

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

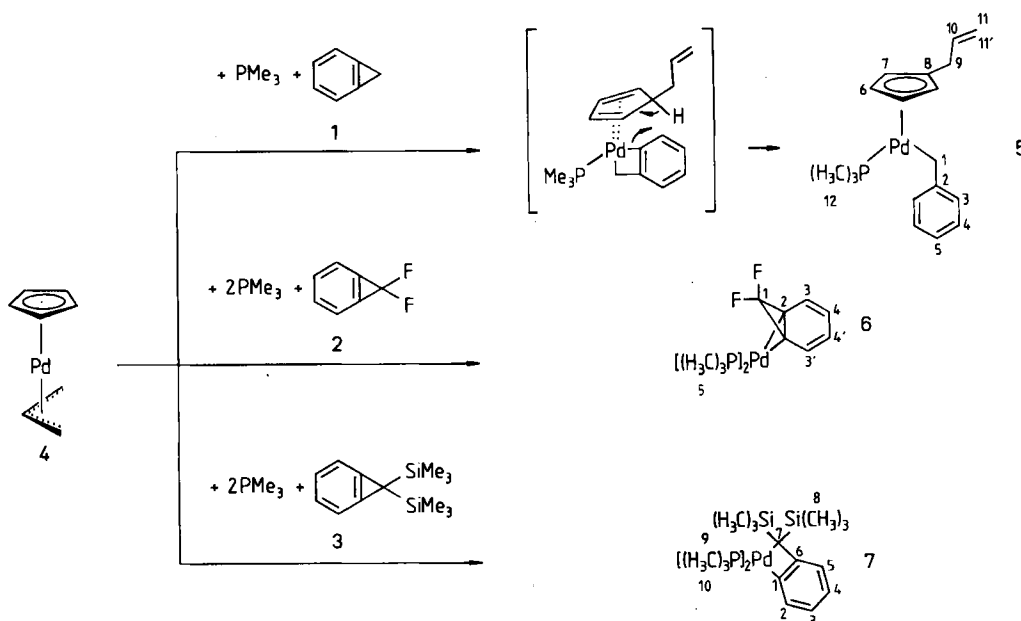
Eingegangen am 31. Juli 1986 [Z 1883]

- [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. Ruffinska, 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. Grimme, 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 $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{palladium}$ mit Cyclopropabenzolen

Von Harald Schwager, Reinhard Benn und Günther Wilke*

Über Reaktionen von Nickel(0)-Komplexen mit Cyclopropabenzol **1**^[1], Difluorcyclopropabenzol **2**^[2] und Bis(trimethylsilyl)cyclopropabenzol **3**^[3] haben wir in jüngster Zeit berichtet^[3-6]. Diese Umsetzungen führen in Abhängigkeit von den Liganden am Nickel(0) und von der Substitution an der Methanobrücke des jeweiligen Cyclopropabenzols zu einem bismethanoüberbrückten Nickela[13]annulen^[4], zu Nickelatricyclooctadienen^[5] bzw. zu Nickelacyclobutabenzolen^[3,6]. Gegenüber $(\eta^3\text{-Allyl})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{palladium}$ **4**^[7] 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_2 -Fritte abgesaugt, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und bei -20°C im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 374 mg (93%) gelbe Kristalle, korrekte Elementaranalysenwerte. ^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 27°C): $\delta = 6.21$ (m, 1 H, H-3, $^3J(3,4) = 8.8$ Hz, $^4J(3,4') = 0.2$ Hz, $^5J(3,3') = 2.2$ Hz, $^4J(\text{P},3) = 4.1$ Hz, $^4J(\text{F},3) = 4.1$ Hz); 5.72 (m, 1 H, H-4, $^3J(4,4') = 5.7$ Hz, $^5J(\text{P},4) = 1.7$ Hz, $^5J(\text{F},4) = 1.8$ Hz); 1.26 (d, 9 H, PCH_3 , $^2J(\text{P},\text{H}) = 6.9$ Hz). ^{31}P -NMR (32 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, -20°C): $\delta = -10.8$ (dd). MS (CI-NH_3): m/z 337 ($M + \text{H}^+$). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1659$ (m) ($\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} .

- [5] *Typische Arbeitsvorschrift: 5e*: Zu einer aus 850 mg (3.6 mmol) Cyclooctatriennickel 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. ^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 27°C): $\delta = 5.89$ (m, 1 H, H-3); 5.54 (m, 1 H, H-4); 2.65 (s, 3 H, NCH_3); 2.59 (s, 3 H, NCH_3); 2.15 (s, 2 H, NCH_2 -). MS: m/z 300 (M^+). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1659$ (w) ($\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} .
 [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, $\beta = 101.15(2)^\circ$, $V = 2275.3$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.23$ g cm^{-3} , $\mu = 10.09$ cm^{-1} , $Z = 4$, 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 Trimethylphosphan 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 $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{PdP}$, d. h. der Allyl- und der Cyclopentadienylligand werden nicht, wie z. B. bei der Reaktion von **4** mit 3,3-Dimethylcyclopropen und Trimethylphosphan^[8], verdrängt. Die NMR-Spektren belegen, daß **5** einen σ -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 Trimethylphosphan stabilisierte Komplex **5**^[9] bilden. Ein Metallacyclus tritt allenfalls intermediär auf (Schema 1).

2 reagiert mit **4** in Gegenwart von Trimethylphosphan (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 Cyclopentadienylliganden 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^[10]. Im ³¹P-NMR-Spektrum wird bei $\delta = -22.2$ ein Signal mit einer triplettartigen Aufspaltung von 7.6 Hz beobachtet. Unter Berücksichtigung nur homonuclearer Kopplungen im ¹H-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 Cyclopentadienylliganden sowie Insertion des Palladiums in eine der beiden CC-Einfachbindungen des Dreirings von **3**. Der Komplex **7** ist bei Raumtemperatur stabil, zersetzt sich jedoch unter dem Einfluß von Luftsauerstoff. Die Kernresonanzspektren^[10] belegen die vorgeschlagene Struktur. Im ³¹P-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^[3,6].

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^[3-6] bilden **2** und **3** mit dem Palladium(II)-Komplex **4** ein Metallacyclooctadien **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. Ruffinska, 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. Binger, 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°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 D₂-Fritte von wenig Ungelöstem ab. Das Filtrat wird auf 20 mL eingeeengt und langsam auf -78°C abgekühlt. Nach 2 d werden die ausgefallenen, roten Kristalle von der Mutterlauge befreit und im Hochvakuum bei -78°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): $\tilde{\nu} = 1486, 1593$ (C=C); 3019, 3070 (C-H) cm^{-1} . ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]THF, TMS, 27°C): $\delta = 2.64$ (d, 2 H, H-1, ³J(1,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,P) = 1.1 Hz); 5.07 (m, 2 H, H-7, ³J(7,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,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,P) = 10.2 Hz). ³¹P-NMR (32 MHz, [D₆]THF, TMS, 37°C): $\delta = -6.6$ (s). ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₆]THF, TMS, 38°C): $\delta = 7.68$ (t, C-1, ²J(P,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(P,C) = 3.1 Hz); 95.94 (d, C-7, ²J(P,C) = 1.8 Hz); 115.94 (s, C-8, ²J(P,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(P,C) = 29.3 Hz).

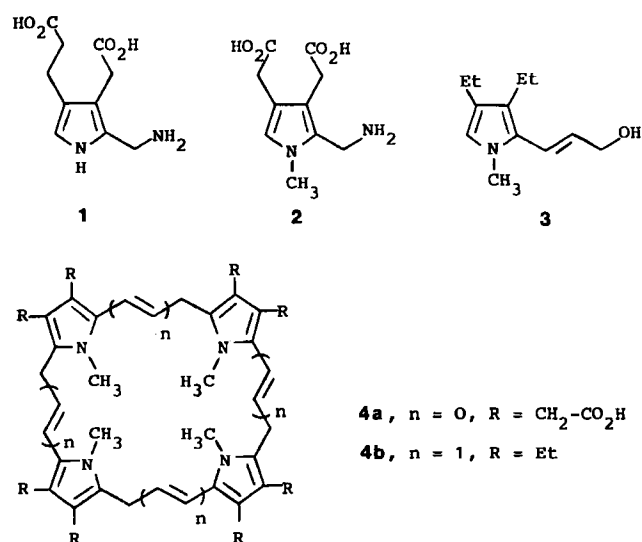
[10] NMR-Datensammlung, NMR-Labor, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr.

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^[1,2] 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^[3,4]. Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Anwendungsbreite dieser *biomimetischen*^[5] *Cyclotetramerisierung* konnten wir durch säurekatalysierte Kondensation der Monopyrrole **2** und **3** neuartige, nicht planare sowie vierfach aufgeweitete Porphyrinogene **4a**^[6] bzw. **4b**^[7] 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^[8] 3,4-Diethyl-2-formyl-pyrrol **5** wurde in Anlehnung an ein Verfahren von *Burger und Dreier*^[9] 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.