

- 2029, 1977 + 1967, 1955 + 1943, 1916;  $[(\mu\text{-edt})\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{CN})_2]^{2-}$ :  $\tilde{\nu} = \nu(\text{CN})$  2079,  $\nu(\text{CO})$  1964, 1921, 1887. Identische Lösungen von [15]Krone-5-solubilisiertem KCN in THF und  $\text{K}^{13}\text{CN}$  (oder  $\text{KC}^{15}\text{N}$ ) gemischt mit  $[(\mu\text{-edt})\text{Fe}_2(\text{CO})_4]$  in THF wurden IR-spektroskopisch untersucht. Die  $\nu(\text{CN})$ -Bande bei  $2097\text{ cm}^{-1}$  wurde nach Austausch mit  $\text{K}^{13}\text{CN}$  nach  $2054\text{ cm}^{-1}$  verschoben (ber. für den Massenunterschied:  $2053\text{ cm}^{-1}$ ) und zu  $2068$  (ber.:  $2064\text{ cm}^{-1}$ ) mit  $\text{KC}^{15}\text{N}$ . Nach weiterer Reaktion mit  $\text{K}^{13}\text{CN}$  wurde das identische  $\nu(\text{CO})$ -Bandenmuster bei gleicher Lage für  $[(\mu\text{-edt})\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{CN})_2]^{2-}$  beobachtet; die  $\nu(\text{CN})$ -Bande bei 2079 wurde jedoch nach  $2035\text{ cm}^{-1}$  (ber.:  $2035\text{ cm}^{-1}$ ) und mit  $\text{KC}^{15}\text{N}$  nach  $2049\text{ cm}^{-1}$  verschoben (ber.:  $2047\text{ cm}^{-1}$ ).
- [18] J. A. de Beer, R. J. Haines, R. Greatrex, N. N. Greenwood, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3271.
- [19] H. F. Hsu, S. A. Koch, C. V. Popescu, E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8371.
- [20] V. E. Kaasjager, R. K. Henderson, E. Bouwman, M. Lutz, A. L. Spek, J. Reedijk, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1787; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1668.
- [21] S. Niu, L. M. Thomson, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4000.
- [22] M. W. W. Adams, *Biochim. Biophys. Acta* **1990**, *1020*, 115–145.
- [23] P. F. Brandt, D. A. Lesch, P. R. Stafford, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Synth.* **1997**, *31*, 112.
- [24] D. Seyerth, G. B. Womack, M. K. Gallagher, M. Cowie, B. W. Hames, J. P. Fackler, Jr., A. M. Mazany, *Organometallics* **1987**, *6*, 283.

## Die $5/2,3/2$ -Spin-Beiträge im Chloroeisen(III)-Derivat des sterisch überfrachteten 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrins\*\*

Volker Schünemann, Michael Gerdan, Alfred X. Trautwein, Najib Haoudi, Dominique Mandon, Jean Fischer, Raymond Weiss,\* Alain Tabard und Roger Guillard

Professor Gottfried Huttner zum 62. Geburtstag gewidmet

Die interessante Frage, wie Abweichungen von Tetrapyrrol-Makrocyclen von der Planarität deren Eigenschaften, insbesondere ihre biologische Wirksamkeit beeinflussen, führte zur Synthese und Strukturuntersuchung einer großen

[\*] Prof. Dr. R. Weiss, N. Haoudi, Dr. D. Mandon, Prof. Dr. J. Fischer  
Institut Le Bel (UMR 7513)  
Université Louis Pasteur  
4, Rue B. Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)  
Fax: (+ 33) 388-41-363  
E-mail: weiss@chimie.u-strasb.fr  
Dr. V. Schünemann, M. Gerdan, Prof. Dr. A. X. Trautwein  
Institut für Physik, Medizinische Universität zu Lübeck  
Lübeck  
Dr. A. Tabard, Prof. Dr. R. Guillard  
LIMSAG (UMR 9953), Université de Bourgogne, Faculté des  
Sciences „Gabriel“  
Dijon (Frankreich)

[\*\*] Wir danken Dr. A. de Cian (UMR 7513, Université Louis Pasteur) für Ratschläge zur Kristallisation von **1** und Dr. J. Fajer (Brookhaven National Laboratory) für hilfreiche Kommentare. A.X.T. und R.W. danken der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für finanzielle Unterstützung.

Zahl sterisch überfrachteter Porphyrine.<sup>[1, 2]</sup> Diese Untersuchungen zeigten vor allem, daß Porphyrine konformativ beträchtlich flexibler sind, als ursprünglich vermutet wurde, und daß über Konformationsänderungen viele physikalische und chemische Eigenschaften von Porphyrinen *in vitro* und *in vivo* in ansprechender Weise moduliert werden können.<sup>[3]</sup>

Cheng et al.<sup>[4]</sup> zeigten vor kurzem, daß das Chloroeisen(III)-Derivat des sterisch überfrachteten 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrins (oetpp),  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{oetpp})]$  **1**, eine nichtplanare, sattelförmige und etwas gewellte Konformation aufweist. Aufgrund der Ringverzerrung hat diese Verbindung magnetische Eigenschaften, die einem quantenmechanischen Spinnmischzustand mit  $S = 5/2,3/2$  entsprechen. Sie weist im Festkörper bei 300 K ein effektives magnetisches Moment von  $5.2\mu_{\text{B}}$  und in einer gefrorenen 2-Methyltetrahydrofuran(2-MeTHF)-Lösung bei 77 K einen aus dem EPR-Spektrum ermittelten  $g_{\perp}$ -Wert von 5.2 auf. Nach dem Modell von Maltempo entspricht ein  $g_{\perp}$ -Wert von 5.2 einem Spinzustand  $S = 5/2$  mit einem beigemischten  $S = 3/2$ -Spinanteil von etwa 40%.<sup>[5, 6]</sup>

Einige Eisen(III)-Komplexe mit nichtsattelförmigen Porphyrinen, deren Spinzustand als  $5/2,3/2$ -Mischung betrachtet werden kann, sind bereits bekannt.<sup>[7–9]</sup> Ein gut dokumentierter Fall ist  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpp})]\text{ClO}_4$  (tpp = 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin-Dianion).<sup>[8]</sup> Die Tatsache, daß die Spinzustände von Eisen(III)-Porphyrinen (high-spin,  $S = 5/2$ ; low-spin,  $S = 1/2$ ; gemischter Spin,  $S = 5/2,3/2$ ) sich als Reaktion auf leicht veränderte Bedingungen ändern können und in Abhängigkeit von einem oder mehreren axialen Liganden und der Geometrie der Umgebung des Eisenzentrums nahezu entartet sein können, ist seit langem bekannt.<sup>[10–12]</sup> Fünffach koordinierte Eisen(III)-Komplexe, die einen starken quantenmechanischen Spinnmischzustand ( $S = 5/2,3/2$ ) zeigen, weisen typischerweise große Mößbauer-Quadrupolaufspaltungen auf, die über den gesamten Temperaturbereich nahezu unverändert bleiben.<sup>[13–15]</sup> Das Mößbauer-Spektrum einer Pulverprobe der von uns synthetisierten Verbindung  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{oetpp})]$  **1** enthielt im Nullfeld bei 280 K ein gut ausgeprägtes Quadrupoldublett, das trotz Asymmetrie aufgrund von Relaxationseffekten eine Isomerenverschiebung  $\delta = 0.35\text{ mm s}^{-1}$  und eine Quadrupolaufspaltung  $\Delta E_Q$  von nur  $0.95\text{ mm s}^{-1}$  aufwies. Dies ist mit einer ausgeprägten Spinnmischung nicht konsistent. Wir untersuchten daher die Kristallstruktur und die  $^1\text{H-NMR}$ -, Mößbauer- und EPR-spektroskopischen sowie die magnetischen Eigenschaften von  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{oetpp})]$  **1** und berichten hier über unsere Ergebnisse.

Eine Strukturanalyse der von uns synthetisierten Verbindung **1** ergibt zwar das Vorliegen einer nichtplanaren, sattelförmigen und leicht gewellten Konformation, ähnlich den von Cheng et al.<sup>[4]</sup> berichteten Ergebnissen, allerdings fanden wir für **1** einen quantenmechanischen Spinnmischzustand mit einem Beitrag des  $S = 3/2$ -Zustands von 10% oder weniger – im Unterschied zu dem von Cheng et al. bei der Untersuchung von  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{oetpp})]$  hierfür angegebenen Wert von 40%.

**1** wurde nach Literaturvorschriften hergestellt.<sup>[16]</sup> Die Verbindung wurde durch UV/Vis-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert: UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon \times 10^{-3}) = 397.5$  (40.5), 444.5 (37.3), 574 nm (6.1); MS

(EI):  $m/z$  (%): 927 (100) [ $M^+$ ], 892 (8) [ $M^+ - Cl$ ]. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch langsame Diffusion von Dodecan in eine Lösung von **1** in Dichlormethan erhalten.<sup>[17a]</sup> Eine Projektion der Molekülstruktur von **1** auf die gemittelte Ebene des Porphyinkerns ist in Abbildung 1 gezeigt. Dort sind ebenfalls die vertikalen

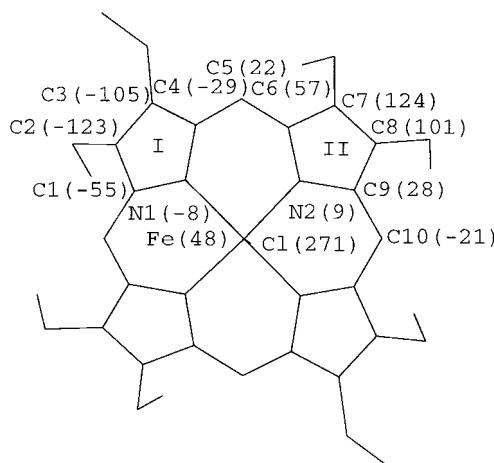


Abbildung 1. Projektion der Molekülstruktur von **1** (die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht halber nicht gezeichnet) auf die gemittelte Ebene des Porphyinkerns. Es sind die vertikalen Abweichungen (in  $10^{-2}$  Å) der Atome relativ zu dieser Ebene des Porphyinkerns angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Fe-N1 2.053(6), Fe-N2 2.027(6), Fe-Cl 2.234(4).

Abweichungen der Atome des Porphyinkerns relativ zu dessen gemittelten Ebene angegeben. Das Molekül **1** befindet sich auf einer zweizähligen Achse der Raumgruppe  $C2/c$ ; die für **1** erforderliche kristallographische Symmetrie ist daher  $C_2$ . Das oetpp-Dianion nimmt wie in der von Cheng et al.<sup>[4]</sup> untersuchten kristallographischen Form von **1** (**1'**) eine sattförmige<sup>[18]</sup> und leicht gewellte nichtplanare Konformation ein. Die Mittelwerte der Abweichungen der geminalen  $\beta$ -Kohlenstoffatome von der gemittelten Ebene des Porphyinkerns nach oben und unten sind in den beiden Strukturen nicht signifikant verschieden (1.133(8) Å in **1**, 1.153(6) Å in **1'**). Sowohl **1** als auch **1'** sind außerdem leicht gewellt. Die Wellung lässt sich durch den Mittelwert der Abweichungen der *meso*-Kohlenstoffatome von der gemittelten Ebene des Porphyinkerns nach oben und unten charakterisieren.<sup>[18]</sup> Die Mittelwerte von 0.216(8) und 0.190(6) Å für **1** bzw. **1'** sind nicht signifikant verschieden. Die Differenz der Abstände des Eisenatoms zum Porphyinkern und zu der von den vier Pyrrol-Stickstoffatomen  $N_p$  aufgespannten Ebene ( $\Delta = 0.480(2) - 0.477(2) = 0.003(2)$  Å) ist nicht signifikant und belegt, daß sich diese beiden Ebenen in **1** überlagern. Im Gegensatz dazu ist diese Differenz in **1'** signifikant ( $\Delta = 0.434(1) - 0.467(1) = -0.032(1)$  Å) und deutet für diese Struktur auf eine leichte Aufwölbung hin, die in der Struktur von **1** fehlt. Entsprechend sind die Abweichungen der Eisenatome aus der Ebene von 0.480(2) und 0.434(1) Å, bezogen auf die entsprechenden gemittelten Ebenen der Porphyrine **1** bzw. **1'**, deutlich verschieden. Die Abstände des Eisenatoms zu den gemittelten  $4N_p$ -Ebenen von **1** und **1'** (0.477(2) bzw. 0.466(1) Å) sind wiederum sehr ähnlich. Die mittleren Fe- $N_p$ -

Bindungslängen betragen 2.040(6) und 2.031(5) Å und die Fe-Cl-Bindungslängen 2.233(1) und 2.242(2) Å in **1** bzw. **1'**.<sup>[17b]</sup> Alle diese Daten zeigen, daß die Molekülstrukturen von **1** und **1'** trotz der Packung in zwei unterschiedlichen Raumgruppen ( $C2/c$  für **1**,  $P2_1/c$  für **1'**) sehr ähnlich sind.

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum von **1** (200 MHz,  $CD_2Cl_2$ , 200 K, TMS) treten vier Signale auf ( $\delta = 61.8, 57.0, 29.6, 22.5$ ), die den acht Methylenprotonen der  $\beta$ -Pyrrol-Ethylsubstituenten entsprechen. Das Auftreten dieser vier Signale belegt, daß in Lösung bei 200 K keine Inversion der Sattelform oder der wellenförmigen Verzerrung erfolgt. Darüber hinaus zeigen die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen  $^1H$ -NMR-Spektren von **1** in  $CD_2Cl_2$  zwischen 200 und 400 K, daß die Koaleszenztemperatur dieser vier Methylen signale, wie in den bei unterschiedlicher Temperatur gemessenen  $^1H$ -NMR-Spektren von **1'** in  $C_2D_2Cl_4$ ,<sup>[4]</sup> bei etwa 370 K liegt. Die Konformationen von **1** und **1'** müssen daher auch in Lösung sehr ähnlich sein.

Die molare magnetische Suszeptibilität von **1** wurde an einer Pulverprobe zwischen 2 und 293 K mit einem SQUID-Magnetometer (Quantum Design MPMS) gemessen. Abbildung 2 zeigt die Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments pro Molekül **1**. Der Betrag des

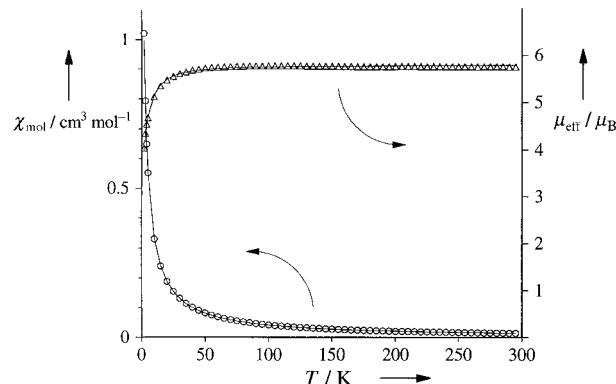


Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments  $\mu_{\text{eff}}$  einer Pulverprobe von **1**, abgeleitet aus der molaren magnetischen Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  in einem Feld der Stärke 1 T. Die gemessenen Daten sind bezüglich der diamagnetischen Beiträge ( $\chi_{\text{dia}} = -592 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) korrigiert. Die durchgezogene Linie stellt eine Spin-Hamilton-Formalismus-Simulation mit einer Nullfeldaufspaltung von  $D = 10.2 \text{ cm}^{-1}$ , einem Parameter für die Rhombizität  $E/D = 0.025$  (aus der EPR-Analyse erhalten) und einem isotropen  $g$ -Tensor mit  $g = 1.954$  dar.

effektiven magnetischen Moments liegt mit  $5.78 \mu_B$  nur geringfügig tiefer als der nur auf dem Spin beruhende Wert für einen reinen  $S = 5/2$ -Zustand ( $2(S(S+1))^{1/2} \mu_B = 5.92 \mu_B$ ). Die Daten wurden unter Verwendung des Spin-Hamilton-Formalismus analysiert, was eine Nullfeldaufspaltung von  $D = 10.2 \text{ cm}^{-1}$  und einen isotropen  $g$ -Tensor von 1.954 ergab. Da der letztere Wert kleiner als 2 ist, weist er auf eine geringfügige quantenmechanische Mischung der  $S = 5/2$ - und  $S = 3/2$ -Spinzustände hin.<sup>[19]</sup>

Die EPR-Spektren von **1** wurden mit einem herkömmlichen X-Band-Spektrometer (Bruker 200D SRC) gemessen, das mit einem Heliumdurchlaufkryostaten (ESR 910, Oxford Instruments) ausgestattet war. Die Messungen bei 10 K wurden mit einer Frequenz von 9.646 GHz, einer Mikro-

wellenleistung von 20  $\mu$ W, einer Modulationsamplitude von 5 G und einer Modulationsfrequenz von 100 kHz durchgeführt. Die Spektren wurden unter der Annahme einer Lorentz-Kurvenform analysiert. Abbildung 3 zeigt das bei 10 K in gefrorenem 2-MeTHF gemessene EPR-Spektrum

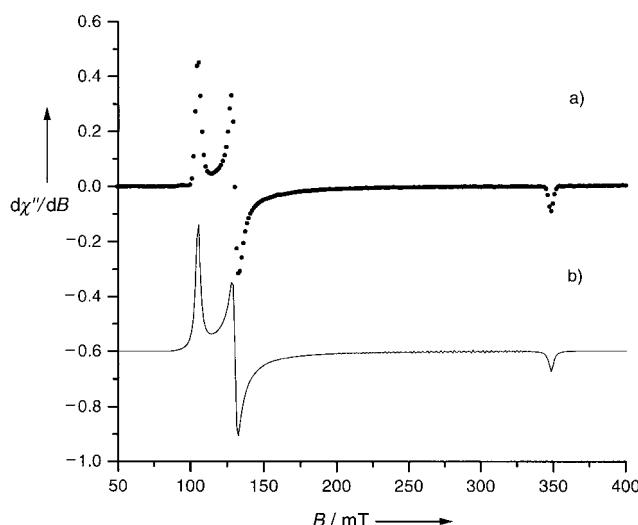


Abbildung 3. a) EPR-Spektrum von **1** in 2-MeTHF bei  $T = 10$  K; b) simuliertes Spektrum unter der Annahme einer Lorentz-Kurvenform mit  $g_y^{\text{eff}} = 6.55$ ,  $g_x^{\text{eff}} = 5.28$  und  $g_z^{\text{eff}} = 1.976$  und den Linienbreiten  $\Gamma_y = 3.7$  mT,  $\Gamma_x = 3.7$  mT und  $\Gamma_z = 3.8$  mT. Versuchsbedingungen: Mikrowellenfrequenz 9.646 GHz, Modulationsfrequenz 100 kHz, Modulationsamplitude 10 G, Mikrowellenleistung 20  $\mu$ W.

von **1** (a) und ein simuliertes Spektrum (b), das die effektiven  $g$ -Werte  $g_y^{\text{eff}} = 6.55$ ,  $g_x^{\text{eff}} = 5.28$  ( $g_{\perp}^{\text{eff}} = 5.92$ ) und  $g_z^{\text{eff}} = 1.976$  ergab. Ein weniger gut aufgelöstes, in gefrorenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommenes Spektrum ergab durch Simulation die folgenden effektiven  $g$ -Werte:  $g_y^{\text{eff}} = 6.34$ ,  $g_x^{\text{eff}} = 5.28$  ( $g_{\perp}^{\text{eff}} = 5.81$ ) und  $g_z^{\text{eff}} = 1.992$ . Die in den beiden gefrorenen Lösungen erhaltenen effektiven  $g$ -Werte sind charakteristisch für einen  $S = 5/2$ -Grundzustand mit einer positiven Nullfeldaufspaltung  $D$ , einer kleinen Rhombizität ( $E/D = 0.02 - 0.03$ ) und einer geringen quantenchemischen Beimischung des Zustands mit  $S = 3/2$ . Nach Maltempo und Moss<sup>[6]</sup> ist die Verringerung des durchschnittlichen  $g_{\perp}^{\text{eff}}$ -Wertes aufgrund der quantenchemischen 5/2,3/2-Spinmischung durch  $g_{\perp}^{\text{eff}} = 6(a_{5/2})^2 + 4(b_{3/2})^2$  gegeben. Der Koeffizient  $(a_{5/2})^2$  kann direkt in Form des effektiven  $g_{\perp}$ -Werts durch  $(a_{5/2})^2 = (g_{\perp}^{\text{eff}} - 4)/2$  ausgedrückt werden. Der Grad der Spinnmischung in **1** liegt daher zwischen 4% in 2-MeTHF ( $(a_{5/2})^2 = 0.96$ ) und 10% in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $(a_{5/2})^2 = 0.90$ ).

Ein Mößbauer-Spektrum einer Pulverprobe wurde mit einem herkömmlichen Spektrometer bei konstanter Beschleunigung aufgenommen. Die Isomerenverschiebungen sind relativ zu  $\alpha$ -Fe bei Raumtemperatur angegeben. Das Spektrum wurde durch Anpassung an eine Lorentz-Kurvenform nach der Methode der kleinsten Quadrate analysiert. Das Mößbauer-Spektrum von **1** (Abbildung 4) bei 280 K enthält aufgrund von Relaxationseffekten ein asymmetrisches Dublett. Die Mößbauer-Parameter ( $\delta = 0.35 \text{ mm s}^{-1}$  und  $\Delta E_Q = 0.95 \text{ mm s}^{-1}$ ) ähneln denen anderer High-spin-Eisen(III)-Porphyrine, während die Quadrupolaufspaltung

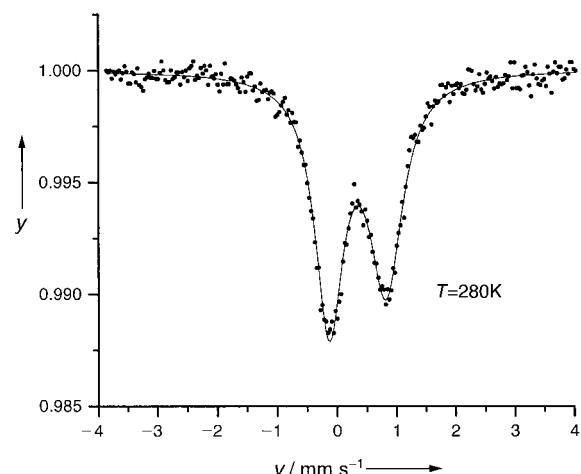


Abbildung 4. Mößbauer-Spektrum einer Pulverprobe von **1** bei 280 K in einem vertikal zum  $\gamma$ -Strahl angelegten Feld einer Stärke von 10 mT. Zwei einzelne Kurven mit Lorentz-Form wurden zur Anpassung an die Asymmetrie des Spektrums, die durch Relaxationseffekte verursacht wird, verwendet:  $\delta = 0.35 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Delta E_Q = 0.95 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\Gamma_1 = 0.68 \text{ mm s}^{-1}$  und  $\Gamma_2 = 0.57 \text{ mm s}^{-1}$ .  $y$  = relative Transmission,  $v$  = Geschwindigkeit.

gegenüber der von Eisen(III)-Porphyrinkomplexen, die eine wesentliche Beimischung von  $S = 3/2$ -Spinzuständen aufweisen,<sup>[13–15, 19]</sup> beträchtlich kleiner ist.

In dem von uns hergestellten  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{oetpp})]$ -Komplex ist also mit 4–10% ein deutlich kleinerer quantenmechanischer  $S = 3/2$ -Spin-Anteil vorhanden als in dem von Cheng et al.<sup>[4]</sup> hergestellten  $[\text{FeCl}(\text{oetpp})]$ -Komplex (ca. 40%), obwohl in beiden Komplexen in Lösung und im Festkörper ähnliche Ringdeformationen vorliegen.

Eingegangen am 3. Juni 1998,  
veränderte Fassung am 12. Juli 1999 [Z 11942]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3181–3183

**Stichwörter:** Eisen • EPR-Spektroskopie • Magnetische Eigenschaften • Mößbauer-Spektroskopie • Porphyrinoide

- [1] M. Ravikanth, T. K. Chandrashekhar, *Structure and Bonding*, Vol. 82, Springer, Berlin, **1995**, S. 107–184.
- [2] J. A. Shelton, X.-S. Song, J.-G. Ma, S.-L. Jia, W. Jentzen, C. J. Medforth, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 31–41.
- [3] J. Fajer, *Chem. Ind.* **1991**, 869–873.
- [4] R. J. Cheng, P. Y. Chen, P. R. Gau, C. C. Chen, S. M. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2563–2569.
- [5] M. M. Maltempo, *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 2540–2547.
- [6] M. M. Maltempo, T. H. Moss, *Rev. Biophys.* **1976**, *9*, 181–215.
- [7] D. A. Summerville, I. A. Cohen, K. Hatano, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2906–2910.
- [8] C. A. Reed, T. Mashiko, S. P. Bentley, M. E. Kastner, W. R. Scheidt, K. Spartalian, G. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2948–2958.
- [9] H. Masuda, T. Taga, K. Osaki, H. Sugimoto, Z. I. Yoshida, H. Ogoshi, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 950–955.
- [10] W. R. Scheidt, M. Gouterman in *Physical Bioinorganic Chemistry – Iron Porphyrins*, Vol. 1 (Hrsg.: A. B. P. Lever, H. B. Gray), Addison-Wesley, Reading, MA, **1983**, S. 89–139.
- [11] D. K. Geiger, V. Chunplang, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4736–4741.
- [12] J. A. González, L. J. Wilson, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1543–1553.
- [13] K. Spartalian, G. Lang, C. A. Reed, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 1832–1837.

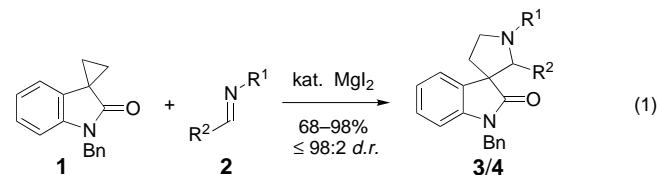
- [14] W. R. Scheidt, D. K. Geiger, R. G. Hayes, G. Lang, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2625–2632.
- [15] B. J. Kennedy, K. S. Murray, P. R. Zwack, H. Homborg, W. Kalz, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2539–2545.
- [16] K. M. Barkigia, D. Berber, J. Fajer, C. J. Medforth, M. W. Renner, K. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8851–8857.
- [17] a) Kristallstrukturanalyse von **1**:  $C_{60}H_{60}N_4ClFe$ ,  $M_r = 928.5$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 17.737(5)$ ,  $b = 24.456(7)$ ,  $c = 15.588(4)$  Å,  $\beta = 111.24(2)$ °,  $V = 6302$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 0.978$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.7107$  Å, 6791 Reflexe ( $2 < \theta < 26$ °),  $T = 20^\circ\text{C}$ , dunkelblauer Kristall, Kristallabmessungen  $0.35 \times 0.30 \times 0.25$  mm, semiempirische Absorptionskorrektur, Verfeinerung mit insgesamt 3537 Reflexen mit  $I > 3\sigma(I)$ ; 299 verfeinerte Parameter,  $R = 0.073$ ,  $R_w = 0.120$ , GOF = 1.036, Restelektronendichte = 0.13 Å<sup>-3</sup>. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-118960“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [18] W. R. Scheidt, Y. J. Lee in *Structure and Bonding*, Vol. 64 (Hrsg.: J. W. Buchler), Springer, Berlin, **1987**, S. 1–70.
- [19] A. Gismelseed, E. L. Boominar, E. Bill, A. X. Trautwein, H. Winkler, H. Nasri, P. Doppelt, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1845–1854.

## Eine neuartige Methode zur Synthese von Spiro[pyrrolidin-3,3'-oxindolen]: katalysierte Ringerweiterung von Cyclopropanen mit Aldiminen\*\*

Phil B. Alper, Christiane Meyers, Andreas Lerchner, Dionicio R. Siegel und Erick M. Carreira\*

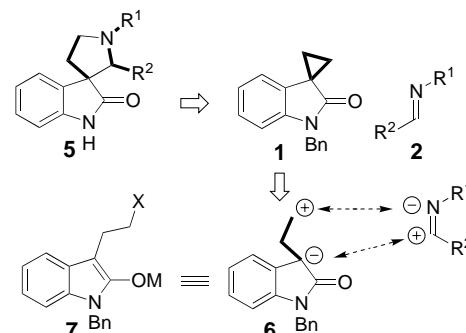
Das Spiro[pyrrolidin-3,3'-indol]-Ringsystem ist ein häufig vorkommendes Strukturmotiv in einer Vielzahl von Naturstoffen, z.B. Vinblastin und Vincristin, die cytostatisch wirksam sind und daher in der Krebsbehandlung als Chemo-therapeutika von höchster Wichtigkeit sind.<sup>[1]</sup> Das verwandte Spiro[pyrrolidin-3,3'-oxindol]-Ringsystem wurde in einer Reihe anderer cytostatisch wirksamer Alkaloide identifiziert, z.B. in Spirotryprostatin A und Strychnophyllin.<sup>[2]</sup> Diese Strukturen sind stereochemisch und strukturell komplex, so daß sie Herausforderungen für den präparativ-organischen

Chemiker bieten.<sup>[3, 4]</sup> Diese Aspekte haben die Entwicklung neuer, vielseitiger und effizienter Methoden zur Synthese des Spiro[pyrrolidin-3,3'-oxindol]-Strukturelements und verwandter Strukturen vorangetrieben, wie durch die eleganten Totalsynthesen von Spirotryprostatin durch Danishefsky et al. und Aspidophytin durch Corey et al. eindrucksvoll belegt wird.<sup>[5]</sup> Wir haben uns mit der Entwicklung einer Reihe von Methoden zur stereoselektiven Synthese von Alkaloiden beschäftigt.<sup>[6]</sup> Hier berichten wir über einen neuartigen Ansatz zum Aufbau des Spiro[pyrrolidin-3,3'-indol]-Ringsystems durch die Reaktion des Spiro[cyclopropan-1,3'-oxindols] **1** mit *N*-Alkyl- sowie *N*-Arylsulfonylaldiminen **2** [Gl. (1)]. Die



dabei auftretende neuartige Ringerweiterung wird durch die sorgfältige Auswahl des Katalysators ( $\text{MgI}_2$ ) ermöglicht, in dem die Lewis-Acidität des Metallzentrums ( $\text{Mg}^{\text{II}}$ ) und die Nucleophilie des Gegenions ( $\text{I}^-$ ) synergetisch zu wirken scheinen.

Die meisten Synthesen von Spiro[pyrrolidin-3,3'-oxindolen] gehen von Tryptaminderivaten aus, wobei das Dihydro- oder Tetrahydrocarbolin über eine Bischler-Napieralski- oder Pictet-Spengler-Anellierung eingeführt wird.<sup>[7, 8]</sup> Oxidative Umlagerungen der resultierenden Carboline liefern dann spirocyclische Pyrrolidin-3,3'-oxindole.<sup>[4, 8]</sup> Wir beabsichtigten, eine direktere, komplementäre Strategie zum Aufbau solcher Ringsysteme zu entwickeln. In unserer retrosynthetischen Analyse wird **5** in das Cyclopropan **1** und das Aldimin vom Typ **2** zerlegt (Schema 1). Wie für das Synthon **6** gezeigt,



Schema 1. Retrosynthese und Ladungsaaffinitäts-Analyse des Spiro[pyrrolidin-3,3'-oxindol]-Ringsystems.

ist das Ladungsaaffinitäts-Muster des Cyclopropans komplementär zu dem des Aldimins.<sup>[9]</sup> Das „dissonante“ Ladungsaaffinitäts-Muster von Cyclopropanen äußert sich in deren wohlbekannter Reaktivität; so reagieren sie bei Substitution mit elektronenziehenden Gruppen als Homo-Michael-Acceptor.<sup>[10]</sup> Danishefsky et al. führten in einer bahnbrechenden Arbeit die Beteiligung von *doppelt* aktivierten Cyclopropa-

[\*] Prof. Dr. E. M. Carreira, Dr. P. B. Alper, C. Meyers, A. Lerchner  
Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum  
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Fax: (+41) 1-632-13-28  
E-mail: carreira@org.chem.ethz.ch

D. R. Siegel  
Arnold and Mabel Beckman Laboratory for Chemical Synthesis  
California Institute of Technology  
Pasadena, CA 91125 (USA)

[\*\*] Wir danken der ETH, Kontaktgruppe für Forschungsfragen (KGF), und der Hoffmann-LaRoche AG für die großzügige Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.