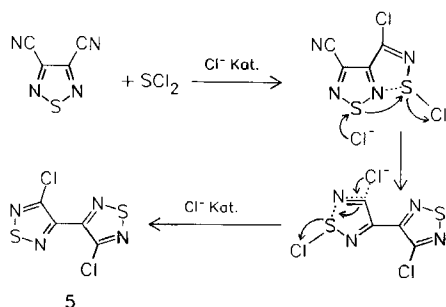
Schema 2. Reaktionen von Diiminosuccinonitril (DISN)



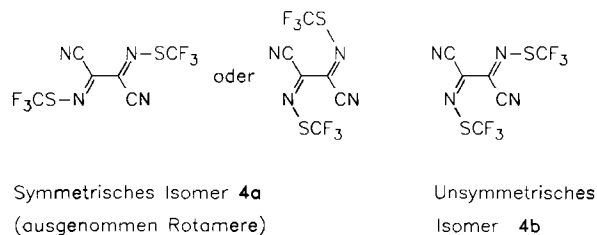
Sulfonylierungsreaktionen an DISN

Bekanntlich reagiert DISN in sehr guter Ausbeute mit Schwefeldichlorid ohne Hilfsbase zu 3,4-Dicyano-1,2,5-thiadiazol¹⁰⁾. Eine genaue Untersuchung dieser Reaktion ergab nun, daß letzteres in Anwesenheit einer katalytischen Menge „nackter“ Chlorid-Ionen weiter mit SCl_2 reagieren kann. Dabei entsteht unter Ringumlagerung des Heteroaromaten das Biaren **5**. Der in Schema 3 angegebene Mechanismus scheint uns dafür plausibel.

Schema 3



Trifluormethansulfonylchlorid reagiert mit DISN nach Zugabe der äquivalenten Menge Pyridin als Hilfsbase in sehr guter Ausbeute zum offenkettigen Sulfonylimin **4**. Dieses tritt in mehreren, bei Raumtemperatur ineinander umwandelbaren Isomeren auf. ¹³C- und ¹⁹F-NMR-Messungen bei -20°C zeigen die Anwesenheit eines symmetrischen und eines unsymmetrischen Isomers im ungefähren Verhältnis 3:1.



Silylierung von DISN

Aufgrund der von uns kürzlich gefundenen Synthese eines neuen 16-gliedrigen CNS-Heterocyclus¹¹⁾ durch Reaktion des Benzil-bis(trimethylsilyl)imins mit Benzol-1,2-disulfonylchlorid waren wir daran interessiert, DISN in das bisher unbekannte Bis[(trimethylsilyl)imino]succinonitril (**3**) zu überführen. Versuche, DISN mit BuLi oder NaH zu einem Anion $[\text{C}_4\text{N}_4]^{2-}$ zu deprotonieren, um dieses anschließend mit Me_3SiCl zu silylieren, scheiterten an der extremen Empfindlichkeit von DISN gegenüber stärkeren Basen. Aus dem gleichen Grund scheiterte auch die Verwendung von $\text{NEt}_3/\text{Me}_3\text{SiCl}$ als Silylierungsmittel. Es entstehen auch hier nur rötlich-braune teerartige Polymerisationsprodukte. Die Silylgruppenübertragung mit dem nichtbasischen *N,O*-Bis(trimethylsilyl)acetamid (BSA)¹²⁾ gelingt nahezu quantitativ, doch läßt sich das Produkt aufgrund ähnlicher physikalischer Eigenschaften nicht in befriedigender Weise von dem mitgebildeten Mono(trimethylsilyl)acetamid abtrennen. Erfolg brachte die Anwendung geringer Mengen $[\text{NBu}_4]^+\text{I}^-$ als nucleophiler Katalysator im System Pyridin/Ether/ Me_3SiCl , wobei intermediär gebildetes Me_3SiI wahrscheinlich das Silylierungsmittel darstellt. Nachteilig wirkt sich aus, daß der Umsatz selbst bei langen Reaktionszeiten nicht über vierzig Prozent gesteigert werden konnte.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 und in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. — ¹H-, ¹⁹F-NMR: Bruker WP 80 SY. — ¹³C-NMR: Bruker AP 250. — MS: Finnigan MAT 8230. — IR (Nujolverreibungen zwischen KBr-Fenstern): Perkin Elmer 180 und 325. — Elementaranalysen: Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen.

Cyanwasserstoff wurde durch Zutropfen einer gesättigten KCN-Lösung zu einer Lösung von FeSO_4 in verdünnter H_2SO_4 dargestellt. Die Vortrocknung des Gases erfolgte über einen auf 30°C geheizten Trockenturm mit CaCl_2 -Granulat. Die endgültige Trocknung fand durch Tieftemperaturdestillation über Schwefelsäure statt; Aufbewahrung in Glasdruckkolben mit Teflonventil unter Zugabe von 2 Tropfen H_2SO_4 . *Dicyan* wurde im Labormaßstab durch

thermische Zersetzung von AgCN⁽¹³⁾ und Wiederaufarbeitung des Silbers zu AgCN dargestellt. Die Aufbewahrung erfolgte in einem Edelstahlzylinder. DISN wurde nach Literaturvorschrift im 300-g-Maßstab aus Dicyan und Cyanwasserstoff dargestellt⁹.

4,5-Dicyan-2-hydroxy-2-(trifluormethyl)-2H-imidazol (1): 6.36 g (60 mmol) Diiminosuccinonitril (DISN) werden in 20 ml TFA-Anhydrid und 6 ml Trifluoressigsäure (TFA) 3 h bei 40°C gerührt. Dabei geht die Suspension in eine dunkelgelbe Lösung über, aus der **1** kristallin ausfällt. Anschließend wird überschüssiges TFA-Anhydrid gemeinsam mit TFA i. Vak. bei 20°C vollständig abgedampft. **1** wird durch Waschen mit Dichlormethan und Filtration unter Schutzgas vom anhaftenden Öl befreit. Die Sublimation bei 60–70°C/10⁻¹ mbar liefert analysenreines **1**, Ausb. 6.3 g farblose Kristalle (52%), Schmp. 134°C. – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 6.95 (br, 1H, OH), δ = –77.3. – ¹⁹F-NMR (CD₃CN): δ = 145.8 (q, C-4 und C-5, ⁴J_{CF} = 1.1 Hz); 121.5 (q, C-2, ²J_{CF} = 32.9 Hz); 120.3 (q, CF₃, ¹J_{CF} = 287.6 Hz); 109.0 (s, 2 C≡N). – IR [cm⁻¹]: ν̄ = 3325 sst br ν(OH), 2260 m ν(C≡N), 1225–1185 sst ν(CF₃). – FI-MS: m/z (%) = 202 [M] (30), 69 [CF₃] (100). – EI-MS: m/z (%) = 150 [M–C₂N₂] (40), 133 [M–CF₃] (10), 53 [HC₂N₂] (100).

C₆H₃F₃N₄O (202.1) Ber. C 35.6 H 0.5 F 28.2 N 27.7
Gef. C 35.8 H 0.5 F 28.1 N 27.7

4,5-Dicyan-2-(trifluoroacetoxy)-2-(trifluormethyl)-2H-imidazol (2): 5.3 g (50 mmol) DISN und 21.8 g (104 mmol) TFA-Anhydrid werden bei Raumtemp. in 100 ml Et₂O gerührt. Nach Zugabe von 100 mg 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) setzt eine leicht exotherme Reaktion ein. Nach 1.5 h bei Raumtemp. werden Lösungsmittel und Trifluoressigsäure vorsichtig bei 20°C/5 mbar abgezogen. Aus dem zurückbleibenden Öl sublimiert **2** bereits bei 30°C/10⁻² mbar an einen auf –10°C gekühlten Sublimationsfinger. Ausb. 10.7 g farblose Kristalle (72%), Schmp. 54°C. – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –74.6; –75.7. – IR [cm⁻¹]: ν̄ = 2260 s ν(C≡N), 1810 sst ν(C=O), 1570 m ν(C=N). – EI-MS: m/z (%) = 298 [M] (5), 69 [CF₃] (100).

C₈F₆N₄O₂ (298.1) Ber. C 32.1 F 38.8 N 18.8
Gef. C 32.3 F 38.4 N 18.4

Bis[(trimethylsilyl)imino]succinonitril (3): 10.6 g (0.10 mol) DISN, 32.6 g (0.3 mol) Me₃SiCl, 17.4 g (0.22 mol) Pyridin und 1.1 g (3 mmol) [NBu₄]⁺I⁻ werden 48 h in 150 ml Ether bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird das gebildete Pyridinhydrochlorid abfiltriert und das gelbbraune Filtrat i. Vak. bei 20°C zu einem Öl eingeeengt. Aus diesem Öl sublimiert **3** bei 50°C/10⁻² mbar an einen auf 0°C gekühlten Sublimationsfinger. Letzte Spuren von anhaftendem Pyridin und evtl. mitsublimiertem DISN können durch Umkristallisieren aus Hexan entfernt werden. Aus den vereinigten Filtrations- und Sublimationsrückständen lassen sich 5.2 g nicht umgesetztes DISN sublimativ bei 90°C/10⁻² mbar zurückgewinnen. Ausb. 4.9 g gelbe Kristallnadeln (39%, bezogen auf DISN), Schmp. 68°C. – ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 0.40 (s, 9H, H₃CSi). – ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 143.8, 111.7, –1.4 (¹J_{Csi} = 58.0 Hz). – ²⁹Si-NMR (CD₃CN, TMS): δ = 10.8 (¹J_{Csi} = 58.0 Hz). – IR [cm⁻¹]: ν̄ = 2230 m ν(C≡N), 1672 sst ν(C=N). – FI-MS: m/z = 198 [M–C₂N₂], 125 [1/2 M]. – EI-MS: m/z (%) = 198 [M–C₂N₂] (75), 183 [M–C₂N₂–Me] (15), [1/2 M] (15), 84 [Me₂SiCN] (30), 73 [SiMe₃] (100).

C₁₀H₁₈N₄Si₂ (250.3) Ber. C 48.0 H 7.2 N 22.4
Gef. C 48.1 H 7.2 N 22.4

Bis[(trifluormethylthioimino]succinonitril (4): In einem Glasdruckkolben werden 5.44 g (40 mmol) DISN in 150 ml CH₂Cl₂ und 8 g (ca. 100 mmol) Pyridin suspendiert und 12.30 g (90 mmol)

F₃CSCl dazukondensiert. Beim Erwärmen von –30°C auf Raumtemp. setzt die Reaktion ein, wobei Pyridinhydrochlorid ausfällt. Es wird noch 2 h auf Raumtemp. gerührt und anschließend i. Vak. zur Trockene abgedampft. Das Produkt wird mit 2 × 80 ml siedendem Hexan extrahiert und nach Einengen der Extrakte bei –30°C zur Kristallisation gebracht. Ausb. 10.65 g blaßgelbe Kristallnadeln (87%), Schmp. 103°C. – ¹⁹F-NMR ([D₈]Toluol, –20°C): sym. Isomer: δ = –49.7; unsym. Isomer: δ = –49.9, –55.1. – ¹³C-NMR ([D₈]Toluol, –20°C): sym. Isomer: δ = 132.9 (s, C=N); 127.4 (q, CF₃, ¹J_{CF} = 308.2 Hz); 106.7 (s, C≡N); unsym. Isomer: δ = 130.9 (s, C=N); 127.4 (q, CF₃, ¹J_{CF} = 308.2 Hz); 111.9 (s, C≡N); 107.6 (s, C≡N). – IR [cm⁻¹]: ν̄ = 2230 m ν(C≡N), 1545 ν(C=N), 1170/1125 sst ν(C–F). – FI-MS: m/z = 306 [M]. – EI-MS: m/z (%): 306 [M] (15), 237 [M–CF₃] (95), 69 [CF₃] (100).

C₆F₆N₄S₂ (306.2) Ber. C 23.5 F 37.2 S 20.9
Gef. C 23.7 F 37.2 S 21.1

5,5'-Dichlor-3,3'-bi-1,2,5-thiadiazol (5): 5.44 g (40 mmol) 3,4-Dicyan-1,2,5-thiadiazol, 4.64 g SCl₂ (45 mmol) und 500 mg Adogen 464 (Methyltrialkyl(C₈–C₁₀)ammonium-chlorid; Fa. Aldrich) werden 3 d bei 25°C in 100 ml THF gerührt. Die entstandene gelbe Lösung wird i. Vak. zu einem Öl eingeeengt. Aus diesem werden 1.40 g nicht umgesetztes Edukt sublimativ bei 60°C/10⁻² mbar zurückgewonnen. Anschließendes Umkristallisieren des Sublimationsrückstands aus MeCN ergibt **5**. Ausb. 4.97 g blaßgelbes **5** (70%, bezogen auf Thiadiazol), Schmp. 103°C. – ¹³C-NMR (CD₃Cl): δ = 148.7, 146.1. – IR [cm⁻¹]: ν̄ = 1428 m, 1300 st, 1250 sst, 1112 st, 960 sst, 845 m, 830/820 st, 706 m, 550 st, 500 st. – EI-MS: m/z = 238 [M]. – FI-MS: m/z = 238 [M], 93 [CICNS].

C₄Cl₂N₄S₂ (239.1) Ber. C 20.1 N 23.4 Gef. C 20.2 N 23.3

4,5-Dicyan-2-(trifluormethyl)-2-(trimethylsilyloxy)-2H-imidazol (6): 4.04 g (20 mmol) **1** werden nach Zugabe von 50 mg [NBu₄]⁺I⁻ in 40 ml Me₃SiCl unter Rückfluß erhitzt, bis sich nach ca. 4 h keine HCl-Entwicklung mehr feststellen läßt. Anschließend wird überschüssiges Me₃SiCl i. Vak. bei Raumtemp. abgedampft. Aus dem zurückbleibenden Öl sublimiert bei 40°C/10⁻¹ mbar die analysenreine Substanz an einen auf –10°C gekühlten Sublimationsfinger. Ausb. 5.2 g farblose Kristalle (95%), Schmp. 49°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.21 (q, 9H, SiMe₃, ⁶J_{CF} = 0.2 Hz). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –77.7 (dez, 3F, CF₃, ⁶J_{CF} = 0.2 Hz). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 143.8 (q, C-4 und C-5, ⁴J_{CF} = 1.3 Hz); 123.8 (q, C-2, ²J_{CF} = 33.1 Hz); 119.8 (q, CF₃, ¹J_{CF} = 290.4 Hz); 108.5 (s, 2 C≡N); 1.06 (s, 4C, CH₃). – IR (cm⁻¹): ν̄ = 2260 m ν(C≡N), 1570 st ν(C=N), 1200 sst ν(C–F). – FI-MS: m/z = 259 [M–Me]. – EI-MS: m/z (%) = 259 [M–Me] (15), 77 [Me₂SiF] (100).

C₉H₉F₃N₄O₂Si (274.2) Ber. C 39.4 H 3.3 F 20.8 N 20.4
Gef. C 39.2 H 3.3 F 20.6 N 20.4

CAS-Registry-Nummern

1: 132566-04-2 / **2:** 132566-05-3 / **3:** 132566-06-4 / **4:** 132566-07-5 / **5:** 132566-08-6 / **6:** 132566-09-7 / DISN: 28321-79-1 / 3,4-Dicyan-1,2,5-thiadiazol: 23347-22-0

¹⁾ T. K. Brotherton, J. W. Lynn, *Chem. Rev.* **59** (1959) 841; H. W. Roesky, H. Hofmann, *Chem.-Ztg.* **108** (1984) 231.

²⁾ H. W. Roesky, N. Amin, G. Remmers, A. Gieren, U. Riemann, B. Dederer, *Angew. Chem.* **91** (1979) 243; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 223.

³⁾ H. W. Roesky, K. Keller, J. W. Bats, *Angew. Chem.* **95** (1983) 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 881; J. Sundermeyer, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, *Angew. Chem.* **101** (1989) 609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 609.

- ⁴⁾ J. Sundermeyer, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1372.
- ⁵⁾ O. W. Webster, D. R. Hartter, R. W. Begland, W. A. Sheppard, A. Cairncross, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 4133.
- ⁶⁾ D. S. Donald, O. W. Webster, *Adv. Heterocycl. Chem.* **41** (1987) 1.
- ⁷⁾ R. W. Begland, D. R. Hartter, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 4136; W. J. Middleton, D. Metzger, D. C. England, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 1751; W. J. Middleton, D. Metzger, *ibid.* **35** (1970) 3985; V. K. Pogatzki, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **119** (1986) 711; H. Grütz-macher, H. W. Roesky, *ibid.* **119** (1986) 2127; H. W. Roesky, H. Hofmann, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1315.
- ⁸⁾ R. W. Begland, D. R. Hartter, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 4136.
- ⁹⁾ G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* **90** (1978) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 569; E. F. V. Scriven, *Chem. Soc. Rev.* **12** (1983) 129.
- ¹⁰⁾ L. M. Weinstock, P. Davis, B. Handelsman, R. Tull, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 2823.
- ¹¹⁾ J. Sundermeyer, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, *Can. J. Chem.* **67** (1989) 1785.
- ¹²⁾ J. F. Klebe, H. Finkbeiner, D. M. White, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 3390.
- ¹³⁾ J. H. Perry, D. C. Bardwell, *J. Am. Chem. Soc.* **47** (1925) 2629.

[16/91]