

INIMINE und DIINIMINE

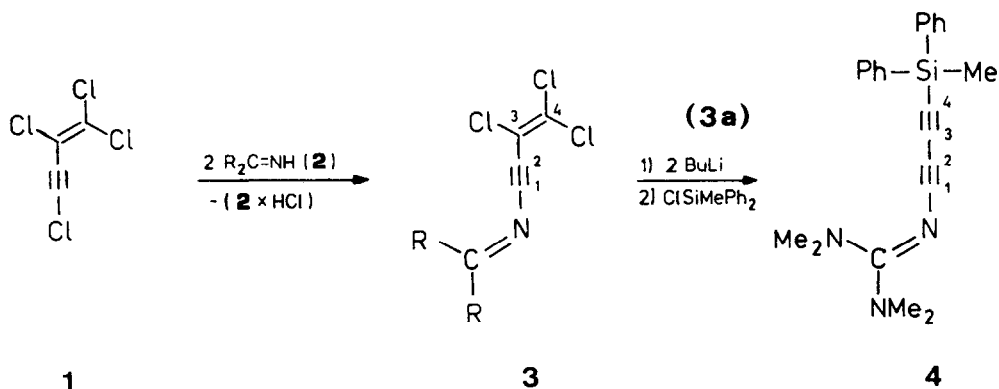
Gerhard Himbert* und Dieter Faul

Fachbereich Chemie der Universität, Postfach 3049,
 D-6750 Kaiserslautern

Summary Perchlorobutenyne **1** react with the methaneimines **2** to give the N-alkylidene-ynamines **3**. The trichlorovinyl group of **3a** is transformed by butyllithium and a chlorosilane into a silylethynyl moiety (see **3a** → **4**). Some Cycloadditions of **3** and **4** are described.

Das direkt am Acetyleneil gebundene Chloratom des Perchlorbutenins **1** läßt sich nukleophil leicht durch Amine und Lithiumamide, aber auch durch Lithium(aminoacetylide) substituieren¹⁻⁷). Die dabei erhaltenen Trichlorovinyl-oligoin-Derivate stellen die Edukte für die Synthese von Butadiin-, Hexatriin- und Octatetrain-monoaminen und -diaminen dar²⁻⁷). Wir setzten nun **1** mit den am Stickstoff unsubstituierten Iminen **2a** und **2b** um und erhielten das 2-(Trichlor-3-buten-1-ynyl)guanidin **3a** (24 %) und das entsprechend substituierte Imin **3b** (46 %)⁸). Ersteres konnten wir mittels Butyllithium und Chlormethyldiphenylsilan in das (4-Silyl-1-butadiinyl)guanidin-Derivat **4** umwandeln.

Die umgekehrte Strategie zur Verknüpfung von Iminstickstoff mit Acetylenen ist 1987 von Würthwein und Weigmann bei der ersten Synthese von Iniminen benutzt worden: Umsetzung von Alkylcupraten (Alkin-Nukleophile) mit den Oximestern von Arensulfonsäuren (Imin-Elektrophile)⁹).



2, 3 a : R = NMe₂ **b** : R = Ph

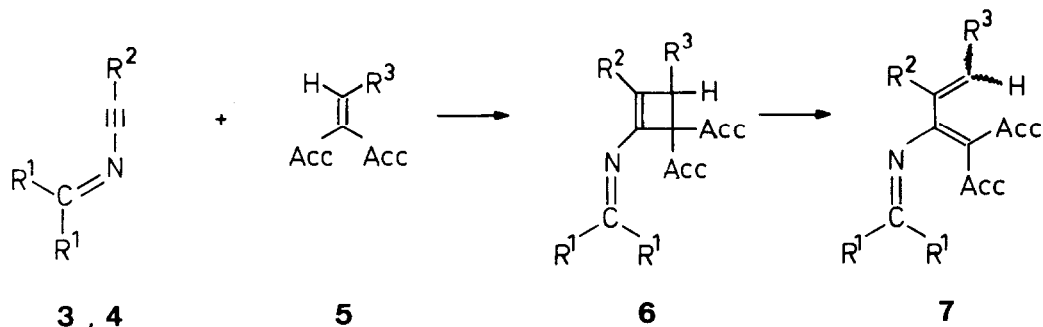
Die Konstitution der Inimin-Derivate 3 und 4 ist durch die Existenz von Absorptionen des Acetylen- und des Azomethin-Teils in den IR- und ^{13}C -NMR-Spektren belegt (s. Tabelle).

Tabelle: Präparative und spektroskopische Daten der N-Alkyliden-Inamine 3 und 4

<u>3/4</u>	Isol.Ausb. Farbe/Schmp.	IR(KBr bzw. Film) C≡C/C=N [cm^{-1}]	^1H -NMR (CDCl_3 ; δ -Werte)	^{13}C -NMR
<u>3a</u>	24% a)	2155 s,br/ (1655 s) ^{b)} 1590 s 1520 vs	2.97 (s, NMe ₂)	39.67 (q, 138.2 Hz, NMe) 61.26 (s, C-2) 105.99 (s, C-1) 115.37 (s, C-3) 117.09 (s, C-4) 163.57 (s, -N=C<)
<u>3b</u>	46% gelborange/ 180-181°C	2138 s/ 1594 Sh 1582 vs 1572 s 1516 s	7.3-7.9 (m, Aryl-H)	87.17 (s, C-2) 99.89 (s, C-1) 114.09 (s, C-3) 125.10 (s, C-4) 179.69 (s, -N=C<) c)
<u>4</u>	25% gelbes Rohöl	2160 vs/ 1540 vs,br	0.68 (s, SiMe) 2.77 (s, NMe ₂) 7.2-7.8 (m, Aryl-H)	39.99 (q, 137.7 Hz, NMe) 51.44, 78.94, 82.54, 95.45 (4s, Acetylen-C), 165.40 (s, -N=C<) d)

- a) Aus Ether farblose bis blaßgelbe Kristalle, die sich bei Raumtemp. zersetzen; sie sind jedoch einige Zeit bei -10°C stabil.- b) Absorption eines Hydrolyseproduktes?
c) Mehrere, oft verbreiterte Signale zwischen $\delta = 127$ -137 ppm für Aryl-C.-
d) 136.33(s), 134.56, 129.51, 127.93(3d); Signale der Aryl-C-Atome.

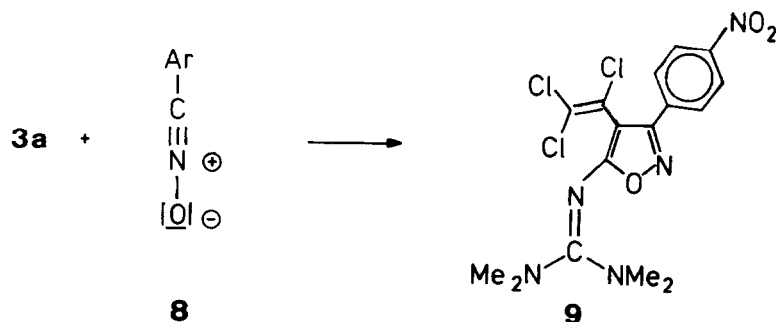
Um vorläufige Aussagen über die Reaktivität machen zu können und um einen ersten Eindruck von dem "Elektronenreichtum" der das Imin-Stickstoffatom-tragenden Dreifachbindung zu gewinnen, setzten wir unsere Inimine 3 mit einigen Reagenzien um, deren hohe Reaktionsbereitschaft gegenüber Inaminen bekannt ist ¹⁰⁾: Während das Guanidin-Derivat 3a fast wie ein "normales" Inamin bereitwillig mit den elektrophilen Olefinen 5a, b und c und mit dem Nitriloxid 8 reagierte und dabei die Butadien-Derivate ¹¹⁾ 7a und 7b ¹²⁾, das Cyclobuten 6c ¹³⁾ bzw. das Isoxazol 9 ¹⁴⁾ lieferte, ließ sich das Diphenylmethylene-Derivat 3b bisher nur mit dem sehr reaktiven Bis(phenylsulfonyl)ethylen 5c umsetzen, wobei das (2+2)-Cycloaddukt ¹⁵⁾ 6d erhalten wurde.



Umsetzungen	Produkt	R ¹	R ²	R ³	Acc b)
<u>3a</u> + <u>5a</u> →	<u>[6a]</u> → <u>7a</u>	NMe ₂	-CCl=CCl ₂	Ph	CN
<u>3a</u> + <u>5b</u> →	<u>[6b]</u> → <u>7b</u>	NMe ₂	-CCl=CCl ₂	Ph	SO ₂ Ph
<u>3a</u> + <u>5c</u> →	<u>6c</u>	NMe ₂	-CCl=CCl ₂	H	SO ₂ Ph
<u>3b</u> + <u>5c</u> →	<u>6d</u>	Ph	-CCl=CCl ₂	H	SO ₂ Ph
<u>4</u> + <u>5c</u> →	<u>6e</u> ^{a)}	NMe ₂	-C≡C-SiMePh ₂	H	SO ₂ Ph

a) Daneben wurde das Diaddukt 6f isoliert; s. Text und Lit. 17).

b) Acc = Acceptorgruppe



Die hier beschriebene Umsetzung des bisher nur als Rohöl erhaltenen Diiminins 4 mit 5c diente nicht so sehr der Reaktivitätsuntersuchung als vielmehr der chemischen Charakterisierung. Sie lieferte das kristalline Monoaddukt 6e (10%)¹⁶⁾ und das kristalline Diaddukt 6f (20%)¹⁷⁾, bei dem beide Dreifachbindungen von 4 jeweils ein Molekül 5c addiert haben.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Hilfe und Frau S. Müller für ihre engagierte Mitarbeit im Rahmen eines studentischen Fortgeschrittenenpraktikums.

Fußnoten

- 1) A. Roedig, M. Fouré, Chem. Ber. 109 (1976) 2159.
- 2) G. Himbert, M. Feustel, Angew. Chem. 94(1982)289; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 21(1982) 282.
- 3) M. Feustel, G. Himbert, Liebigs Ann. Chem. 1984, 586.
- 4) M. Feustel, G. Himbert, Tetrahedron Lett. 1983, 2165.
- 5) D. Faul, G. Himbert, Liebigs Ann. Chem. 1986, 1466.
- 6) D. Faul, E. Leber, G. Himbert, Synthesis 1987, 73.
- 7) D. Faul, G. Himbert, Chem. Ber. 121(1988), im Druck.
- 8) Prinzipiell lassen sich auch N-Silylimine zur Synthese von 3 einsetzen: z. B. 1 + 2b (SiMe₃ statt H) → 3b (24 %); Zusatz von Bu₄N⁺ F⁻ erforderlich.
- 9) E.-U. Würthwein, R. Weigmann, Angew. Chem. 99(1987)918; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 26(1987)983.
- 10) s. z. B.: G. Himbert, W. Brunn, Chem. Ber. 117(1984)642 und G. Himbert, S. Kosack, Chem. Ber. 121(1988), im Druck.
- 11) 7a: 53 % Ausb., aus Ether/Pentan rostfarbene Kristalle mit Schmp. 112-113 °C - IR(KBr): 2208s, 2188s (C≡N), 1570vs, 1510vs, br (C≡N) cm⁻¹. - ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 2.97 (s, 12 H, NMe₂), 7.37 (mc, 6H, Aryl-H Vinyl-H) cm⁻¹.
- 12) 7b: 58 % Ausb., aus Dichlormethan/Ether blaßgelbe Kristalle mit Zers.-P. 203-204 °C. - IR(KBr): 1554s, br, 1525vs (C=N) cm⁻¹. - ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 2.82 (s, 12 H, NMe₂), 6.97 (s, 1H, Vinyl-H), 7.2-7.5, 7.9-8.1 (2m, 11 H bzw. 4H, Aryl-H).
- 13) 6c: 95 % Ausb., aus Ether hellbeige Kristalle mit Zers.-P. 173-174 °C. - IR(KBr): 1598m, 1582s, 1560m, 1535sh, 1516vs (C=C/C=N) cm⁻¹. - ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 2.82 (s, 12H, NMe₂), 3.20 (s, 2H, Ring-CH₂). - ¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 33.19 (t, ↓ = 146.9 Hz, Ring CH₂).
- 14) 9: 12 % Ausb., aus Dichlormethan/Ether beigefarbene Kristalle mit Schmp. 154-155 °C. - IR(KBr): 1595m, 1560sh, 1550-1510vs, vbr (C=C/C=N/NO₂) cm⁻¹. - ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 2.97 (s, NMe₂), 7.86, 8.39 (AB-Signal, je 2H, J ≈ 8 Hz.).
- 15) 6d: 54 % Ausb. - aus Ether gelbe Kristalle mit Schmp. 180-181 °C. - IR(KBr): 1598m, 1580s, 1565s, 1540s (C=C/C=N) cm⁻¹. - ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 3.21 (s, 2H, Ring CH₂), 7.3-7.7 (m, 16 H), 8.0-8.2 (m, 4H).
- 16) 6e: 10 % Ausb., aus Dichlormethan/Ether hellbeige Kristalle mit Zers.-P. 121-122 °C. - IR(KBr): 2120m (C≡C), 1586s, br, 1517vs, br (C=C/C=N) cm⁻¹. - ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 0.61 (s, 3H, SiMe), 2.78 (s, 12H, NMe₂), 3.02 (s, 2H, Ring-CH₂), 7.2-7.7, 8.0-8.2 (2m, 16 bzw. 4H).
- 17) 6f: 20 % Ausb., aus Dichlormethan/Ether farblose Kristalle mit Schmp. 135-136 °C. - IR(KBr): 1600s, 1576m, 1565m, 1518s, br (C=C/C=N) cm⁻¹. - ¹H-NMR(CDCl₃): δ = 0.77 (s, 3H, SiMe), 2.63 (s, 12H, NMe₂), 2.54, 3.40 (2s, je 2H, 2 Ring CH₂), 6.9-7.8, 7.9-8.1 (2m, 22 bzw. 8H). - Wir vermuten, daß das zweite Olefin-Molekül mit gleicher Orientierung an die zweite Dreifachbindung addiert wie das erste an die erste Dreifachbindung (s. 6e).