

INIMINE und DIINIMINE

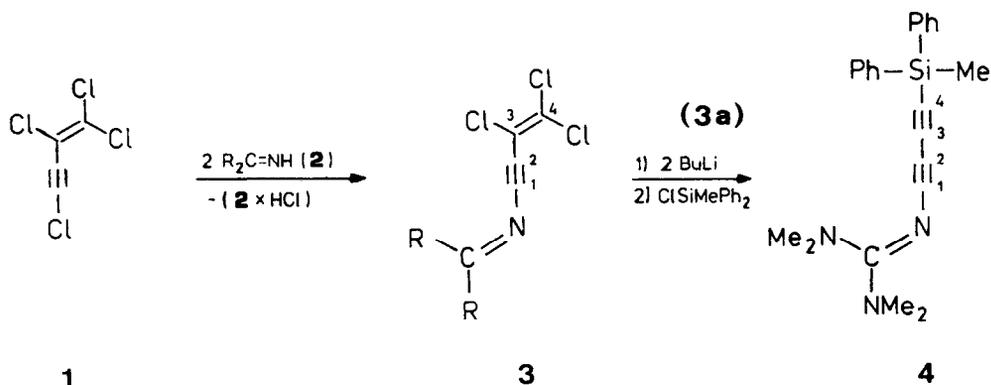
Gerhard Himbert\* und Dieter Faul

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) substituieren<sup>1-7</sup>). Die dabei erhaltenen Trichlorovinyl-oligoin-Derivate stellen die Edukte für die Synthese von Butadiin-, Hexatriin- und Octatetrain-monoaminen und -diaminen dar<sup>2-7</sup>). 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 %)<sup>8</sup>). 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)<sup>9</sup>).



**2, 3 a** : R = NMe<sub>2</sub>      **b** : R = Ph

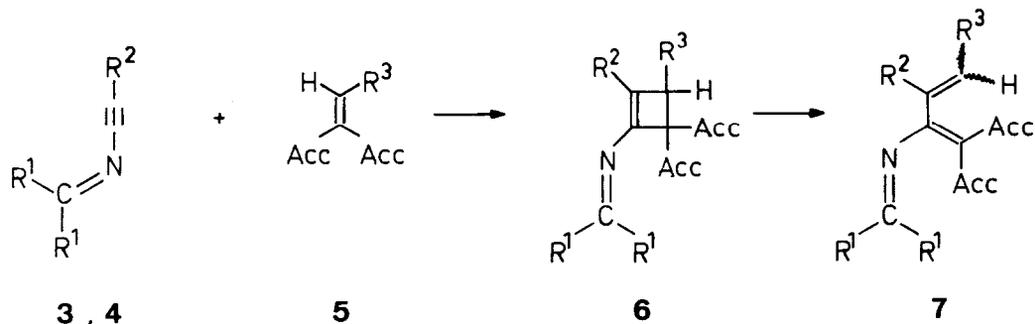
Die Konstitution der Inimin-Derivate 3 und 4 ist durch die Existenz von Absorptionen des Acetylen- und des Azomethin-Teils in den IR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren belegt (s. Tabelle).

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 [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; $\delta$ -Werte)	$^{13}\text{C}$ -NMR
<u>3a</u>	24% a)	2155 s,br/ (1655 s) <sup>b)</sup> 1590 s 1520 vs	2.97 (s, NMe <sub>2</sub> )	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 <sub>2</sub> ) 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  $-10^\circ\text{C}$  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.

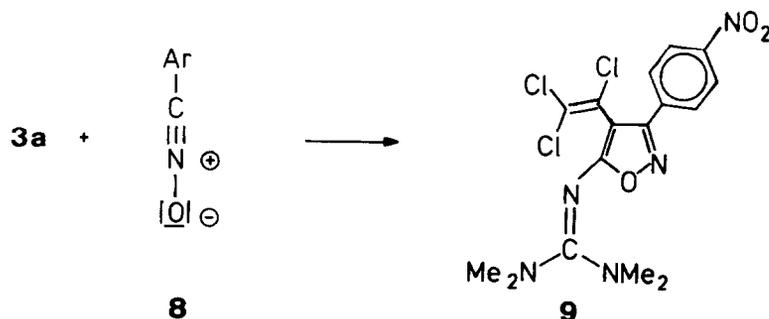
Um vorläufige Aussagen über die Reaktivität machen zu können und um einen ersten Eindruck von dem "Elektronenreichtum" der das Imin-Stickstoffatom-tragenden Dreifachbindung zu gewinnen, setzten wir unsere Inimine 3 mit einigen Reagenzien um, deren hohe Reaktionsbereitschaft gegenüber Inaminen bekannt ist <sup>10)</sup>: 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 <sup>11)</sup> 7a und 7b <sup>12)</sup>, das Cyclobuten 6c <sup>13)</sup> bzw. das Isoxazol 9 <sup>14)</sup> lieferte, ließ sich das Diphenylmethylene-Derivat 3b bisher nur mit dem sehr reaktiven Bis(phenylsulfonyl)ethylen 5c umsetzen, wobei das (2+2)-Cycloaddukt <sup>15)</sup> 6d erhalten wurde.



Umsetzungen	Produkt	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Acc b)
<u>3a</u> + <u>5a</u> →	<u>[6a]</u> → <u>7a</u>	NMe <sub>2</sub>	-CCl=CCl <sub>2</sub>	Ph	CN
<u>3a</u> + <u>5b</u> →	<u>[6b]</u> → <u>7b</u>	NMe <sub>2</sub>	-CCl=CCl <sub>2</sub>	Ph	SO <sub>2</sub> Ph
<u>3a</u> + <u>5c</u> →	<u>6c</u>	NMe <sub>2</sub>	-CCl=CCl <sub>2</sub>	H	SO <sub>2</sub> Ph
<u>3b</u> + <u>5c</u> →	<u>6d</u>	Ph	-CCl=CCl <sub>2</sub>	H	SO <sub>2</sub> Ph
<u>4</u> + <u>5c</u> →	<u>6e</u> <sup>a)</sup>	NMe <sub>2</sub>	-C≡C-SiMePh <sub>2</sub>	H	SO <sub>2</sub> 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%)<sup>16)</sup> und das kristalline Diaddukt 6f (20%)<sup>17)</sup>, 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 (SiMe<sub>3</sub> statt H) → 3b (24 %); Zusatz von Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> F<sup>-</sup> 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<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.97 (s, 12 H, NMe<sub>2</sub>), 7.37 (mc, 6H, Aryl-H Vinyl-H) cm<sup>-1</sup>.
- 12) 7b: 58 % Ausb., aus Dichlormethan/Ether blaßgelbe Kristalle mit Zers.-P. 203-204 °C. - IR(KBr): 1554s, br, 1525vs (C=N) cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.82 (s, 12 H, NMe<sub>2</sub>), 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<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.82 (s, 12H, NMe<sub>2</sub>), 3.20 (s, 2H, Ring-CH<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 33.19 (t, ↓ = 146.9 Hz, Ring CH<sub>2</sub>).
- 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/NO<sub>2</sub>) cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.97 (s, NMe<sub>2</sub>), 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<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.21 (s, 2H, Ring CH<sub>2</sub>), 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<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.61 (s, 3H, SiMe), 2.78 (s, 12H, NMe<sub>2</sub>), 3.02 (s, 2H, Ring-CH<sub>2</sub>), 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<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.77 (s, 3H, SiMe), 2.63 (s, 12H, NMe<sub>2</sub>), 2.54, 3.40 (2s, je 2H, 2 Ring CH<sub>2</sub>), 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).