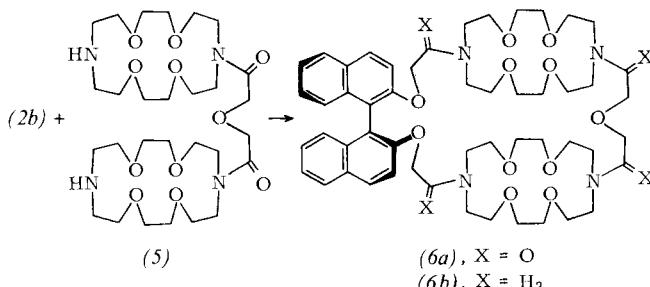


in quantitativer Ausbeute (NMR-Spektrum) als Öl erhalten und ungereinigt weiterverwendet. Kristallines, racemisches (2b) schmilzt bei 73–75°C.

Die Kondensation von (2b) mit dem makrocyclischen Diamin (3)^[3] in stark verdünnter Lösung (Bedingungen s.^[3]) führt zum makrobicyclischen Diamid (4a) [Fp=190–192°C; $[\alpha]_D^{25} = -92^\circ$ (c=0.41 in CHCl₃); Ausb. 60%]. (4a) läßt sich mit Diboran in THF^[3] zum optisch aktiven makrobicyclischen Diamin (4b) reduzieren [Öl; $[\alpha]_D^{25} = -151^\circ$ (c=0.39, in CHCl₃); Ausb. 90%].



Bei der Kondensation von (2b) mit dem Diamin (5)^[5] in stark verdünnter Lösung^[3] entsteht das Tetraamid (6a) [glasartig; $[\alpha]_D^{25} = -42^\circ$ (c=0.23 in Aceton); Ausb. 50%]. Die Reduktion von (6a) mit Diboran^[3] ergibt das optisch aktive makrotricyclische Tetraamin (6b) [Öl; $[\alpha]_D^{25} = -68^\circ$ (c=0.17 in CHCl₃); Ausb. 90%]. Die Verbindungen (4b) und (6b) wurden durch Lyophilisierung in Benzol/Methanol (9:1) weiter gereinigt. Die Spektren (NMR, MS) und analytischen Daten der beschriebenen Verbindungen sind mit den Strukturen (2), (4) und (6) im Einklang. Kontrollversuche bestätigten, daß während der Kondensation und Reduktion zu (2a), (4b) und (6b) keine Racemisierung auftritt.

Die Boran-Amin-Addukte, die sich bei der Reduktion mit Diboran bilden, wurden nicht (wie in^[3]) unter Rückfluß, sondern durch einstündige Behandlung mit THF/9 N HCl (1:1) bei 25°C hydrolysiert. Nachdem die Lösung alkalisch gemacht worden war, wurden die Amine (4b) und (6b) mit Toluol extrahiert.

Die Verbindungen (4) und (6) sind die ersten optisch aktiven, synthetischen makrobicyclischen und makrotricyclischen Stoffe. Makrotricyclische Systeme haben einen großen Hohlraum, der sich zur Aufnahme von Substrat-Molekülen eignen sollte^[5, 6]. Molekülmodelle zeigen, daß sich im Inneren der Verbindungen (6) eine tiefe (ca. 8 Å) chirale Tasche befindet. Wie ihre bekannten achiralen Analoga^[1, 3, 5] bilden (4b) und (6b) Komplexe mit Metall-Ionen.

Die Komplexierung von (4b) mit Natrium-, Kalium-, Rubidium- oder Cäsiumbromid verändert das NMR- sowie das UV-Spektrum des Liganden. Bei der optischen Drehung tritt ein interessanter Effekt auf. Die Chiralität von (4b) wird durch den Winkel zwischen den beiden Naphthalinsystemen im Binaphthyl-Fragment hervorgerufen. Der Einschluß eines Metall-Ions im Hohlraum sollte die optische Aktivität von (4b) sowohl durch elektronische Effekte als auch über den Diederwinkel beeinflussen. Dieser Winkel sollte sich graduell verändern, wenn die Größe des eingeschlossenen Kations vom Natrium zum Cäsium zunimmt und das Kation den Liganden bei gleichbleibender Ladung deformiert. Dies wird tatsächlich beobachtet: $[\alpha]_D^{25} = +36, -9, -130$ bzw. 215° (in CHCl₃) für die Kryptat-Komplexe von (4b) mit NaBr, KBr, RbBr bzw. CsBr. Wenn man annimmt, daß der für Na⁺ gemessene Wert sowohl der Ladung des Kations als auch der Konformationsänderung des Liganden bei der Aufnahme des Kations Rechnung trägt, können die für K⁺, Rb⁺ und Cs⁺ beobachte-

ten Änderungen der Aufweitung des Diederwinkels aufgrund der Größe des Kations zugeschrieben werden. Durch die Komplexbildung wurde auch das CD-Spektrum des Liganden stark beeinflußt.

Auch beim makrotricyclischen Liganden (6b) ändert sich das NMR-Spektrum durch die Komplexbildung mit Na⁺ oder K⁺ erheblich. Der spezifische Drehwert der Komplexe mit Na⁺ bzw. K⁺ beträgt -25 bzw. 0° . (6a) bildet wie die beschriebenen Tetraamide^[5, 6] keine stabilen Komplexe mit Alkalimetall-Ionen. (6a) enthält jedoch Äther- und Amid-Bindungszentren (wie Peptide) und kann Ammoniumsalze aus wäßriger Lösung in Chloroform überführen^[1, 3]. Eine solche Ionenpaarbindung hängt vermutlich sowohl von den Eigenschaften des Kations als auch von denen des Anions ab. Bis jetzt gelang nur eine geringfügige Racemattrennung (ca. 10% optische Reinheit)^[1, 3].

Auf Wunsch können in diese Liganden weitere Strukturmerkmale eingeführt werden, z. B. kationische oder anionische Zentren, wenn die Erzeugung von Ionenpaaren aus Substrat und Ligand beabsichtigt ist, oder Zentren für die Katalyse spezifischer Reaktionen. Makrocyclische Polyäther (Carboxylat-Zentren)^[8, 9] und makropolycyclische Aminoäther (Carboxylat-, Imidazol- und Hydroxamat-Zentren) sind bereits auf diese Weise modifiziert worden^[14].

Eingegangen am 1. April 1974 [Z 23]

- [1] J. M. Lehn, Struct. Bonding 16, 1 (1973).
- [2] C. J. Pedersen u. H. K. Frensdorff, Angew. Chem. 84, 16 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 16 (1972).
- [3] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage u. J. Blanzat, Tetrahedron 29, 1629 (1973); B. Dietrich, J. M. Lehn u. J. P. Sauvage, ibid. 29, 1647 (1973), und dort zit. Lit.
- [4] J. Cheney, J. M. Lehn, J. P. Sauvage u. M. E. Stubbs, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 1100.
- [5] J. M. Lehn, J. Simon u. J. Wagner, Angew. Chem. 85, 621 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 578 (1973).
- [6] J. M. Lehn, J. Simon u. J. Wagner, Angew. Chem. 85, 622 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 579 (1973).
- [7] F. Wudl u. F. Gaeta, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 107.
- [8] E. P. Kyba, M. G. Siegel, L. R. Sousa, G. D. Y. Sogah u. D. J. Cram, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2691 (1973); R. C. Helgeson, J. M. Timko u. D. J. Cram, ibid. 95, 3023 (1973); G. M. Gokel u. D. J. Cram, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 481.
- [9] E. P. Kyba, K. Koga, L. R. Sousa, M. G. Siegel u. D. J. Cram, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2692 (1973); R. C. Helgeson, K. Koga, J. M. Timko u. D. J. Cram, ibid. 95, 3021 (1973).
- [10] F. Cramer, Angew. Chem. 68, 115 (1956); F. Cramer u. G. Mackensen, Angew. Chem. 78, 641 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 601 (1966); Naturwissenschaften 54, 625 (1967), und dort zit. Lit.; R. Breslow, Chem. Soc. Rev. 1, 553 (1972); H. P. Benschop u. G. R. Van den Berg, Chem. Commun. 1970, 1431; M. Mikolajczyk, J. Drabowicz u. F. Cramer, ibid. 1971, 317.
- [11] J. Jacques, C. Fouquey u. R. Viterbo, Tetrahedron Lett. 1971, 4617.
- [12] V. Prelog, persönliche Mitteilung.
- [13] J. M. Lehn u. J. Simon, noch unveröffentlicht.
- [14] J. M. Lehn, F. Montavon, P. Vitali u. J. Wagner, unveröffentlichte Ergebnisse.

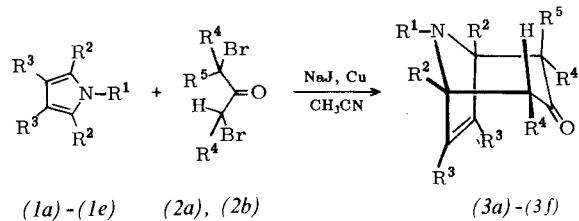
Neue Tropinon-Synthese^{**}

Von *Gérard Fierz, Ross Chidgey und H. M. R. Hoffmann*^{*}
Wir haben eine verblüffend einfache und vielseitige Tropinon-Synthese entwickelt, bei der leicht zugängliche Ausgangsstoffe in neutraler Lösung bei Raumtemperatur umgesetzt werden.

^{*} Dr. H. M. R. Hoffmann, Dr. G. Fierz und R. Chidgey
Department of Chemistry
University College, London WC1H OAJ (England)

^{**} Diese Arbeit wurde von der Royal Society durch eine „European Exchange Fellowship“ (für G. F.) und vom Science Research Council und der Imperial Chemical Industries Limited durch einen „award in pure science“ (für R. C.) unterstützt. Herrn D. O. Slack danken wir für Hilfe bei den Experimenten.

Durch reduktive Enthalogenierung der α,α' -Dibromketone (2a) und (2b) mit Natriumjodid in Gegenwart der Pyrrole (1a)–(1e) und Kupfer entstehen die 6,7-Dehydrotropinone (3a)–(3f)^[1] in einer recht allgemeinen Reaktion. Die Addukte (3) zersetzen sich bei längerem Stehen, besonders an der Luft, können aber als Hydrogenchloride bei 0°C gelagert und auf dem gleichen Wege auch gereinigt werden (Tabelle 1).



Der neue Zugang zu den Tropinonen ergänzt die klassische Robinson-Schöpf-Reaktion^[2]. Es sind zahlreiche alkalierte Dehydrotropinone und Nortropinone zugänglich geworden, die mit konventionellen Methoden in Tropine überführt werden können^[3]. Beispielsweise ergibt die Reduktion von (3b) mit LiAlH₄ in Äther 2 α ,4 α -Dimethyl-6,7-dehydrotropin (4a)

Tabelle 1. Dehydrotropinone (3a)–(3f) aus Pyrrolen (1a)–(1e) und α,α' -Dibromketonen (2a) und (2b).

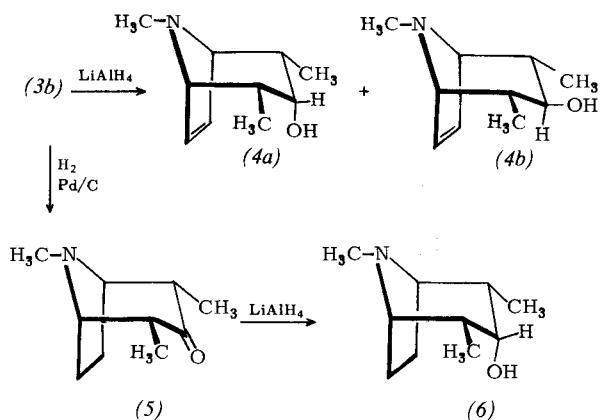
(1)			(2)		Dehydrotropinone (3) [a]		
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Ausb. [%] [b]		
(1a)	H	H	H	(2a)	CH ₃	(3a)	65 [c]
(1b)	CH ₃	H	H	(2a)	CH ₃	(3b)	89
(1b)	CH ₃	H	H	(2b)	CH ₃	(3c)	70
(1c)	H	CH ₃	H	(2a)	CH ₃	(3d)	66
(1d)	CH ₃	CH ₃	H	(2a)	CH ₃	(3e)	74
(1e)	H	CH ₃	CH ₃	(2a)	CH ₃	(3f)	50

[a] ¹H-NMR: $\delta = 0.90$ (äquat. CH₃), 1.25 (axial. CH₃, 1.3 (Brückenkopf-CH₃), 1.61 (olefin. CH₃). Die Strukturzuordnung wurde durch Vergleich mit Modellverbindungen [1] und ¹³C-NMR- sowie IR-Spektren gestützt. Für die kristallinen Hydrogenchloride wurden ausgezeichnete mikroanalytische Daten erhalten.

[b] ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

[c] Das Produkt besteht zu ca. 1/6 aus dem isomeren 2 β ,4 β -Dimethyl-8-azabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on.

und 2 α ,4 α -Dimethyl-6,7-dehydropseudotropin (4b) in äquimolaren Mengen. Im Gegensatz dazu entsteht durch Hydrierung der olefinischen Doppelbindung [(3b)→(5)] und anschließende Reduktion mit LiAlH₄ 2 α ,4 α -Dimethyltropin (6) mit wenig (<5%) oder überhaupt keinem Pseudotropin-Iso-meren.



Allgemeine Arbeitsvorschrift:

10 mmol (2) und 12 mmol redestilliertes oder rekristallisiertes (1) in 20 ml wasserfreiem Acetonitril werden

innerhalb von ca. 30 min unter Stickstoff zu einer Suspension von 1.9 g (30 mmol) feinem Kupferpulver und 6.0 g (40 mmol) Natriumjodid in 30 ml Acetonitril getropft. Die Mischung wird bei Raumtemperatur kräftig gerührt, bis (2) verbraucht ist (gewöhnlich 3–4 h). Die Mutterlauge wird sofort durch Zugabe von 20 ml Dichlormethan und 200 ml eiskaltem Wasser aufgearbeitet. Man filtriert und wäscht den Rückstand mit etwas Dichlormethan. Nach Extraktion des wässrigen Filtrats mit weiteren 50 ml Dichlormethan werden die vereinigten organischen Auszüge mit verdünntem Ammoniak von etwaigen Kupferspuren befreit. Nach Trocknen mit wasserfreiem Natriumcarbonat und Entfernen des Lösungsmittels wird das rohe (3) durch vorsichtige Extraktion mit eiskalter verdünnter Salzsäure, Neutralisation bei 0°C und erneutes Aufnehmen in Dichlormethan gereinigt.

Eingegangen am 4. April 1974 [Z 21]

[1] Siehe auch H. M. R. Hoffmann, Angew. Chem. 85, 877 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 819 (1973); H. M. R. Hoffmann u. A. E. Hill, Angew. Chem. 86, 127 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 136 (1974).

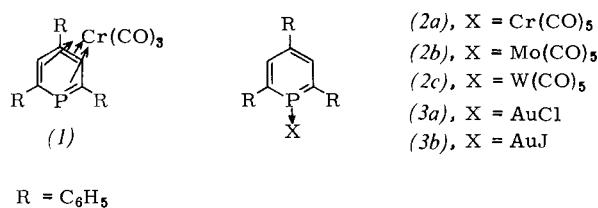
[2] R. Robinson, J. Chem. Soc. 1917, 762, und folgende Arbeiten; C. Schöpf, Angew. Chem. 50, 779 (1937), speziell S. 783.

[3] Übersicht über Tropolan-Alkaloide: G. Fodor in R. H. F. Manske: The Alkaloids. Academic Press, New York 1971, Vol. 13, Kap. 8.

Bis(1,2,4,6-tetraphenyl- und Bis(1-methyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorinyl)eisen

Von Gottfried Märkl und Claus Martin^[*]

Phosphorine (Phoshabenzole) bilden Übergangsmetallkomplexe mit Koordination sowohl über das π -Elektronensystem, z. B. den π -Aromatenkomplex (1)^[1], als auch über das freie Elektronenpaar, z. B. die Komplexe von Typ (2)^[2] und (3)^[3] durch direkte Umsetzung. Im Gegensatz dazu sind Pyridin-Übergangsmetall- π -Komplexe bislang nur indirekt zugänglich^[4].



Wir untersuchten die Reaktion von 1,2,4,6-Tetraphenyl- λ^5 -phosphorin-1-yllithium (5a) und der entsprechenden 1-Me-

[*] Prof. Dr. G. Märkl und Dipl.-Chem. C. Martin
Fachbereich Chemie der Universität
84 Regensburg, Universitätsstraße 31