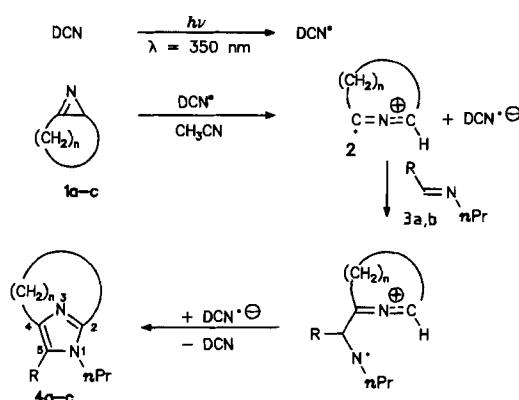


Darstellung von Imidazolo- und Pyrrolophanen durch [3+2]-Cycloadditionen mit Azaallenyl-Radikalkationen **

Von Felix Müller und Jochen Mattay*

Cyclophane und Heterocyclophane, früher nur als sterisch ungewöhnliche Arene bekannt, werden heute aufgrund ihrer Anwendungsmöglichkeiten in der Phasentransferkatalyse sowie als Rezeptormodelle und Cryptanden intensiv untersucht^[1]. Mit unserer kürzlich veröffentlichten Methode der [3+2]-Cycloaddition von Azirinen an Olefine und Iminen durch photoinduzierten Elektronentransfer (PET)^[2] gelang uns nun ein neuer Zugang zu Heterocyclophanen.

Bei Reaktionen unter PET-Bedingungen wird ein Elektronenacceptor angeregt (PET-oxidativer Weg)^[3]. Die Bestrahlung von 1,4-Naphthalindicarbonitril (DCN) bei $\lambda = 350 \text{ nm}$ führt, nach Anregung in Gegenwart von Azirinen **1**, zum Radikalion von DCN sowie zu reaktiven Azirin-Radikalkationen, die sich an der C-C-Bindung unter Bildung von Azaallenyl-Radikalkationen **2** öffnen^[4]. Diese



Schema 1. **1a**, n = 4; **1b**, n = 5; **1c**, n = 6; **3a**, R = n-Propyl; **3b**, R = Phenyl. **4a-c** siehe Tabelle 1.

können sich in einer mehrstufigen Cycloaddition an Olefine und Doppelbindungsäquivalente addieren. Die Addition von Azaallenyl-Radikalkationen an die C=N-Bindung in Iminen ergibt Dihydroimidazole, die unter den Reaktionsbedingungen direkt zu Imidazolen oxidiert werden^[2, 5]. Die Reaktion bicyclischer Azirine **1a-c** mit Iminen **3** liefert [n](2,4)Imidazolophane (Schema 1, Tabelle 1).

Tabelle 1. Übersicht der isolierten Imidazolophane.

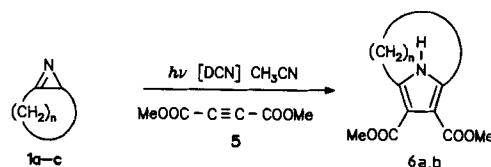
Verb.	n	R	Ausbeute
4a	4	n-Propyl	keine Reaktion
4b	5	n-Propyl	2%
4c	6	n-Propyl	27%
	6	Phenyl	2%

[*] Prof. Dr. J. Mattay, Dipl.-Chem. F. Müller
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléansring 23, W-4400 Münster

[**] Radikalionen und photochemisch-induzierte Ladungstransfer-Phänomene (Serie A), 33. Mitteilung und Cycloadditionen (Serie B), 37. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Nordrhein-Westfalen gefördert. Für Chemikalien- und Materialspenden danken wir der Bayer AG, Philips Bildröhrenwerke AG und der Heraeus AG. – Serie A, 32. Mitteilung: E. Bischof, J. Mattay, *J. Photochem. Photobiol. A* **1992**, 63, 249–251; Serie B, 36. Mitteilung: K. Langer, J. Mattay, A. Heidbreder, M. Möller, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, im Druck.

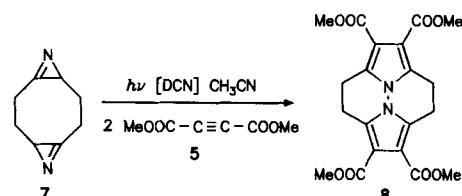
Die Mindestlänge der Brücke muß fünf Methyleneinheiten betragen. Präparativ anwendbar ist die Reaktion erst mit sechs Methyleneinheiten und mit einem geeigneten Substituenten in Nachbarstellung zum N-Atom wie in **4b**. Die Darstellung von [n](2,4)Imidazolophanen gelingt nicht mit den klassischen Methoden der 1,3-dipolaren Cycloaddition^[6]. Mit der PET-katalysierten Cycloaddition sind daher erstmals kurzketig verbrückte Imidazolophane zugänglich^[7].

Kurzkettig verbrückte [n](2,5)Pyrrolophane sind seit langem bekannt und lassen sich z.B. durch Paal-Knorr-Synthesen herstellen^[8]. Die PET-katalysierte Cycloaddition ermöglicht nun die Synthese von in 3,4-Stellung substituierten Pyrrolophanen in guten Ausbeuten. Bei der Umsetzung mit Acetylenderivaten reagieren Azaallenyl-Radikalkationen zu Pyrrolsystemen. Entsprechend führt die Umsetzung der Azirine **1a-c** mit Dimethylacetylenedicarboxylat **5** zu den Pyrrolophanen **6a-b** (Schema 2).



Schema 2. n = 4: keine Reaktion; **6a**, n = 5: 9% Ausbeute; **6b**, n = 6: 56% Ausbeute.

Die Ausbeuten entsprechen in der Tendenz denen von **4a-b**. Kleinere Brücken sind mit dieser Methode nicht darstellbar. Für [6](2,5)Pyrrolophane ist die Reaktion präparativ sehr gut nutzbar. Die Reaktion des tricyclischen Bisazirins **7** führt nicht wie erwartet zum entsprechenden [2,2](2,5)Pyrrolophan, sondern es wird ausschließlich das 3,4,7,8-Tetrahydro-8b,8c-diazacyclopent[f,g]acenaphthylen **8** in 15% Ausbeute isoliert^[9]; ein Monocycloadditionsprodukt kann im Reaktionsgemisch nicht nachgewiesen werden. Der Mechanismus ist bisher nicht eindeutig geklärt.



Diese Beispiele zeigen, daß mit der PET-katalysierten [3+2]-Cycloaddition von Azirinen der Heterocyclenchemie neue Zielmoleküle präparativ erschlossen werden können.

Arbeitsvorschrift

Die Azirine **1a-c** und **7** werden nach [10], die Imine **3a-b** nach [11], DCN nach [12] dargestellt. Die Azirine sind bei -18°C ca. vier bis sechs Wochen haltbar. **7** fällt als Diastereomerengemisch an, kann jedoch für die Reaktion ungetrennt eingesetzt werden. Dimethylacetylenedicarboxylat wurde von der Fa. Merck bezogen.

In ein Bestrahlungsrohr aus Duran-Glas wird eine Lösung von 0.3 mmol Azirin ($7: 0.15 \text{ mmol}$) und 1.0 mmol Imin oder 1.0 mmol Dimethylacetylenedicarboxylat in 10 mL Acetonitril gegeben. 0.1 mmol 1,4-Naphthalindicarbonitril (18 mg) werden zugefügt, das Rohr wird mit Argon entlüftet, verschlossen und in einem Rayonet-Photoreaktor 16 Stunden bestrahlt ($\lambda = 350 \text{ nm}$). Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand mit Diethylether an Aluminiumoxid (Merck Neutral Akt. 1) chromatographiert.

4b: $^{1}\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.9$ (m, 6H; 2 CH_3), 1.5 (m, 12H; 6 CH_2), 1.9 (m, 6H; 3 CH_2), 2.9 (t, 2H, $^{3}J = 6.6 \text{ Hz}$; NCH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.78, 13.79 (\text{CH}_3)$, 21.63, 22.42, 23.92, 24.34, 25.38, 25.66 (CH_2), 31.17 ($\text{C}_2\text{-CH}_2$), 33.51 ($\text{C}_3\text{-CH}_2$), 36.07 ($\text{C}_5\text{-CH}_2$), 126.45 (C_2).

128.50 (C3), 145.16 (C5); MS (70 eV): m/z 234 (M^+ , 18%), 219 (46), 205 (70), 191 (100), 164 (59); IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 2920, 1650, 1510, 1450, 1280, UV (CH₃CN): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 284.2 (3.2), 221.0 (4.6), 196.5 (4.7); gelbes Öl.

6b: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1.3–1.5 (m, 8 H; CH₂), 2.8 (m, 4 H; CH₂-C2), 3.50 (s, 6 H; OCH₃); ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 19.48, 24.38, 32.65 (CH₂), 52.05 (OCH₃), 111.52 (C3), 116.51 (C2), 167.25 (C=O); MS (70 eV): m/z 265 (M^+ , 6%), 234 (39), 166 (24), 122 (8), 59 (100); IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 3440, 3100, 3000, 1845, 1740, 1535; UV (CH₃CN): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 260 (3.3), 196 (4.8); braunes Öl.

8: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 3.52 (s, 12 H; OCH₃), 4.70 (s, 8 H; CH₂); ¹³C-NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 35.89 (CH₂), 53.06 (OCH₃), 112.15 (C2), 118.42 (C1), 169.24 (C=O); MS (70 eV): m/z 416 (M^+ , 0.1%), 264 (1.4), 208 (2), 206 (78), 109 (34), 67 (100); IR (Film): $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 3050, 3020, 1810, 1745, 1480; UV (CH₃CN): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 281 (4.4), 209 (4.9); braunes Öl.

Eingegangen am 8. Oktober 1991 [Z 4958]

- [1] F. Vögtle, *Cyclophan-Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1991, S. 30–32; S. M. Rosenfeld, K. A. Choe in *Cyclophanes*, Vol. I (Hrsg. P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld), Academic Press, New York/London, 1983, S. 311–357; W. W. Paudler, M. D. Bezoari in *Cyclophanes*, Vol. II (Hrsg. P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld), Academic Press, New York/London, 1983, 359–440.
- [2] F. Müller, J. Mattay, *Angew. Chem.* 1991, 103, 1352–1353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1336–1337.
- [3] J. Mattay, *Synthesis* 1989, 233–252; H. Tomioka, D. Kobayashi, A. Hashimoto, S. Murata, *Tetrahedron Lett.* 1989, 30, 4685–4688; P. Clawson, P. M. Lunn, D. A. Whiting, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1990, 153–157, *ibid.* 1990, 159–162.
- [4] Azirin- und Azallenyl-Radikalkationen wurden von Prof. Dr. E. U. Würthwein mit einem ab-initio-Versfahren (UMP 2/6-31G*-Basisatz) berechnet, wofür wir herzlich danken. Nach diesen Berechnungen sind Azirin-Radikalkationen nicht stabil und öffnen spontan zu linearen 2-Azaallenyl-Radikalkationen.
- [5] K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab, H. J. Sturm, *Chem. Ber.* 1972, 105, 1307–1323.
- [6] Bei der Direkteinstrahlung in die schwachen Absorptionsbanden der Azirine werden überwiegend die Reaktionspartner angeregt: A. Orahotavas, H. Heimgartner, H. Schmid, W. Heinzelmann, *Helv. Chim. Acta* 1974, 57, 2626–2633.
- [7] E. M. Beccalii, L. Majori, A. Marchesini, C. Torricelli, *Chem. Lett.* 1980, 659–662.
- [8] S. Fujita, T. Kawaguti, H. Nozhaki, *Tetrahedron Lett.* 1971, 1119–1120; J. F. Haley, Jr., S. M. Rosenfeld, P. M. Keehn, *J. Org. Chem.* 1977, 42, 1379–1386; W. Flitsch, H.-G. Kneip, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 1895–1903.
- [9] W. W. Paudler, E. A. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 4468–4470.
- [10] G. Smolinsky, *J. Org. Chem.* 1962, 27, 3557–3559; F. W. Fowler, A. Hassner, L. A. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 2077–2082; A. Hassner, F. W. Fowler, *ibid.* 1968, 90, 2869–2875.
- [11] L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen*, Thieme, Stuttgart, 1981, S. 69–70.
- [12] A. Albini, D. R. Arnold, *Can. J. Chem.* 1978, 56, 2985–2993.

Zn₇[P₁₂N₂₄]Cl₂ – ein Sodalith mit einem Phosphor-Stickstoff-Grundgerüst**

Von Wolfgang Schnick* und Jan Lücke

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

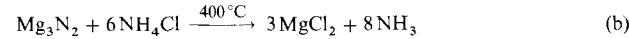
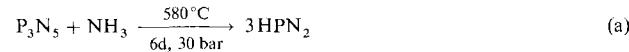
Zeolithe haben in den vergangenen Jahren zunehmend Verwendung als Katalysatoren, Molekularsiebe, Adsorbentien oder Ionenaustauscher gefunden. Die nützlichen Eigenschaften dieser Alumosilicate beruhen dabei vor allem auf der charakteristischen Topologie ihrer Tetraeder-Grundstrukturen der allgemeinen Zusammensetzung TO₂ (T = Al, Si)^[1]. Anstelle von Aluminium und Silicium können auch eine Vielzahl anderer Elemente wie B, P, Fe, Cr, Sb, As, Ga,

[*] Dr. W. Schnick, Dipl.-Chem. J. Lücke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

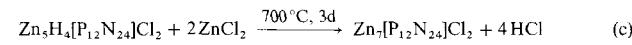
[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Ge, Ti, Zr und Hf in das Kationen-Teilgitter der Zeolithe eingebaut werden^[1, 2]. Durch diese Modifizierungen lassen sich die katalytischen Eigenschaften der Zeolithe für bestimmte Reaktionen gezielt verändern^[2]. Über den Austausch von Elementen des Anionen-Teilgitters liegen dagegen bislang kaum gesicherte Erkenntnisse vor. Dabei sollte der Ersatz von Sauerstoff gegen andere elektronegative Elemente, z.B. Stickstoff, eine vielversprechende Möglichkeit zur Modifizierung der Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten dieser Substanzklasse sein.

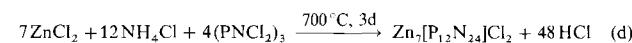
Kürzlich gelang uns die Reindarstellung von kristallinem HPN₂ durch Ammonolyse von P₃N₅ in dickwandigen Quarzampullen unter Druck [Gl. (a)], wobei das benötigte NH₃ in situ durch eine räumlich getrennte Umsetzung von Mg₃N₂ mit NH₄Cl erzeugt wurde [Gl. (b)]^[3].



Die Strukturuntersuchung^[3] ergab eine dem β-Cristobalit isostere [PN₂]_n-Teilstruktur, wie sie bereits in LiPN₂ gefunden worden ist^[4]. Aufgrund der strukturreichen Ähnlichkeit dieser Phosphor(v)-nitride mit Silicaten erschien es uns möglich, auch Zeolith-analoge P-N-Gerüststrukturen aufzubauen. Dieses gelang, als wir das bei der HPN₂-Darstellung eingesetzte Mg₃N₂ gegen Zn₃N₂ austauschten. Wir erhielten in quantitativer Umsetzung^[5] eine neue Verbindung der Zusammensetzung Zn₅H₄[P₁₂N₂₄]Cl₂. Analog HPN₂ war ebenfalls ein Phosphor(v)-nitrid mit einem molaren Verhältnis P:N = 1:2 entstanden, gleichzeitig wurde jedoch Zink über das unter den gegebenen Bedingungen flüchtige ZnCl₂ in den entstehenden Festkörper eingebaut. Ein vollständiger Austausch der Wasserstoffatome im erhaltenen Produkt gelang anschließend durch Umsetzung mit ZnCl₂ unter Freisetzung von HCl [Gl. (c)].



Die Titelverbindung Zn₇[P₁₂N₂₄]Cl₂ lässt sich aber auch überraschend einfach durch Umsetzung der wohlfeilen Edukte NH₄Cl, ZnCl₂ und (PNCl₂)₃ darstellen [Gl. (d)].



Bei allen Umsetzungen fiel Zn₇[P₁₂N₂₄]Cl₂ in Form eines feinkristallinen und farblosen Pulvers an, welches in Wasser oder Säuren unlöslich ist. Erst in einem speziellen Autoklavensystem^[6] gelang der Aufschluß von Zn₇[P₁₂N₂₄]Cl₂ in verdünnter Schwefelsäure (190 °C, 10 bar, 2 d; das Phosphor(v)-nitrid hydrolysiert dabei zu Ammoniumhydrogenphosphat).

Das Pulverdiagramm der Titelverbindung lässt sich kubisch indizieren; die Ähnlichkeit zu dem des Sodalith Na₈[Al₆Si₆O₂₄]Cl₂ ist auffallend^[7]. Die Rietveld-Verfeinerung der Kristallstruktur von Zn₇[P₁₂N₂₄]Cl₂ auf der Basis von Pulverdiffraktometer-Daten^[8] bestätigte die vermutete Analogie^[9]. Demnach bauen Phosphor und Stickstoff eine Sodalith-analoge Raumnetzstruktur eckenverknüpfter PN₂-Tetraeder auf (Abb. 1). Die P-N-Bindung ist mit 163.6(7) pm ähnlich lang wie in LiPN₂ (164.5(7) pm)^[14]. Auch der gefun-