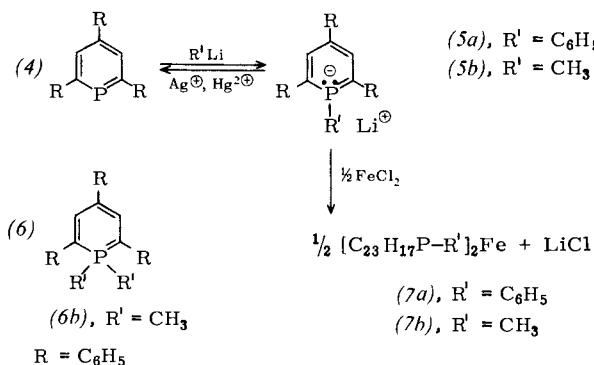


thylverbindung (5b) mit den Übergangsmetallsalzen AgNO_3 , $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ und FeCl_2 .

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].



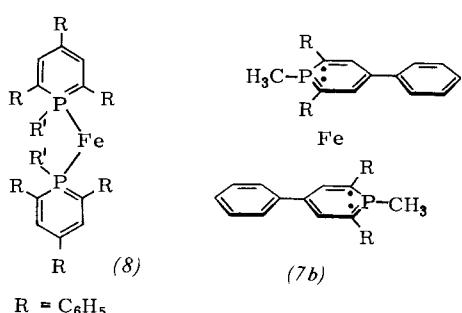
Mit AgNO_3 und $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ reagieren (5a) und (5b) in Redoxreaktionen unter Abscheidung von Silber bzw. Quecksilber und Rückbildung des Phosphorins (4). Ob sich intermediär σ -Komplexe mit $\text{P}-\text{Ag}$ - bzw. $\text{P}-\text{Hg}$ -Bindung bilden, bedarf der Klärung.

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.

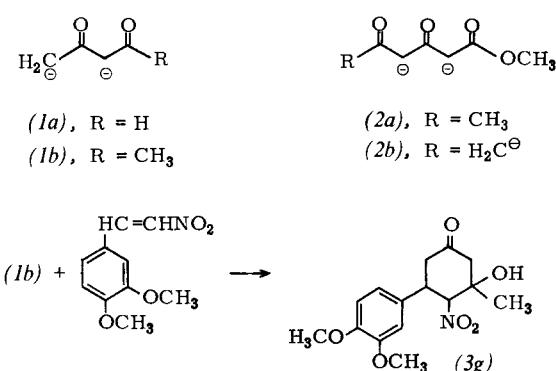
Ein eingegangen am 29. März 1974 [Z 26]

- [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.

troolefine zur Darstellung von Alkaloidvorläufern prüften wir das Verhalten der Polyanionen (1) und (2)^[2]. Sie wurden durch schrittweise Metallierung aus den Dicarbonylverbindungen gewonnen.

Durch aufeinanderfolgende Michael-Addition und – bei entsprechender Aufarbeitung (s. Arbeitsvorschrift) – Aldolreaktion entstehen direkt die hochsubstituierten Cyclohexanone

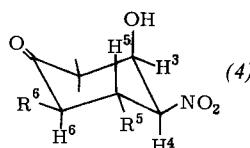
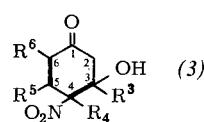


Tabelle 1. Ausgangskomponenten, Ausbeuten (nicht optimiert) und Schmelzpunkte der Cyclohexanone (3).

Nitroolefin	Poly-anion	(3)	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Ausb. [%]	Fp [°C]
Nitroäthylen	(1b)	a	CH ₃	H	H	H	18	117–120.5
1-Nitro-propen	(1a)	b	H	H	CH ₃	H	42	117.4–118
1-Nitro-propen	(1b)	c	CH ₃	H	CH ₃	H	60	116–116.5
2-Nitro-propen	(1b)	d	CH ₃	CH ₃	H	H	35	113–115
β-Nitrostyrol	(1b)	e	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	55	157.5–161
β-Nitro-3,4-methylendioxystyrol	(1a)	f	H	H	3,4-Methylendioxophenyl	H	58	186–190 (Zers.)
β-Nitro-3,4-dimethoxystyrol	(1b)	g	CH ₃	H	3,4-Dimethoxyphenyl	H	73	156–159
β-Nitro-3,4-dimethoxystyrol	(2a)	h	CH ₃	H	3,4-Dimethoxyphenyl	COOCH ₃	40	179–181 (Zers.)
β-Nitro-3,4-dimethoxystyrol	(2b)	i	CH ₂ COOCH ₃	H	3,4-Dimethoxyphenyl	H	40	134–136

(3); als Beispiel diene die Synthese von (3g) [(3a)–(3i) s. Tabelle 1]. (Die neu gebildeten C–C-Bindungen sind in Formel (3) hervorgehoben.) Aufgrund der hohen Kristallisationstendenz lassen sich die Produkte (3) ohne Schwierigkeiten in reiner Form isolieren^[3]. Die spektroskopischen Daten [z. B. IR: OH (br.) 3600–3200, C=O 1710, NO₂ 1560 cm⁻¹] und Elementaranalysen sind im Einklang mit den angegebenen Strukturen.

Überraschend ist die Tatsache, daß sich aus dem Schmelzverhalten und den NMR-Spektren von Roh- und Reinprodukten (3) kein Hinweis auf die Bildung von Diastereomeren (bei bis zu vier Chiralitätszentren!) ergab. Die Konfiguration der einheitlichen Produkte ist teilweise aus den NMR-Spektren (in D₆-DMSO oder CDCl₃, Beispiel s. Arbeitsvorschrift) abzuleiten [s. Formel (4)].

Die typischen^[4] gauche- (J_{3-H.4-H}=2.5 Hz) und anti-Koppungen (J_{4-H.5-H}, J_{5-H.6-H}=12 Hz) beweisen bei (3b) und (3f) cis-Stellung von OH und NO₂, bei (3a)–(3c) und (3e)–(3i) trans-Stellung von NO₂ und R⁵, bei (3h) trans-Stellung von

R⁵ und R⁶. Die Konfiguration um die C³–C⁴-Bindung des Ringes kann bei (3a), (3c)–(3e), (3g)–(3i) aus dem NMR-Spektrum nicht entschieden werden.

5-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-hydroxy-3-methyl-4-nitrocyclohexanon (3g)

Zu einer Lösung von (1b) (12 mmol) [durch aufeinanderfolgende Metallierung von 1.53 g 2,4-Pentandion mit NaH (0°C) und n-Butyllithium (–78°C)] in 40 ml THF/7 ml Hexan gibt man unter Argon und unter Rühren bei –78°C innerhalb von 15 min 1.16 g β-Nitro-3,4-dimethoxy-styrol (5.5 mmol) in 30 ml THF. Nach 3 h gießt man die –78°C kalte Lösung in 250 ml Wasser, neutralisiert mit Essigsäure und extrahiert

mit Methylenchlorid; Ausbeute 1.1 g (73%) (3g), Fp=156 bis 159°C (aus CH₂Cl₂/Äther). IR (KJ): 3350 (OH, breit), 1715 (C=O), 1560 und 1365 cm⁻¹ (NO₂). NMR (CDCl₃): δ=6.80 (2 arom. H, s), 6.72 (1 arom. H, s), 5.00 (H⁴, d, 12 Hz), 3.96 (H⁵, m), 3.80 (2 OCH₃, 2s, 0.015 ppm getrennt); 3.0 (OH, br. s); 2.4–2.8 (2H², 2H⁶, m), 1.40 (3H (CH₃), s).

Eingegangen am 18. Januar 1974 [Z 987]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] D. Seebach u. H. F. Leitz, Angew. Chem. 81, 1047 (1969); 83, 542 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 983 (1969); 10, 501 (1971).

[2] Vgl. T. M. Harris et al., J. Org. Chem. 31, 1032 (1966); J. Amer. Chem. Soc. 89, 6734 (1967); 95, 6865 (1973) und dort zit. Lit.

[3] Die offenkettigen Addukte können isoliert werden, wenn man Eisessig bei tiefer Temperatur zugibt, auf 0°C aufwärmen läßt und dann erst in wässriger Lösung aufarbeitet; durch Addition von sek. Acetamid- und Acetessigester-Dianionen können nur offenkettige Produkte dargestellt werden (D. Seebach u. V. Ehrig, noch unveröffentlicht).

[4] W. F. Trager et al., J. Org. Chem. 30, 3257 (1965).