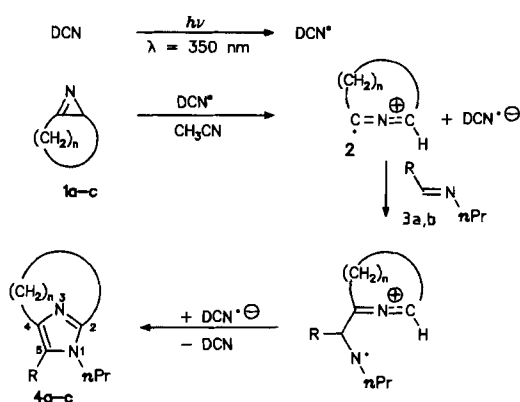


Darstellung von Imidazolo- und Pyrrolophanen durch [3+2]-Cycloadditionen mit Azaallenyl-Radikalkationen**

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 Imine 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 $\lambda = 350$ nm führt, nach Anregung in Gegenwart von Azirinen **1**, zum Radikalanion 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.

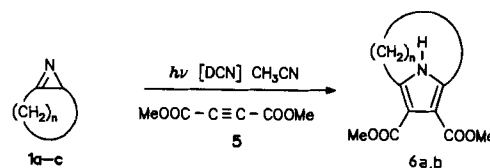
Verb.	n	R	Ausbeute
4a	4	n -Propyl	keine Reaktion
4b	5	n -Propyl	2%
4b	6	n -Propyl	27%
4c	6	Phenyl	2%

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

[**] Radikationen 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. Mattay, *J. Photochem. Photobiol. A* **1992**, 63, 249–251; Serie B, 36. Mitteilung: K. Langer, J. Mattay, A. Heidebreder, M. Möller, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, im Druck.

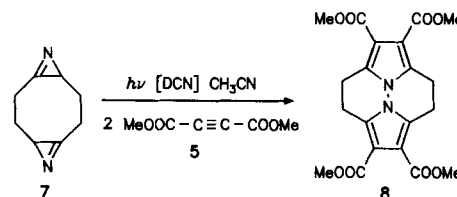
Die Mindestlänge der Brücke muß fünf Methylen-einheiten betragen. Präparativ anwendbar ist die Reaktion erst mit sechs Methylen-einheiten und mit einem geeigneten Substituenten in Nachbarstellung zum N-Atom wie in **4b**. Die Darstellung von $[n](2,4)$ Imidazolophanen gelingt nicht mit den klassischen 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 Acetylendervivaten reagieren Azaallenyl-Radikalkationen zu Pyrrolsystemen. Entsprechend führt die Umsetzung der Azirine **1a-c** mit Dimethylacetylendicarboxylat **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 Diastereomergemisch an, kann jedoch für die Reaktion ungetrennt eingesetzt werden. Dimethylacetylendicarboxylat wurde von der Fa. Merck bezogen.

In ein Bestrahlungsrohr aus Duran-Glas wird eine Lösung von 0.3 mmol Azirin (**7**: 0.15 mmol) und 1.0 mmol Imin oder 1.0 mmol Dimethylacetylendicarboxylat 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 ($\lambda = 350$ 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, $^3J = 6.6$ Hz; NCH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.78, 13.79$ (CH_3), 21.63, 22.42, 23.92, 24.34, 25.38, 25.66 (CH_2), 31.17 (C2-CH_2), 33.51 (C3-CH_2), 36.07 (C5-CH_2), 126.45 (C2).

128.50 (C3), 145.16 (C5); MS (70 eV): m/z 234 (M^+ , 18%), 219 (46), 205 (70), 191 (100), 164 (59); IR (Film): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2920, 1650, 1510, 1450, 1280, \text{UV}$ (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$ (lg ϵ) = 284.2 (3.2), 221.0 (4.6), 196.5 (4.7); gelbes Öl.

6b: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.3\text{--}1.5$ (m, 8 H; CH_2), 2.8 (m, 4 H; $\text{CH}_2\text{-C2}$), 3.50 (s, 6 H; OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 19.48, 24.38, 32.65(\text{CH}_2), 52.05(\text{OCH}_3), 111.52(\text{C3}), 116.51(\text{C2}), 167.25(\text{C=O})$; MS (70 eV): m/z 265 (M^+ , 6%), 234 (39), 166 (24), 122 (8), 59 (100); IR (Film): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3440, 3100, 3000, 1845, 1740, 1535$; UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$ (lg ϵ) = 260 (3.3), 196 (4.8); braunes Öl.

8: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.52$ (s, 12 H; OCH_3), 4.70 (s, 8 H; CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta = 35.89(\text{CH}_2), 53.06(\text{OCH}_3), 112.15(\text{C2}), 118.42(\text{C1}), 169.24(\text{C=O})$; MS (70 eV): m/z 416 (M^+ , 0.1%), 264 (1.4), 208 (2), 206 (78), 109 (34), 67 (100); IR (Film): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3050, 3020, 1810, 1745, 1480$; UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$ (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 Azaallenyl-Radikalkationen wurden von Prof. Dr. E. U. Würthwein mit einem ab-initio-Verfahren (UMP 2/6-31G*-Basissatz) 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. Orshovats, H. Heimgartner, H. Schmid, W. Heinzlmann, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 2626–2633.
- [7] E. M. Beccalli, 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.

$\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ – ein Sodalith mit einem Phosphor-Stickstoff-Grundgerüst**

Von Wolfgang Schnick* und Jan Lücke

Professor Karl Heinz Büchel zum 60. Geburtstag gewidmet

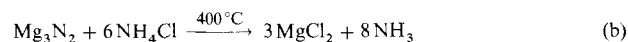
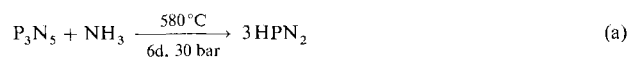
Zeolithe haben in den vergangenen Jahren zunehmend Verwendung als Katalysatoren, Molekularsiebe, Adsorbentien oder Ionenaustauscher gefunden. Die nützlichen Eigenschaften dieser Alumosilicate beruhen dabei vor allem auf der charakteristischen Topologie ihrer Tetraeder-Gerüststrukturen der allgemeinen Zusammensetzung TO_2 ($\text{T} = \text{Al}, \text{Si}$)^[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, W-5300 Bonn 1

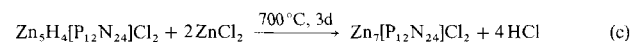
[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

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.

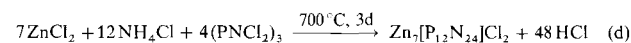
Kürzlich gelang uns die Reindarstellung von kristallinem HPN_2 durch Ammonolyse von P_3N_5 in dickwandigen Quarzampullen unter Druck [Gl. (a)], wobei das benötigte NH_3 in situ durch eine räumlich getrennte Umsetzung von Mg_3N_2 mit NH_4Cl erzeugt wurde [Gl. (b)]^[3].



Die Strukturuntersuchung^[3] ergab eine dem β -Cristobalit isostere $[\text{PN}_2]^-$ -Teilstruktur, wie sie bereits in LiPN_2 gefunden worden ist^[4]. Aufgrund der strukturellen 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 HPN_2 -Darstellung eingesetzte Mg_3N_2 gegen Zn_3N_2 austauschten. Wir erhielten in quantitativer Umsetzung^[5] eine neue Verbindung der Zusammensetzung $\text{Zn}_5\text{H}_4[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$. Analog HPN_2 war ebenfalls ein Phosphor(v)-nitrid mit einem molaren Verhältnis $\text{P}:\text{N} = 1:2$ entstanden, gleichzeitig wurde jedoch Zink über das unter den gegebenen Bedingungen flüchtige ZnCl_2 in den entstehenden Festkörper eingebaut. Ein vollständiger Austausch der Wasserstoffatome im erhaltenen Produkt gelang anschließend durch Umsetzung mit ZnCl_2 unter Freisetzung von HCl [Gl. (c)].



Die Titelverbindung $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ läßt sich aber auch überraschend einfach durch Umsetzung der wohlfeilen Edukte NH_4Cl , ZnCl_2 und $(\text{PNCl}_2)_3$ darstellen [Gl. (d)].



Bei allen Umsetzungen fiel $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ 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 $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ 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 $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$ ist auffallend^[7]. Die Rietveld-Verfeinerung der Kristallstruktur von $\text{Zn}_7[\text{P}_{12}\text{N}_{24}]\text{Cl}_2$ auf der Basis von Pulverdiffraktometer-Daten^[8] bestätigte die vermutete Analogie^[9]. Demnach bauen Phosphor und Stickstoff eine Sodalith-analoge Raumnetzstruktur eckenverknüpfter PN_4 -Tetraeder auf (Abb. 1). Die P-N-Bindung ist mit 163.6(7) pm ähnlich lang wie in LiPN_2 (164.5(7) pm)^[4]. Auch der gefun-