

- [8] a) A. S. Gybin, W. A. Smit, R. Caple, A. L. Veretenov, A. S. Shashkov, L. G. Vorontsova, M. G. Kurella, V. S. Chertkov, A. A. Carapetyan, A. Y. Kosnikov, M. S. Alexanyan, S. V. Lindeman, V. N. Panov, A. V. Maleev, Y. T. Struchkov, S. M. Sharpe, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5555–5566; b) G. S. Mikaelian, A. S. Gybin, W. A. Smit, R. Caple, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1269–1272; c) A. A. Schegolev, W. A. Smit, Y. B. Kalyan, M. Z. Krimer, R. Caple, *ibid.* **1982**, *23*, 4419–4422.
- [9] W. J. Scott, M. R. Peña, K. Swärd, S. J. Stoessel, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2303–2308.
- [10] G. T. Crisp, W. J. Scott, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7500–7506.
- [11] E. D. Bergman, D. Ginsburg, R. Pappo, *Org. React.* **1959**, *10*, 179–555.
- [12] a) S. E. Denmark, K. L. Habermas, G. A. Hite, T. K. Jones, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 2821–2829; b) M. Ramaiah, *Synthesis* **1984**, 529–570; C. Santelli-Rouvier, M. Santelli, *ibid.* **1983**, 429–442.

## Heterodimetall-Betain-Chemie: katalytische und stöchiometrische Kupplungen von Alkynyl-Liganden unter dem gemeinsamen Einfluß von Zirkonium- und Borzentren\*\*

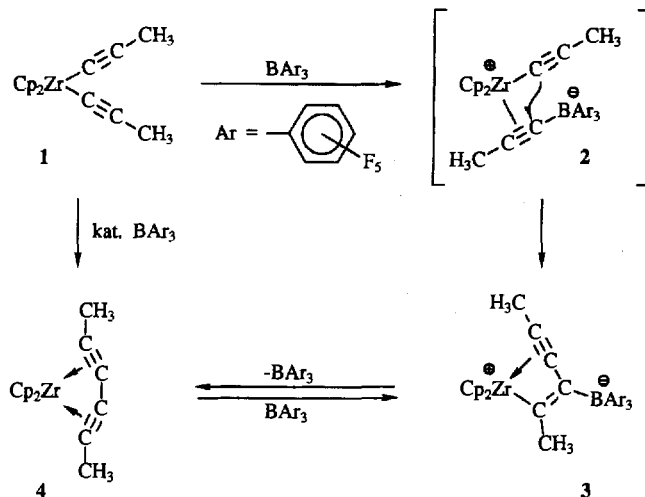
Bodo Temme, Gerhard Erker\*, Roland Fröhlich und Matthias Grehl

Wir haben kürzlich gezeigt, daß die gemeinsame Einwirkung von Zirkonium- und Borzentren zu C-H-Aktivierungen in ( $\mu$ -Kohlenwasserstoff)Zr-B-Verbindungen genutzt werden kann<sup>[1]</sup>. Darüber hinaus gibt es Hinweise, daß  $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+/\text{BR}_4^-$ -Ionenpaare und -Betaine von Bedeutung bei homogenen Ziegler-Natta-Polymerisationen sind<sup>[2, 3]</sup>. Deshalb wollten wir versuchen, die bisher höchstens in Ansätzen bekannte Chemie von Zr-B-haltigen Heterodimetall-Betainen<sup>[2]</sup> zu entwickeln. Es zeigte sich, daß sich solche bisher kaum bekannte  $\{[\text{Cp}_2\text{Zr}^+]\{(\mu\text{-R})\text{BR}_3^-\}\}$ -Betainverbindungen sehr leicht bilden und unter Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung und Umlagerung auf eine für diese Substanzklasse charakteristische Weise interessante Heterodimetall-substituierte organische Gerüste einfach zugänglich machen. Wir beschreiben in dieser Zuschrift ein typisches Beispiel.

Bis(propinyl)zirconocen **1** wurde durch die Reaktion von  $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$  mit zwei Moläquivalenten Propinylolithium erhalten<sup>[4]</sup>. Die Reaktion von **1** mit Tris(pentafluorphenyl)boran im Molverhältnis 1:1 in Toluol bei Raumtemperatur liefert rasch das ( $\mu$ -R)Zr-B-Betain **3** in 83 % Ausbeute. Komplex **3** zeigt im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum Resonanzsignale bei  $\delta = 5.32$  bzw. 116.3 für die Cp-Ringe sowie zwei Singulets bei  $\delta = 2.26$ , 1.04 bzw. 29.7, 10.7 für die Methylgruppen. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen des  $\mu$ -2,4-Hexadiin-Liganden, der an die beteiligten Metallzentren unsymmetrisch koordiniert ist, erscheinen bei  $\delta = 255.0$ , 108.5 und 105.0 (das B-C-Signal wurde nicht beobachtet).

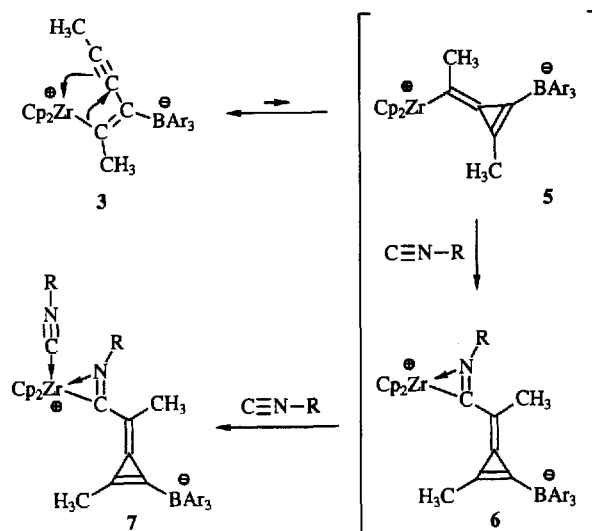
Die Bildung des metallorganischen Betains **3** kann durch eine einfache Reaktionssequenz erklärt werden. Wir nehmen an, daß im ersten Schritt ein  $\sigma$ -Ligand vom Zirkoniumzentrum auf das Boratom übertragen wird<sup>[5]</sup>. Anschließend erfolgt dann vermutlich die Insertion des neu gebildeten Bor-substituierten Alkins in die verbliebene Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung am Zirkoniumatom unter direkter Bildung von **3**<sup>[6]</sup>.

Die Reaktion nimmt einen anderen Verlauf, wenn man **1** mit weniger als 1 Äquivalent  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  umsetzt. So führt die Umset-



zung von **1** mit weniger als 1 Mol-% dieses Borans (Raumtemperatur, Toluol) zur C-C-Kupplung der Alkynyl-Liganden und Bildung des isomeren Produktes ( $\eta^4$ -2,4-Hexadiin)zirconocen **4**. Vermutlich verläuft diese Triarylboran-katalysierte Reaktion über **3** als Zwischenstufe, aus dem durch  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Übertragung auf **1** der umgelagerte Zirkoniumkomplex **4** freigesetzt wird. Wie erwartet, katalysiert auch die Verbindung **3** die Umwandlung von **1** in **4**.

Wir haben das ( $\mu$ -2,4-Hexadiin)zirkonium-Bor-Betain **3** mit *tert*-Butylisonitril umgesetzt und dabei einen überraschenden Reaktionsverlauf festgestellt. Es findet nicht die einfache CNR-Insertion in die reaktive Zirkonium-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung von **3** statt, vielmehr erhalten wir in guter Ausbeute das Produkt **7**, bei dem eine Gerüstumlagerung und nachfolgend die Reaktion mit zwei Isonitril-Einheiten stattgefunden hat. Ein Isonitril-Baustein wurde unter C-C-Verknüpfung und Bildung eines kationischen  $\text{ZrNC}$ -Dreirings eingebaut<sup>[7]</sup>; ein zweites Isonitril hat sich dann zur Stabilisierung an das sehr elektrophile  $\text{Zr}^+$ -Zentrum angelagert<sup>[8]</sup>.



Die Verbindung **7** wurde durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert (Abb. 1). Der Metallkomplex **7** enthält eine  $\text{Cp}_2\text{Zr}^+$ -Struktureinheit, an die ein Iminomethyl-Ligand  $\eta^2$  koordiniert ist. Zusätzlich ist an die  $(\eta^2\text{-C=NR})\text{ZrCp}_2^+$ -Untereinheit noch ein  $\text{C}\equiv\text{N-CMe}_3$ -Ligand in lateraler Position gebun-

[\*] Prof. Dr. G. Erker, Dipl.-Chem. B. Temme, Dr. R. Fröhlich, Dr. M. Grehl  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 40, D-48149 Münster  
Telefax: Int. + 251/83-9772.

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Alfred-Krupp-von-Bohlen-und-Halbach-Stiftung gefördert.

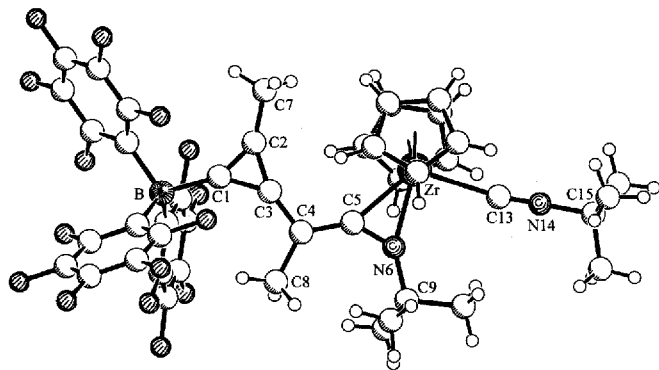


Abb. 1. Molekülstruktur von 7. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: B-C1 1.627(11), B-C(Ar) (Mittelwert) 1.646(11), C1-C2 1.326(10), C1-C3 1.417(10), C2-C3 1.392(10), C2-C7 1.465(10), C3-C4 1.389(10), C4-C8 1.510(10), C4-C5 1.426(10), C5-N6 1.292(9), C5-Zr 2.217(8), N6-Zr 2.177(6), Zr-C13 2.377(9), C13-N14 1.133(9); B-C1-C3 147.5(7), B-C1-C2 151.1(7), C2-C1-C3 60.9(5), C1-C2-C3 62.7(6), C1-C2-C7 146.4(8), C3-C2-C7 150.7(7), C1-C3-C2 56.4(5), C1-C3-C4 143.7(7), C2-C3-C4 160.0(8), C3-C4-C8 115.6(7), C3-C4-C5 117.0(7), C8-C4-C5 127.4(7), C4-C5-N6 139.4(7), C4-C5-Zr 149.4(6), Zr-C5-N6 71.2(4), C5-N6-Zr 74.6(4), C5-N6-C9 133.1(6), C9-N6-Zr 152.3(5), C5-Zr-N6 34.2(2), C5-Zr-C13 121.0(3), Zr-C13-N14 172.0(7), C13-N14-C15 175.6(8).

den. Das Stickstoffatom des Imin-Liganden besetzt die zentrale Position in der  $\sigma$ -Ligandenebene an der gewinkelten Metalloceneinheit. Die bemerkenswerte Struktureinheit in 7 ist die substituierte Methylenecyclopropen-Einheit, die an das C5-Atom des ZrNC-Dreirings gebunden ist. An die Atome C4 und C2 sind Methylsubstituenten, an C1 die  $B(C_6F_5)_3$ -Einheit gebunden. Dieses Bor-substituierte Methylenecyclopropen-Gerüst ist durch eine Umlagerungsreaktion aus dem  $BAr_3$ -substituierten  $\mu$ -2,4-Hexadiin-Liganden des Ausgangsmaterials 3 entstanden. Verbindung 7 ist wie 3 ein metallorganisches Betain; das Boratom trägt formal die negative Ladung, das Zirkoniumzentrum ist folglich positiv geladen. Die C1-C2-Bindung der zentralen Methylenecyclopropen-Einheit von 7 ist kurz [1.326(10) Å]. Die benachbarten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen des gespannten Dreirings sind deutlich länger [1.417(10) Å C1-C3, 1.392(10) Å C2-C3], und auch die C3-C4-Doppelbindung ist nur wenig kürzer als diese [1.389(10) Å]. Wir nehmen an, daß die regioselektive Einbindung in das Betainsystem in diesem Falle das sehr gespannte Kohlenwasserstoff-Gerüst stabilisiert<sup>[9]</sup>. Die gesamte  $B^-(\mu\text{-organo})Zr^+$ -Betain-Einheit ist eben gebaut [ $\theta(C3-C4-C5-N6)$  178.5(9)°] und liegt in der  $\sigma$ -Ligandenebene des gewinkelten Metallocens.

Bei der Bildung von 3 aus 1 mit  $B(C_6F_5)_3$  fiel schon auf, daß in einem Zr-B-haltigen Betain die Alkininsertion in die Zr-C(sp)- $\sigma$ -Bindung rasch erfolgt<sup>[10]</sup>. Deshalb nehmen wir an, daß ganz analog auch ein Alkin in eine Zr-C(sp<sup>2</sup>)- $\sigma$ -Bindung mit Betain-Unterstützung inseriert werden kann. Unter dieser Voraussetzung ist es naheliegend, die Bildung des Zr-B-substituierten Methylenecyclopropen-Gerüsts bei der oben beschriebenen Reaktion als eine intramolekulare Alkininsertion aufzufassen. Möglicherweise steht Verbindung 3 im Gleichgewicht mit dem Dreiring-Isomer 5, wobei das Gleichgewicht ganz auf der Seite von 3 liegt. Erst bei Zugabe des Isonitrils reagiert die koordinativ ungesättigte Gleichgewichtskomponente 5 bevorzugt ab und öffnet so den Weg zur Bildung von 7 aus 3 und *tert*-Butylisonitril.

Diese Beispiele zeigen, daß metallorganische Betainverbindungen mit einer Übergangsmetall-Hauptgruppenmetall-Kombination leicht zugänglich sind und auf charakteristische Weise den Ablauf von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungen ermöglichen. Diese Varianten der Chemie von Heterodimetallverbindungen könnten interessante Wege zu neuen stöchiometrischen Reaktionen und Katalyseprozessen eröffnen.

## Experimentelles

3: Eine Mischung aus 1.50 g (5.0 mmol) 1 und 2.56 g (5.0 mmol) Tris(pentafluorophenyl)boran wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit vorgekühltem Toluol versetzt, danach unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt und noch weitere 4 h gerührt. Der entstandene gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit 30 mL Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute an 3: 3.75 g, 81%; Schmp. =  $74^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $[D_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta$  = 5.32 (s, 10H, Cp), 2.26 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.04 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 255.0, 151.2 ( $^1J(\text{CF})$  = 232 Hz), 142.0 ( $^1J(\text{CF})$  = 242 Hz), 140.1 ( $^1J(\text{CF})$  = 240 Hz,  $B(C_6F_5)_3$ ), 116.3 (Cp), 108.5, 105.0, 29.7 ( $\text{CH}_3$ ), 10.7 ( $\text{CH}_3$ ), B-C nicht beobachtet; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3120, 2970, 2929, 1644, 1516, 1461, 1376, 1276, 1092, 1018, 977, 815, 761, 694  $\text{cm}^{-1}$ .

Die entsprechende Hafnium-Bor-Verbindung wurde analog hergestellt und in 82% Ausbeute isoliert. Schmp. =  $78^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $[D_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta$  = 5.27 (s, 10H, Cp), 2.34 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.00 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3118, 2967, 2927, 1646, 1517, 1463, 1381, 1279, 1094, 1017, 980, 806, 772, 697  $\text{cm}^{-1}$ ; korrekte Elementaranalyse für  $C_{34}H_{16}BF_3Hf \cdot C_2H_6$ . Die ( $\mu$ -Hexadiin)Hf-B-Betain-Struktur wurde bei 8 durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert, die allerdings wegen des hohen R-Wertes von 0.096 hier nicht im Detail diskutiert wird.

4: 570 mg (1.9 mmol) 1 in 30 mL Toluol werden mit 6 mg (12  $\mu\text{mol}$ , 0.6 Mol-%) Tris(pentafluorophenyl)boran 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluß wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und entstandenes 4 mit 20 mL Pentan gewaschen. Schmp. =  $105^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $[D_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta$  = 5.09 (s, 10H, Cp), 2.83 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[D_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta$  = 171.7, 132.5, 104.2 (Cp), 18.5 ( $\text{CH}_3$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3092, 2967, 2900, 1439, 1362, 1263, 1098, 1012, 797, 540, 456  $\text{cm}^{-1}$ . Die analoge ( $\eta^2$ -2,4-Hexadiin)hafnocen-Verbindung 9 hatten wir schon früher auf unabhängige Wege durch Photolyse (HPK 125, Pyrex-Filter, Toluol) von Bispropinylhafnocen herstellen können [11]: 2.5 g (66%) isoliert, Schmp. =  $103^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $[D_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta$  = 5.04 (s, 10H, Cp), 2.86 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[D_6]\text{Benzol}$ ):  $\delta$  = 173.1, 105.8, 103.4 (Cp), 19.3 ( $\text{CH}_3$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3100, 2900, 1440, 1360, 1260, 1010, 800  $\text{cm}^{-1}$ ; korrekte Elementaranalyse für  $C_{16}H_{16}Hf$ .

7: 200 mg (0.22 mmol) 3 werden in 5 mL Toluol suspendiert, mit 0.16 mg (1.9 mmol) *t*BuN=C versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Kühlung auf  $-20^\circ\text{C}$  erhält man 7 in Form feiner Nadeln (210 mg, 91% Ausbeute). Durch Umkristallisieren aus heißem Toluol erhält man röntgengaugliche Kristalle (Schmp. =  $59^\circ\text{C}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $[D_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 5.73 (s, 10H, Cp), 2.52 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.03 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.69 (s, 9H, *t*Bu), 1.28 (s, 9H, *t*Bu);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[D_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 204.0, 169.0 ( $^1J(\text{BC})$  = 63.7 Hz), 158.1, 152.3, 146.9, 84.5,  $B(C_6F_5)_3$ : 149.1 ( $^1J(\text{CF})$  = 233 Hz), 139.7 ( $^1J(\text{CF})$  = 246 Hz), 137.7 ( $^1J(\text{CF})$  = 251 Hz), 106.2 (Cp), 60.0 ( $C(\text{CH}_3)_3$ ), 57.5 ( $C(\text{CH}_3)_3$ ), 31.6 ( $C(\text{CH}_3)_3$ ), 29.3 ( $C(\text{CH}_3)_3$ ), 23.4 ( $\text{CH}_3$ ), 12.0 ( $\text{CH}_3$ ); *ipso*- $B(C_6F_5)_3$ -Kohlenstoff nicht beobachtet; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2986, 2932, 2873, 2195, 1809, 1642, 1580, 1513, 1495, 1465, 1374, 1277, 1188, 1092, 1045, 1013, 978, 893, 801, 731, 686  $\text{cm}^{-1}$ ; korrekte Elementaranalyse für  $C_{44}H_{34}BF_{15}N_2Zr \cdot C_2H_6$ .

Daten zur Strukturanalyse von 7: Formel  $C_{44}H_{34}BF_{15}N_2Zr \cdot 3C_2H_6$ ,  $M$  = 1254.2, Kristallgröße  $0.15 \times 0.1 \times 0.1$  mm,  $a$  = 13.354(4),  $b$  = 14.778(5),  $c$  = 17.269(5) Å,  $\alpha$  = 65.31(1),  $\beta$  = 73.08(2),  $\gamma$  = 89.95(2)°,  $V$  = 2934(2) Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}}$  = 1.420  $\text{g cm}^{-3}$ ,  $\mu$  = 2.78  $\text{cm}^{-1}$ ,  $Z$  = 2, triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $\lambda$  = 0.71073 Å,  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan, 8229 gemessene Reflexe [ $\pm h, \pm k, -l$ ],  $[\sin(\theta)/\lambda]_{\text{max}}$  0.55 Å<sup>-1</sup>, 7915 unabhängige und 3693 beobachtete Reflexe [ $F \geq 4\sigma(F)$ ], 725 verfeinerte Parameter,  $R$  = 0.063,  $wR^2$  = 0.135, max. Restelektronendichte 0.63 (–0.50) e Å<sup>-3</sup>, Direkte Methoden, H-Atompositionen berechnet. Verwendete Programme: SHELX 93, SCHAAL. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400795 angefordert werden.

Eingegangen am 6. April 1994 [Z 6827]

- [1] G. Erker, R. Noe, D. Wingbermühle, J. L. Petersen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1213.
- [2] G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2728.
- [3] M. Bochmann, G. Karger, A. J. Jaggar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1038; G. Erker, M. Albrecht, S. Werner, C. Krüger, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1205; A. D. Horton, J. H. G. Frijs, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1152; D. M. Amorose, R. A. Lee, J. L. Petersen, *Organometallics* **1991**, *10*, 2191; G. Erker, M. Albrecht, C. Psiorz, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 1571; G. G. Hlatky, R. R. Eckman, H. W. Turner, *Organometallics* **1992**, *11*, 1413; C. J. Schaverien, *ibid.* **1992**, *11*, 3476; C. Pellecchia, A. Grassi, A. Immirzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1160; D. J. Gillis, M. J. Tudoret, M. C. Baird, *ibid.* **1993**, *115*, 2543; C. Pellecchia, A. Immirzi, A. Grassi, A. Zambelli, *Organometallics* **1993**, *12*, 4473; siehe auch: G. Erker, R. Noe, D. Wingbermühle, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 805.
- [4] G. Erker, W. Frömberg, R. Benn, R. Mynott, K. Angermund, C. Krüger, *Organometallics* **1989**, *8*, 911.
- [5] Ähnliche Reaktionen wurden bei der Generierung stabiler Verbindungen  $[Cp_2Zr(R)]^+$  häufig beobachtet: X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623; C. Sishita, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *ibid.* **1992**, *114*, 1112.

- [6] M. Bochmann, L. M. Wilson, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *Organometallics* **1988**, *7*, 1148; C. S. Christ, Jr., J. R. Eyler, D. E. Richardson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4778; S. L. Borkowsky, R. F. Jordan, G. D. Hinch, *Organometallics* **1991**, *10*, 1268; A. S. Guram, R. F. Jordan, D. F. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1833; S. L. Borkowsky, N. C. Baenziger, R. F. Jordan, *Organometallics* **1993**, *12*, 486; Y. W. Alelyunas, Z. Guo, R. E. La Pointe, R. F. Jordan, *ibid.* **1993**, *12*, 544.
- [7] R. D. Adams, D. F. Chodosh, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 41; Übersicht: L. D. Durfee, I. P. Rothwell, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1059.
- [8] R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325, zit. Lit.; A. S. Guram, R. F. Jordan, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5595; G. Erker, R. Zewtler, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1377; G. Erker, R. Zewtler, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 179; siehe auch: D. M. Antonelli, E. B. Tjaden, J. M. Stryker, *Organometallics* **1994**, *13*, 763; Z. Guo, D. C. Swenson, A. S. Guram, R. F. Jordan, *ibid.* **1994**, *13*, 766.
- [9] W. E. Billups, L.-J. Lin, E. W. Casserly, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3698; S. W. Staley, T. D. Norden, *ibid.* **1984**, *106*, 3699; T. D. Norden, S. W. Staley, W. H. Taylor, M. D. Harmony, *ibid.* **1986**, *108*, 7912; substituierte Methylencyclopropane: W. E. Billups, A. J. Blakeney, N. A. Rao, J. D. Buynak, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3215; W. E. Billups, L.-J. Lin, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 1683; Übersicht: D. Wendisch, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **1971**, Bd. IV/3, S. 749–763.
- [10] J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, S. K. Brownstein, E. J. Gabe, L. L. Florence, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7219; A. D. Horton, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 876; *Organometallics* **1992**, *11*, 8; A. D. Horton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 185.
- [11] W. Frömberg, Dissertation, Universität Bochum, **1986**.

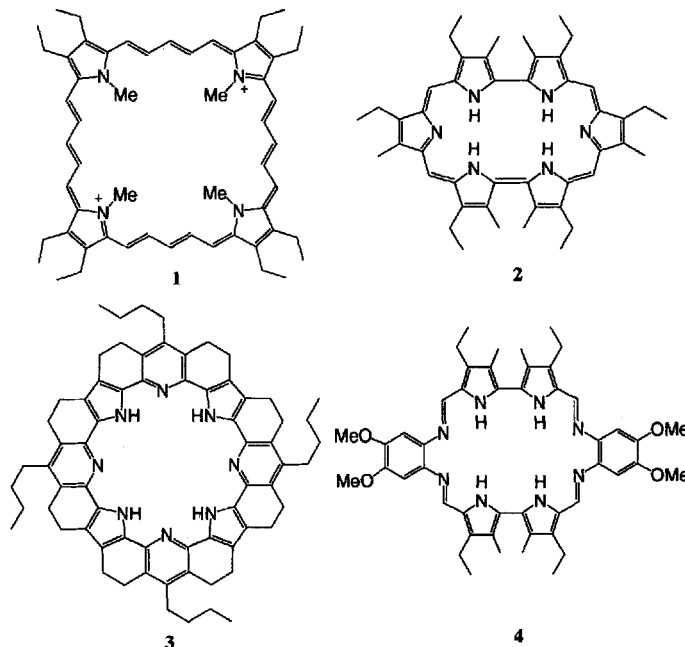


Abb. 1. Struktur repräsentativer expandierter Porphyrine.

## Turcasarin, das bisher am stärksten expandierte Porphyrin\*\*

Jonathan L. Sessler\*, Steven J. Weghorn, Vincent Lynch und Martin R. Johnson

Professor Emanuel Vogel zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Chemie großer, auf Pyrrol-Einheiten basierender Makrocyclen findet wachsende Beachtung<sup>[1–6]</sup>. Ein bedeutender Teil dieser Aufmerksamkeit ist dem Umstand zuzuschreiben, daß diese als „expandierte Porphyrine“ bekannt gewordene Verbindungsklasse in wichtigen Bereichen Analogien zu den altbekannten Porphyrinen aufweist. Zugleich aber zeigt sie auch Besonderheiten, wie die Bindung von Anionen, die in der Chemie der Porphyrine oder anderer natürlich vorkommender Tetrapyrrol-Makrocyclen keine Parallele haben. Darüber hinaus weckt die Möglichkeit zur Bildung ausgedehnter konjugierter  $\pi$ -Elektronensysteme weiteres Interesse an expandierten Porphyrinen. Jüngst wurden große Anstrengungen unternommen, um noch ausgedehntere konjugierte  $\pi$ -Elektronensysteme aufzubauen, die im roten, sichtbaren Bereich des Spektrums absorbieren. Das von Franck et al. erstmals hergestellte octavinyloge Porphyrin **1** beispielsweise hat ein durchgehend konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem (Abb. 1)<sup>[2]</sup>. In der Klasse der nur Pyrrol-Einheiten enthaltenden Systeme konnten expandierte Porphyrine mit nicht weniger als sechs Pyrrol-Einheiten aufgebaut werden<sup>[3, 6b]</sup>. Ein Beispiel für diese Verbindungsklasse ist Rubyrin **2** mit einem durchgehend konjugierten 26- $\pi$ -Elektronensystem<sup>[3]</sup>. Es konnten auch noch stärker expandierte Por-

phyrine synthetisiert werden, die auf zusätzlichen Nicht-Pyrrol-Einheiten zum Aufbau des makrocyclischen Kerns basieren. So haben der Torand **3** mit acht Stickstoffatomen<sup>[4]</sup> und das makrocyclische Schiff-Base-Derivat **4**<sup>[5]</sup> ausgedehnte konjugierte  $\pi$ -Elektronensysteme, die im sichtbaren Bereich absorbieren und deren Absorptionsbanden gegenüber denen von Porphyrinen eine deutliche Rotverschiebung zeigen.

Trotz dieser Erfolge besteht weiterhin die Aufgabe, neue Systeme zur Untersuchung von Aromatizität und  $\pi$ -Konjugation zu entwickeln<sup>[6]</sup>. Wir berichten nun über die Synthese einer neuen Klasse von expandierten Porphyrinen und speziell über den Makrocyclus **9** mit zehn Pyrrol-Einheiten<sup>[7]</sup> ([40]Decaphyrin-[0.0.1.0.1.0.0.1.0.1.0.1]<sup>[8]</sup>). Dieses System, das unseres Wissens nach am stärksten expandierte Porphyrin, ist durch säurekatalysierte Kondensation von 4,4'-Diethyl-5,5'-diformyl-3,3'-dimethyl-2,2'-bipyrrol **8**<sup>[9]</sup> mit 2,5-Bis(4-propyl-2-pyrrolyl)pyrrol **7** zugänglich (Abb. 2). Nach Aufarbeitung erhält man in einer Ausbeute von 20% **9**, eine Verbindung, die je nach Protonierungsgrad in organischen Lösungsmitteln eine intensiv violette bis blaue oder grüne Farbe zeigt. In Anbetracht seines Farbverhaltens haben wir diesen Makrocyclus den vom Mittelenglischen „Turcas“ (Türkis) abgeleiteten Trivialnamen „Turcasarin“ gegeben.

Turcasarin **9** kann als Annulen mit 40  $\pi$ -Elektronen angesehen werden. Der  $(4n+2)$ -Regel für aromatische Systeme zufolge sollte Turcasarin daher antiaromatisch sein. Wie seine kleineren Verwandten Pentaphyrin<sup>[6a]</sup> und Rubyrin zeigt es jedoch eine ausgeprägte Absorption im sichtbaren Bereich des elektronischen Spektrums, die gegenüber der Absorption der Porphyrine deutlich rotverschoben ist. Die Pyrrol-Protonen-NMR-Signale liefern jedoch keinen Hinweis auf Ringstromeffekte. Turcasarin **9** kann damit als nichtaromatische Verbindung mit delokalisiertem  $\pi$ -Elektronensystem klassifiziert werden.

NMR-Untersuchungen wurden nicht nur als „Lackmus-Test“ auf Aromatizität, sondern auch als Quelle für Informationen über die Struktur im gelösten Zustand herangezogen. So legt beispielsweise die Zahl der <sup>13</sup>C-NMR-Signale eine  $C_2$ -Symmetrie des makrocyclischen Gerüsts nahe. Auch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Tabelle 1) spricht für eine  $C_2$ -Symmetrie, wie die

[\*] Prof. J. L. Sessler, S. J. Weghorn, V. Lynch  
Department of Chemistry and Biochemistry, University of Texas  
Austin, TX 78712 (USA)  
Telefax: Int. + 512/471-7550

Dr. M. R. Johnson  
Department of Chemistry, The George Washington University

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE 91 9122161 an J. L. S.) gefördert. Dr. Johnson dankt Prof. James Ibers, Northwestern University, und den National Institutes of Health (Grant HL 13157) für die gewährte Unterstützung.