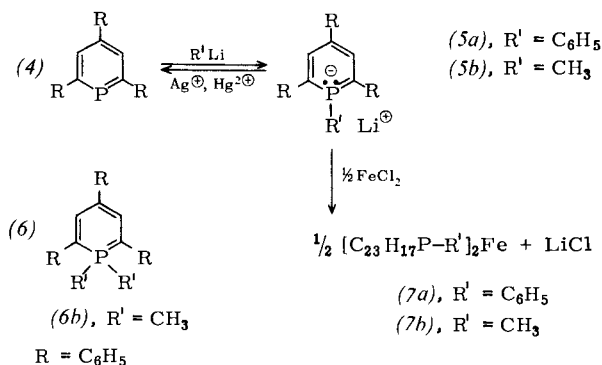


thylverbindung (5b) mit den Übergangsmetallsalzen AgNO<sub>3</sub>, Hg(OAc)<sub>2</sub> und FeCl<sub>2</sub>.

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



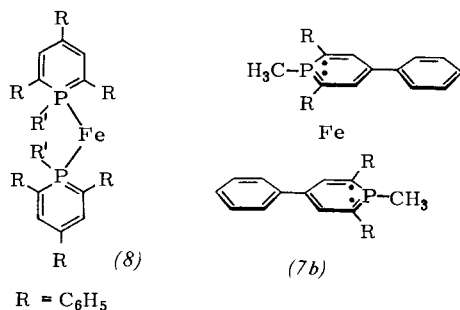
Mit AgNO<sub>3</sub> und Hg(OAc)<sub>2</sub> reagieren (5a) und (5b) in Redoxreaktionen unter Abscheidung von Silber bzw. Quecksilber und Rückbildung des Phosphorins (4). Ob sich intermediär  $\sigma$ -Komplexe mit P—Ag- bzw. P—Hg-Bindung bilden, bedarf der Klärung.

Bei der Umsetzung von (5a) und (5b) mit FeCl<sub>2</sub> in THF (Reaktionsbedingungen wie bei der Ferrocenbildung aus dem Cyclopentadienyl-Anion und FeCl<sub>2</sub>) werden tiefbraune Lösungen erhalten, aus denen sich chromatographisch (SiO<sub>2</sub>/Petroläther) braunrote neutrale Verbindungen (7a) bzw. (7b) isolieren lassen, die aus Benzol/Petroläther in feinen, verfilzten, glänzenden Nadelchen kristallisieren.

(7a), Fp = 231 °C; Massenspektrum (70 eV, T<sub>0</sub> = 180 °C): 858 (M<sup>+</sup>, 5%); <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau$  = 2.34–3.57 (m, 40H), 4.72 (br. d, 4 Phosphorin-H), <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 10 Hz.

(7b), Fp = 192 °C; Massenspektrum (70 eV, T<sub>0</sub> = 160 °C): 734 (M<sup>+</sup>, 21%); <sup>1</sup>H-NMR:  $\tau$  = 2.15–3.20 (m, 30H), 4.63 (br. d, 4 Phosphorin-H), <sup>3</sup>J<sub>P-H</sub> = 8 Hz, 9.96 (d, 6 CH<sub>3</sub>-H), <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub> = 5 Hz.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse, der osmometrischen Molekulargewichtsbestimmung und der Massenspektrometrie sprechen eindeutig für eine doppelte Umsetzung zu [C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>P—R']<sub>2</sub>Fe. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von (7b) läßt erste Schlüsse auf die Struktur zu. Während in 1,1-Dimethyl-2,4,6-triphenyl- $\lambda^5$ -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 P—CH<sub>3</sub>-Gruppen wie abgebildet direkt über den Phenylsubstituenten befinden und die Methylprotonen dadurch einer starken diamagnetischen Abschirmung unterlie-

gen. Ähnliche Verhältnisse findet man bei den 1,4-Poly(methylenbenzolen)<sup>[7]</sup> und den 1,6-Methano-cyclodecapentaenen<sup>[8]</sup>. 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  $\pi$ -Komplex (1) ( $\tau$  = 4.0<sup>[1]</sup>).

Die <sup>31</sup>P-Kernresonanzsignale von (7a) liegen bei +45 ppm (gegen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> extern) und von (7b) bei +55 ppm. Da die  $\sigma$ -Komplexbildung von Phosphanen PR<sub>3</sub> mit Carbonylmetall-Verbindungen zu deutlich negativen Koordinationsverschiebungen der <sup>31</sup>P-Kernresonanz führt [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P,  $\delta^{31}\text{P}$  = +6.0 ppm; (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>PCr(CO)<sub>3</sub>, −55.3 ppm; [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>Ni(CO)<sub>2</sub>, −32.6 ppm<sup>[9]</sup>], sprechen die Werte für (7a) und (7b) gegen  $\sigma$ -gebundenes Eisen in der formal denkbaren Struktur (8).

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

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  $\lambda^5$ -Phosphorinen (6) um aromatische 6 $\pi$ -Systeme mit einer s<sup>0.30</sup>p<sup>0.48</sup>d<sup>0.22</sup>-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).

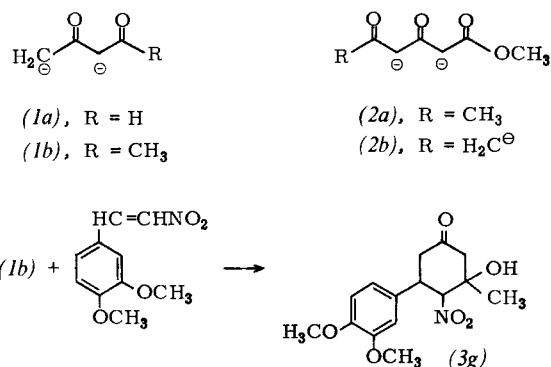
[8] E. Vogel u. H. D. Roth, Angew. Chem. 76, 145 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 228 (1964); W. Grimme, H. Hoffmann u. E. Vogel, Angew. Chem. 77, 348 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 354 (1965).

[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<sup>[\*\*]</sup>

Von Dieter Seebach und Volker Ehrig<sup>[\*]</sup>

Im Rahmen unserer Untersuchung über Michael-Additionen von hochreaktiven Organolithium-Verbindungen<sup>[1]</sup> an Ni-

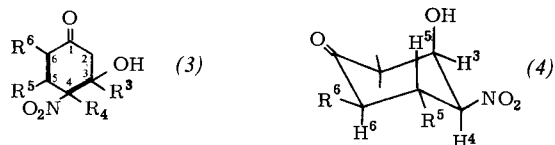


[\*] Prof. Dr. D. Seebach und Dipl.-Chem. V. Ehrig  
 Institut für Organische Chemie, Fachbereich Chemie der Universität  
 63 Gießen, Ludwigstraße 21

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

troolefine zur Darstellung von Alkaloidvorläufern prüften wir das Verhalten der Polyanionen (1) und (2)<sup>[2]</sup>. Sie wurden durch schrittweise Metallierung aus den Dicarboxylverbindungen gewonnen.

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



$R^5$  und  $R^6$ . Die Konfiguration um die  $C^3$ – $C^4$ -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) (12mmol) [durch aufeinanderfolgende Metallierung von 1.53g 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 1.16g  $\beta$ -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

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

Nitroolefin	Polyanion	(3)	$R^3$	$R^4$	$R^5$	$R^6$	Ausb. [%]	Fp [°C]
Nitroäthylen	(1b)	a	CH <sub>3</sub>	H	H	H	18	117–120.5
1-Nitro-propen	(1a)	b	H	H	CH <sub>3</sub>	H	42	117.4–118
1-Nitro-propen	(1b)	c	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	60	116–116.5
2-Nitro-propen	(1b)	d	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	35	113–115
$\beta$ -Nitrostyrol	(1b)	e	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	55	157.5–161
$\beta$ -Nitro-3,4-methylenedioxy-styrol	(1a)	f	H	H	3,4-Methylenedioxyphenyl	H	58	186–190 (Zers.)
$\beta$ -Nitro-3,4-dimethoxystyrol	(1b)	g	CH <sub>3</sub>	H	3,4-Dimethoxyphenyl	H	73	156–159
$\beta$ -Nitro-3,4-dimethoxystyrol	(2a)	h	CH <sub>3</sub>	H	3,4-Dimethoxyphenyl	COOCH <sub>3</sub>	40	179–181 (Zers.)
$\beta$ -Nitro-3,4-dimethoxystyrol	(2b)	i	CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	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<sup>[3]</sup>. Die spektroskopischen Daten [z. B. IR: OH (br.) 3600–3200, C=O 1710, NO<sub>2</sub> 1560 cm<sup>–1</sup>] 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 D<sub>6</sub>-DMSO oder CDCl<sub>3</sub>, Beispiel s. Arbeitsvorschrift) abzuleiten [s. Formel (4)].

Die typischen<sup>[4]</sup> *gauche*- ( $J_{3-H,4-H} = 2.5$  Hz) und *anti*-Kopplungen ( $J_{4-H,5-H}$ ,  $J_{5-H,6-H} = 12$  Hz) beweisen bei (3b) und (3f) *cis*-Stellung von OH und NO<sub>2</sub>, bei (3a)–(3c) und (3e)–(3i) *trans*-Stellung von NO<sub>2</sub> und  $R^5$ , bei (3h) *trans*-Stellung von

mit Methylenchlorid; Ausbeute 1.1 g (73%) (3g), Fp = 156 bis 159°C (aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Äther). IR (KJ): 3350 (OH, breit), 1715 (C=O), 1560 und 1365 cm<sup>–1</sup> (NO<sub>2</sub>). NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.80 (2 arom. H, s), 6.72 (1 arom. H, s), 5.00 (H<sup>4</sup>, d, 12 Hz), 3.96 (H<sup>5</sup>, m), 3.80 (2 OCH<sub>3</sub>, 2s, 0.015 ppm getrennt); 3.0 (OH, br. s); 2.4–2.8 (2H<sup>2</sup>, 2H<sup>6</sup>, m), 1.40 (3 H (CH<sub>3</sub>), 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).