

Die Röntgen-Strukturanalyse von **5b** deutet ebenso wie die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren darauf hin, daß **1** mit Nickel(0)-Komplexen formal im Sinne einer oxidativen Addition reagiert.

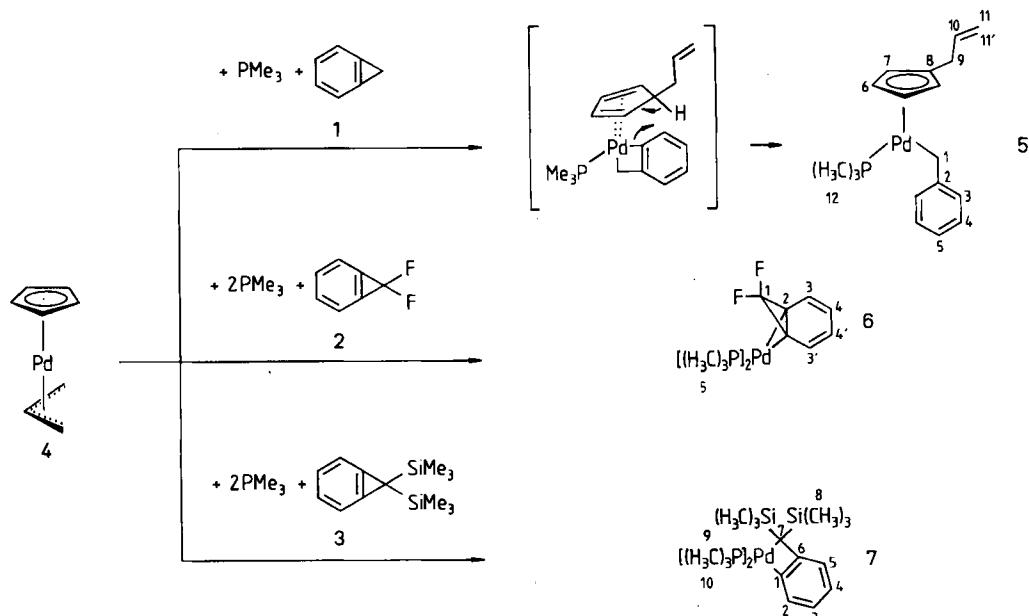
Eingegangen am 31. Juli 1986 [Z 1883]

- [1] C. S. Cundy, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* 1970, 1647, zit. Lit.
- [2] a) R. Mynott, R. Neidlein, H. Schwager, G. Wilke, *Angew. Chem.* 98 (1986) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 367; b) R. Neidlein, A. Rucińska, H. Schwager, G. Wilke, *ibid.* 98 (1986) 643 bzw. 25 (1986) 640.
- [3] a) S. Korte, *Dissertation*, Universität Köln 1968; b) E. Vogel, S. Korte, W. Grimmel, H. Günther, *Angew. Chem.* 80 (1968) 279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 289.
- [4] *Typische Arbeitsvorschrift:* **5a:** Zu einer Lösung von 380 mg (1.19 mmol) **2a** in 50 mL Pentan unter Argon gibt man bei -30°C 0.3 mL (2.0 mmol) **1**. Es fällt sofort ein gelber, mikrokristalliner Feststoff aus. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 h bei -20°C gerührt und dann auf -78°C ab-

## Reaktionen von ( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)palladium mit Cyclopropabenzolen

Von Harald Schwager, Reinhard Benn und Günther Wilke\*

Über Reaktionen von Nickel(0)-Komplexen mit Cyclopropabenzol **1**<sup>[1]</sup>, Difluorcyclopropabenzol **2**<sup>[2]</sup> und Bis(trimethylsilyl)cyclopropabenzol **3**<sup>[3]</sup> haben wir in jüngster Zeit berichtet<sup>[3-6]</sup>. Diese Umsetzungen führen in Abhängigkeit von den Liganden am Nickel(0) und von der Substitution an der Methanobrücke des jeweiligen Cyclopropabenzols zu einem bismethanoüberbrückten Nickel[13]annulen<sup>[4]</sup>, zu Nickelatricyclooctadienen<sup>[5]</sup> bzw. zu Nickelacyclobutabenzolen<sup>[3,6]</sup>. Gegenüber ( $\eta^3$ -Allyl)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)palladium **4**<sup>[7]</sup> verhalten sich die Cyclopropabenzole sowohl ähnlich als auch völlig anders.



Schema 1. Synthese von **5**, **6** und **7** (unsystematisch nummeriert).

- gekühlt. Der Niederschlag wird über eine gekühlte D<sub>4</sub>-Fritte abgesaugt, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und bei -20°C im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 374 mg (93%) gelbe Kristalle, korrekte Elementaranalysenwerte. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]THF, 27°C):  $\delta$  = 6.21 (m, 1H, H-3, <sup>3</sup>J(3,4) = 8.8 Hz, <sup>4</sup>J(3,4') = 0.2 Hz, <sup>3</sup>J(3,3') = 2.2 Hz, <sup>4</sup>J(P,3) = 4.1 Hz, <sup>4</sup>J(F,3) = 4.1 Hz); 5.72 (m, 1H, H-4, <sup>3</sup>J(4,4') = 5.7 Hz, <sup>5</sup>J(P,4) = 1.7 Hz, <sup>5</sup>J(F,4) = 1.8 Hz); 1.26 (d, 9H, PCH<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J(P,H) = 6.9 Hz). <sup>31</sup>P-NMR (32 MHz, [D<sub>6</sub>]THF, -20°C):  $\delta$  = -10.8 (dd). MS (CI-NH<sub>3</sub>): *m/z* 337 (M + H<sup>+</sup>). IR (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1659 (m) (C=C) cm<sup>-1</sup>.
- [5] *Typische Arbeitsvorschrift:* **5e:** Zu einer aus 850 mg (3.6 mmol) Cyclododecatriennickel frisch dargestellten Lösung von Tris(ethen)nickel(0) **4** in 30 mL Ether werden bei -78°C 0.54 mL (3.6 mmol) TMEDA und anschließend 0.6 mL (4.0 mmol) **1** gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 30 min auf Raumtemperatur erwärmt und dann langsam auf -78°C gekühlt; dabei bilden sich gelbe Kristalle, die von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>6</sub>]THF, 27°C):  $\delta$  = 5.89 (m, 1H, H-3); 5.54 (m, 1H, H-4); 2.65 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>); 2.59 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>); 2.15 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>-). MS: *m/z* 300 (M<sup>+</sup>). IR (KBr):  $\bar{\nu}$  = 1659 (w) (C=C) cm<sup>-1</sup>.
  - [6] Die Werte der Elementaranalyse stehen mit den Summenformeln im Einklang.
  - [7] NMR-Datensammlung, NMR-Labor, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr.
  - [8] B. Halton, H. M. Huegel, D. P. Kelly, P. Mueller, U. Burger, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1976, 258.
  - [9] Röntgen-Strukturanalyse: Zelldaten:  $a$  = 11.075(3),  $b$  = 14.599(4),  $c$  = 14.343(2) Å,  $\beta$  = 101.15(2)°,  $V$  = 2275.3 Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.23 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  = 10.09 cm<sup>-1</sup>,  $Z$  = 4, Raumgruppe:  $P2_1/n$ , Gesamtzahl der Reflexe: 5137, davon beobachtet: 2686, verfeinerte Parameter: 217,  $R$  = 0.056,  $R_w$  = 0.064. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51931, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Setzt man Cyclopropabenzol **1** mit dem Palladium(II)-Komplex **4** und Trimethylphosphoran um (Schema 1), so erhält man in 79% Ausbeute die Verbindung **5**, ein rotes, bei Raumtemperatur stabiles Öl, das durch Kristallisation bei tiefer Temperatur rein erhalten werden kann. **5** hat laut Elementaranalyse die Zusammensetzung C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>PdP, d. h. der Allyl- und der Cyclopentadienylrest werden nicht, wie z. B. bei der Reaktion von **4** mit 3,3-Dimethylcyclopropan und Trimethylphosphoran<sup>[8]</sup>, verdrängt. Die NMR-Spektren belegen, daß **5** einen  $\sigma$ -gebundenen Benzylrest enthält. Unter Alkylierung des Cyclopentadienylrestes durch den Allylliganden, Addition eines Cyclopropabenzolmoleküls unter Öffnung einer der beiden CC-Einfachbindungen des Dreiringes sowie Wasserstoffwanderung an das Cyclopropabenzol kann sich der durch ein Trimethylphosphoran stabilisierte Komplex **5'**<sup>[9]</sup> bilden. Ein Metallacyclus tritt allenfalls intermediär auf (Schema 1).

**2** reagiert mit **4** in Gegenwart von Trimethylphosphoran (Schema 1) glatt, unter Erhaltung der Dreiringstruktur und Aufhebung der Aromatizität, zum Palladatricyclooctadien-Komplex **6** mit Propellanstruktur; d. h. unter Verdrängung

[\*] Prof. Dr. G. Wilke, Dr. H. Schwager, Dr. R. Benn [+] Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

[+] NMR-Untersuchungen

des Allyl- und Cyclopentadienyliganden addiert sich die zentrale Dreiringdoppelbindung von **2** an das Palladiumatom. **6** ist sowohl oxidationsempfindlich als auch thermolabil (analoge Nickelkomplexe siehe [5]). Die Kernresonanzspektren sind mit der angegebenen Propellanstruktur vereinbar<sup>[10]</sup>. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum wird bei  $\delta = -22.2$  ein Signal mit einer triplattartigen Aufspaltung von 7.6 Hz beobachtet. Unter Berücksichtigung nur homonuclearer Kopplungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigen die Signale der inäquivalenten Protonen H-3, H-3', H-4 und H-4' das Aufspaltungsbild eines AA'BB'-Systems ( $\delta_A = 6.42$  und  $\delta_B = 5.85$ ).

Die Umsetzung von **3** mit **4** und Trimethylphosphan führt in hoher Ausbeute zum Palladacyclobutabenzol **7** (Schema 1). **7** bildet sich ebenfalls unter Verdrängung des Allyl- und Cyclopentadienyliganden sowie Insertion des Palladiums in eine der beiden CC-Einfachbindungen des Dreirings von **3**. Der Komplex **7** ist bei Raumtemperatur stabil, zerfällt jedoch unter dem Einfluß von Luftsauerstoff. Die Kernresonanzspektren<sup>[10]</sup> belegen die vorgeschlagene Struktur. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **7** wird das Aufspaltungsmuster eines AX-Spinsystems ( $\delta = -22.0/-29.9$ ,  $J(P,F) = 25.3$  Hz) beobachtet. Aus den unterschiedlichen Beträgen der P-C-7-Kopplungskonstanten (70.7 und 4.6 Hz) kann auf eine quasi quadratisch-planare Anordnung am Palladium geschlossen werden. Überdies stimmen die NMR-Daten von **7** gut mit den Daten der analogen Nickel(II)-Komplexe überein<sup>[3,6]</sup>.

Mit der Synthese der Verbindungen **5**, **6** und **7** ist es somit erstmals gelungen, einen Palladium-Komplex mit Cyclopropabenzolen zu definierten Produkten umzusetzen. In Analogie zu den Reaktionen mit Nickel(0)-Komplexen<sup>[3-6]</sup> bilden **2** und **3** mit dem Palladium(II)-Komplex **4** ein Metallatricyclooctadien **6** bzw. ein Metallacyclobutabenzol **7**. Dagegen reagiert die Stammverbindung **1** mit **4** zu einem Benzylkomplex **5**. Eine analoge Verbindung konnte mit Nickel nicht erhalten werden.

Eingegangen am 31. Juli 1986 [Z 1884]

- [1] W. E. Billups, A. J. Blakeney, W. Y. Chow, *Org. Synth.* 55 (1976) 12.
- [2] a) S. Korte, *Dissertation*, Universität Köln 1968; b) E. Vogel, S. Korte, W. Grimme, H. Günther, *Angew. Chem.* 80 (1968) 279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 289.
- [3] a) H. Schwager, *Dissertation*, Universität Bochum 1986; b) H. Schwager, C. Krüger, K. Laakmann, G. Schroth, G. Wilke, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [4] a) R. Mynott, R. Neidlein, H. Schwager, G. Wilke, *Angew. Chem.* 98 (1986) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 367; b) H. Schwager, R. Neidlein, G. Wilke, Deutsch-Österreichisches Chemikertreffen 1986, Vortragsbd. S. 68.
- [5] H. Schwager, C. Krüger, R. Neidlein, G. Wilke, *Angew. Chem.* 99 (1987) 72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 1.
- [6] R. Neidlein, A. Rufińska, H. Schwager, G. Wilke, *Angew. Chem.* 98 (1986) 643; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 640.
- [7] Y. Tatsuno, T. Yoshida, *Inorg. Synth.* 19 (1979) 220.
- [8] a) H. M. Büch, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern 1982; b) P. Binder, H. M. Büch, R. Mynott, *Angew. Chem.* 94 (1982) 66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 62; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 153.
- [9] Arbeitsvorschrift 5: Zu einer Lösung von 890 mg (4.19 mmol) **4** [7] in 50 mL Pentan werden bei  $-30^\circ\text{C}$  0.84 mL (8.38 mmol) Trimethylphosphan und 0.87 mL (8.38 mmol) **1** gegeben. Die zunächst gebildete orangefarbene Suspension geht beim Rühren bei Raumtemperatur in eine klare rote Lösung über. Danach filtriert man über eine  $\text{D}_4$ -Fritte von wenig Ungelöstem ab. Das Filtrat wird auf 20 mL eingeeignet und langsam auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Nach 2 d werden die ausgefallenen, roten Kristalle von der Mutterlauge befreit und im Hochvakuum bei  $-78^\circ\text{C}$  getrocknet. Bei Raumtemperatur zerlaufen die Kristalle zu einem roten Öl. Ausbeute: 1.26 g (3.33 mmol, 79%) rotes Öl. Korrekte Elementaranalyse. MS (70 eV):  $m/z$  378 ( $M^+$ , 27%). IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1486, 1593 (\text{C}=\text{C})$ ; 3019, 3070 ( $=\text{C}-\text{H}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $[\text{D}_4]\text{THF}, \text{TMS}$ , 27°C):  $\delta = 2.64$  (d, 2 H, H-1,  $^3J(1,\text{P}) = 5.5$  Hz); 7.13 (dd, 2 H, H-3); 6.97 (br. t, 2 H, H-4); 6.79 (br. t, 1 H, H-5); 5.20 (m, 2 H, H-6,  $^3J(6,7) = 4.8$  Hz,  $^3J(6,\text{P}) = 1.1$  Hz); 5.07 (m, 2 H, H-7,  $^3J(7,\text{P}) = 1.5$  Hz); 2.86 (br. d, 2 H,

H-9,  $^3J(9,10) = 6.7$  Hz,  $^4J(9,11) = -1.3$  Hz,  $^4J(9,11') = -1.6$  Hz,  $^4J(9,\text{P}) = 1.9$  Hz); 5.83 (m, 1 H, H-10,  $^3J(10,11) = 10.0$  Hz,  $^3J(10,11') = 17.1$  Hz); 4.83 (m, 1 H, H-11,  $^2J(11,11') = 2.3$  Hz); 4.92 (m, 1 H, H-11'); 1.33 (d, 9 H, H-12,  $^2J(12,\text{P}) = 10.2$  Hz). <sup>31</sup>P-NMR (32 MHz,  $[\text{D}_4]\text{THF}, \text{TMS}$ , 37°C):  $\delta = -6.6$  (s). <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz,  $[\text{D}_4]\text{THF}, \text{TMS}$ , 38°C):  $\delta = 7.68$  (t, C-1,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 8.1$  Hz); 154.10 (s, C-2); 128.68 (d, C-3); 128.20 (d, C-4); 122.51 (d, C-5); 97.62 (d, C-6,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 3.1$  Hz); 95.94 (d, C-7,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 1.8$  Hz); 115.94 (s, C-8,  $^2J(\text{P},\text{C}) = 2.7$  Hz); 33.57 (t, C-9); 139.8 (d, C-10); 113.5 (t, C-11); 18.86 (q, C-12,  $^1J(\text{P},\text{C}) = 29.3$  Hz).

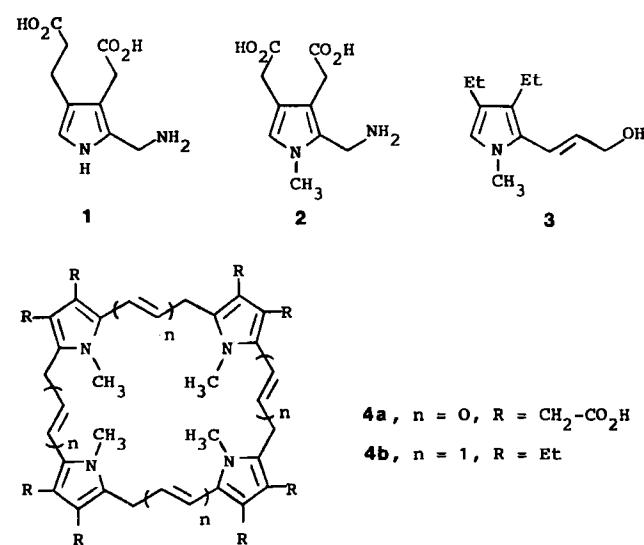
[10] NMR-Datensammlung, NMR-Labor, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr.

## Biomimetische Synthese eines zweifach $N,N'$ - und $N'',N'''$ -überbrückten Porphyrinogens\*\*

Von Ralf Timmermann, Rainer Mattes und Burchard Franck\*

Von den Reaktionen der Biosynthese des Blutfarbstoffs Häm<sup>[1,2]</sup> hat besonders die cyclisierende Kondensation von vier Molekülen der Monopyrrol-Vorstufe Porphobilinogen **1** zur Nachahmung im Laboratorium angeregt. Mit hoher Selektivität (keine Oligomere, kaum Polymere) kondensieren **1** und strukturverwandte Pyrrol-Derivate säurekatalysiert zu Porphyrinogenen, den cyclischen Tetrapyrrol-Vorstufen der Porphyrine<sup>[3,4]</sup>. Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Anwendungsbreite dieser biomimetischen<sup>[5]</sup> Cyclotetramerisierung konnten wir durch säurekatalysierte Kondensation der Monopyrrole **2** und **3** neuartige, nicht planare sowie vierfach aufgeweitete Porphyrinogene **4a**<sup>[6]</sup> bzw. **4b**<sup>[7]</sup> darstellen und in die entsprechenden Porphyrine überführen. Wir berichten nun über die Anwendung dieses biomimetischen Reaktionsprinzips zur Synthese des zweifach  $N,N'$ - und  $N'',N'''$ -überbrückten Porphyrinogens **8** aus dem Trimethylen-dipyrrol **7**, das als ein vereinfachtes,  $N,N'$ -verbrücktes Dimer von Porphobilinogen **1** betrachtet werden kann.

Das leicht zugängliche<sup>[8]</sup> 3,4-Diethyl-2-formyl-pyrrol **5** wurde in Anlehnung an ein Verfahren von Burger und Dreier<sup>[9]</sup> über das Kaliumsalz mit 1,3-Dibrompropan zum



\* Prof. Dr. B. Franck, Dipl.-Chem. R. Timmermann  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Orléansring 23, D-4400 Münster

Prof. Dr. R. Mattes  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

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