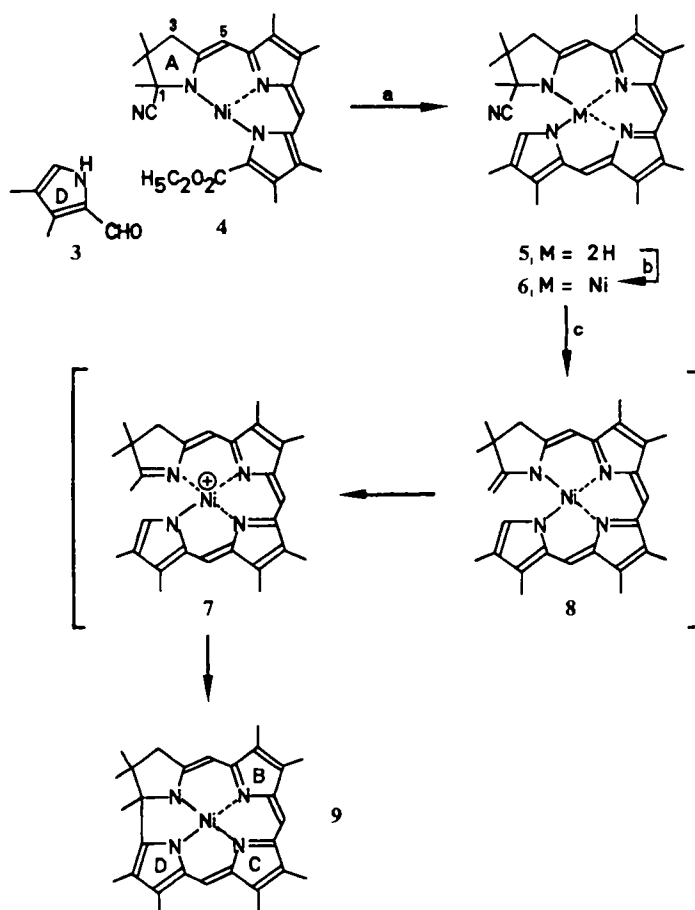


(A→D)-Ringschluß zum Nickel(II)-B,C,D-hexadehydrocorrinat**

Von Franz-Peter Montforts*

Die direkte Verknüpfung der Ringe A und D ist ein wesentliches Strukturelement der Corrine. Die Mannigfaltigkeit ihrer Bildungsmöglichkeiten durch Cyclisierung ist bedeutend für die Frage nach dem Ursprung der Corrinstruktur^[1]. Das Spektrum der Ringschlußreaktionen reicht von der photochemischen A→D-Cycloisomerisierung, einem Schlüsselschritt der Vitamin-B₁₂-Synthese, bis zu den säurekatalysierten Dehydrobilin-Cyclisierungen, die Corrole und Octadehydrocorrine ergeben.

In der Familie der Corrine fehlte bisher der B,C,D-Hexadehydrocorrin-Typ 9^[6]. Wir berichten über die Synthese eines entsprechenden geschützten Secocorrins 6 und dessen bequeme Cyclisierung zu 9 (Schema 1).



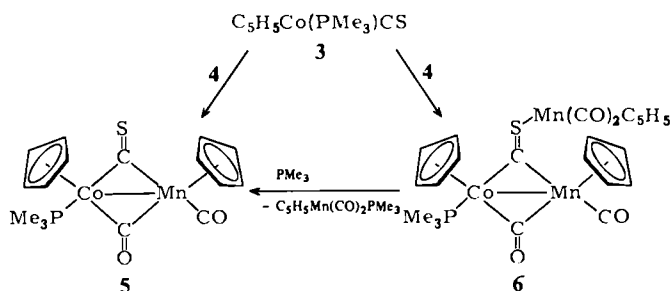
Schema 1. Reaktionsbedingungen: a: 1) 4 in Tetrahydrofuran (THF) + 100 eq KOH in CH₃OH-H₂O (9:1), Rückfluß, unter Argon (Verseifung des Ethylesters), roh weiterverarbeitet; 2) + 2.5 eq 3 + 9 eq *p*-Toluolsulfonsäure in CHCl₃, Rückfluß, unter Argon (50% kristallin). b: 4 eq Ni(CH₃CO₂)₂·4H₂O + 28.5 eq Natriumacetat in CH₃OH-THF (2:1), Raumtemperatur (69% kristallin). c: 1) 100 eq KOtBu in *t*BuOH (entgast), 70°C, unter Argon; 2) KH₂PO₄, H₂O, CH₂Cl₂, Ausschütteln (73% kristallin). Ausgewählte UV/VIS-Daten: 6 (CHCl₃) λ_{max} = 405 nm (lg ε = 4.60), 726 (4.35); 9 (CHCl₃) λ = 405 nm (lg ε = 4.56), 765 (4.21).

Der Nickelkomplex 4^[7] bildet nach Hydrolyse unter Decarboxylierung und Dekomplexierung mit dem Pyrrolcarbaldehyd 3^[8] den Liganden 5, der mit Nickelacetat zu 6 re-

[*] Dr. F.-P. Montforts

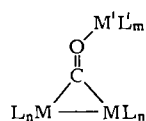
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Diese Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie durch ein Liebig-Stipendium unterstützt. Prof. A. Eschenmoser danke ich für Anregungen und Diskussionen.



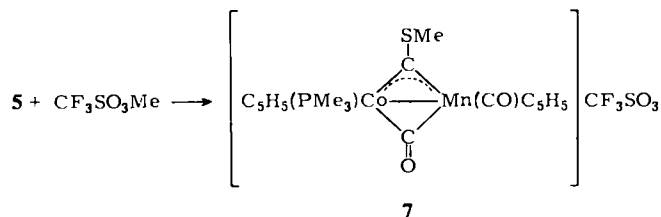
(PMe₃; d, J_{PH} = 10.2 Hz); IR: ν(CO) = 1950, 1913, 1855, 1800 cm⁻¹ (in CS₂); ν(CS) = 1050 cm⁻¹ (in Nujol)] sowie auf dem Ergebnis der Reaktion mit PMe₃ (C₆H₆, 60°C, 40 h), die ausschließlich zu 5 und C₅H₅Mn(CO)₂PMe₃ führt. Eine Spaltung der μ₂-CX-Brücken (X = O, S) in 5 findet unter diesen Bedingungen nicht statt.

Eine dreifach verbrückende Funktion (μ₂-C, η¹-S), wie sie der Thiocarbonylligand in 6 gegenüber drei Übergangsmetallatomen ausübt, ist für die CO-Gruppe nicht bekannt. Shriver et al.^[4] fanden, daß sich starke Lewis-Säuren wie BF₃ oder AlEt₃ an die Sauerstoffatome der μ₂-CO-Brücken in (C₅H₅)₂M₂(CO)₄ (M = Fe, Ru) addieren können; die Elektrophilie entsprechender Übergangsmetall-Spezies wie C₅H₅Mn(CO)₂ oder Cr(CO)₅ scheint für eine solche zusätzliche Koordination an einer μ₂-CO-Gruppe gemäß



jedoch nicht auszureichen. Bei der Umsetzung des mit (C₅H₅)₂Fe₂(CO)₄ vergleichbaren (C₅H₅)₂Fe₂(CO)₃CS mit HgCl₂ bzw. [C₅H₅Fe(CO)₂(THF)]⁺ wurden entsprechende 1:1-Addukte isoliert, die vermutlich eine zu 6 analoge Struktur besitzen^[5].

Die hohe Nucleophilie des Schwefelatoms der Thiocarbonylbrücke in 5 zeigt sich nicht nur in der Addition von C₅H₅Mn(CO)₂, sondern auch in der sehr rasch und quantitativ verlaufenden Methylierung mit CF₃SO₃Me (C₆H₆, 25°C, 5 min). Die spektroskopischen Daten des Komplexes 7, der einen verbrückenden Methylthiocarbin-Liganden enthält, sind mit unserem Strukturvorschlag in Einklang [¹H-NMR in [D₆]Aceton: δ = 5.52 (C₅H₅Co; d, J_{PH} = 0.8 Hz), 5.43 (C₅H₅Mn; s), 3.50 (SMe; d, J_{PH} = 0.5 Hz), 1.37 (PMe₃; d, J_{PH} = 11.1 Hz); IR: ν(CO) = 1968, 1833 cm⁻¹ (in KBr)].



Eingegangen am 10. August 1981,
in geänderter Fassung am 26. Januar 1982 [Z 18]

[1] a) H. Werner, K. Leonhard, *Angew. Chem.* 91 (1979) 663; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 627; b) H. Werner, K. Leonhard, O. Kolb, E. Röttinger, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1654.

[2] H. Werner, B. Juthani, *J. Organomet. Chem.* 209 (1981) 211.

[3] H. Werner, O. Kolb, *Angew. Chem.* 91 (1979) 930; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 865.

[4] A. Alich, N. J. Nelson, D. Strobe, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 2976; J. S. Kristoff, D. F. Shriver, *ibid.* 13 (1974) 499.

[5] M. H. Quick, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 231; R. J. Angelici, persönliche Mitteilung.

komplexiert wird. Baseinduzierte Eliminierung der Cyanogruppe zu **8** und anschließend höchstwahrscheinlich Protonierung^[2d,9] der 1-Methylengruppe führen zu **7**, das cyclisiert und sich nach Deprotonierung in **9** umwandelt.

Eingegangen am 10. September 1981 [Z 9]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 499–505

- [1] A. Eschenmoser in B. Zagalak, W. Friedrich: *Vitamin B₁₂*, 3rd Eur. Symp., Zürich, de Gruyter, Berlin 1979, S. 89ff.
[2] c) C. Angst, C. Kratky, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 93 (1981) 275; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 263; d) S. Ofner, V. Rasetti, B. Zehnder, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 1431.
[6] Bei der anaeroben Cyclisierung eines Secoporphyrinogens zu Nickel(II)-C,D-tetradehydrocorrinat wird als Nebenprodukt (ca. 4%) ein B,C,D-Hexadehydrocorrinat beobachtet [2c].
[7] F. P. Montforts, *Angew. Chem.* 93 (1981) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 778.
[8] G. M. Badger, R. L. N. Harris, R. A. Jones, *Aust. J. Chem.* 17 (1964) 1022.
[9] V. Rasetti, B. Kräutler, A. Pfaltz, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 89 (1977) 475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 459.

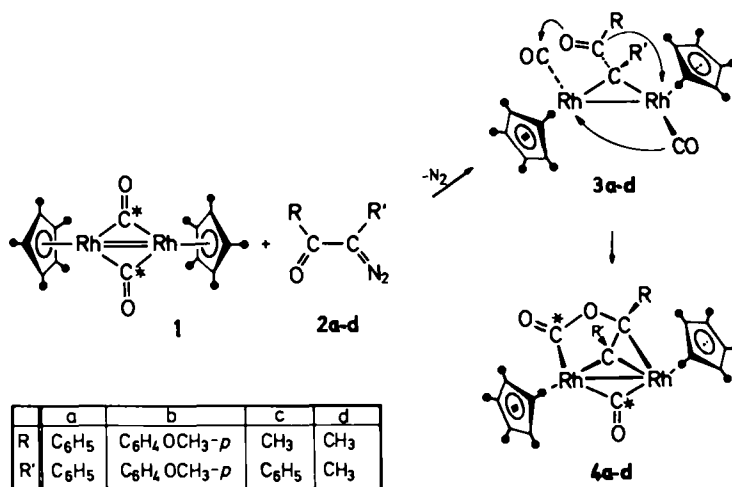
Die Cycloaddition Carbonyl-flankierter Methylen-Brücken – ein neues Syntheseverfahren für Metallacyklen**

Von Christine Bauer, Ernst Guggolz,
Wolfgang A. Herrmann*, Gangolf Kriechbaum und
Manfred L. Ziegler

Von Diazoalkanen ausgehende Carben-Additionen an Metall-Metall-Mehrfachbindungen führen in der Regel problemlos zu Dimetallacyclopropanen. Wir berichten über einen Ausnahmefall – die erste Cycloaddition von Ketocarbenen an eine koordinativ ungesättigte Carbonylmetall-Verbindung.

Nach früheren Befunden^[1,5,7,10b] war zu erwarten, daß α -Diazoketone **2a–d** mit der Dirhodium-Verbindung **1** die Dimetallacyclopropane **3a–d** bilden. **1** und **2a–d** reagieren zwar bei –40 bis +25 °C zügig unter quantitativer N₂-Eliminierung, ergeben aber anstelle von **3a–d** ausschließlich deren neuartige Konstitutionsisomere **4a–d** (Reinausbeuten 80–95%). An **4a** wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Fig. 2).

Fig. 2 zeigt, daß sich das von **2a** abgeleitete Ketocarben über die herkömmliche μ, η^1 -Fixierung an die Rh–Rh-Bindung von **1** hinaus mit dem O-Atom an einen CO-Liganden addiert. Diese Bindung [C(1)–O(2)] vervollständigt einen fünfgliedrigen, nicht-planaren Metallacyclus. Zusätzlich wird das Keto-C-Atom C(3) an Rh(2) koordiniert, während die verbleibende CO-Gruppe die RhRh-Einfachbindung unsymmetrisch überbrückt. Trotz der praktisch gleichen, wie bei typischen μ -Methylen-dirhodium-Komplexen liegenden Abstände Rh(1)–C(4) (202.8(7) pm) und Rh(2)–C(4) (205.6(6) pm)^[5,7,10b] erfüllt der Schnittwinkel θ (61.7°) zwischen dem Vektor Rh(1)–Rh(2) und der Ebene C(3), C(4), C(41) das Orthogonalitätskriterium dieser Verbindungsklasse nicht. Der Methylen-Charakter des von **2a** abgeleiteten Ketocarbens ist somit zugunsten der



Bildung einer π -olefinartigen Koordination von C(3) und C(4) an Rh(2) weitgehend verlorengegangen. – Durch ¹³CO-Markierung ist sichergestellt, daß die Ketofunktionen von **2a–d** während der Synthese von **4a–d** ihre Identität bewahren.

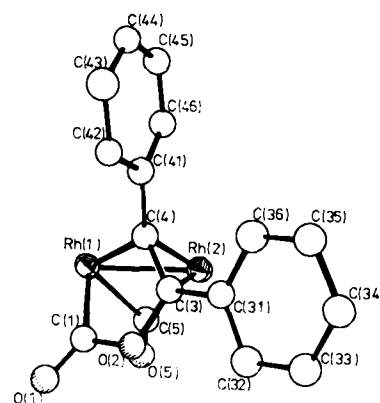
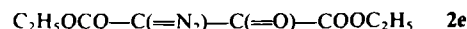


Fig. 2. ORTEP-Zeichnung der Struktur von **4a** (ohne die zentrisch gebundenen C₅Me₅-Liganden) im Kristall. – **4a**: IR (ν_{CO} ; cm⁻¹): 1813 vs, 1695 vs [THF]; 1815 vs, 1690 vs [KBr]. [¹³CO]-**4a** hat zusätzliche Banden bei 1773, 1655 [THF] bzw. 1770, 1645 [KBr]. – ¹H-NMR (90 MHz, 25 °C, [D₆]THF, int. TMS): δ (CH₃) 1.52 (s, 30H), δ (C₆H₅) 6.80–7.25 (m, 10H). – [¹³C]-NMR (22.63 MHz, 30 °C, CD₂Cl₂, ca. 45% ¹³CO-Anreicherung): δ (CH₃) 9.16, 8.51 (s); δ (C₅(CH₃)₅) 103.73, 109.83 (d; $J_{\text{RhC}} = 4.9$ Hz); δ (C₆H₅) 125.09, 126.41, 126.70, 127.85, 129.07, 137.5, 146.68; δ (C(4)) \approx 169 (m); δ (C(1)) 190.82 (dt; $J_{\text{RhC}} = 52$ Hz); δ (C(5)) 227.17 (ABXY-System mit A=C(1), B=C(5), X, Y = Rh(1) bzw. Rh(2); $J_{\text{RhC}} = 58$ Hz). – FD-MS (aus Aceton): m/z 726 (Molekül-Ion). – Im ¹H-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂) von **4b** erscheinen auch die Signale der C₅(CH₃)₅- bzw. C₆H₄OCH₃-Protonen nichtäquivalent (δ 1.52, 1.53 bzw. 3.69, 3.87, Singulett).

Zum Aufbau der Metallacyklen **4a–d** über die μ -Methylen-Derivate **3a–d** müssen die folgenden Hürden überwunden werden: 1) Die Ketocarben-Gruppe von **2** und **3** darf nicht Teil eines starren Ringsystems sein, das keine Verdrillung der Ligandhälften um die Bindung C(3)–C(4) zuläßt. Ein Musterbeispiel ist **3** mit 1,3-Dioxindan-2-yliden-Brücke, das selbst unter drastischen Bedingungen nicht intramolekular cyclisiert^[9]. – 2) Die Cyclisierung **3**→**4** erfordert Ketogruppen mit stark nucleophilen Sauerstoffatomen, wie ein Konkurrenzexperiment zeigt: Wirkt **2e** auf **1** ein, so addiert sich bei der Bildung von **4e** (Röntgen-



Strukturanalyse) ausschließlich das Keto-O-Atom, an den CO-Liganden, nicht aber ein Ester-O-Atom. Hiermit in Einklang bleiben Cycloadditionen der stabilen Komplexe $[\mu\text{-C}(\text{CO}_2\text{Alkyl})_2][(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2]_2$ aus^[5,7,10b]. Wie die

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann [†], Ch. Bauer, G. Kriechbaum
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 1

Prof. Dr. M. L. Ziegler, E. Guggolz
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[†] Neue Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] 25. Mitteilung der Reihe Übergangsmetall-Methylen-Komplexe. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Chemischen Werken Huls unterstützt. – 24. Mitteilung: [1].