

Wie die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[2e]</sup> von **3** [Ni-Ni-Abstand 264.3(1) pm] ergab, sind die beiden Liganden **1** in *syn*-Anordnung zueinander an die Ni<sub>2</sub>-Hantel  $\eta^3/\eta^4$ -fixiert. Die C<sup>3</sup>-Atome von **1** bilden in **3** mit beiden Ni-Atomen jeweils eine 2e/3z-Bindung. Die Sequenz der Ringatome – im Uhrzeigersinn gelesen – ist in beiden Liganden **1** verschieden.

Außer den Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexen mit isolierten Bis( $\pi$ -allyl)-Strukturen<sup>[3]</sup> kennt man nur wenige Verbindungen mit linear<sup>[4]</sup> oder gekreuzt<sup>[5a]</sup> konjugierten  $\eta^6$ -C<sub>6</sub>-Liganden. Die Bindungsverhältnisse in **3** ähneln denen in Bis(pentadienyl)dinickel<sup>[5b]</sup> mit kumuliertem Elektronensystem.

Die aus den Strukturen von **2a**, **2b** und **3** ableitbare Konkurrenz der  $\pi$ -Elektronen von Hetero- und Homo-1,3,5-hexatrienen bei der Komplexbildung mit Übergangsmetallen eröffnet unter anderem für die Katalyse und deren Steuerung neue Ausblicke.

#### Arbeitsvorschrift

**2a** und **2b**: 2.07 g (5.69 mmol) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> und 2.89 g (13 mmol) **1** werden in 10 mL Mesitylen 3 h unter Rückfluß (ca. 160°C) erhitzt. Dabei werden 484 mL (21.6 mmol) CO frei, und es bildet sich ein Fe-Spiegel. Nach Abfiltrieren (wenig Fe) wird bei  $\leq 30^\circ\text{C}$  (Bad)/10<sup>-3</sup> Torr eingeeengt und der Rückstand bei  $\leq 60^\circ\text{C}/10^{-1}$  Torr sublimiert: 2.6 g (63%) orangerotes, wachsartiges Gemisch aus (HPLC<sup>[2d]</sup>) 78% **2a** und 22% **2b**.

**3**: Die dunkelrote Suspension aus 1.7 g (7.7 mmol) *III*-1,5,9-Cyclododecatrien-nickel und 5.6 g (25 mmol) **1** erwärmt man 4 h auf ca. 80°C. Nach Einengen der dunkelbraunen Suspension bei  $\leq 60^\circ\text{C}$  (Bad)/10<sup>-1</sup> Torr kristallisiert man den Rückstand aus ca. 30 mL Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  um: 1.6 g (75%) **3**.

Eingegangen am 19. Oktober 1981 [Z 33]

- [1] a) R. Köster, G. Seidel, S. Amirkhaiili, R. Boese, G. Schmid, *Chem. Ber.* 115 (1982) 738; b) R. Köster, G. Seidel, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1009; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 972.
- [2] Messung: a) R. Mynott; b) D. Henneberg, W. Joppek; c) R. Benn, A. Rufinska, G. Schrotth; d) G. Schomburg, A. Dege; e) C. Krüger, A. Chiang, Mülheim an der Ruhr.
- [3] P. W. Jolly, G. Wilke: *The Organic Chemistry of Nickel*. Academic Press, New York 1974, Bd. I, S. 336 ff.
- [4] a) D. J. Brauer, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 122 (1976) 265; b) H. Lehmkühl, R. Paul, R. Mynott, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1139.
- [5] a) W. Keim, *Angew. Chem.* 80 (1968) 968; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 879; b) R. Rienäcker, H. Yoshiura, *ibid.* 81 (1969) 708 bzw. 8 (1969) 677; C. Krüger, *ibid.* 81 (1969) 708 bzw. 8 (1969) 678.

#### Häm-Biosynthese aus isomeren Uroporphyrinogenen\*\*

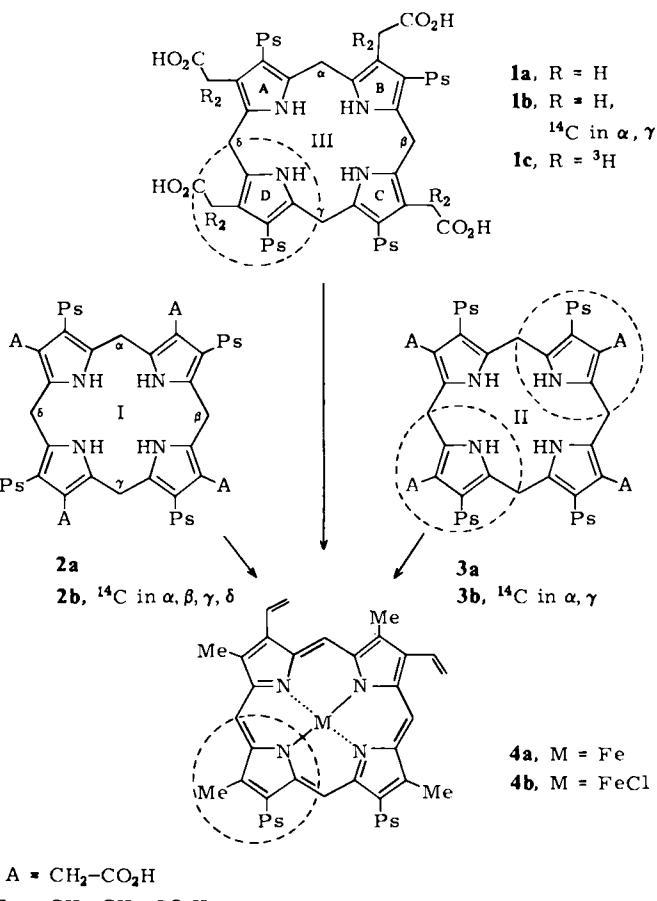
Von *Burchard Franck\*, Wilfried Bock* und *Udo Wolters*

Uroporphyrinogen III **1a** ist Vorstufe und Schlüsselbaustein<sup>[1]</sup> für die Biosynthese des Blutfarbstoffs Häm **4a**<sup>[2]</sup> sowie verwandter biologisch aktiver Tetrapyrrole<sup>[3]</sup>. Von den drei weiteren **1a**-Isomeren, die sich durch „Umkehrung“ von Pyrrolringen (in punktierten Kreisen) unterscheiden, wurde nur Uroporphyrinogen I **2a** in der Natur

[\*] Prof. Dr. B. Franck, W. Bock, U. Wolters  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

[\*\*] Tetrapyrrol-Biosynthese, 15. Mitteilung. - 14. Mitteilung: G. Bringmann, B. Franck, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

gefunden. Da Uroporphyrin I, das rote Dehydrierungsprodukt von **2a**, bei krankhaften Störungen der Häm-Biosynthese (Porphyrien) in allen Organen abgeschieden wird, wurde angenommen, daß **2a** keine Biosynthesevorstufe von **4a** ist<sup>[4]</sup>. Wir fanden nun, daß Uroporphyrinogen I **2a** und sogar II **3a** enzymatisch in Häm **4a** umgewandelt werden.



A = CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H

Ps = CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H

Als Enzymsystem für die Inkorporationsversuche diente hämolyziertes Entenblut. Um zuverlässige Aussagen zu erhalten, dimensionierten wir die Ansätze auf Produktmengen im mmol-Bereich. Die <sup>14</sup>C- bzw. <sup>3</sup>H-markierten Uroporphyrinogene I **2b**, II **3b**, III **1b** bzw. **1c** wurden durch Totalsynthesen in 15–22 Stufen gewonnen. Die selektive <sup>3</sup>H-Markierung von **1c** erfolgte mit [Mg(py)<sub>6</sub>]I<sub>2</sub>/<sup>3</sup>H<sub>2</sub>O.

Um die Inkorporation der isomeren Uroporphyrinogene unbeeinträchtigt von Schwankungen der Enzymaktivität vergleichen zu können, wurden sie als Paare, deren eine Komponente mit <sup>14</sup>C, die andere mit <sup>3</sup>H markiert war, an das Enzymsystem „versüßert“. Anschließende <sup>14</sup>C- und

Tabelle 1. Konkurrierende Inkorporation der isomeren Uroporphyrinogene (Uro'gene) III **1b**, **1c**, I **2b** und II **3b** in Häm 4b während 48 h.

Ver- such	Vorstufe	Radioaktivität [nCi] Vorstufe	Einbau <b>4b</b> [%]
1	<sup>14</sup> C-Uro'gen III <b>1b</b>	360	34.5
	<sup>3</sup> H-Uro'gen III <b>1c</b>	750	23
2	<sup>14</sup> C-Uro'gen I <b>2b</b>	1920	56.6
	<sup>3</sup> H-Uro'gen III <b>1c</b>	910	32.8
3	<sup>14</sup> C-Uro'gen II <b>3b</b>	610	10.2
	<sup>3</sup> H-Uro'gen III <b>1c</b>	920	37.3

[a] Korrigiert mit dem Tritium-Verlustfaktor aus Versuch 1 (= 3.10).

<sup>3</sup>H-Bestimmung des bei diesen Konkurrenzversuchen isolierten und bis zur konstanten Radioaktivität gereinigten Hämins **4b** ergab die Einbauwerte der Uroporphyrinogene (Tabelle 1).

Die bisher nicht als Häm-Vorstufen in Betracht gezogenen Uroporphyrinogene I 2 und II 3 zeigen signifikante Einbauwerte von 2.9 bzw. 1.7%, die nur um den Faktor 4 bis 7 kleiner als die des Uroporphyrinogens III 1 sind. Für die enzymatische Umwandlung von 2 und 3 in den Blutfarbstoff Häm 4a ist eine Inversion der Pyrrolkerne D bzw. B anzunehmen.

Eingegangen am 16. November 1981 [Z 24]

- [1] B. Franck, *Angew. Chem.* 91 (1979) 453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 429.
  - [2] B. Franck, D. Gantz, F.-P. Montforts, F. Schmidtchen, *Angew. Chem.* 84 (1972) 433; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 421.
  - [3] Übersicht: M. Akthar, P. M. Jordan in D. H. R. Barton, W. D. Ollis: *Comprehensive Organic Chemistry*, Bd. 5, S. 1121, Pergamon Press, Oxford 1979; B. Franck, *Angew. Chem.* 94 (1982) und *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982), im Druck.
  - [4] U. A. Meyer, R. Schmid in J. B. Stanbury, J. B. Wyngaarden, D. S. Freedrickson: *The Metabolic Basis of Inherited Diseases*, McGraw-Hill, New York 1978, S. 1166.

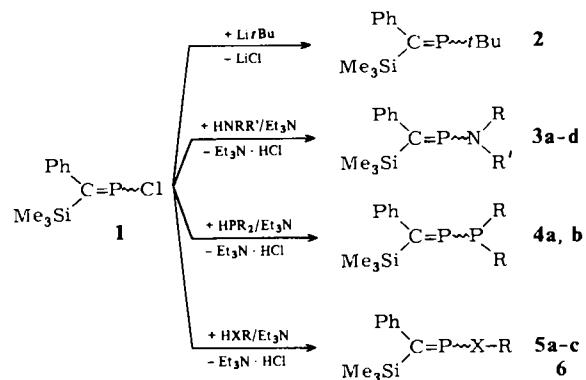
**Ph(Me<sub>3</sub>Si)C=PCl als Edukt für Methylenphosphane mit Alkyl-, Amino-, Phosphino-, Alkoxy- oder Alkylthiogruppen am Phosphor\*\***

Von *Rolf Appel\** und *Ursula Kündgen*

*Professor Herbert Grünwald zum 60. Geburtstag gewidmet*

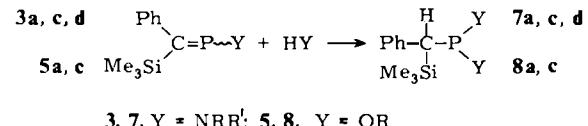
Verbindungen des zweifach koordinierten dreibindigen Phosphors kennt man bisher mit doppelt gebundenem Stickstoff, Phosphor und Kohlenstoff<sup>[1, 2]</sup>. Im Unterschied zu den Iminophosphanen<sup>[6, 7]</sup> sowie den Phosphandiyl-<sup>[8]</sup> und Phosphorandiylphosphanen<sup>[9]</sup> sind bei Methylenphosphanen auch Verbindungen mit P—H-, P—Si- und P—Halogen-Bindungen<sup>[5]</sup> hergestellt worden; es fehlen aber noch acyclische *P*-Phosphino-, -Alkoxy- und Alkylthio-Derivate.

Wir fanden nun, daß sich das *P*-Chlor(methylen)phosphan **1<sup>5</sup>** zur Herstellung neuer Phosphane **2-6** mit X—P=C-Teilstruktur eignet (X = C, N, P, O, S).



- |            |                      |            |                  |
|------------|----------------------|------------|------------------|
| <b>3a,</b> | $R = R' = Me$        | <b>5a,</b> | $X = O, R = Me$  |
| <b>3b,</b> | $R = R' = iPr$       | <b>5b,</b> | $X = O, R = tBu$ |
| <b>3c,</b> | $R, R' = -(CH_2)_5-$ | <b>5c,</b> | $X = O, R = Ph$  |
| <b>3d,</b> | $R = Me, R' = Ph$    |            |                  |
| <b>4a,</b> | $R = tBu$            | <b>6,</b>  | $X = S, R = nBu$ |
| <b>4b,</b> | $R = Ph$             |            |                  |

Die Ausbeute an **3a,c,d** und **5a,c** wird allerdings durch eine vom Nucleophil abhängige Addition an die PC-Doppelbindung der Produkte verschlechtert.



Einheitlichkeit und Konstitution der destillativ gereinigten, thermostabilen Methylenphosphane **2–6** sind durch korrekte Elementaranalyse, relative Molekulmasse und die Entschirmung im  $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR-Spektrum sowie durch die Kopplungsdaten und die Tieffeldlage des Methylen-C-Signals im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum gesichert. **3b** und **4a** liegen als *E*-Isomere vor; in der Diphosphaneinheit von **4a** sind die Elektronenpaare *trans*-konfiguriert (Röntgen-Strukturanalyse)<sup>[10]</sup>.

Eingegangen am 21. Mai 1981 [Z 23]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1982, 549-558*

- [5] R. Appel, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* 92 (1980) 578; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 556.
  - [6] E. Niecke, R. Rüger, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1034.
  - [7] E. Niecke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.* 23 (1975) 395.
  - [8] M. Yoshifuiji, J. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587.
  - [9] A. B. Burg, W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2388.
  - [10] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 83 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731.

[\*] Prof. Dr. R. Appel, U. Kündgen  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[\*\*] 7. Mitteilung über niederoordinative Phosphor-Verbindungen. Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. - 6. Mitteilung: R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.*, 1981, 2159.