

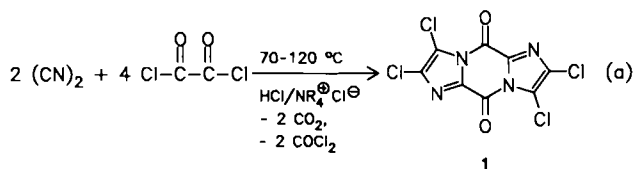
# Katalytische Synthesen funktionalisierter Stickstoffheterocyclen aus Dicyan\*\*

Von Jörg Sundermeyer und Herbert W. Roesky\*

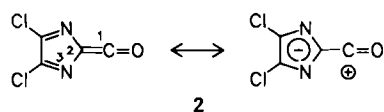
Professor Wolfgang Sundermeyer zum 60. Geburtstag gewidmet

In den vergangenen Jahren wurde in dieser Zeitschrift mehrfach über neuartige Heterocyclensynthesen ausgehend von Dicyan berichtet<sup>[1]</sup>. Mit den Katalysatorsystemen  $\text{HCl}/\text{NR}_4^+\text{Cl}^-$  (Adogen®) und  $\text{HBr}/\text{NBu}_4^+\text{Br}^-$  haben wir nun überraschend einfache Synthesewege gefunden, um halogenierte aromatische Heterocyclen in guten Ausbeuten direkt aus Dicyan und Oxalylchlorid bzw. -bromid aufzubauen.

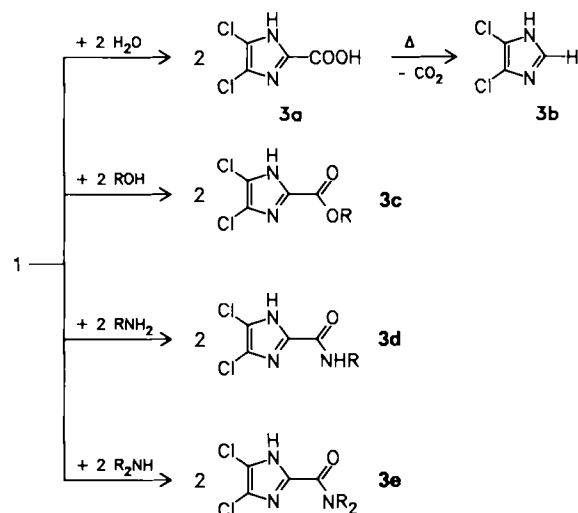
Dicyan reagiert bei 70–120°C in Gegenwart katalytischer Mengen HCl und eines quartären Ammoniumchlorids mit Oxalylchlorid zum Tricyclus **1** [Gl. (a)]. Als gasförmige Reaktionsprodukte fallen Kohlendioxid und Phosgen sowie geringe Anteile CO an.



**1** kann man als ein ungewöhnliches Kopf-Schwanz-1,3-Dimer des in kondensierter Phase bisher nicht isolierten Ketens **2** auffassen. In der Tat beobachtet man im EI-



Massenspektrum  $1/2 M^\circ$  als Basispeak. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **1** zeigt vier Signale. Ein von dem üblicher Ketens-Dimere<sup>[2]</sup> abweichendes Reaktionsverhalten sowie die  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Absorptionsfrequenz von  $1745 \text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum untermauern die zentrale Dilactamstruktur. Ammoniak, primäre und sekundäre Amine spalten **1** exotherm – Alkohole und Wasser beim Erwärmen unter Basenkatalyse – nahezu quantitativ in zwei Äquivalente der bisher nicht



[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. J. Sundermeyer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

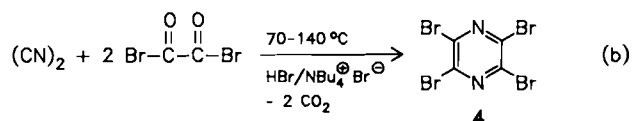
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

auf einfachem Weg darstellbaren 4,5-Dichlorimidazol-2-carbonsäure-Derivate **3a**, c–e. **3a** kann zum Imidazol **3b** decarboxyliert werden. Tabelle 1 enthält einige charakteristische Daten dieser Imidazole.

Tabelle 1. Charakteristische Daten der Imidazole **3a**–e.

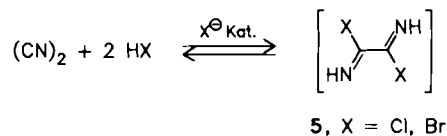
<b>3a</b> : Fp = 160°C (Zers.); Ausbeute: 91%. – EI-MS: $m/z$ 180 ( $M^\circ$ , 50%), 136 ( $[M^\circ - \text{CO}_2]$ , 100). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2650–3400 ( $\nu(\text{NH assoz.}) + \nu(\text{OH})$ ), 1600–1700 $\text{cm}^{-1}$ (br)
<b>3b</b> : Fp = 179°C; Ausbeute: 60%. – EI-MS: $m/z$ 136 ( $M^\circ$ , 100%), 109 ( $[M^\circ - \text{HCN}]$ , 95). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 2500–3100 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu(\text{NH assoz.})$ ). – $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , 25°C): $\delta$ = 12.2 (br; NH), 7.82 (s, 1 H)
<b>3c</b> ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{CF}_3$ ): Fp = 187°C; Ausbeute: 78%. – EI-MS: $m/z$ 262 ( $M^\circ$ , 24%), 162 ( $[M^\circ - \text{F}_3\text{CCH}_2\text{OH}]$ , 100). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1740 ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ , vs), 1160–1200 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu(\text{C}-\text{F})$ , vs). – $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , 25°C): $\delta$ = 13 (br, NH), 4.93 (q, 2 H, $^3J_{\text{CF}} = 8.7 \text{ Hz}$ ). – $^{19}\text{F}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , 25°C): $\delta$ = –73.22 (t, $^3J_{\text{CF}} = 8.7 \text{ Hz}$ )
<b>3d</b> ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ): Fp = 246°C; Ausbeute: 92%. – EI-MS: $m/z$ 255 ( $M^\circ$ , 20%), 163 ( $[M^\circ - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}]$ , 10). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1660 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ , vs)
<b>3e</b> ( $\text{R}_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ): Fp = 218°C; Ausbeute: 93%. – EI-MS: $m/z$ 249 ( $M^\circ$ , 10%), 163 ( $[M^\circ - \text{NC}_4\text{H}_8\text{O}]$ , 20). – IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1610 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ , br, vs)

Bemerkenswerterweise liefert die Reaktion von Dicyan mit Oxalylbromid unter analogen Katalysebedingungen in über 70% Ausbeute das Tetrabrompyrazin **4** und Kohlendioxid [Gl. (b)].



**4** zeigt eine breite baktericide Aktivität<sup>[3]</sup>. Da sich die Bromatome leicht nucleophil substituieren lassen, ist **4** zudem als zentraler Synthesebaustein zum Aufbau antitumoraktiver Wirkstoffe<sup>[4a]</sup> sowie von Heterocyclen mit hoher Elektronenaffinität<sup>[4b]</sup> von Interesse. Chlorimidazole des Typs **3** oder auch das Tetrabrompyrazin **4** und seine Derivate lassen sich nicht oder nur in schlechten Ausbeuten durch nachträgliche Halogenierung<sup>[5]</sup> der auf klassischem Weg erhaltenen Grundkörper herstellen.

Den Umsetzungen (a) und (b) ist wahrscheinlich gemeinsam, daß Dicyan mit dem Katalysator in einem vorgelegerten Gleichgewicht zu dem in freier Form unbeständigen Oxalsäureimidhalogenid **5** reagiert. Über teilweise ir-



reversible Folgereaktionen (*N*-Acylierung, Ringschluß, *O*-Acylierung, Decarboxylierung) reagiert **5** mit Oxalylhalogenid unter Rückbildung des Katalysators zu funktionalisierten Heteroarenen.

## Experimentelles

**1**: In einem 500mL-Monel-Zylinder werden 9 g wasserfreies Adogen® (Aldrich) und 125 mL Oxalylchlorid in 220 mL Dichlormethan gelöst und anschließend 26 g Dicyan und 3 g HCl einkondensiert. Diese Mischung wird 3 d gerührt, wobei die Temperatur schrittweise von 70 auf 120°C erhöht wird. Anschließend wird der Autoklav entspannt und das in Form goldgelber Kristallplättchen ausgefallene Rohprodukt von löslichen Verunreinigungen durch Filtration und Waschen mit THF getrennt. Ausbeute: 48.5 g (60% bezogen auf  $(\text{CN})_2$ ). Sofern das Produkt durch Spuren von  $(\text{CN})_2$  verunreinigt

ist, ist es grünlich-gelb und wird praktisch verlustfrei durch Sublimation bei  $300^{\circ}\text{C}/10^{-1}$  mbar gereinigt;  $F_p > 270^{\circ}\text{C}$ . **1** ist in den gängigen organischen Lösungsmitteln nur wenig löslich. – IR (Nujol):  $\bar{\nu} = 1745\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ , vs). – EI-MS:  $m/z$  326 ( $M^{\oplus}$ , 24%), 162 ( $1/2 M^{\oplus}$ , 100), 134 ( $1/2 M^{\oplus} - \text{CO}$ , 17); FI-MS:  $m/z$  326 ( $M^{\oplus}$ ), korrekte Isotopenverteilung für  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_3$ . –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 145.9, 135.5, 131.9, 116.8$ .

**4**: In einem 300mL-Monel-Zylinder werden 5 g Tetrabutylammoniumbromid und 53 mL Oxalylbromid in 150 mL Dichlormethan gelöst und anschließend 8 g Dicyan und 8 g HBr-Gas einkondensiert. Diese Mischung wird 3 d gerührt, wobei die Temperatur schrittweise von  $70$  auf  $140^{\circ}\text{C}$  erhöht wird. Anschließend wird der Autoklav entspannt und die braune Reaktionslösung im Vakuum zur Trockne eingengt. Aus dem Abdampfdruckstand sublimiert bei  $100\text{--}130^{\circ}\text{C}/10^{-1}$  mbar **4**. Ausbeute: ca. 45 g weiße Kristalle (73% bezogen auf Dicyan). Falls nötig, kann **4** durch Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$  oder Säulenfiltration (40 g Produkt auf  $80\text{ g SiO}_2$  (0.060–0.200 mm), Eluieren mit  $\text{CHCl}_3$ ) weiter gereinigt werden;  $F_p = 150\text{--}151^{\circ}\text{C}$ . – IR (Nujol):  $\bar{\nu} = 1348$  (m), 1270 (vs), 1195 (w), 1140 (s), 1035 (s), 515 (m),  $468\text{ cm}^{-1}$  (m). – EI-MS:  $m/z$  396 ( $M^{\oplus}$ , 100%), 315 ( $[M^{\oplus} - \text{Br}]$ , 50). –  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $25^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = 139.6$ .

Eingegangen am 6. Mai 1988 [Z 2747]

- [1] 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; D. Günther, D. Bosse, *ibid.* **92** (1980) 138 bzw. **19** (1980) 138; H. W. Roesky, K. Keller, J. W. Bats, *ibid.* **95** (1983) 904 bzw. **22** (1983) 881; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1323.
- [2] Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. VII/4, Thieme, Stuttgart 1968, S. 264 ff.
- [3] A. H. Gulbenk, US-Pat. 3471496 (1966), Dow Chemical Co.; *Chem. Abstr.* **71** (1969) P124489b.
- [4] a) Y. C. Tong, *J. Heterocycl. Chem.* **12** (1975) 1127; b) Y. Yamashita, K. Saito, T. Suzuki, C. Kabuto, T. Mukai, T. Miyashi, *Angew. Chem.* **100** (1988) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 434.
- [5] a) K. H. Büchel, H. Erdmann, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1625; b) J. J. Baldwin, P. K. Lumma, F. C. Novello, G. S. Ponticello, J. M. Spragne, D. E. Duggan, *J. Med. Chem.* **20** (1977) 1189; c) A. W. Lutz, S. DeLorenzo, *J. Heterocycl. Chem.* **4** (1967) 399.

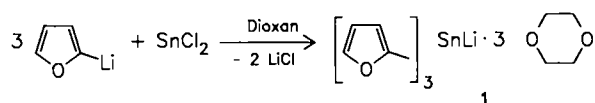
## Festkörperstruktur eines Lithiumtriorganostannats

Von Michael Veith\*, Cornelius Ruloff, Volker Huch und Fritz Töllner

Professor Hans Bock zum 60. Geburtstag gewidmet

Zur Übertragung von Triorganostannylgruppen auf elektrophile Zentren werden seit vielen Jahren Lithiumtriorganostannate verwendet<sup>[1,2]</sup>. Während es an Methoden zu ihrer Synthese nicht mangelt<sup>[3]</sup>, scheiterten direkte Strukturuntersuchungen bisher, weil die Verbindungen weder isolierbar noch kristallisierbar waren. Besonders im Zusammenhang mit mechanistischen Fragen gibt es kontroverse Diskussionen, ob z. B. das Lithiumatom direkt an das Zinnatom gebunden ist oder ein Ionenpaar vorliegt<sup>[3]</sup> oder wann man mit diesen unterschiedlichen Strukturen rechnen muß. Unsere Erfahrungen auf dem Gebiet der Metallalkoxystannate nutzend<sup>[4]</sup>, ist es uns nun gelungen, Lithiumtris( $\alpha$ -furyl)stannat **1** als erste Verbindung dieser Art kristallin zu erhalten und durch Röntgenstrukturanalyse zu untersuchen.

Zur Synthese von **1** verwendeten wir  $\alpha$ -Furyllithium<sup>[5]</sup> und Zinn(II)-chlorid. Das in farblosen Kristallplättchen anfallende **1** enthält formal noch drei Dioxanmoleküle pro Lithiumatom.



[\*] Prof. Dr. M. Veith, Dipl.-Chem. C. Ruloff, Dr. V. Huch, Dr. F. Töllner  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
D-6600 Saarbrücken

Die Dioxanmoleküle sind unterschiedlich stark gebunden. Unter reduziertem Druck und bei leicht erhöhter Temperatur ( $10^{-3}$  Torr,  $50^{\circ}\text{C}$ ) lassen sich zwei dieser Moleküle aus der Verbindung abspalten (Elementaranalyse des verbleibenden Produktes). In Tabelle 1 sind die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten der Wasserstoffatome des Furylrestes von **1** sowie die Kenngrößen der Elementarzelle von **1** zusammengestellt.

Tabelle 1. Einige  $^1\text{H}$ -NMR-, Kristall- und Strukturparameter von **1**.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{Li}_2\text{O}_{18}\text{Sn}_2$ ,  $M_r = 1182.29\text{ g mol}^{-1}$

$^1\text{H}$ -NMR (nur Furyl-Bereich,  $[\text{D}_3]\text{Acetonitril}$ ):  $\delta = 6.25$  (dd,  $J(\text{H}_a, \text{H}_c) = 1.6\text{ Hz}$ , 1H,  $-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$ ),  $6.33$  (d,  $J(\text{H}_a, \text{H}_b) = 2.9\text{ Hz}$ , 1H,  $-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$ ),  $7.71$  (d,  $J(\text{H}_b, \text{H}_c) = 0.5\text{ Hz}$ , 1H,  $-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$ )

Triklin, Raumgruppe:  $P\bar{1}$ ,  $a = 1089(1)$ ,  $b = 1372(1)$ ,  $c = 1974(3)\text{ pm}$ ,  $\alpha = 102.5(1)$ ,  $\beta = 104.6(1)$ ,  $\gamma = 91.25(8)^{\circ}$ ,  $V = 2775 \times 10^6\text{ pm}^3$ ,  $Z = 2$ ; 7037 Reflexe im Bereich  $3^{\circ} < 2\theta < 50^{\circ}$ , davon 2603 als „nicht beobachtet“ eingestuft ( $F_0 < 4 \cdot \sigma_{F_0}$ ), 445 Parameter.  $R = 0.073$ ,  $R_w = 0.084$

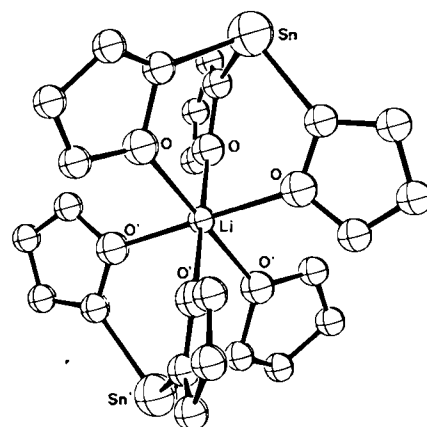
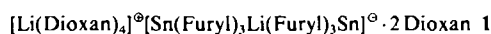


Abb. 1. Struktur des Anions  $[\text{Sn}(\text{Furyl})_3\text{Li}(\text{Furyl})_3\text{Sn}]^{2-}$  von **1**. Bei den unbeschrifteten Atomen handelt es sich um C-Atome. Im Kation  $[\text{Li}(\text{Dioxan})_4]^+$  findet man folgende Li-O-Abstände: 186(3), 193(3), 193(3) und 194(3) pm. Einige gemittelte Bindungslängen [pm] und -winkel  $[\circ]$  im Anion: Sn-C 218.8(9), Li-O<sub>eq</sub> 209.6(9), Li-O<sub>ax</sub> 229(1), C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> 136(1), C<sub>β</sub>-C<sub>γ</sub> 141(1), C<sub>γ</sub>-C<sub>δ</sub> 131(1), C<sub>α</sub>-O 141(1), C<sub>β</sub>-O 138(1); C-Sn-C 96(2), O-Li-O 87–93.

In Abbildung 1 ist als Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse<sup>[6]</sup> das zentrosymmetrische Anion von **1** gezeichnet. Verbindung **1** ist demnach nicht als einfaches Tris(furyl)lithiumstannat zu formulieren, sondern als ein Ionenpaar aus einem von vier Dioxaneinheiten koordinierten Lithium-Ion und einem komplexen Anion. Das Anion entsteht formal durch Reaktion eines Lithium-Ions mit zwei Tris(furyl)stannat-Ionen. Zwei kristallographisch unabhängige, aber strukturell sehr ähnliche Anionen befinden sich mit ihren Inversionszentren auf den Positionen 0, 0, 0 und 0, 0, 0,5 der Elementarzelle, während das Kation eine allgemeine Lage einnimmt. Ohne Wechselwirkung mit Metallatomen füllen zwei Dioxanmoleküle den Kristall noch zusätzlich auf, so daß man folgende allgemeine Formel für die kristallisierte Verbindung **1** angeben kann:



Die Zinnatome haben die für dreifach koordinierte Zinn(II)-Atome typische pyramidale Umgebung<sup>[7]</sup> mit C-Sn-C-Winkel nahe an  $90^{\circ}$ . Während das Lithiumatom im Kation  $[\text{Li}(\text{Dioxan})_4]^+$  fast ideal tetraedisch koordiniert ist, hat es im Anion eine verzerrt oktaedrische Umgebung von Sauerstoffatomen der Furylgruppen. Vier Abstände zu den „äquatorialen“ Sauerstoffatomen (Mittelwert 209.6(9)