

Abb. 2. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Th1-P1 2.809 (6), Th1-P2 2.898 (7), Th1-P3 2.892 (6), Th2-P1 2.994 (7), Th2-P2 2.974 (8), Th2-P3 2.910 (6), Th2-Cl 2.675 (5), Th1-Cp* (Zentrum) 2.54 2.54, Th2-Cp* (Zentrum) 2.59 2.605, P1-P2 2.171 (9), P2-P3 2.192 (9), P1-P3 2.192 (8), P1-Th1-P2 44.7 (2), P2-Th1-P3 44.5 (2), P1-Th1-P3 45.2 (2), P1-Th2-P2 42.7 (2), P2-Th2-P3 43.7 (2), P1-Th2-P3 43.6 (2), P1-Th2-Cl 82.9 (2), P2-Th2-Cl 80.5 (2), P3-Th2-Cl 120.1 (2). \odot = C7Bu.

umgeben ist. Die Abstände $\text{Cl} \cdots \text{P1}$ und $\text{Cl} \cdots \text{P2}$ liegen mit 3.76 bzw. 3.66 Å im nichtbindenden Bereich.

Arbeitsvorschrift

2 [**3**]: 2.00 g (3.12 mmol) **1** [11], gelöst in 10 mL Toluol, und 0.77 g (6.24 mmol) P_4 [und 0.16 g (0.94 mmol) $\text{MgCl}_2(\text{OEt}_2)$] werden im verschlossenen Schlenkrohr bei 100 °C ca. 20 h gerührt (^1H -NMR-Kontrolle), wobei die orangefarbene Lösung langsam dunkler wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels und anschließender Sublimation von P_4 (0.01 Torr, 60 °C, 1 h) wird der feste, rotbraune Rückstand nur bei 2 einige Male mit je 5 mL kaltem Hexan gewaschen. **2** fällt als gelbes Pulver an (^1H -NMR-spektroskopische Reinheit > 90%). Nach Aufnehmen in Toluol, Filtration über Filterflocken [bei **3** scheiden sich geringe Mengen eines rotbraunen, in den gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslichen Niederschlags ab] und Kristallisation bei – 18 °C erhält man 0.66 g (31 %) [1.64 g (81 %)] bernsteinfarbene [gelborange] Kristalle [teilweise verwachsene Nadeln].

Eingegangen am 12. November 1990 [Z 4276]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

1, 132018-66-9; **2**, 132018-69-8; **2**·3 Toluol, 132018-69-0; **3**, 132018-68-9; P_4 , 12185-10-3.

- [1] Theoretische Untersuchungen wurden an den P_6 -Isomeren Hexaphosphabenzol, Hexaphosphaprisman und Hexaphosphadewarbenzol durchgeführt. R. Janoschek, *Chem. Ber.* 122 (1989) 2121, zit. Lit.
[2] Neueste Übersicht: O. J. Scherer, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1104.
[3] Für ab-initio-Studien siehe: a) J. E. Rice, R. D. Amos, N. C. Handy, T. J. Lee, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 963; b) J. K. Burdett, C. J. Marsden, *New J. Chem.* 12 (1988) 797; c) T. P. Hamilton, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* 166 (1990) 303.
[4] ^{31}P -NMR (162 MHz, 85 proz. H_3PO_4 ext.): **2** (293 K, $[\text{D}_6]$ Toluol): AA'MM'Q₂-System (AA' = P3P5, MM' = P1P2, Q = P4P6). $\delta(\text{P}_{\text{AA}'}) = 125.3$ („q“), $\delta(\text{P}_{\text{MM}'}) = 18.4$ (entartetes AA'MM'-Teilspektrum), $\delta(\text{P}_Q) = -41.9$ (t), $^1J(\text{AQ}) = ^1J(\text{A'Q}) = 200$ Hz, $^1J(\text{MM}') = 159$ Hz, $^1J(\text{AM}) = ^1J(\text{A'M}) = 239$ Hz, $^2J(\text{MQ}) = ^2J(\text{M'Q}) = 0.5$ Hz, $^2J(\text{AM}') = ^2J(\text{A'M}) = 12$ Hz, $^2J(\text{AA'}) = 1.0$ Hz. Spektrensimulation (PANIC-Programm, Version 850501.1, Fa. Bruker), Basisparameter: $^1J(\text{AQ}) = ^1J(\text{A'Q}) = 200$ Hz, $^1J(\text{MM}')$ und $^1J(\text{AM}) = ^1J(\text{A'M})$ aus der Berechnung des entarteten AA'MM'-Teilspektrums ($^2J(\text{AA'}) = 0$); **3** (293 K, CD_2Cl_2): $\delta = -75.7$ (s, $\Delta\nu_{1,2} = 300$ Hz), 193 K: A₂B-System (A = P1P2, B = P3), $\delta(\text{P}_A) = -69.7$ (d), $\delta(\text{P}_B) = -94.5$ (t), $^1J(\text{AB}) = 166.7$ Hz, $T_c = 263 \pm 5$ K, $\Delta G_c^\ddagger = 44 \pm 3$ kJ mol⁻¹. ^1H -NMR (400 MHz, 293 K, C_6D_6): **2**: $\delta = 6.27$ (dd, br., 4H), 6.11 (dd, br., 4H), 5.50 (dd, br., 4H), $^3J(\text{HH}) \approx ^4J(\text{HH}) \approx 2$ Hz, 1.65 (s, 36H), 1.29 (s, 36H); **3**: Je zwei symmetrisch äquivalente Cp*-Liganden pro Thorium, Cp* an Th2 mit diastereotopen Gruppen, Cp* an Th1: $\delta = 7.1$ (t, 2H), 5.78 (d, $^4J(\text{HH}) = 2.6$ Hz, 4H), 1.38 (s, 36H), Cp* an Th2: $\delta = 6.39$ (dd, 2H), 6.13 (dd, 2H), 6.09 (dd, 2H), $^3J(\text{HH}) \approx ^4J(\text{HH}) \approx 1.6$ Hz, 1.67 und 1.65 (s, 18H).
[5] a) **2**, das drei Moleküle Toluol enthält, kristallisiert monoklin, P2_1 , c; a = 11.263(2), b = 18.838(2), c = 34.974(5) Å; $\beta = 95.96(2)^\circ$; Z = 4; 6779 unabhängige Reflexe ($\text{MoK}\alpha$; $1.5 \leq \theta \leq 20^\circ$), davon 3983 beobachtet mit $I \geq 2\sigma(I)$; 281 Parameter, R = 0.060, $R_w = 0.065$ [Sc]; b) **3** kristallisiert orthorhombisch, $\text{P2}_12_12_1$, a = 18.194(1), b = 26.246(3), c = 11.714(1) Å; Z = 4; 4292 unabhängige Reflexe ($\text{MoK}\alpha$; $1.5 \leq \theta \leq 23^\circ$), davon 3113 beobachtet mit $I \geq 2\sigma(I)$; 263 Parameter, R = 0.047, $R_w = 0.046$ [Sc];

c) Lösung und Verfeinerung der Strukturen mit den Programmsystemen SHELX-76, SHELXS-86. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-55098, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [6] P. Jutzi, R. Kroos, A. Müller, M. Penk, *Angew. Chem.* 101 (1989) 628; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 600.
[7] a) M. Baudler, Y. Aktalay, K.-F. Tebbe, T. Heinlein, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 967; b) P. Jutzi, R. Kroos, A. Müller, H. Bögge, M. Penk, *Chem. Ber.* 124 (1991) 75; c) noch bekannt ist das $\text{P}_6(\text{tBu})_4$ -Isomer mit zwei durch eine σ -Bindung verknüpften P_3 -Ringen: M. Baudler, B. Makowka, *Angew. Chem.* 96 (1984) 976; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 987.
[8] Zum Beispiel: D. A. Wroblewski, R. R. Ryan, H. J. Wasserman, K. V. Salazar, R. T. Paine, D. C. Moody, *Organometallics* 5 (1986) 90; J. M. Ritchey, A. J. Zozulin, D. A. Wroblewski, R. R. Ryan, H. J. Wasserman, D. C. Moody, R. T. Paine, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 501; P. J. Hay, R. R. Ryan, K. V. Salazar, D. A. Wroblewski, A. P. Sattelberger, *ibid.* 108 (1986) 313.
[9] Übersichtsartikel: M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* 94 (1982) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 330.
[10] P. C. Blake, M. F. Lappert, J. L. Atwood, H. Zhang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1148.
[11] B. Werner, O. J. Scherer, unveröffentlicht.

Mono-N-Funktionalisierung von Tetraaza-Makrocyclen über Phosphoryl-geschützte Zwischenstufen**

Von Ayoub Filali, Jean-Jacques Yaouanc und Henri Handel*

Wegen des hohen Preises für Azacoronanden sollte eine Mono-N-Funktionalisierung quantitativ und direkt erfolgen^[1]. In den letzten zehn Jahren wurde über einige P^{III} - und P^{V} -haltige Tetraaza-Makrocyclen berichtet^[2], die überraschenderweise bisher noch nicht für Synthesen angewendet wurden. Unsere Untersuchungen zur selektiven Mono-N-Alkylierung von Tetraaza-Makrocyclen^[3] legten nahe, daß phosphorylierte Makrocyclen potentielle Vorstufen monofunktionalisierter Tetraaza-Makrocyclen sind, da man sie als cyclische Analoga des Hexamethylphosphorsäuretriamids betrachten kann, die neben drei inerten ein reaktives Stickstoffatom enthalten.

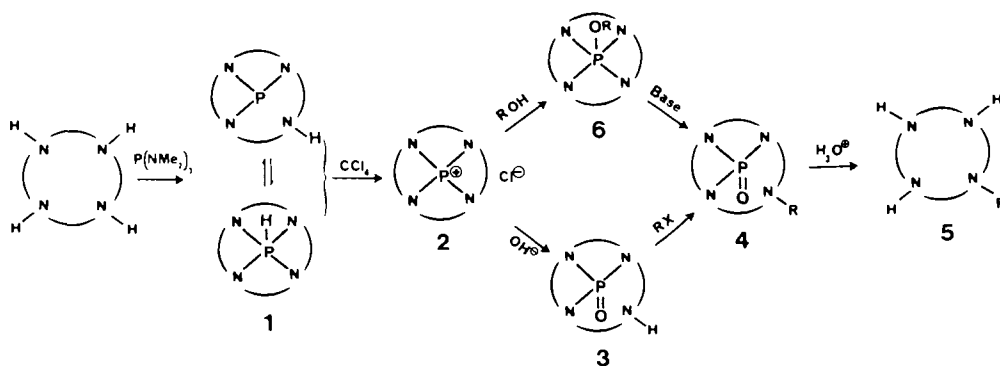
Wir berichten hier über die Reaktionen dieser phosphorylierten Makrocyclen mit einigen Elektrophilen RX, die nach Entfernung der Phosphoryl-Schutzgruppen entsprechend Schema 1 mono-N-funktionalisierte Liganden liefern.

Die Polyaminophosphorane **1** wurden in bekannter Weise durch Transaminierung von Hexamethylphosphorsäuretriamid mit geeigneten Tetraazacycloalkanen erhalten. Nach Atkins und Richman^[2a] liegen diese Verbindungen als P^{III} / P^{V} -Tautomere vor. Nach der Oxidation mit CCl_4 wurden die erhaltenen Phosphoniumsalze **2** mit NaOH quantitativ zu den P-Oxiden **3** hydrolysiert. Die Reaktion mit einem geeigneten Elektrophil lieferte schließlich, nach Hydrolyse des Zwischenprodukts **4**, den gewünschten mono-N-substituierten Makrocyclen **5**.

Die Reaktion von Alkoholen mit dem Phosphoniumsalz **2** führte im allgemeinen zu stabilen, destillierbaren Alkoxyphosphoranen **6**^[2b]. Im speziellen Fall aktivierter Alkohole wie Benzyl-, Allyl- oder Propargylalkohol beobachteten wir jedoch, daß **6** zum N-alkylierten Zwischenprodukt **4** isomeri-

[*] Prof. H. Handel, Dr. J. J. Yaouanc, A. Filali
Unité de Recherche Associée au CNRS No 322
Chimie, Electrochimie et Photochimie Moléculaires
Faculté des Sciences et Techniques
6, Avenue le Gorgeu, F-29287 Brest (Frankreich)

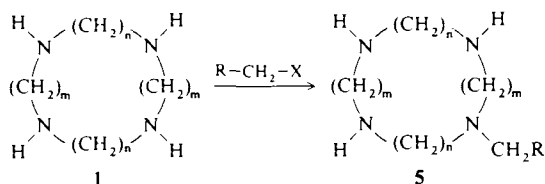
[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique gefördert.



Schema 1.

siert. Nach diesem Prinzip wurde eine Reihe von Makrocyclen alkyliert (Tabelle 1). Die Anwendung dieser Methode auf weniger symmetrische Aza-Makrocyclen (z. B. Isocyclam (3322)) führte zu einer Mischung von Regioisomeren, die mit den üblichen Techniken nur schwer getrennt werden können; die Methode ist daher besser für symmetrische Makrocyclen geeignet.

Tabelle 1. Mono-N-Funktionalisierung von Tetraaza-Makrocyclen 1.



I	n	m	R	X	Ausb. [%]	$\delta(^1\text{H})$ [a]	m/z (M^+)
Cyclen (2222)	2	2	C_6H_5	Br	90	3.7	262
			C_6H_5	OH	80		
Cyclam (2323)	2	3	C_6H_5	Br	96	3.6	290
			C_6H_5	OH	92		
			$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$	Br	80		
			$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$	OH	75	3.1	240
			$\text{HC}\equiv\text{C}$	Br	92		
			$\text{HC}\equiv\text{C}$	OH	83	3.5	238
			Fc [b]	Cl	80		
			Fc [b]	OH	85	3.6	384
			$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	Br	86	[c]	304
			$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2$	Br	75	[c]	318
			$n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}$	Br	75	[c]	368
„3333“	3	3	C_6H_5	Br	90		
			C_6H_5	OH	80	3.5	318
„3434“	3	4	C_6H_5	Br	93	3.5	346

[a] Signal der exocyclischen N-CH_2 -Gruppe. [b] Fc = Ferrocenyl. [c] Vom Signal der endocyclischen N-CH_2 -Gruppe überlagert.

Dieses einfach durchzuführende Verfahren ist somit eine leistungsfähige Strategie zur Synthese mono-N-funktionalisierter Tetraaza-Makrocyclen.

Experimentelles

Allgemeines Verfahren: Der in trockenem Toluol (30 mL) gelöste Tetraaza-Makrocyclen 1 (1.0 mmol) wurde unter Rückfluß mit Hexamethylphosphorsäuretriamid (1.0 mmol) erhitzt, bis die Dimethylamin-Entwicklung beendet war. Nachdem die auf 0–5 °C abgekühlte Lösung mit einem Überschuß von CCl_4 versetzt wurde, schied sich ein weißer Feststoff ab. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das verbliebene rohe Phosphoniumsalz 2 in 2 N NaOH (5 mL) aufgenommen. Die wäßrige Phase wurde mit CHCl_3 (2 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und anschließend im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der rohe phosphorylierte Tetraaza-Makrocyclen 3 war für die nachfolgenden Reaktionen genügend rein [4].

5: Eine Lösung von 3 in 20 mL trockenem Dimethylformamid (DMF) wurde mit einem Überschuß von trockenem Na_2CO_3 versetzt und auf 100 °C erhitzt. Das Alkylierungsreagens wurde mit einer Spritze zugegeben und das Reaktionsgemisch weitere 2 h bei 100 °C gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 3 N HCl (10 mL) aufgenommen und 10 h unter Rückfluß erhitzt. Der pH-Wert wurde mit NaOH-Plättchen auf 12 eingestellt. Nach Extraktion mit CHCl_3 wurden die vereinigten organischen Phasen getrocknet und eingedampft. Der reine mono-N-alkylierte Tetraaza-Makrocyclen 5 wurde im allgemeinen als öliges Rückstand erhalten.

Modifiziertes Verfahren: Direkte Alkylierung des Phosphoniumsalzes 2: 2 wurde mit einer Lösung des entsprechenden Alkohols (1 mmol) in DMF umgesetzt (Schema 1). Das Lösungsmittel wurde entfernt und durch trockenes DMF (20 mL) ersetzt. Nach Zugabe von Na_2CO_3 im Überschuß wird die Lösung 2 h auf 100 °C erhitzt und anschließend wie oben aufgearbeitet. Alle mono-N-alkylierten Tetramine lieferten zufriedenstellende IR-, MS- und ^1H -NMR-Daten.

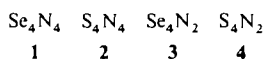
Eingegangen am 12. November 1990 [Z 4277]

- a) K. E. Krakowiak, J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 3364; b) T. A. Kaden in F. Vögtle, F. Weber (Hrsg.): *Host Guest Complex Chemistry, Vol. III*, Springer, Berlin 1984, S. 157; c) I. M. Helps, D. Parker, T. R. Morphy, J. Chapman, *Tetrahedron* 45 (1989) 219.
- a) T. J. Atkins, J. E. Richman, *Tetrahedron Lett.* 52 (1978) 5149; b) J. E. Richman, J. J. Kubala, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 749; c) J. E. Richman, R. B. Flay, O. D. Gupta, *ACS Symp. Ser.* 171 (1981) 271; d) J. M. Dupart, A. Grand, J. G. Riess, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1167; e) F. Bouvier, J. M. Dupart, A. Grand, J. G. Riess, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2090.
- H. Handel, H. Chaumeil, Europäisches Pat. 88400839.2. (1988). CNRS.
- Das P=O-Derivat von „3434“ zeigt ein ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta = -18.4$, andere phosphorylierte Makrocyclen sind in [2c] aufgeführt.

Se_4N_2 , ein neues Selenitrid

Von Kurt Dehnicke*, Fritjof Schmock, Klaus F. Köhler und Gernot Frenking

Unter den binären Nitriden des Selen ist bis heute nur das hochexplosive Tetraselentetranitrid 1 bekannt^[1], dessen Kristallstrukturanalyse^[2] starke intermolekulare $\text{Se} \cdots \text{N}$ -Kontakte zwischen den Käfigmolekülen erkennen läßt, die seine Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln verständlich machen. Diese Eigenschaften schränken seine Anwendung als präparativ nützliches Reagens im Gegensatz zu der des gut untersuchten Tetraschwefeltetranitrids 2^[3] sehr stark ein. Es sind daher nur wenige Reaktionen mit 1 bekannt^[4–7].



* Prof. Dr. K. Dehnicke, F. Schmock, Dipl.-Chem. K. F. Köhler, Prof. Dr. G. Frenking
Fachbereich Chemie der Universität
Hans Meerwein-Straße, W-3550 Marburg.