

170. Synthese von 3-Nitro-1,1-bis(triisopropylsilyl)-1*H*-cyclopropabenzol und Azocyclopropabenzol-Derivaten

von Richard Neidlein* und Detlev Christen

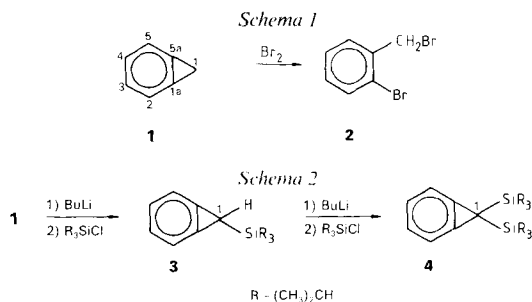
Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

(28.VIII.86)

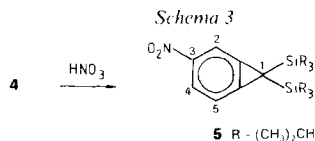
Synthesis of 3-Nitro-1,1-bis(triisopropylsilyl)-1*H*-cyclopropabenzene and Derivatives of Azocyclopropabenzene

1,1-Bis(triisopropylsilyl)-1*H*-cyclopropabenzene (**4**) can be nitrated at C(3) without opening of the three-membered ring. Further functionalized cyclopropabenzenes are available in this way.

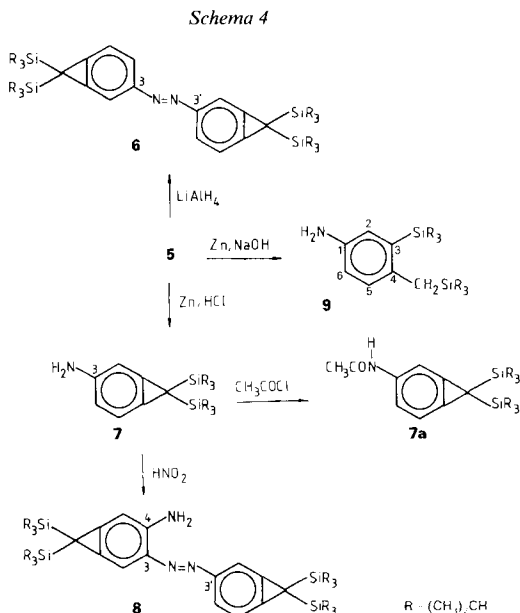
Das 1*H*-Cyclopropabenzol (**1**) und seine Derivate reagieren mit Elektrophilen und Protonensäuren unter Öffnung des dreigliedrigen Ringes zu Toluol-Derivaten (*Schema 1*), so dass elektrophile Substitutionsreaktionen am aromatischen Ring in dieser Verbindungsklasse bisher nicht beschrieben wurden [1] [2].



Durch Deprotonierung von **1** an C(1) mittels BuLi [3] konnte in einer zweistufigen Reaktion [4] über 1-(Triisopropylsilyl)-1*H*-cyclopropabenzol (**3**) das stabile 1,1-Bis(triisopropylsilyl)-1*H*-cyclopropabenzol (**4**) synthetisiert werden (*Schema 2*). Im Gegensatz zu **3**, welches sich bei Raumtemperatur auch unter Inertgas innerhalb weniger h zersetzt, ist **4** kristallin, und im Gegensatz zu **1** ist **4** gegenüber Br₂ stabil. Unter Einwirkung von 67% HNO₃ wird **4** bei Raumtemperatur im Ultraschallbad selektiv zu 3-Nitro-1,1-bis(triisopropylsilyl)-1*H*-cyclopropabenzol (**5**) nitrirt, welches als gelbe Kristalle isoliert wird (*Schema 3*).



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** sind $\text{H-C}(2)$ und $\text{H-C}(4)$ stark tieffeld verschoben, $\text{H-C}(2)$ und $\text{H-C}(5)$ zeigen das für Cyclopropabenzole charakteristische grosse 3J von 1,6 Hz [5]. MS und Elementaranalyse stehen im Einklang mit der Struktur.



In seinem chemischen Reaktionsverhalten gleicht **5** anderen Nitroaromaten (*Schema 4*): Mit LiAlH_4 in Et_2O [6] wird **5** zu 1,1,1',1'-Tetrakis(triisopropylsilyl)-3,3'-azo-1*H*,1'*H*-cyclopropabenzol (**6**) reduziert, welches in 7,5% Ausbeute als orange Kristalle erhalten wird. In HCl/MeOH [7] reagiert **5** mit Zn zu 1,1-Bis(triisopropylsilyl)-1*H*-cyclopropabenzol-3-amin (**7**), einem bei Raumtemperatur instabilen Öl, von dem durch Umsetzung mit Acetylchlorid das stabile, kristalline *N*-Acetyl-Derivat **7a** erhalten wird. Nach Reaktion von **7** mit HNO_2 kann aus dem Reaktionsgemisch 1,1,1',1'-Tetrakis(triisopropylsilyl)-3,3'-azo-1*H*,1'*H*-cyclopropabenzol-4-amin (**8**) in 14% Ausbeute isoliert werden. Verbindung **8** ist das Kupplungsprodukt von **7** mit seinem bisher nicht isolierbaren Diazonium-Salz.

Die Reduktion von **5** mit Zn -Staub in NaOH/EtOH [8] führt unter reduktiver Öffnung des dreigliedrigen Ringes und gleichzeitiger Umlagerung einer Triisopropylsilyl-Gruppe zu 3-(Triisopropylsilyl)-4-[(triisopropylsilyl)methyl]benzol-1-amin (**9**), welches mit Phthaloyl-chlorid zum kristallinen Phthalimid reagiert. Die Stellung der Substituenten an $\text{C}(3)$ und $\text{C}(4)$ von **9** ist durch den NOE-Effekt bewiesen, der bei Bestrahlung der CH_2 -Gruppe an $\text{H-C}(5)$ auftritt.

Wir danken der *BASF AG*, dem *Verband der Chemischen Industrie - Fonds der Chemie* - sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, den Herren *Dr. W. Kramer* und *G. Beutel* sowie *Frau G. Jost* für die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, den Herren *H. Rudy* und *G. Beutel* für die Massenspektren und Elementaranalysen, Herrn *C. Glück* für die Synthese des 1*H*-Cyclopropabenzols und der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Lsgm. und Reagenzien wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet. Schmp.: *Reichert*-Schmelzpunktmikroskop, nicht korrigiert. Säulenchromatographie: Kieselgel der Firma *Merck AG*, Darmstadt, Korngrösse unter 0,2 mm. $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$: *Bruker-WM-250*, bei 25°. MS: *Varian MAT-311-A*. Elementaranalysen: *Heracus*, automatischer C,H,N-Analysator.

1-(Triisopropylsilyl)-1H-cyclopropabenzol (3). Zu einer Lsg. von 0,9 g (10 mmol) **1** in 40 ml THF werden bei -70° 4,1 ml 2,5M BuLi-Lsg. (10 mmol) in Hexan gegeben und danach 1 h bei -55° gerührt. Nach Zugabe von 1,98 g (10 mmol) Triisopropylsilyl-chlorid wird 1 h bis auf 0° erwärmt und dann mit 10 ml H_2O versetzt. Nach Extraktion mit Et_2O , Trocknen mit H_2O -freiem MgSO_4 und Entfernen des Lsgm. wird das Produkt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60, 30 cm, \varnothing 1,5 cm, Hexan): 1,18 g (48%) gelbes Öl. UV (CH_2Cl_2): 280 (3,51). IR (Film): 3030, 2944, 2875, 1460, 1290, 882. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 1,03 (s, i-Pr); 2,90 (s, H-C(1)); 7,038 (s, H-C(2), H-C(3), H-C(4), H-C(5)). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CDCl_3): 11,3 (d); 18,4 (d, C(1)); 18,7 (q, CH_3); 113,5 (d, C(2), C(5)); 127,8 (d, C(3), C(4)); 129,4 (s, C(1a), C(5a)). MS (100 eV, 60°): 246 (2,2, M^+), 203 (9,8), 161 (100), 159 (21,7), 145 (24,3), 133 (36,3), 119 (11,6), 73 (47,9), 59 (30,4). HR-MS: 246,1813 ($\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Si}$, ber. 246,1804).

1,1-Bis(triisopropylsilyl)-1H-cyclopropabenzol (4). Aus 270 mg (3 mmol) **1** wird wie für **3** beschrieben eine Lsg. von **3** in THF hergestellt und bei -55° mit 1,2 ml 2,5M BuLi-Lsg. (3 mmol) in Hexan versetzt. Man rührt 1 h bei -55° , versetzt mit 594 mg (3 mmol) Triisopropylsilyl-chlorid, rührt 1 h, versetzt mit 10 ml H_2O , extrahiert mit Et_2O , trocknet (MgSO_4) und entfernt das Lsgm. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel 60, 25 cm, \varnothing 1,5 cm, Hexan) erhält man 420 mg (35%) farblose Kristalle (Aceton). Schmp. 114° . UV (CH_2Cl_2): 287 (3,80). IR (KBr): 3055, 2945, 2868, 1675, 1468, 1390, 865, 820. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 1,05 (s, i-Pr); 6,79–6,91 (m, H-C(2), H-C(3), H-C(4), H-C(5)). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CDCl_3): 13,7 (d); 19,5 (q); 22,8 (s, C(1)); 113,6 (d, C(2), C(5)); 126,1 (d, C(3), C(4)); 134,1 (s, C(1a), C(5a)). MS (100 eV, 60°): 402 (0,5, M^+), 359 (1,5), 317 (2,0), 245 (8,1), 201 (9,7), 157 (71,9), 115 (100), 87 (42,6). Anal. ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{Si}_2$: C 74,55, H 11,51; gef.: C 74,18, H 11,71.

3-Nitro-1,1-bis(triisopropylsilyl)-1H-cyclopropabenzol (5). Eine Suspension von 100 mg (0,25 mmol) **4** in 2 ml 67% HNO_3 wird 5 min in ein Ultraschallreinigungsbad eingetaucht und dann mit 100 ml H_2O versetzt. Nach Extraktion mit Et_2O , Waschen mit NaHCO_3 -Lsg., Trocknen und Entfernen des Lsgm. wird **5** säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60, 25 cm, \varnothing 1,5 cm, Hexan/ CH_2Cl_2 10:1): 65 mg (58%) gelbe Kristalle (EtOH), Schmp. 104° . UV/VIS (CH_2Cl_2): 295 (4,10), 363 (3,74). IR (KBr): 2948, 1674, 1521, 1332, 1020, 881, 848. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 1,07 (s, i-Pr); 6,88 (dd, $^3J(4,5) = 6,5$, $^5J(2,5) = 1,6$, H-C(5)); 7,52 (dd, $^4J(2,4) = 1,0$, H-C(2)); 7,99 (dd, H-C(4)). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CDCl_3): 13,8 (d); 19,5 (q); 28,8 (s, C(1)); 108,5 (d, C(2)); 113,6 (d, C(5)); 125,9 (d, C(4)); 137,2 (s, C(1a)); 144,1 (s, C(5a)); 146,9 (s, C(3)). MS (100 eV, 90°): 447 (22,9, M^+), 404 (6,8), 274 (16,9), 157 (17,8), 115 (29,9), 73 (65,3), 59 (100). Anal. ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{45}\text{NO}_2\text{Si}_2$: C 67,11, H 10,31, N 3,13; gef.: C 66,84, H 10,44, N 3,39.

1,1,1'-Tetrakis(triisopropylsilyl)-3,3'-azo-1H,1'H-cyclopropabenzol (6). Eine Lsg. von 100 mg (0,22 mmol) **5** in 4 ml Et_2O wird mit 20 mg (0,50 mmol) LiAlH_4 versetzt und 10 min gerührt. Die Mischung wird mit 10 ml H_2O versetzt und mit Pentan extrahiert. Nach Trocknen (MgSO_4) und Entfernen des Lsgm. wird der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 25 cm, \varnothing 1,5 cm, Pentan): 7 mg (7,5%) orange Kristalle (Aceton), Schmp. 151° . UV/VIS (CH_2Cl_2): 258 (3,39), 402 (4,30). IR (KBr): 2964, 2935, 1469, 1264, 1021, 842. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): 1,10 (m, i-Pr); 6,98 (dd, $^3J(4,5) = 6,0$, $^5J(2,5) = 1,33$, H-C(5)); 7,38 (dd, $^4J(2,4) = 0,9$, H-C(2)); 7,59 (dd, H-C(4)). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CDCl_3): 13,9 (d); 19,7 (q); 26,5 (s, C(1)); 103,9 (d, C(2)); 114,4 (d, C(5)); 129,9 (d, C(4)); 135,9 (s, C(1a)); 138,8 (s, C(5a)); 153,3 (s, C(3)). MS (100 eV, 200°): 831 (36,0, M^+), 788 (20,6), 674 (8,2), 372 (22,4), 157 (39,8), 115 (60,26), 73 (81,6), 59 (100). HR-MS: 830,6184 ($\text{C}_{50}\text{H}_{90}\text{N}_2\text{Si}_4$, ber. 830,6181).

1,1-Bis(triisopropylsilyl)-1H-cyclopropabenzol-3-amin (7). Eine Suspension von 450 mg (1 mmol) **5** in 25 ml EtOH wird mit 4 ml 37% HCl versetzt. Nach Zugabe von 1 g Zn-Staub und 1 g Seesand wird der Ansatz 60 min unter Rühren in ein Ultraschallreinigungsbad eingetaucht. Nach Filtration wird in 200 ml H_2O gegossen, mit NaOH-Lsg. alkalisiert und mit Et_2O extrahiert. Nach Trocknung (MgSO_4), Entfernen des Lsgm. und säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel 60, 25 cm, \varnothing 1,5 cm, CH_2Cl_2) erhält man 240 mg (58%) gelbes Öl. UV (CH_2Cl_2): 274 (3,92). IR (Film): 3380, 2960, 2870, 1615, 1468, 1263, 1019. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): 1,05 (s, i-Pr); 6,22 (dd, $^3J(4,5) = 7,0$, $^4J(2,4) = 1,0$, H-C(4)); 6,37 (dd, $^5J(2,5) = 1,7$, H-C(2)); 6,61 (dd, H-C(5)); 3,2–3,9 (s, NH_2). MS: (100 eV, 100°): 417 (12,2, M^+), 402 (6,0), 375 (7,2), 260 (100), 157 (23,8), 115 (44,7), 73 (62,1), 59 (83,3). HR-MS: 417,3247 ($\text{C}_{25}\text{H}_{47}\text{NSi}_2$, ber. 417,3247).

N-[1,1-Bis(triisopropylsilyl)-1H-cyclopropabenzol-3-yl]acetamid (7a). Eine Lsg. von 100 mg (0,25 mmol) **7** in 5 ml AcOH wird mit 2 ml AcCl versetzt und 30 min gerührt. Nach Entfernen des Lsgm. wird der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60, 25 cm, \varnothing 1,5 cm, CH_2Cl_2), man erhält 35 mg (32%) weisse Kristalle (Hexan), Schmp. 144° .

1,1,1',1'-Tetrakis(triisopropylsilyl)-3,3'-azo-1H,1'H-cyclopropabenzol-3-amin (8). Eine Lsg. von 100 mg (0,24 mmol) **7** in 1 ml EtOH wird mit 1 ml 7% (0,6 mmol) HCl versetzt und auf 0° abgekühlt. Nach Zugabe von 1 ml (0,25 mmol) 1,75% NaNO₂-Lsg. wird noch 5 min gerührt und dann mit 25 ml H₂O versetzt. Nach Extraktion mit Pentan, Trocknen (MgSO₄) und Entfernen des Lsgm. wird der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60, 25 cm, Ø 1,5 cm, CH₂Cl₂/Hexan 1:5). Man erhält 15 mg (14%) rote Kristalle, Schmp. 116°. UV/VIS (CH₂Cl₂): 278 (4,32), 493 (4,29). IR: 3480, 2875, 1668, 1468, 955, 882, 678. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): 1,04 (m, i-Pr); 6,33 (d, ⁵J(2,5) = 1,0, H-C(5)); 6,84 (dd, ³J(4',5') = 6,2, ⁵J(2',5') = 1,5, H-C(5')); 7,14 (d, H-C(2)); 7,25 (dd, ⁴J(2',4') = 0,8, H-C(2')); 7,38 (dd, H-C(4')); 3,6–4,3 (s, NH₂). ¹³C-NMR (62,89 MHz, CDCl₃): 13,8 (d); 19,6 (q); 19,7 (q); 25,0 (d); 26,1 (d); 104,1 (d); 104,2 (d); 106,9 (d); 114,4 (d); 122,4 (s); 126,9 (d); 135,4 (s); 135,8 (s); 136,3 (s); 141,0 (s); 146,7 (s, C(3)); 153,8 (s, C(3')). HR-MS: 845,6288 (C₃₀H₉₁N₃Si₄, ber. 845,6290).

3-Triisopropylsilyl-4-[(triisopropylsilyl)methyl]benzol-1-amin (9). Eine Suspension von 110 mg (0,25 mmol) **5** in 15 ml EtOH wird mit 5 ml 10% NaOH-Lsg., 500 mg Zn-Staub und 500 mg Seesand versetzt. Unter Rühren wird das Gefäß 30 min in ein Ultraschallreinigungsbad eingetaucht und danach 5 min zum Rückfluss erhitzt. Nach Filtration wird mit 200 ml H₂O versetzt, mit CH₂Cl₂ extrahiert, getrocknet (MgSO₄) und das Lsgm. entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstandes (Kieselgel 60, 25 cm, Ø 1,5 cm, CH₂Cl₂) ergibt 40 mg (39%) gelbes Öl. UV (CH₂Cl₂): 269 (3,81). IR (Film): 3364, 2945, 2870, 1620, 1468, 1017, 882. ¹H-NMR (90 MHz, CD₂Cl₂): 1,00–1,35 (m, i-Pr); 2,19 (s, CH₂); 3,36 (br. s, NH₂); 6,51 (dd, ³J(4,5) = 7,2, ⁴J(2,4) = 2,6, H-C(4)); 6,82 (d, H-C(2)); 6,98 (d, H-C(5)). MS (100 eV, 210°): 419 (34,48, M⁺), 376 (22,36), 157 (46,47), 59 (100). HR-MS: 419,3418 (C₂₅H₄₉NSi₂, ber. 419,3406).

Schmp. des Phthalimids von **9**: 137°.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. Korte, Dissertation, Köln, 1968; E. Vogel, W. Grimme, S. Korte, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3625.
- [2] a) B. Halton, *Chem. Rev.* **1973**, 113; b) B. Halton, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1980**, *19*, 349.
- [3] C. Eaborn, R. Eidschink, S. J. Harris, D. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *124*, C27.
- [4] R. Neidlein, H. Schwager, G. Wilke, unveröffentlichte Ergebnisse; H. Schwager, Dissertation, Bochum, 1986.
- [5] M. A. Cooper, S. L. Manett, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1605.
- [6] N. G. Gaylord, 'Reduction With Complex Metalhydrides', Interscience Publ. Inc., New York, 1956, 1. Aufl., S. 773.
- [7] H. Weil, M. Traun, S. Marcel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1922**, *55*, 2664.
- [8] R. B. Carlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *67*, 930.