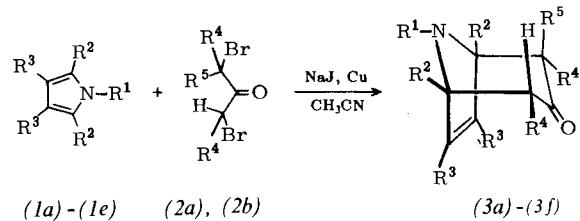


Durch reduktive Enthalogenierung der α,α' -Dibromketone (2a) und (2b) mit Natriumjodid in Gegenwart der Pyrrole (1a)–(1e) und Kupfer entstehen die 6,7-Dehydrotropinone (3a)–(3f)^[1] in einer recht allgemeinen Reaktion. Die Addukte (3) zersetzen sich bei längerem Stehen, besonders an der Luft, können 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).

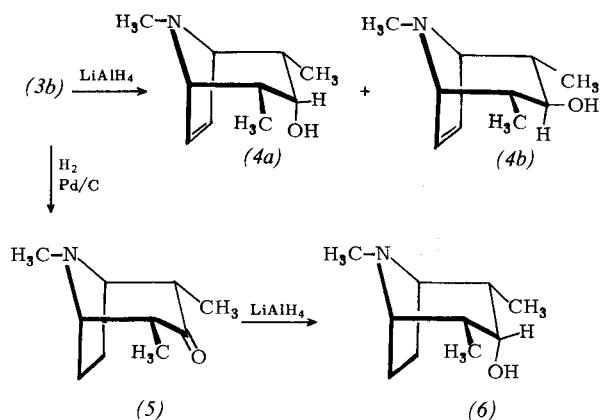
(1)			(2)		Dehydrotropinone (3) [a]		
R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Ausb. [%] [b]		
(1a)	H	H	H	(2a)	CH ₃	(3a)	65 [c]
(1b)	CH ₃	H	H	(2a)	CH ₃	(3b)	89
(1b)	CH ₃	H	H	(2b)	CH ₃	(3c)	70
(1c)	H	CH ₃	H	(2a)	CH ₃	(3d)	66
(1d)	CH ₃	CH ₃	H	(2a)	CH ₃	(3e)	74
(1e)	H	CH ₃	CH ₃	(2a)	CH ₃	(3f)	50

[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) \rightarrow (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 (substituiertes) (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).

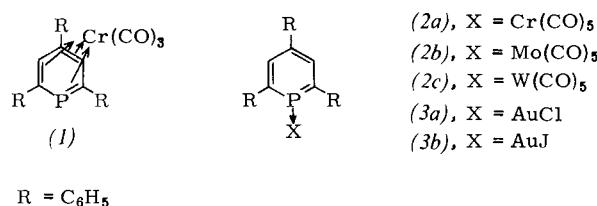
[2] R. Robinson, J. Chem. Soc. 1917, 762, und folgende Arbeiten; C. Schöpf, Angew. Chem. 50, 779 (1937), speziell S. 783.

[3] Übersicht über Tropan-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].

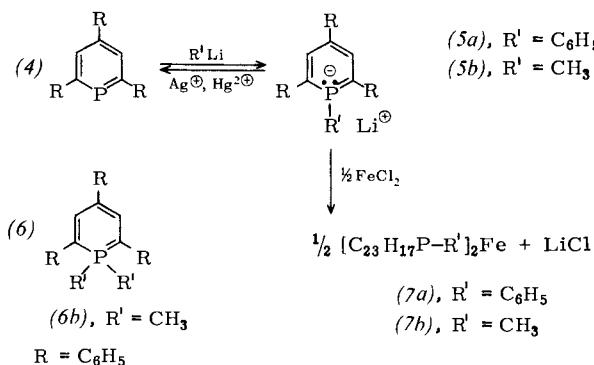


Wir untersuchten die Reaktion von 1,2,4,6-Tetraphenyl- λ^5 -phosphorin-1-yllithium (5a) und der entsprechenden 1-Me-

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

thylverbindung (5b) mit den Übergangsmetallsalzen AgNO_3 , $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ und FeCl_2 .

Die feuchtigkeitsempfindlichen Anionen^[5] (5a) bzw. (5b) sind durch Umsetzung des 2,4,6-Triphenylphosphabenzols (4) mit Phenyl- bzw. Methylolithium in Benzol oder THF als tiefblaurote Lösungen zu erhalten; mit dem Tetrabutylammonium-Ion lassen sie sich als relativ stabile, tiefrote Salze isolieren^[6].



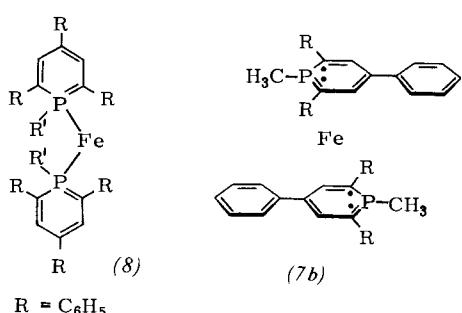
Mit AgNO_3 und $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ reagieren (5a) und (5b) in Redoxreaktionen unter Abscheidung von Silber bzw. Quecksilber und Rückbildung des Phosphorins (4). Ob sich intermediär σ -Komplexe mit $\text{P}-\text{Ag}$ - bzw. $\text{P}-\text{Hg}$ -Bindung bilden, bedarf der Klärung.

Bei der Umsetzung von (5a) und (5b) mit FeCl_2 in THF (Reaktionsbedingungen wie bei der Ferrocenbildung aus dem Cyclopentadienyl-Anion und FeCl_2) werden tiefbraune Lösungen erhalten, aus denen sich chromatographisch (SiO_2 /Petroläther) braunrote neutrale Verbindungen (7a) bzw. (7b) isolieren lassen, die aus Benzol/Petroläther in feinen, verfilzten, glänzenden Nadelchen kristallisieren.

(7a), $\text{Fp} = 231^\circ\text{C}$; Massenspektrum (70 eV , $T_0 = 180^\circ\text{C}$): 858 (M^+ , 5%); $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 2.34\text{--}3.57$ (m, 40H), 4.72 (br. d, 4 Phosphorin-H), $^3\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 10\text{ Hz}$.

(7b), $\text{Fp} = 192^\circ\text{C}$; Massenspektrum (70 eV , $T_0 = 160^\circ\text{C}$): 734 (M^+ , 21%); $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 2.15\text{--}3.20$ (m, 30H), 4.63 (br. d, 4 Phosphorin-H), $^3\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 8\text{ Hz}$, 9.96 (d, 6CH₃-H), $^2\text{J}_{\text{P}-\text{H}} = 5\text{ Hz}$.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse, der osmotrischen Molekulargewichtsbestimmung und der Massenspektrometrie sprechen eindeutig für eine doppelte Umsetzung zu $[\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{P}-\text{R}']_2\text{Fe}$. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (7b) lässt erste Schlüsse auf die Struktur zu. Während in 1,1-Dimethyl-2,4,6-triphenyl- λ^5 -phosphorin (6b) die Methylprotonen ein Dublett bei $\tau = 8.27$ ergeben, ist das entsprechende Signal von (7b) sehr deutlich zu höherem Feld verschoben ($\tau = 9.96$).



Dieser Effekt scheint uns nur deutbar, wenn wir annehmen, daß sich die $\text{P}-\text{CH}_3$ -Gruppen wie abgebildet direkt über den Phenylsubstituenten befinden und die Methylprotonen dadurch einer starken diamagnetischen Abschirmung unterliegen.

gen. Ähnliche Verhältnisse findet man bei den 1,4-Poly(methylenbenzolen)^[7] und den 1,6-Methano-cyclodecapentaenen^[8]. Die Verschiebung der Signale der Phosphorinprotonen von $\tau = 1.93$ in (4) nach 4.72 in (7a) und 4.63 in (7b) entspricht den Beobachtungen im π -Komplex (1) ($\tau = 4.0$ ^[1]).

Die ^{31}P -Kernresonanzsignale von (7a) liegen bei +45 ppm (gegen H_3PO_4 extern) und von (7b) bei +55 ppm. Da die σ -Komplexbildung von Phosphanen PR_3 mit Carbonylmetall-Verbindungen zu deutlich negativen Koordinationsverschiebungen der ^{31}P -Kernresonanz führt $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}, \delta^{31}\text{P} = +6.0\text{ ppm}; (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCr}(\text{CO})_5, -55.3\text{ ppm}; [(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ni}(\text{CO})_2, -32.6\text{ ppm}]$, sprechen die Werte für (7a) und (7b) gegen σ -gebundenes Eisen in der formal denkbaren Struktur (8).

Die starke ^{31}P -Hochfeldverschiebung in (7a) und (7b) gegenüber den λ^5 -Phosphorinen (6), $\text{R}' = \text{Alkyl}$ oder Aryl [$\delta^{31}\text{P} = +6.0\text{ ppm}$] ist vergleichbar dem beträchtlichen Abschirmungsgewinn des P-Atoms beim Übergang vom Phosphorin (4) (-178.2 ppm) zum π -Komplex (1) (-4.3 ppm). Diese Daten sowie die Befunde der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie machen eine Struktur (7) mit zentrisch über dem Phosphorin-6π-System gebundenem Eisen ähnlich Dibenzolchrom und den Metallocenen wahrscheinlich.

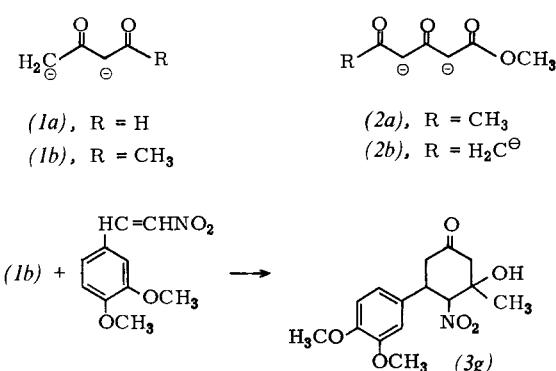
Ein eingegangen am 29. März 1974 [Z 26]

- [1] J. Deberitz u. H. Nöth, *Chem. Ber.* 103, 2541 (1970).
- [2] J. Deberitz u. H. Nöth, *J. Organometal. Chem.* 49, 453 (1973).
- [3] K. C. Dash, J. Eberlein u. H. Schmidbaur, *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.* 1973, 375.
- [4] E. O. Fischer u. K. Öfele, *Chem. Ber.* 93, 1156 (1960).
- [5] Die Anionen von (5) und die 1,1-disubstituierten Phosphorine (6) mit einer formalen $3d_{\pi}2p_{\pi}$ -Doppelbindung sind isoelektronisch. Nach CNDO/2-Rechnungen [A. Schweig u. H. Oehling, *Tetrahedron Lett.* 1970, 4941] handelt es sich bei den λ^5 -Phosphorinen (6) um aromatische 6π -Systeme mit einer $s^{0.10}p^{0.48}d^{2.22}$ -Hybridisierung am P-Atom.
- [6] C. Martin, Dissertation, Universität Regensburg, in Arbeit.
- [7] J. S. Waugh u. R. W. Fessenden, *J. Amer. Chem. Soc.* 79, 846 (1957).
- [8] E. Vogel u. H. D. Roth, *Angew. Chem.* 76, 145 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 228 (1964); W. Grimmel, H. Hoffmann u. E. Vogel, *Angew. Chem.* 77, 348 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 354 (1965).
- [9] V. Mark, C. H. Bungan, M. M. Crutchfield u. J. R. van Wazer, *Top. Phosphorus Chem.* 5, 227-457 (1967), u. zw. S. 414; siehe auch [2].

Addition von Oxoalkan-Polyanionen an Nitroolefine. Neue Synthese von Cyclohexanonen^[**]

Von Dieter Seebach und Volker Ehrig^[*]

Im Rahmen unserer Untersuchung über Michael-Additionen von hochreaktiven Organolithium-Verbindungen^[11] an Ni-



[*] Prof. Dr. D. Seebach und Dipl.-Chem. V. Ehrig
 Institut für Organische Chemie, Fachbereich Chemie der Universität
 63 Gießen, Ludwigstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.