

101. Reaktionen von 1,2-Bis(trimethylsilyl)iminen mit Selen- und Tellur-halogeniden

von Richard Neidlein* und Dagmar Knecht¹⁾

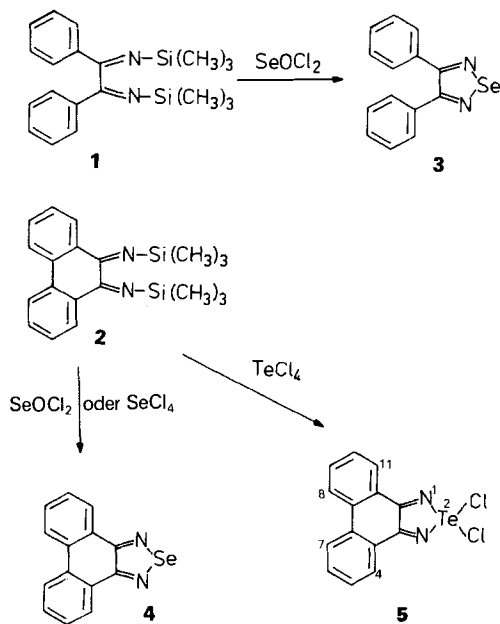
Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

(6. IV. 87)

Reactions of 1,2-Bis(trimethylsilyl)imines with Selenium and Tellurium Halogenides

The reactions of benzil-bis(trimethylsilyl)imine and phenanthrene-9,10-bis(trimethylsilyl)imine with SeOCl_2 , SeCl_4 , and TeCl_4 are described.

Alkali-bis(trimethylsilyl)amide [1] reagieren mit nicht enolisierbaren Ketonen zu (Trimethylsilyl)iminen [2]. Im Jahre 1968 setzten *Tuchtenhagen* und *Rühlmann* [3] die 1,2-Diketone Benzil und 9,10-Phenanthrenchinon mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid um und erhielten in benzolischer Lösung unter N_2 das Benzil-bis(trimethylsilyl)imin (**1**) in 91 % sowie des Phenanthren-9,10-bis(trimethylsilyl)imin (**2**) in 34 % Ausbeute. Durch Reak-



¹⁾ D. Knecht, Dissertation, Universität Heidelberg, 1987.

tionen mit Schwefel-halogeniden wie SCl_2 , SOCl_2 und SO_2Cl_2 entstanden die entsprechenden 1,2,5-Thiadiazole, 1,2,5-Thiadiazol-1-oxide und 1,2,5-Thiadiazol-1,1-dioxide.

In Fortführung unserer Untersuchungen zur Herstellung neuer Chalcogen-diimide mit möglicherweise elektrischer Leitfähigkeit [4–12] interessierte uns das Reaktionsverhalten von **1** und **2** gegenüber Halogen-Verbindungen der höheren Chalcogene Selen und Tellur. Als Reaktionspartner wurden SeOCl_2 , SeCl_4 und TeCl_4 eingesetzt. In allen Fällen wurde der Lösung des 1,2-Bis(trimethylsilyl)imins in absolutem Toluol langsam bei Raumtemperatur die Lösung des Halogenids zugetropft. Nach SeOCl_2 -Zugabe fiel bei **1** ein bräunlich-gelbes bzw. bei **2** ein rotes Pulver aus. Umkristallisation lieferte die entsprechenden 1,2,5-Selenadiazole **3** [13] und **4** [14] in 70 bzw. 78% Ausbeute. Setzte man **2** mit SeCl_4 um, entstand ebenfalls **4** in 73% Ausbeute.

Ein gänzlich anderes Ergebnis zeigte die Umsetzung mit TeCl_4 . Während **1** keine einheitlichen Reaktionsprodukte ergab, konnte man bei der Reaktion mit **2** ein orangefarbenes Pulver isolieren, das sich gemäss MS und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als das 2,2-Dichloro-phenanthro[9,10-*c*] [1,2,5]telluradiazol (**5**) erwies. Es handelt sich um eine O_2 - und H_2O -empfindliche Substanz, beim Stehenlassen an der Luft tritt Braun- bis Schwarzfärbung ein.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ((D_6) DMSO) von **5** zeigt je ein *m* bei 7,58–7,81 und 8,55–8,60 ppm für $\text{H-C}(5,10)$ und $\text{H-C}(6,9)$ bzw. $\text{H-C}(4,11)$ und $\text{H-C}(7,8)$. Der Molekularpeak M^{+} 404 im MS von **5** besitzt die typische Isotopenverteilung von 2 Cl-Atomen. Nach Abspaltung der beiden Cl-Radikale unter Bildung von *m/z* 369 und 334 erfolgt die Eliminierung des Te-Atoms zum Basispeak *m/z* = 204, der sich analog zu denjenigen der Se-Verbindung **4** fragmentiert.

Wir danken der *BASF AG*, dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie*, der *Volkswagenstiftung* sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn *G. Beutel* sowie Frau *G. Jost* für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, den Herren *H. Rudy*, *P. Weyrich* und *G. Beutel* für Massenspektren und Elementaranalysen und der *Bayer AG* und der *Hoechst AG* für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die Lösungsmittel und Reagenzien wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet. Alle Reaktionen wurden unter N_2 durchgeführt. Schmp.: nicht korrigiert; Schmelzpunktmikroskop der Fa. *Reichert*, Wien. UV/VIS-Spektren (λ_{max} ($\log \epsilon$) in nm): *DMR 4* der Fa. *Carl Zeiss*, Oberkochen. IR-Spektren (cm^{-1}): *Perkin-Elmer-Gerät 325*. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (δ in ppm, *J* in Hz): *HX-90 E* (90 MHz, $^1\text{H-NMR}$) und *WM-250* (250 MHz für ^1H und 62,89 MHz für ^{13}C) der Fa. *Bruker*, Karlsruhe. Massenspektren (*m/z* (%)): *MAT 311 A* der Fa. *Varian*, Bremen. Elementaranalysen: Automatischer C,H,N-Analysator der Fa. *Heraeus*, Hanau.

3,4-Diphenyl-1,2,5-selenadiazol (3). Zu einer Lsg. von 50 mg (0,14 mmol) **1** in 5 ml abs. Toluol tropft man 0,01 ml (0,15 mmol) SeOCl_2 (\rightarrow Ausfallen von bräunlich-gelbem Pulver). Man lässt über Nacht bei RT. rühren, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit abs. Toluol und kristallisiert aus 99% EtOH um: 32 mg (79%) **3**. Schmp. 145° ([13]: 145°). UV/VIS (CH_3OH): 422 (4,06), 346 (4,07). IR (KBr): 3060, 3030, 1490, 1440, 1390, 1275, 1250, 1090, 1075, 1030, 955, 920, 790, 770, 735, 710, 690, 620, 545, 410, 320. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 7,2–7,43 (*m*, 10 arom. H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CF_3COOD): 131,03, 131,09, 134,16 (3 *d*, C(2'), C(6'), C(3'), C(5'), C(4')); 133,22 (*s*, C(1')); 167,58 (*s*, C(3), C(4)). MS (100 eV, 90°): 286 (76, M^{+}), 183 (95), 156 (4), 143 (8), 103 (100), 80 (4), 76 (33), 63 (3), 51 (15). Anal. ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SE}$ (285,208): C 58,96, H 3,53, N 9,82; gef.: C 59,20, H 3,46, N 9,61.

*Phenanthro[9,10-*c*] [1,2,5]selenadiazol (4).* *Methode A.* Zu einer Lsg. von 175 mg (0,5 mmol) **2** in 5 ml abs. Toluol wird bei RT. langsam eine Lsg. von 83 mg (0,5 mmol) SeOCl_2 getropft. Nach ca. 1 h Rühren bei RT. wird der entstandene rote Niederschlag abgesaugt und aus 99% EtOH/Toluol 1:1 umkristallisiert: 100 mg (70%) **4** als blassgelbe Nadeln.

Methode B. Zu einer Lsg. von 175 mg (0,5 mmol) **2** in 5 ml abs. Toluol tropft man bei RT. langsam eine Lsg. von 110 mg (0,5 mmol) SeCl_4 in 5 ml abs. Toluol. Umkristallisation des ausgefallenen roten Pulvers aus 99% EtOH/Toluol 1:1 liefert 71 mg (50%) **4** als blassgelbe Nadeln. Schmp. 209° ([14]: $209\text{--}210^\circ$). UV/VIS (CH_2Cl_2): 347 (4,18), 342 (4,21), 260 (4,33), 248 (4,64), 242 (4,67), 236 (4,59). IR (KBr): 3070, 3040, 2360, 1610, 1450, 1390, 1350, 1320, 1235, 1130, 755, 730, 720, 550, 540, 445. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 7,55–7,82 (m, 4H, H–C(5,10), H–C(6,9)); 8,36–8,78 (m, 4H, H–C(4,11), H–C(7,8)). $^{13}\text{C-NMR}$ (62,89 MHz, CF_3COOD): 126,04 (s, C(7a), C(7b)); 125,73, 128,90, 131,57, 135,46 (4 d, C(4,11), C(5,10), C(6,9), C(7,8)); 134,84 (s, C(3b), C(11a)); 157,42 (s, C(3a), C(11b)). MS (100 eV, 112°): 284 (100, M^{+}), 257 (31), 204 (81), 177 (58), 150 (33), 142 (13), 126 (11), 113 (6), 99 (13), 87 (11), 75 (34), 58 (37). Anal. ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{Se}$ (283,192): C 59,15, H 2,82, N 9,86; gef.: C 58,93, H 2,87, N 9,66.

2,2-Dichlorophenanthro[9,10-c][1,2,5]telluradiazol (5). Zu einer Lsg. von 520 mg (1,48 mmol) **2** in 20 ml abs. Toluol gibt man bei RT. tropfenweise eine Lsg. von 405 mg (1,5 mmol) TeCl_4 in 10 ml abs. Toluol (\rightarrow orange-roter Niederschlag). Man rührt noch ca. 1 h bei RT. und saugt den entstandenen Niederschlag ab: 510 mg (85%) **5**, Schmp. 240° (Zers.). IR (KBr): 1675, 1590, 1455, 1405, 1295, 1285, 1230, 1165, 1120, 1015, 930, 770, 760, 720, 530, 430. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, D_6 DMSO): 7,58–7,64, 7,75–7,81 (2m, 4H, H–C(5,10), H–C(6,9)); 8,38–8,43 (m, 4H; H–C(4,11); H–C(7,8)); MS (100 eV; 200°): 404 (2, M^{+}), 369 (3), 334 (21), 204 (100), 177 (22), 150 (9), 130 (8), 100 (3), 75 (1), 63 (5), 51 (5). HR-MS: 403,9126 (M^{+} , $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Te}$, ber. 403,9127).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) U. Wannagat, H. Niederprüm, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 574; b) U. Wannagat, H. Niederprüm, *Chem. Ber.* **1982**, *94*, 1540.
 [2] C. Krüger, E. G. Rochow, U. Wannagat, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2132.
 [3] V. G. Pesin, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* **1969**, 235 (CA: **1969**, *71*, 22076).
 [4] R. Neidlein, D. Tran-Viet, A. Gieren, M. Kokkinidis, R. Wilckens, H.-P. Geserich, W. Ruppel, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2898.
 [5] A. Gieren, V. Lamm, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1982**, *38*, 2605.
 [6] D. Droste, Dissertation, Universität Heidelberg, 1983.
 [7] A. Gieren, H. Betz, T. Hübner, V. Lamm, R. Neidlein, D. Droste, *Z. Naturforsch., B* **1984**, *39*, 485.
 [8] R. Neidlein, D. Droste-Tran-Viet, A. Gieren, M. Kokkinidis, R. Wilckens, H.-P. Geserich, W. Ruppel, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 574.
 [9] A. Gieren, T. Hübner, V. Lamm, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1984**, *40*, 836.
 [10] A. Gieren, V. Lamm, T. Hübner, M. Rabben, R. Neidlein, D. Droste, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1940.
 [11] A. Gieren, T. Hübner, V. Lamm, R. Neidlein, D. Droste, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *523*, 33.
 [12] R. Neidlein, D. Knecht, A. Gieren, C. Ruiz-Perez, *Z. Naturforsch., B* **1987**, *42*, 84.
 [13] V. Bertini, *Gazz. Chim. Ital.* **1967**, *97*, 1870.
 [14] N.P. Buu-Hoi, *J. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 665.