

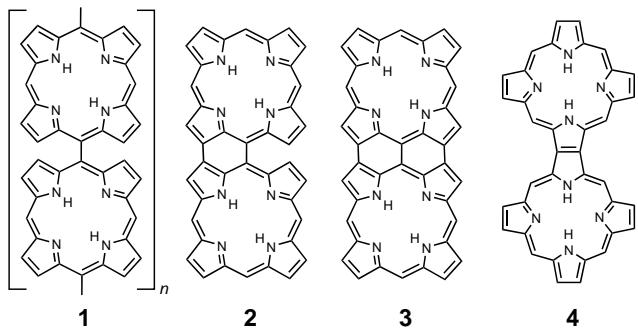
Komplexe von Spirodiporphyrinen

Spirodiporphyrine – als zweikernige Metallkomplexe

Emanuel Vogel,* Martin Michels, Lars Zander,
Johann Lex, Nurcan S. Tuzun und Kendall N. Houk*

Professor Ronald Breslow gewidmet

Porphyrin-Supermoleküle, aufgebaut aus Porphyrin-Einheiten, die durch Spacer kovalent^[1] oder koordinativ^[2] miteinander verknüpft sind, entwickeln sich unter vorwiegend anwendungsorientierten Gesichtspunkten (Bausteine für elektronische und optische Funktionseinheiten, Sensoren, Photosynthese-Modelle usw.) zu einem aktuellen Forschungsthema in der Porphyrinchemie. In auffallendem Gegensatz zu solchen mittlerweile in großer struktureller Vielfalt synthetisierten Supermolekülen traten die nicht minder interessanten Di- und Oligoporphyrine mit direkter Kupplung (*meso-meso*, β - β , *meso*- β) erst in jüngster Zeit ins Blickfeld (Schema 1).



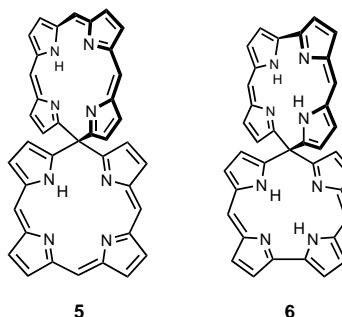
Schema 1. Diporphyrine 1–4 (repräsentative Beispiele).

Unter den bislang bekannten Diporphyrinen nimmt das – formal dem Biphenyl entsprechende – *meso-meso*-Diporphyrin **1** ($n=1$)^[3] eine Schlüsselstellung ein, denn es ist nicht nur Baustein der faszinierenden Stabmoleküle **1** ($n>1$) von Osuka et al.,^[4] sondern ermöglicht oxidativ auch einen Zugang zu den mehrfach verknüpften Diporphyrinen **2** und **3**.^[5] *meso*- β -Diporphyrine, komplementär zu **1** aus Metallporphyrinen durch elektrochemische Oxidation erhältlich,^[6] eröffnen einen Zugang zu doppelt *meso*- β -verknüpften

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. M. Michels, Dr. L. Zander, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie
Universität zu Köln
Greinstraße 4, 50939 Köln (Deutschland)
Fax: (+49) 221-470-5057
E-mail: emanuel.vogel@uni-koeln.de
Prof. K. N. Houk, Dr. N. S. Tuzun
Department of Chemistry & Biochemistry
University of California at Los Angeles
405 Hilgard Avenue, Los Angeles, CA 90095-1569 (USA)
Fax: (+1) 310-206-1843
E-mail: houk@chem.ucla.edu

Diporphyrinen.^[7,8] Einfach β - β -verknüpfte Diporphyrine kennt man zwar seit längerem,^[9] doch wurden erst jetzt brauchbare Synthesen beschrieben.^[10] Zu den vorgenannten Diporphyrinen gesellte sich schließlich das Diporphyrin **4**,^[11] in dem zwei Porphyrinmoleküle durch eine gemeinsame β - β -Pyrrolbindung verknüpft sind.

Ein unseres Wissens bislang nicht realisierter Typ von Diporphyrinen sind die *meso*-Spirodiporphyrine, repräsentiert durch Spirodiporphyrin **5** und Spirodicorrol **6** (Schema 2; die Porphyrin- und Corrol-Einheiten in **5** bzw. **6** liegen jeweils

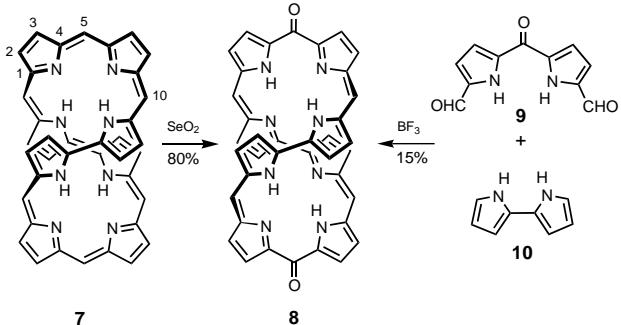


Schema 2. Spirodiporphyrin **5** und Spirodicorrol **6**.

als Isoformen vor). Als besonders interessanter Aspekt von **5** und **6** ist mit einer homokonjugativen Wechselwirkung zwischen den durch das tetragonale Spirozentrum separierten π -Systemen der beiden Molekühlhälfte zu rechnen, die als Spirokonjugation^[12] bezeichnet wird. Wenngleich die Synthese von Spirodiporphyrinen als freie Liganden noch aussteht, können wir hier über den zweikernigen Nickelkomplex **13** des Spirodicorrols (als Hexadecaethyllderivat), einen gegen Demetallierung außerordentlich stabilen Komplex, sowie über den zweikernigen Palladiumkomplex **17** eines ungewöhnlichen Spirodiporphyrins berichten.

Es sei vorab eingeräumt, dass der Nickelkomplex **13** nicht Ergebnis einer gezielten Synthese ist, sondern im Verlauf der Chemie des „Figure-Eight“-Cyclooctapyrrols **7**^[13] als Produkt einer bislang nicht näher aufgeklärten Reaktionskaskade erhalten wurde. Das Cyclooctapyrrol **7** (Octaphyrin-(1.1.1.0.1.1.1.0)), das ein ganzes Spektrum von Metallkomplexen bildet,^[14a] ist darüber hinaus der Funktionalisierung im Ringgerüst zugänglich. Als besonders nützlich erweist sich die Oxidation von **7** mit Selendioxid in Chloroform, die mit 80% Ausbeute die Dioxoverbindung **8** liefert (Schema 3, Tabelle 1). Alternativ gelangt man zu **8** auch durch eine Bortrifluorid/Etherat-vermittelte [2+2]-Kondensation von **9** mit Tetraethylbipyrrrol **10** (Ausbeute aber lediglich 15%).^[14b] Die Regioselektivität der SeO_2 -Oxidation von **7** erscheint plausibel, weil **8** durch vier jeweils annähernd planare Dipyrin-Substrukturen energetisch begünstigt sein dürfte. Die Dioxoverbindung lässt in ihren Eigenschaften eine gewisse Verwandtschaft zu 5,15-Dioxo-5,15-dihydroporphyrin (als Octaethyllderivat) erkennen.^[15]

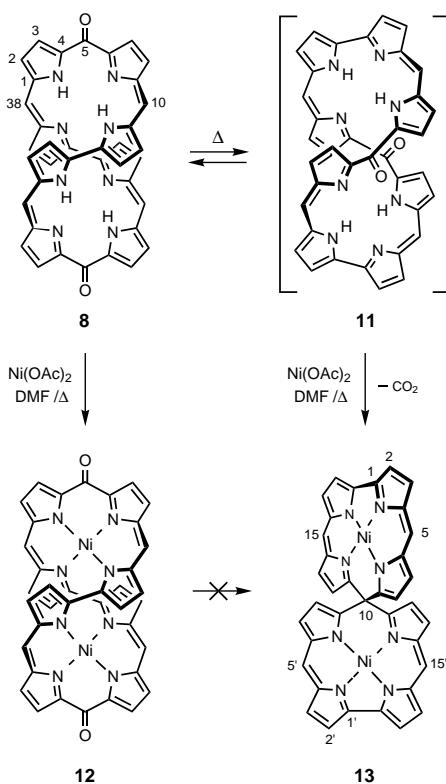
Die Komplexbildungseigenschaften von **8** wurden mit Ni^{II} und Cu^{II} als Metallionen getestet. Während **8** mit Kupfer(II)-acetat in Chloroform/Methanol bereits bei Raumtemperatur



Schema 3. Synthesen des Dioxocyclooctapyrrols **8** (Ethylgruppen der Übersicht halber weggelassen).

(quantitativer Umsatz nach 3 h) einen einheitlichen Komplex liefert, bei dem es sich mit großer Sicherheit um den erwarteten helicalen Dikupferkomplex handelt, erfordert der Einbau von Ni^{II} in **8** Erhitzen des Liganden mit Nickel(II)-acetat-tetrahydrat in DMF unter Rückfluss (36 h). Das bei der Nickelkomplexierung anfallende Produkt bestand überraschenderweise aus zwei zweikernigen Komplexen, die sich durch Chromatographie an Aluminiumoxid (zunächst mit Toluol/Hexan dann mit Toluol) in eine oliv-grüne Fraktion, gefolgt von einer violetten Hauptfraktion, auftrennen ließen.

Bei dem aus der Hauptfraktion isolierten Komplex handelt es sich um den unter Erhaltung des Ringgerüsts gebildeten Dinickelkomplex **12** (Schema 4, Tabelle 1, Ausbeute 40%). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **12** weist für die



Schema 4. Synthese des Spirodicorrol-Dinickelkomplexes **13**.

Tabelle 1: Ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen **8**, **12**, **13**, **16/17** (zur Zuordnung der Formelindizes siehe Schema 3 und 4).

8: Goldfarbene Nadeln (Hexan/Dichlormethan), Zers. $>300^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 298 K): $\delta = 12.40$ (s, 4 H, N-H), 6.80 ppm (s, 4 H, H-10,19,29,38), 4 ABX₃-Systeme: $\delta = 2.98/2.16/0.71$ (m, 20 H, H-13a,b,16a,b,32a,b,35a,b), 3.06/3.00/1.43 (m, 20 H, H-3a,b,7a,b,22a,b,26a,b), 2.63/2.56/1.23 (m, 20 H, H-2a,b,8a,b,21a,b,27a,b), 2.45/1.08 ppm (m, 20 H, H-12a,b,17a,b,31a,b,36a,b); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 298 K): $\delta = 179.68$, 150.38, 148.62, 141.91, 141.66, 140.81, 139.39, 137.80, 135.67, 117.68, 19.30, 18.16, 18.10, 17.74, 17.54, 16.95, 15.86, 15.36 ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3232$ (N-H), 2964, 2930, 2869, 1671 (C=O), 1595 (exocycl. C=C), 1279, 1100, 1009 cm^{-1} ; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (ϵ) = 544 nm (70 000 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$); MS (FAB): m/z (%): 1073 (100) [$M+\text{H}]^+$; Elementaranalyse (ber.): C 78.27 (78.32), H 8.13 (8.26), N 10.33 (10.44).

12: Schwarzgoldene Stäbchen (Acetonitril/Dichlormethan), Zers. $>300^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 298 K): $\delta = 6.63$ ppm (s, 4 H, H-10,19,29,38), 4 ABX₃-Systeme: $\delta = 7.24/3.34/1.00$ (m, 20 H, H-13a,b,16a,b,32a,b,35a,b), 3.03/2.93/1.32 (m, 20 H, H-3a,b,7a,b,22a,b,26a,b), 2.55/2.45/1.16 (m, 20 H, H-2a,b,8a,b,21a,b,27a,b), 2.39/1.07 ppm (m, 20 H, H-12a,b,17a,b,31a,b,36a,b); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 298 K): $\delta = 177.07$, 162.29, 147.01, 144.30, 143.78, 141.57, 138.38, 137.97, 136.09, 121.22, 21.16, 19.67, 18.24, 17.88, 17.76, 16.64, 16.09, 15.67 ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2963$, 2929, 2869, 1623 (C=O), 1592 (C=C), 1526, 1265, 1211, 1097, 1011 cm^{-1} ; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (ϵ) = 551 nm (61 200 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$); MS (FAB): m/z (%): 1185 (80) [$M+\text{H}]^+$; Elementaranalyse (ber.): C 70.84 (70.84), H 7.04 (7.13), N 9.37 (9.44).

13: Blauschwarze Rhomben (Methanol/Dichlormethan), Zers. $>300^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 298 K): $\delta = 6.64$ ppm (s, 4 H, H-5,5',15,15'), 4 A₂X₃-Systeme: $\delta = 3.25/0.77$ (20 H, H-8a,b,8a',b',12a,b,12a',b'), 2.55/1.10 (20 H, H-2a,b,2a',b',18a,b,18a',b'), 2.42/1.13 (20 H, H-3a,b,3a',b',17a,b,17a',b'); 2.20/0.97 ppm (20 H, H-7a,b,7a',b',13a,b,13a',b'); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 298 K): $\delta = 152.41$, 147.46, 142.49, 142.05, 139.76, 134.27, 130.38, 130.19, 117.30, 51.33 (C-10), 18.99, 18.91, 18.13, 17.89, 17.55, 17.47, 17.29, 14.10 ppm; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2963$, 2929, 2869, 1599 (C=C), 1545, 1399, 1274, 1199, 1009, 957 cm^{-1} ; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (ϵ) = 468 (64 200), 668 nm (79 200 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$); MS (FAB): m/z (%): 1140 (100) [$M]^+$; Elementaranalyse (ber.): C 72.37 (72.52), H 7.31 (7.41), N 9.60 (9.80), Ni 10.12 (10.27).

16/17: $^1\text{H-NMR}$ (16, 500 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 298 K): $\delta = 7.24$ (s, 2 H, H-5,24), 6.64 ppm (s, 4 H, H-10,19,29,38), 4 ABX₃-Systeme: $\delta = 4.28/1.80/0.43$ (m, 20 H, H-13a,b,16a,b,32a,b,35a,b), 2.79/1.32 (m, 20 H, H-3a,b,7a,b,22a,b,26a,b), 2.73/1.28 (m, 20 H, H-2a,b,8a,b,21a,b,27a,b), 2.25/0.89 ppm (m, 20 H, H-12a,b,17a,b,31a,b,36a,b); (17, 300 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 298 K): $\delta = 6.22$ (s, 2 H, H-5,24), 6.50 (s, 2 H, H-10,29), 5.50 ppm (s, 2 H, H-19,38), 8 ABX₃-Systeme: 4.29/2.83/1.01 (m, 10 H, H-16a,b,35a,b), 3.25/2.50/0.85 (m, 10 H, H-13a,b,32a,b), 2.41/1.06 (m, 10 H, H-3a,b,22a,b), 2.33/1.09 (m, 10 H, H-7a,b,26a,b), 2.42/1.21 (m, 10 H, H-2a,b,21a,b), 2.32/0.96 (m, 10 H, H-8a,b,27a,b), 2.31/2.21/0.98 (m, 10 H, H-12a,b,31a,b), 2.25/2.11/1.13 ppm (m, 10 H, H-17a,b,36a,b); $^{13}\text{C-NMR}$ (16, 125 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 298 K): $\delta = 153.16$, 142.88, 142.00, 141.06, 139.96, 139.69, 138.57, 134.03, 102.05, 101.51, 19.46, 18.73, 18.67, 18.34, 17.06, 17.06, 16.64, 15.20 ppm; (17, 75.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 298 K): $\delta = 160.71$, 156.02, 152.42, 147.21, 145.79, 144.93, 144.76, 143.51, 140.74, 139.88, 138.70, 135.43, 135.32, 133.51, 131.92, 119.96, 100.01, 90.50 (C-14,33), 86.37, 22.76, 20.40, 18.41, 18.34, 18.21, 18.05, 18.01, 18.01, 17.85, 17.10, 16.40, 16.16, 16.11, 15.85, 14.91, 13.99 ppm; IR (CsI) (17) $\tilde{\nu} = 2963$, 2930, 2869, 1613, 1559, 1493, 1268, 1216, 1011, 999 cm^{-1} ; UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (ϵ) = 432 (62 800, 17), 658 nm (70 000 L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$, 16) (die ϵ -Werte beziehen sich auf das im Gleichgewicht bei Raumtemperatur vorliegende Mengenverhältnis von 16 und 17); MS (FAB): m/z (%): 1251 (100) [$M+\text{H}]^+$; Elementaranalyse (ber.): C 67.19 (67.03), H 6.94 (7.07), N 8.61 (8.93).

meso-Protonen lediglich ein Signal auf, was in Verbindung mit dem Auftreten von vier ABX_3 -Spinsystemen der Ethylgruppen eine D_2 -Molekülsymmetrie anzeigt. Gemäß einer Röntgenstrukturanalyse von **12** (Abbildung 1)^[16] sind die Änderungen des Ringgerüsts in Bezug auf **8** denen, die bei der Nickelkomplexierung von **7** festgestellt werden,^[14a] sehr ähnlich. Jedes der beiden Nickel-Ionen von **12** ist demnach von zwei annähernd planaren Dipyrrin-Einheiten chelatisiert.

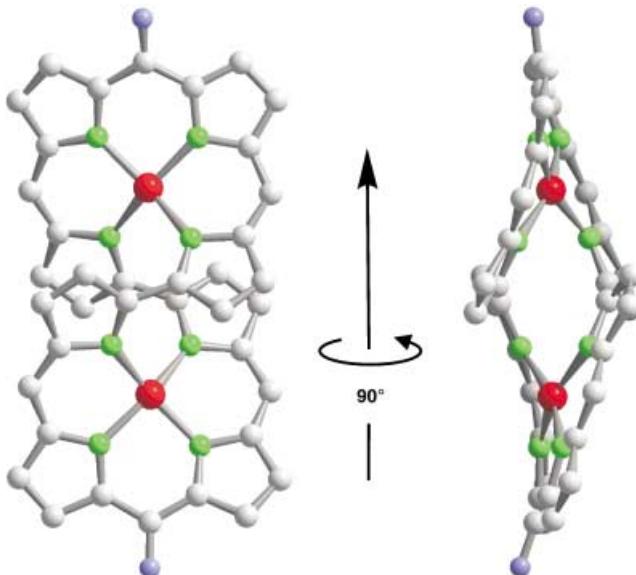


Abbildung 1. Struktur von Dioxocyclooctapyrrol als Dinickelkomplex **12** im Kristall (Ethylgruppen weggelassen). Links: Aufsicht von **12**; rechts: seitliche Ansicht von **12** nach 90°-Drehung um die Molekül-Längsachse.

Der aus der olivgrünen ersten Fraktion isolierte Dinickelkomplex ist ohne Präzedenzfall, denn er stellte sich zu unserem Erstaunen als der Komplex **13** des eingangs erwähnten Spirodiacorrols heraus (Schema 4, Tabelle 1, Ausbeute 9%). Elementaranalyse, kombiniert mit dem FAB-Massenspektrum und dem Fehlen von CO-Banden im IR-Spektrum machten sogleich deutlich, dass der neue Komplex aus einer tiefgreifenden Gerüstumlagerung von **8** – begleitet von einer CO_2 -Eliminierung! – hervorgegangen ist. Angesichts dieser Eckdaten war das relativ einfache $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Komplexes, bestehend lediglich aus einem Singulett bei $\delta = 6.64$ ppm (*meso*-Protonen) und – auf Chiralitätsverlust hinweisenden – vier A_2X_3 -Spinsystemen (Protonen von vier unterschiedlichen Ethylsubstituenten), kaum anders als durch die Annahme zu erklären, dass **13** vorliegt. Den endgültigen Strukturbeweis für **13** lieferte eine Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 2),^[16] in der das hervorstechende Merkmal des Komplexes, die über ein Spirokohlenstoffatom verknüpften, orthogonal angeordneten Nickelcorrolate (jeweils als Isoform), sichtbar wird. Das UV/Vis-Spektrum von **13** (Tabelle 1), das im Hinblick auf eine mögliche homokonjugative Wechselwirkung der beiden Nickelcorrolat-Chromophore über das Spirozentrum hinweg besonderes Interesse beansprucht, wird in einer nachfolgenden Mitteilung^[17] unter

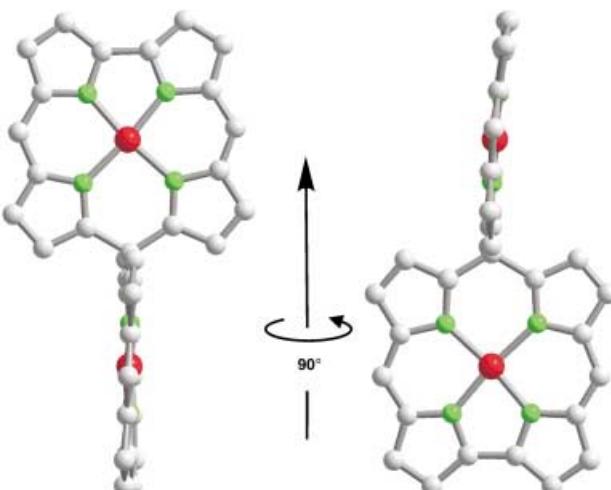


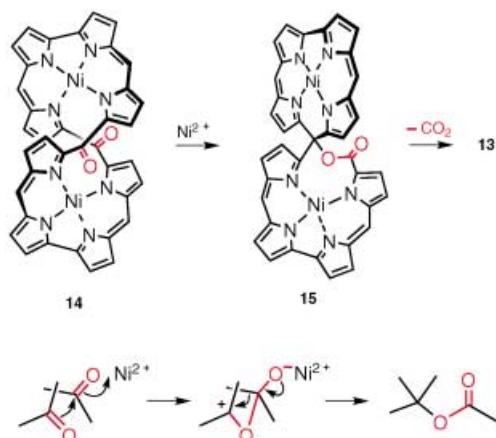
Abbildung 2. Struktur von Spirodiacorrol als Dinickelkomplex **13** im Kristall. Links: Aufsicht von **13**; rechts: Ansicht von **13** nach 90°-Drehung um die Molekül-Längsachse.

Hinzuziehung einer geeigneten Referenzverbindung analysiert.

Die ungewöhnliche Reaktionskaskade von **8** zu **13**, die nach bisherigen Erfahrungen an DMF als Solvens geknüpft ist und Nickel-spezifisch^[18] zu sein scheint, ermöglicht vorläufig nur begrenzt mechanistische Aussagen. Als gesichert kann gelten, dass der von CO_2 -Ausstoß begleiteten Gerüstumlagerung das thermische Konformationsgleichgewicht **8** ↔ **11** vorgelagert ist, durch das die einander fernen Carbonylgruppen in räumliche Nähe gelangen. Semiempirische PM3(tm)-Rechnungen der beiden Dioxo-Konformere (mit Methyl- statt Ethylgruppen) lassen auf ähnliche Energien von **8** und **11** schließen, während Analogbeispiele^[19] niedrige Aktivierungsbarrieren für die Einstellung des Gleichgewichts anzeigen. Aus den Rechnungen geht außerdem hervor, dass der Einbau von Nickel in **11**, sei es unter Bildung von **14** (hier willkürlich angenommen) oder lediglich eines Mononickelkomplexes, eine deutlich verstärkte Annäherung der Carbonylgruppen bei gleichzeitiger Versteifung des Moleküls bewirkt. Es liegt daher nahe, die Di- oder Monometallierung von Konformer **11** als den ersten Reaktionsschritt aufzufassen.

Auslöser der erst durch eine Art Nachbargruppeneffekt der Carbonylgruppen^[20] ermöglichten eigentlichen Gerüstumlagerung ist sehr wahrscheinlich ein elektrophiler Angriff des Nickel-Ions (oder eines Protons) an einem Carbonylsauerstoffatom von **14**. Gemäß Schema 5 entsteht hierbei aus **14** unter Bildung einer Sauerstoffbrücke ein Carbeniumion, das prädestiniert erscheint, durch eine Carbeniumionen-Umlagerung (1,3-Shift) und Freisetzung des Elektrophils in das als strategische Zwischenstufe anzusehende Lacton **15** überzugehen.^[21] Für **15** ist vorhersehbar, dass die $\text{C}_{\text{spiro}}-\text{O}$ -Bindung relativ leicht radikalisch oder ionisch gespalten wird, wobei unter CO_2 -Freisetzung der Weg zum Endprodukt **13** vorgegeben ist.

Um den obigen Verlauf der Kaskade von **8** zu **13** zu untermauern, wurden die Bildungsenthalpien der postulierten Zwischenprodukte (der Vereinfachung wegen jeweils



Schema 5. Oben: Umlagerung des Nickelkomplexes **14** in den als Zwischenprodukt angenommenen Lacton-Nickelkomplex **15** (gefolgt von thermischer Decarboxylierung); unten: postulierter Mechanismus der Umlagerung von **14** in **15**.

ohne Ethylgruppen) unter Simulation des elektrophilen Angriffs eines Nickel-Ions durch einen Proton für die Gasphasenreaktion semiempirisch [PM3(tm)] berechnet. Die erhaltenen Enthalpiewerte sind insbesondere bezüglich der Annahme, dass das Lacton **15** ein (bei Raumtemperatur sehr wahrscheinlich fassbares) Intermediat ist, mit dem vorgeschlagenen Mechanismus vereinbar.

Ein völlig andersartiges Spirodiporphyrin, ein zweikerniger Palladiumkomplex, begegnete uns – wiederum als Produkt einer ungewöhnlichen Umlagerung – beim Studium der Komplexchemie des Cyclooctapyrrols **7**. Bei der Umsetzung von **7** mit Palladium(II)-acetat in siedendem DMF (0.5 h) entsteht neben dem erwarteten zweikernigen Komplex **16** mit helicaler „Figure-Eight“-Konformation und D_2 -Symmetrie ein als Konstitutionsisomer identifizierter Begleiter. Dieses Isomer, das sich aus Lösungen des Komplexgemisches in Dichlormethan/Acetonitril durch langsame Kristallisation als einheitliche Verbindung erhalten lässt, ist gemäß einer Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 3)^[16] der Spirodiporphyrinkomplex **17** (Tabelle 1). Aus der Analyse geht zweifelsfrei hervor, dass **17** ein Folgeprodukt von **16** ist, dessen Entstehung aus **16** auf eine transannulare C-C-Verknüpfung der α -pyrrolyschen Positionen C-14 und C-33 zurückgeht (Schema 6). Der **17** zugrunde liegende Ligand, der bisher nicht freigesetzt werden konnte, besteht demnach aus zwei identischen, entlang der neuen C-C-Einfachbindung anellierten tetrapyrrolischen Ringsystemen. Als C_2 -symmetrische Verbindung – die zweizählige Rotationsachse steht senkrecht zur neuen Bindung – bleibt **17** chiral, was im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch acht ABX₃-Spinsysteme für die Ethylsubstituenten zum Ausdruck kommt.

Messungen der Temperaturabhängigkeit der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$) zufolge befinden sich der Palladiumkomplex **16** und dessen Spiroisomer **17** in einem reversiblen thermischen Gleichgewicht, in dem bei Raumtemperatur **17** überwiegt: $K = [\mathbf{17}]/[\mathbf{16}] = 2.3$. Eine kinetische Auswertung der Isomerisierung von **16** wurde durch die Beobachtung ermöglicht, dass sich das Gleichgewicht $\mathbf{16} \rightleftharpoons \mathbf{17}$ photochemisch nach der Seite der Ausgangsverbindung **16** hin ver-

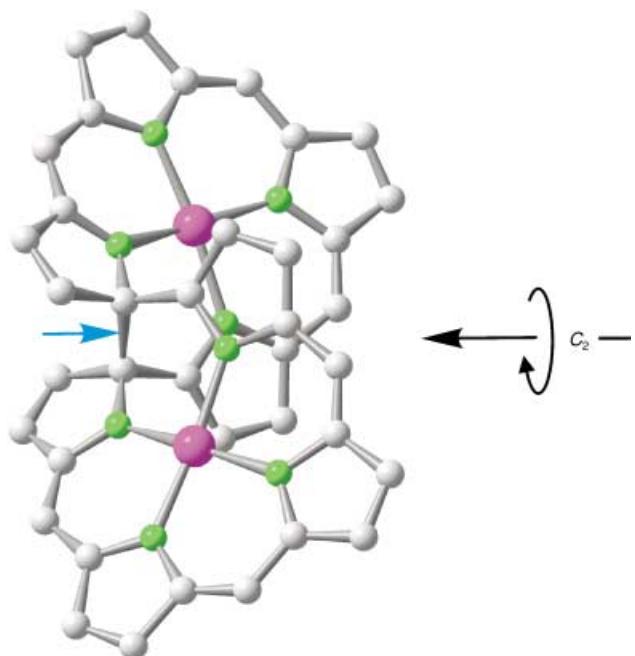
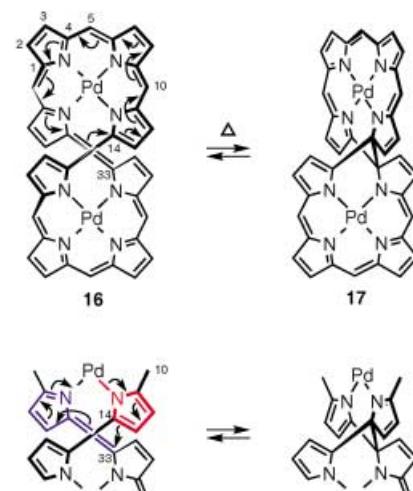


Abbildung 3. Struktur von **17** im Kristall.



Schemta 6. Oben: thermisches Gleichgewicht zwischen dem zweikernigen Palladiumkomplex **16** und dessen Spirodiporphyrin-Konstitutionsisomer **17** (formaler 18π -elektrocyklischer Prozess); unten: vorgeschlagener Mechanismus der reversiblen Isomerisierung von **16** in **17**.

schieben lässt. An Proben von einheitlichem Isomer **16**, die durch intensive Bestrahlung des Isomerengemisches mit einer Halogenlampe (500 W, $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$) erhalten wurden, konnte die Rückeinstellung des thermischen Gleichgewichts NMR-spektroskopisch bei unterschiedlichen Temperaturen in Dunkelheit durch Integration einander entsprechender Signale von **16** und **17** verfolgt werden. Wie sich aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K ergibt ($\ln K$ gegen T^{-1} , sieben Datenpunkte, $289 \leq T \leq 327 \text{ K}$), verläuft die Isomerisierung **16** → **17** exotherm ($\Delta H = -3.4 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S = -9.8 \pm 0.4 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) mit einer Aktivierungsenergie $E_a = 23.6 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Die als transannularer Ringschluss verlaufende thermische Isomerisierung von **16** zu **17** ist eindeutig an die Metallkoordination gebunden, denn der freie Ligand **7** zeigt keine entsprechende Umlagerung. In Analogie zu den Verhältnissen bei **14** wird bei **16** die Aktivierungsbarriere für die Gerüstumlagerung offenbar dadurch herabgesetzt, dass der Einbau von Palladium den Abstand zwischen den Reaktionszentren C-14 und C-33, der bei **7** 4.10 Å beträgt, auf 2.99 Å (nach PM3(tm)-Rechnungen) reduziert. Außer bei dem zweikernigen Palladiumkomplex **16** wurde transannularer Ringschluss auch bei dem Palladium-Platin-Komplex beobachtet, nicht dagegen bei den anderen bisher bekannten zweikernigen Metallkomplexen von **7**.

Was den Mechanismus der Isomerisierung von **16** betrifft, so suggerieren die in den tetrapyrrolischen Halbschleifen enthaltenen 18π -Konjugationssysteme die Möglichkeit eines elektrocyclischen Prozesses. Ein solcher Prozess unter Beteiligung von 18π -Elektronen müsste bei dem hier gegebenen thermischen Verlauf disrotatorisch erfolgen, um nach den Woodward-Hoffmann-Regeln symmetrieverboten zu sein.^[22] Da geometrische Zwänge in **16** jedoch nur eine konrotatorische Elektrocyclisierung zulassen, scheint es angezeigt, andere Mechanismen in Betracht zu ziehen. Als eine attraktive Alternative zu einem „symmetrieverbotenen elektrocyclischen Prozess“ ist der in Schema 6 (unten) skizzierte Reaktionsverlauf anzusehen. Der transannulare Ringschluss wird danach als eine intramolekulare Michael-artige Addition interpretiert, bei der eine räumlich günstig orientierte Azafulven-Einheit (in blau) als Acceptor- und ein an Palladium koordiniertes Pyrrol-Anion (in rot) als Donor-Komponente fungieren. Untermauert wird ein solcher Mechanismus durch die jüngst bekannt gewordene Isolierung eines Azafulvens (als Bis(azafulven)) und die Feststellung, dass diese sehr reaktive Spezies spontan mit Bipyrrol im Sinne von Schema 6 reagiert.^[23]

Eingegangen am 3. Dezember 2002 [Z50690]

Stichwörter: Chelatliganden · Nickel · Palladium · Porphyrinoide · Spiroverbindungen

- [1] Übersicht: J.-H. Chou, M. E. Kosal, H. S. Nalwa, N. A. Rakow, K. S. Suslick in *The Porphyrin Handbook, Vol. 6* (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard), Academic Press, San Diego, **2000**, S. 43–131.
- [2] Übersicht: J.-C. Chambron, V. Heitz, J.-P. Sauvage in *The Porphyrin Handbook, Vol. 6* (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guillard), Academic Press, San Diego, **2000**, S. 1–42.
- [3] K. Susumu, T. Shimidzu, K. Tanaka, H. Segawa, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8399–8402; R. G. Khoury, L. Jaquinod, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1997**, 1057–1058; A. Osuka, H. Shimidzu, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 93–95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 135–137; N. Yoshida, H. Shimidzu, A. Osuka, *Chem. Lett.* **1998**, 55–56.
- [4] N. Aratani, A. Osuka, Y. H. Kim, D. H. Jeong, D. Kim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1517–1521; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1458–1462; D. Kim, A. Osuka, *Second International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-2)*, Kyoto, **2002**, Abstract S-110.

- [5] A. Tsuda, A. Nakano, H. Furuta, A. Osuka, *First International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICCP-1)*, Dijon, **2000**, Poster 594.
- [6] T. Ogawa, Y. Nishimoto, N. Yoshida, N. Ono, A. Osuka, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 140–142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 176–179.
- [7] A. Tsuda, A. Nakano, H. Furuta, H. Yamochi, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 572–575; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 558–561.
- [8] Doppelt meso- β -verknüpfte Diporphyrine, auch als [2]Porphyracene bezeichnet, beschrieben erstmals K. Sugiura, T. Matsumoto, S. Ohkouchi, Y. Naitoh, T. Kawai, Y. Takai, K. Ushiroda, Y. Sakata, *Chem. Commun.* **1999**, 1957–1958.
- [9] J. B. Paine III, D. Dolphin, *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 1710–1712.
- [10] Y. Deng, C. K. Chang, D. G. Nocera, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1108–1110; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1066–1068.
- [11] L. Jaquinod, O. Siri, R. G. Khoury, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1998**, 1261–1262.
- [12] H. E. Simmons, T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5208–5215; H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 407–410.
- [13] E. Vogel, M. Bröring, J. Fink, D. Rosen, H. Schmickler, J. Lex, K. W. K. Chan, Y.-D. Wu, M. Nendel, D. A. Plattner, K. N. Houk, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2705–2709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2511–2514. Über ein Cyclodecapyrrol mit „Figure-Eight“-Konformation, das Turcasarin, berichteten: J. L. Sessler, S. J. Weghorn, V. Lynch, M. R. Johnson, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1572–1575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1509–1512.
- [14] a) M. Michels, Dissertation, Universität zu Köln, **1999**; b) L. Zander, Dissertation, Universität zu Köln, **1998**.
- [15] G. H. Barnett, B. Evans, K. M. Smith, *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2711–2717; J.-H. Fuhrhop, S. Besecke, J. Subramanian, C. Mengersen, D. Riesner, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7141–7152; R. Bonnett, B. D. Chaney, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 1063–1067; T. Benninghaus, Dissertation, Universität zu Köln, **1992**. Im Zusammenhang mit der Synthese von **8** sei auf eine bemerkenswerte Regioselektivität bei der Oxidation von „Face-to-Face“-Biscorrolen zu Bisoxocorrolen hingewiesen: F. Jérôme, J.-M. Barbe, C. P. Gros, R. Guillard, J. Fischer, R. Weiss, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 93–101.
- [16] Kristallstrukturdaten von **12**: $C_{70}H_{84}N_8O_2Ni_2$, $M = 1186.87 \text{ g mol}^{-1}$, Kristalle aus Dichlormethan/Acetonitril, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 13.352(1)$, $b = 14.452(1)$, $c = 19.332(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 79.38(1)$, $\beta = 72.41(2)$, $\gamma = 65.10(1)^\circ$, $V = 3218.4(4) \text{ \AA}^3$; $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.225 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1264$, $\mu_{\text{Mo}} = 0.635 \text{ mm}^{-1}$; 27111 gemessene, 13965 unabhängige, 9130 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$), $\Theta_{\text{max}} = 27.0^\circ$, $R_1 = 0.060$, $wR2 = 0.124$. Kristallstrukturdaten von **13**: $C_{69}H_{84}N_8Ni_2$, $M = 1142.9 \text{ g mol}^{-1}$, Kristalle aus Methanol/Dichlormethan, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 10.964(1)$, $b = 12.072(1)$, $c = 24.039(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 81.90(1)$, $\beta = 87.32(1)$, $\gamma = 69.64(1)^\circ$, $V = 2953.2(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.285 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1220$, $\mu_{\text{Mo}} = 0.687 \text{ mm}^{-1}$; 24438 gemessene, 12735 unabhängige, 6256 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$), $\Theta_{\text{max}} = 27^\circ$, $R_1 = 0.065$, $wR2 = 0.109$. Kristallstrukturdaten von **17**: $C_{70}H_{86}N_8Pd_2$, $M = 1252.27 \text{ g mol}^{-1}$, Kristalle aus Dichlormethan/Acetonitril, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 12.240(1)$, $b = 13.479(1)$, $c = 22.392(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 80.90(1)$, $\beta = 89.62(1)$, $\gamma = 63.74(1)^\circ$, $V = 3263.0(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.275 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1308$, $\mu_{\text{Mo}} = 0.597 \text{ mm}^{-1}$; 34639 gemessene, 18300 unabhängige, 10801 beobachtete Reflexe ($F_o^2 > 2\sigma F_o^2$), $\Theta_{\text{max}} = 30.5^\circ$, $R_1 = 0.046$, $wR2 = 0.113$. Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer, Raumtemperatur, $Mo_K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden ermittelt und mit F^2 für alle unabhängigen Reflexe verfeinert (Schweratome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren); $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$; verwendete Programme: G. M. Shel-

drick, SHELXS-97, Programm zur Strukturbestimmung, Universität Göttingen, **1997**; G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung, Universität Göttingen, **1997**; E. Keller, SCHAKAL 99, Grafikprogramm, Universität Freiburg, **1999**. Berechnet wurde auf den DV-Anlagen des Regionalen Rechenzentrums der Universität zu Köln. CCDC-194718 (**12**), -194719 (**13**), -194720 (**17**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [17] G. Hohlneicher et al., unveröffentlichte Ergebnisse.
- [18] In Gegenwart anderer zweiwertiger Metallionen wie Pd^{II}, Pt^{II}, Cu^{II} und Zn^{II} wird die Bildung analoger Spirodiacorrol-Metallkomplexe nicht beobachtet. PM3(tm)-Rechnungen stützen die Hypothese, dass der die Reaktionskaskade einleitende Ringschluss durch Ni^{II}-Koordination begünstigt wird. Der Grund hierfür dürfte in dem kleineren Ionenradius von Ni^{II} gegenüber den Radien der anderen getesteten Ionen liegen (Ni^{II}: 0.58 Å gegenüber Pd^{II}: 0.64 Å).
- [19] J. A. Wytko, M. Michels, L. Zander, J. Lex, H. Schmickler, E. Vogel, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8709–8714.
- [20] Ein sehr bemerkenswertes Beispiel für einen Nachbargruppeneffekt bei Carbonylgruppen – eine [2+2]-Cycloaddition unter Bildung eines 1,2-Dioxetans – ist der Verlauf der Thermolyse des *syn*-15,16-Dioxo-1,6:8,13-bismethano[14]annulens: E. Vogel, G. Markowitz, L. Schmalstieg, S. Itô, R. Breuckmann, W. R. Roth, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 719–720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 719–720.
- [21] Angesichts der DMF-Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktionskaskade **8–13** ist für die Bildung des als Zwischenprodukt angenommenen Lactons **15** ein Alternativmechanismus in Betracht zu ziehen. Sollte bei der relativ hohen Reaktions temperatur DMF schlechend Dimethylamin freisetzen, so könnte **15** auch durch nucleophile Anlagerung des Amins an eine Carbonylgruppe von **14**, gefolgt von einer Art Benzil-Benzilsäure-Umlagerung des Addukts, entstehen. Als potenzielle Nucleophile sind außerdem Acetat-Ionen und Wasser (aus Nickelacetat-tetrahydrat) zu betrachten.
- [22] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbital symmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1970**. Zu Orbitalsymmetrie-kontrollierten pericyclischen Reaktionen in der Porphyrin-chemie: R. B. Woodward, *Spec. Publ. Chem. Soc.* **1967**, *21*, 217–249; Y. Yamada, D. Miljkovic, P. Wehrli, B. Golding, P. Löliger, R. Keese, K. Müller, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 301–306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 343–348; P. S. Clezy, *Aust. J. Chem.* **1991**, *44*, 1163–1193.
- [23] J. Setsune, S. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12405–12406.