

Arbeitsvorschriften

Monoalkylierung von Diphenylphosphinamid (1) (Verfahren (A)): Eine Lösung von 0.02 mol Alkylbromid (2) in 15 ml Benzol wird während 1.5 h in eine stark gerührte, siedende Mischung von 0.02 mol (1), 50 ml 50proz. wässriger NaOH, 50 ml Benzol und 0.34 g (= 5 Mol-%) Tetra-n-butylammoniumhydrogensulfat getropft. Man röhrt die siedende Mischung noch 1.5 h, setzt 50 ml Benzol zu, trennt die organische Schicht ab, wäscht sie mit Wasser ($3 \times 30\text{ ml}$), trocknet sie und dampft sie im Vakuum ein. Beim Abkühlen kristallisiert rohes (3) aus; durch Umkristallisieren (Benzol/Hexan) kann es analytisch rein erhalten werden.

Dialkylierung von (1) (Verfahren (B)): Eine Mischung von 0.02 mol (1), 0.08 mol Alkylbromid (2), 50 ml Toluol, 50 ml 50proz. wässriger NaOH und 0.34 g (= 5 Mol-%) Tetra-n-butylammoniumhydrogensulfat wird unter kräftigem Röhren 4 h zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von 50 ml Toluol und Aufarbeiten wie beim Verfahren (A) erhält man rohes (5). Die gleiche Vorschrift wird zur Alkylierung von Diphenyl-N-alkylphosphinamiden (3) angewendet. Nach Aussagen der NMR-Spektren enthalten rohes (5) und (5') keine nennenswerten Verunreinigungen.

Eingegangen am 4. Juli 1977 [Z 781]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 5994-87-6 / (2), R = C_2H_5 : 74-96-4 / (2), R = $n\text{-C}_3\text{H}_7$: 106-94-5 / (2), R = $n\text{-C}_4\text{H}_9$: 109-65-9 / (2), R = $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$: 106-95-6 / (2), R = $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$: 100-39-0 / (2), R' = $i\text{-C}_4\text{H}_9$: 78-77-3 / (2), R' = CH_3 : 74-83-9 / (2), R' = $i\text{-C}_3\text{H}_7$: 75-26-3 / (3a): 63528-17-6 / (3b): 6230-69-9 / (3c): 24625-67-0 / (3d): 63528-18-7 / (3e): 27127-08-8 / (3), R = C_6H_5 : 6190-28-9 / (3), R = *cyclo-C₆H₁₁*: 6941-20-4 / (4a): 557-66-4 / (4b): 556-53-6 / (4c): 3858-78-4 / (4d): 10017-11-5 / (4e): 3287-99-8 / (5f): 56372-47-5 / (5g): 63528-19-8 / (5h): 63528-20-1 / (5i): 63528-21-2 / (5j): 27127-09-9 / (5k): 63528-22-3 / (5l): 63534-38-3 / (5'm): 63528-23-4 / (5'n): 56616-08-1 / (5'o): 63528-24-5 / (5'p): 27826-13-7 / (5'q): 63528-25-6 / (5'r): 63528-26-7 / (5's): 63528-27-8 / (5't): 63528-28-9 / (6'f): 660-68-4 / (6'g): 5326-84-1 / (6'h): 6287-40-7 / (6'i): 6147-66-6 / (6'j): 20455-68-9 / (6'k): 36550-63-7 / (6'l): 63528-29-0 / (6'm): 2739-12-0 / (6'n): 4348-19-0 / (6'o): 23576-78-5 / (6'p): 2290-89-3 / (6'q): 31663-62-4 / (6'r): 61278-99-7 / (6's): 63528-30-3 / (6't): 16350-96-2.

[1] I. N. Zhmurova, I. Y. Voitsekhovskaya, A. V. Kirsanov, Zh. Obshch. Khim. 29, 2083 (1959); T. Koizumi, P. Haake, J. Am. Chem. Soc. 95, 8073 (1973).

[2] D. A. Tyssee, L. P. Bausher, P. Haake, J. Am. Chem. Soc. 95, 8066 (1973).

[3] A. Zwierzak, J. Brylikowska-Piotrowicz, Angew. Chem. 89, 109 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 107 (1977).

$\text{Co}_5(\text{CO})_{11}(\text{PR}_2)_3$, ein neuer Typ von Fünfkerncluster^{**}

Von Egbert Keller und Heinrich Vahrenkamp[†]

Die Umsetzung von Komplexen sekundärer Phosphane mit π -Allyl-Komplexen unter Eliminierung von Propen hat bisher zu phosphor-verbrückten Zwei- und Dreikernkomplexen mit Metall-Metall-Bindungen geführt^[1]. Wir versuchten jetzt, dieses Reaktionsschema zur Synthese einer Verbindung mit Co-Ni-Bindung auszunutzen. Durch Reaktion von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_3$ mit $(\text{CO})_3\text{Ni}-\text{PMe}_2\text{H}$ erhielten wir dabei überraschend den fünfkernigen Cobaltcluster $\text{Co}_5(\text{CO})_{11}(\text{PMe}_2)_3$ (1). Der Bildungsmechanismus dieses Produkts ist unklar, seine Entstehung entspricht jedoch unserer Erfahrung^[1], daß die Aggregation basenverbrückter Mehrkernkomplexe mit abnehmender Zahl terminaler Liganden steigt.

[†] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. E. Keller
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt.

Zusammensetzung und Struktur der neuen Verbindung (1)^[2] konnten nur durch eine Kristallstrukturanalyse eindeutig bestimmt werden^[3]. Wie Abbildung 1 erkennen läßt, ist die Anordnung der Cobaltatome als eine kantenverbrückte trigonale Pyramide zu beschreiben. Darin sind die Co—Co-Bindungen im zentralen $\text{Co}_3(\text{CO})_6$ -Teil 2.41–2.47 Å, die phosphorverbrückten Bindungen zu den äußeren Cobaltatomen 2.76–2.81 Å und die unverbrückten Co—Co-Bindungen 2.89 und 2.92 Å lang. Der Nichtbindungs-Co…Co-Abstand beträgt 3.21 Å.

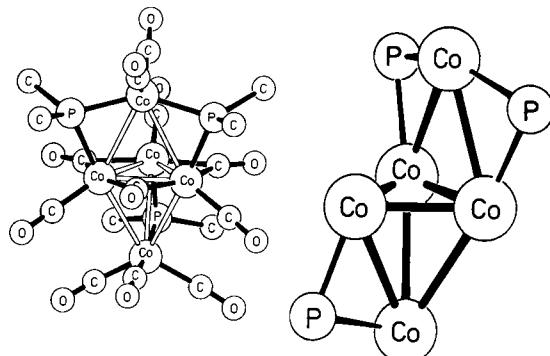
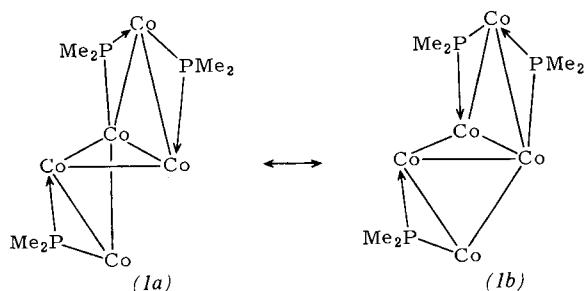


Abb. 1. Molekülstruktur (links) und Schweratomgerüst (rechts) von $\text{Co}_5(\text{CO})_{11}[\text{P}(\text{CH}_3)_2]_3$ (1).

Struktur und Bindung von (1) sind in mehrfacher Hinsicht ungewöhnlich. Zum einen ist (1) der erste Lewisbasen-verbrückte Cluster mit mehr als vier Metallatomen^[4]. Weiterhin ist die Form der kantenverbrückten trigonalen Pyramide bei Fünfkernclustern neu, wo bisher die trigonale Bipyramide^[4, 5], die tetragonale Pyramide^[4, 6] und das Doppeldreieck^[7] beobachtet wurden. Und schließlich sind die Metall-Metall-Bindungen in (1) weder durch einfache Anwendung der 18-Elektronen-Regel noch der Skelettelektronenpaar-Methode^[8] zu erfassen. Ein einigermaßen akzeptables Bild bietet nur die Valenzbindungsschreibweise mit den beiden Resonanzformeln (1a) und (1b). Sie gibt allen Cobaltatomen Kryptonkonfiguration und ordnet den beiden unverbrückten Co—Co-Bindungen die Bindungsordnung 1/2 zu. Damit wird verständlich, daß diese beiden Bindungen deutlich länger als normale, nicht überbrückte Co—Co-Bindungen sind.



Die Struktur von (1) ist ein weiteres Beispiel dafür, daß Phosphorverbrückung zu ungewöhnlichen Mehrkernkomplex-Geometrien führt^[1, 9]. Eine Systematik dieser Geometrien bedarf aber noch des Auffindens weiterer Beispiele.

Arbeitsvorschrift

4.0 g (20 mmol) $(\text{CO})_3\text{Ni}-\text{PMe}_2\text{H}$ und 3.7 g (20 mmol) $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_3$ werden ohne Lösungsmittel 1 d gerührt, wobei 280 ml Gas (Propen, CO) entweichen. Das nach Abkondensieren von 1.9 g leichtflüchtiger Reaktionsprodukte (vorwiegend $\text{Ni}(\text{CO})_4$) verbleibende hochviskose Öl wird mit 20 ml Benzol extrahiert und der Extrakt über eine ($2 \times 100\text{ cm}$)-Kieselgel-Säule chromatographiert. Benzol/Hexan (1 : 4) eluiert zuerst eine noch nicht identifizierte tiefgrüne Substanz. Mit Benzol/

Hexan (1:2) wird sodann eine schmutziggrüne Fraktion erhalten, die nach Eindampfen und langsamem Umkristallisieren aus Benzol 220 mg (7 %) schwarzes (1), $F_p = 166\text{--}167^\circ\text{C}$ (Zers.), ergibt.

Eingegangen am 8. Juli 1977 [Z 782]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 63588-51-2 / $(\text{Co}_3\text{Ni})\text{PMe}_2\text{H}$: 63548-46-9 / $\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_3$: 12144-85-3.

- [1] B. C. Benson, R. Jackson, K. K. Joshi, D. T. Thompson, *Chem. Commun.* 1968, 1506; E. Keller, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 110, 430 (1977); *Angew. Chem.* 89, 568 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 542 (1977).
- [2] Korrekte Elementaranalyse, ^1H - und ^{31}P -NMR-, IR- sowie Massenspektren liegen vor.
- [3] Monoklin, $P2_1/c$, $Z=4$; $a=9.974(4)$, $b=15.192(2)$, $c=18.981(3)\text{\AA}$, $\beta=105.79(3)^\circ$; 3617 absorptionskorrigierte Reflexe, $R=0.041$.
- [4] Vgl. P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano, *Adv. Organomet. Chem.* 14, 285 (1976); H. Vahrenkamp, *Struct. Bonding* 32, 1 (1977).
- [5] C. R. Eady, B. F. G. Johnson, J. Lewis, B. E. Reichert, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 271.
- [6] K. Jödden, H. G. von Schnering, H. Schäfer, *Angew. Chem.* 87, 594 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 570 (1975).
- [7] H. Vahrenkamp, L. F. Dahl, *Angew. Chem.* 81, 152 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 144 (1969).
- [8] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18, 1 (1976).
- [9] R. J. Haines, R. Mason, J. A. Zubietta, C. R. Nolte, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 990.

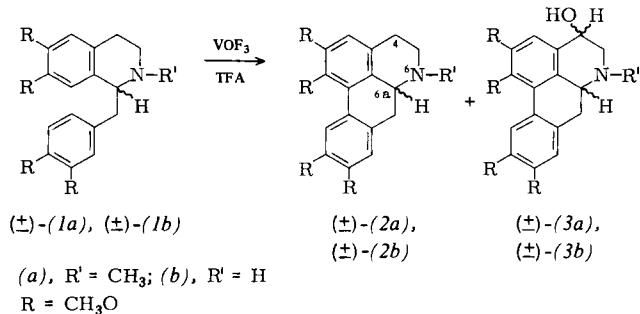
Diastereoselektive Synthese des Aporphin-Alkaloids (+)-Catalin. Hydroxylierungen mit Vanadium(V)-trifluorid-oxid^{**}

Von Johannes Hartenstein und Gerhard Satzinger[†]

Professor Robert B. Woodward zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Verwendung von Vanadium(V)-oxid-Verbindungen zur intramolekularen oxidativen Kupplung von Benzylisochinolinen beansprucht in jüngster Zeit erhebliches präparatives Interesse^[1]. Bei der oxidativen Kupplung von (\pm) -Laudanosin (\pm)-(1a) mit VOF_3 (2 Moläquiv.) in Trifluoressigsäure (TFA) bei -15°C haben wir überraschenderweise in ca. 40 % Ausbeute racemisches Catalin (4-Hydroxyglaucin) (\pm)-(3a) erhalten, $F_p = 152\text{--}153^\circ\text{C}$, Hydrobromid: $F_p = 212\text{--}215^\circ\text{C}$ (Zers.).^[2, 3] Daneben konnten geringe Mengen (\pm) -Glaucin (\pm)-(2a) identifiziert werden^[1].

Die eingehende chromatographische Untersuchung der Reaktionsprodukte ergab, daß praktisch nur eines der beiden möglichen diastereomeren Antipodenpaare von (3a) gebildet worden war.



Ähnlich erhielten wir bei der Reaktion von (\pm) -Tetrahydropapaverin (\pm)-(1b) mit VOF_3 in Trifluoressigsäure nach Chromatographie des Reaktionsprodukts an basischem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III) mit Chloroform/Triethylamin

[†] Dr. J. Hartenstein [⁺], Dr. G. Satzinger
Gödecke Forschungsinstitut, Chemische Forschung und Entwicklung
Postfach 569, D-7800 Freiburg

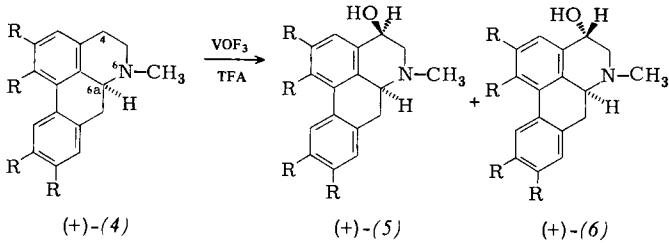
[+] Korrespondenzautor.

[**] Wir danken Herrn G. Pohlmann für sorgfältige experimentelle Mitarbeit.

(99/1, v/v) als Eluens neben (\pm) -Norglaucin (\pm)-(2b) [Ausbeute ca. 30 %, Hydrobromid: $F_p = 252\text{--}253^\circ\text{C}$ (Zers.)] (\pm)-Norcatalin (\pm)-(3b)^[2] [$F_p = 93\text{--}95/152\text{--}160^\circ\text{C}$ (Ether), Ausbeute 38 %, Trifluoracetat: $F_p = 200\text{--}205^\circ\text{C}$ (Zers.); O,N -Diacetyl-(\pm)-(3b): $F_p = 194\text{--}196^\circ\text{C}$ (Ether)].

Bei Verwendung von optisch aktivem $(-)$ -Tetrahydropapaverin ($-$)-(1b)^[4] entstanden $(+)$ -N-Norglaucin (+)-(2b) und $(+)$ -N-Norcatalin (+)-(3b) (siehe Tabelle 1).

Im Zusammenhang mit der Frage nach der Bildungsweise der 4-Hydroxyaporphine vom Typ (3) unter den genannten Reaktionsbedingungen haben wir $(+)$ -Glaucin (+)-(4) und $(-)$ -Glaucin in Trifluoressigsäure mit VOF_3 (2 Moläquiv.) bei -15°C bis Raumtemperatur umgesetzt und dabei in ebenfalls regio- und stereoselektiver Reaktion $(+)$ -Catalin (+)-(5) bzw. $(-)$ -Catalin in ca. 50 bis 60 % Ausbeute erhalten; $[\alpha]_D^{22} = +139.7$ bzw. -147.7° ($c=1$, CHCl_3) (siehe Tabelle 1).



Daneben konnten durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III) noch geringe Mengen (< 2 % Ausbeute) des jeweiligen diastereomeren *cis*-4-Hydroxyaporphins (+)-(6) und seines Antipoden isoliert bzw. nachgewiesen werden (siehe Tabelle 1).

Im Gegensatz zur glatten 4-Hydroxylierung mit VOF_3 führt die Umsetzung von Glaucin mit $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ in Eisessig bei Raumtemperatur^[6] hauptsächlich zum Oxoaporphin *O*-Methylatherolin.

Tabelle 1. Einige Daten der Verbindungen (+)-(2b), (+)-(3b), (+)-(5) und (+)-(6) sowie ihrer Derivate.

| |
|--|
| (+)-(6aS)-(2b), NMR (CDCl_3): $\delta=6.66$ (8-H, s), 6.80 (3-H, s), 8.19 (11-H, s); Hydrobromid: $F_p = 246\text{--}248^\circ\text{C}$ (248–250 °C [5a]), $[\alpha]_D^{22} = +97.3^\circ$ ($c=1$, MeOH) (+99% ($c=1$, MeOH) [5a]); <i>N</i> -Acetyl-(+)-(2b): $F_p = 185\text{--}186^\circ\text{C}$ (173–174 °C [5b]), $[\alpha]_D^{22} = +356.3^\circ$ ($[\alpha]_D = 367^\circ$ ($c=0.5$, EtOH) [5b]) |
| (+)-(4S,6aS)-(3b), NMR (CDCl_3): $\delta=4.52$ (4-H, m, unaufgelöst), 6.73 (8-H, s), 6.89 (3-H, s), 8.10 (11-H, s); $F_p = 160\text{--}162^\circ\text{C}$ (EtOH), $[\alpha]_D^{22} = +106.7^\circ$ ($c=1$, CHCl_3); <i>O,N</i> -Diacetyl-(+)-(3b): $F_p = 235\text{--}236^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{22} = +286.3^\circ$ ($c=1$, CHCl_3) |
| (+)-(4S,6aS)-(5), NMR (CDCl_3): $\delta=2.60$ ($\text{N}-\text{CH}_3$, s), 4.47 (4-H, dd, unaufgelöst, X-Teil eines AMX-Systems), 6.72 (8-H, s), 6.92 (3-H, s), 8.03 (11-H, s), $F_p = 180\text{--}182^\circ\text{C}$ |
| (+)-(4R,6aS)-(6), NMR (CDCl_3): $\delta=2.43$ ($\text{N}-\text{CH}_3$, s), 4.80 (4-H, dd, aufgelöst, AMX-System mit $J_{\text{AM}}=10.7$, $J_{\text{AX}}=6.2$, $J_{\text{MX}}=9.5$ Hz), 6.68 (8-H, s), 7.04 (3-H, s), 8.03 (11-H, s), $F_p = 188\text{--}189^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{22} = +97.3^\circ$ ($c=1$, CHCl_3) |

Arbeitsvorschrift

(+)-Catalin (+)-(5): 1 g (+)-(4) wird in 10 ml Trifluoressigsäure (TFA) bei -15°C tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 0.7 g VOF_3 in 25 ml TFA versetzt (tiefsblaue bis rotviolette Färbung). Man läßt das Gemisch 2 h bei -15 bis -10°C röhren, nach Entfernen des Kältebads noch 1 h bei Raumtemperatur. Danach wird die TFA bei $20^\circ\text{C}/70$ Torr abgezogen und der Rückstand nach Behandeln mit kalter wäßriger NH_3 -Lösung dreimal mit CHCl_3 extrahiert. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Abziehen des Lösungsmittels nimmt man den Rückstand in Ether auf, filtriert und erhält durch Kristallisation 646 mg (61 %) (+)-(5).

Eingegangen am 23. Juni 1977 [Z 784]