

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 rührt die siedende Mischung noch 1.5 h, setzt 50 ml Benzol zu, trennt die organische Schicht ab, wäscht sie mit Wasser (3 × 30 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 Rühren 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<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: 74-96-4 / (2), R = *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>: 106-94-5 / (2), R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>: 109-65-9 / (2), R = CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>: 106-95-6 / (2), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>: 100-39-0 / (2), R' = *i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>: 78-77-3 / (2), R' = CH<sub>3</sub>: 74-83-9 / (2), R' = *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>: 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<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 6190-28-9 / (3), R = cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>: 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 / (6f): 660-68-4 / (6g): 5326-84-1 / (6h): 6287-40-7 / (6i): 6147-66-6 / (6j): 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).

## Co<sub>5</sub>(CO)<sub>11</sub>(PR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, ein neuer Typ von Fünfkerncluster<sup>[\*\*]</sup>

Von Egbert Keller und Heinrich Vahrenkamp<sup>[\*]</sup>

Die Umsetzung von Komplexen sekundärer Phosphane mit  $\pi$ -Allyl-Komplexen unter Eliminierung von Propen hat bisher zu phosphor-verbrückten Zwei- und Dreikernkomplexen mit Metall-Metall-Bindungen geführt<sup>[1]</sup>. Wir versuchten jetzt, dieses Reaktionsschema zur Synthese einer Verbindung mit Co—Ni-Bindung auszunutzen. Durch Reaktion von  $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Co(CO)<sub>3</sub> mit (CO)<sub>3</sub>Ni—PMe<sub>2</sub>H erhielten wir dabei überraschend den fünfkernigen Cobaltcluster Co<sub>5</sub>(CO)<sub>11</sub>(PMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (1). Der Bildungsmechanismus dieses Produkts ist unklar, seine Entstehung entspricht jedoch unserer Erfahrung<sup>[1]</sup>, 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)<sup>[2]</sup> konnten nur durch eine Kristallstrukturanalyse eindeutig bestimmt werden<sup>[3]</sup>. 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 Co<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>-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.

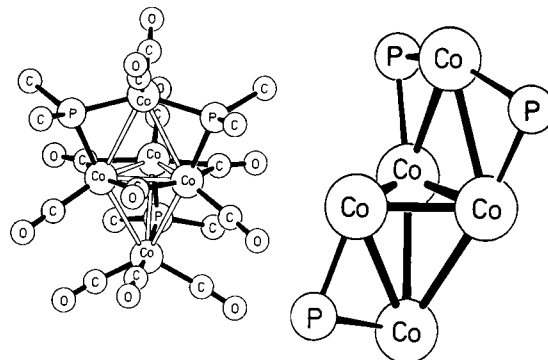
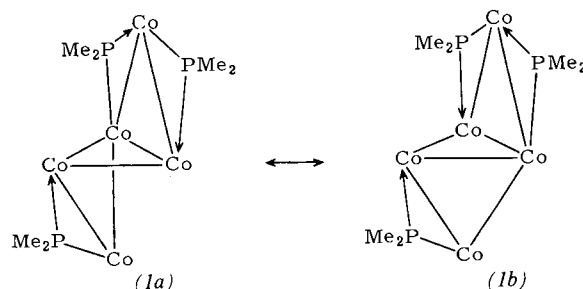


Abb. 1. Molekülstruktur (links) und Schweratomgerüst (rechts) von Co<sub>5</sub>(CO)<sub>11</sub>[P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (1).

Struktur und Bindung von (1) sind in mehrfacher Hinsicht ungewöhnlich. Zum einen ist (1) der erste Lewisbasen-verbrückte Cluster mit mehr als vier Metallatomen<sup>[4]</sup>. Weiterhin ist die Form der kantenverbrückten trigonalen Pyramide bei Fünfkernclustern neu, wo bisher die trigonale Bipyramide<sup>[4, 5]</sup>, die tetragonale Pyramide<sup>[4, 6]</sup> und das Doppeldreieck<sup>[7]</sup> beobachtet wurden. Und schließlich sind die Metall-Metall-Bindungen in (1) weder durch einfache Anwendung der 18-Elektronen-Regel noch der Skelettelektronenpaar-Methode<sup>[8]</sup> 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<sup>[1, 9]</sup>. Eine Systematik dieser Geometrien bedarf aber noch des Auffindens weiterer Beispiele.

## Arbeitsvorschrift

4.0 g (20 mmol) (CO)<sub>3</sub>Ni—PMe<sub>2</sub>H und 3.7 g (20 mmol)  $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Co(CO)<sub>3</sub> werden ohne Lösungsmittel 1 d gerührt, wobei 280 ml Gas (Propen, CO) entweichen. Das nach Abkondensieren von 1.9 g leichtflüchtiger Reaktionsprodukte (vorwiegend Ni(CO)<sub>4</sub>) verbleibende hochviskose Öl wird mit 20 ml Benzol extrahiert und eine (2 × 100 cm)-Kieselgel-Säule chromatographiert. Benzol/Hexan (1:4) eluiert zuerst eine noch nicht identifizierte tiefgrüne Substanz. Mit Benzol/

Hexan (1:2) wird sodann eine schmutzgrüne 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 /  $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_3$ : 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,  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-, IR- sowie Massenspektren liegen vor.  
 [3] Monoklin,  $P2_1/c$ ,  $Z=4$ ;  $a=9.974(4)$ ,  $b=15.192(2)$ ,  $c=18.981(3)$  Å,  $\beta=105.79(3)^\circ$ ; 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.

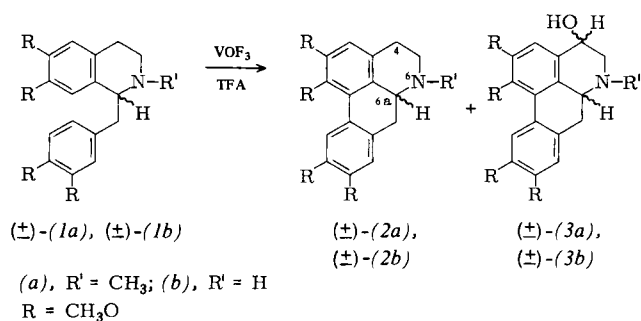
## Diastereoselektive Synthese des Aporphin-Alkaloids (+)-Catalin. Hydroxylierungen mit Vanadium(v)-trifluorid-oxid<sup>[\*\*]</sup>

Von Johannes Hartenstein und Gerhard Satzinger<sup>[\*]</sup>

Professor Robert B. Woodward zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Verwendung von Vanadium(v)-oxid-Verbindungen zur intramolekularen oxidativen Kupplung von Benzylisochinolin beansprucht in jüngster Zeit erhebliches präparatives Interesse<sup>[1]</sup>. Bei der oxidativen Kupplung von ( $\pm$ )-Laudanosin ( $\pm$ )-(1a) mit  $\text{VOF}_3$  (2 Moläquiv.) in Trifluoressigsäure (TFA) bei  $-15^\circ\text{C}$  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.)<sup>[2, 3]</sup>. Daneben konnten geringe Mengen ( $\pm$ )-Glaucin ( $\pm$ )-(2a) identifiziert werden<sup>[1]</sup>.

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

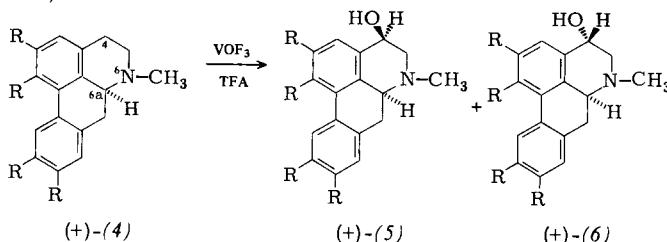


Ähnlich erhielten wir bei der Reaktion von ( $\pm$ )-Tetrahydropapaverin ( $\pm$ )-(1b) mit  $\text{VOF}_3$  in Trifluoressigsäure an basischem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III) mit Chloroform/Triethylamin

(99/1, v/v) als Eluens neben ( $\pm$ )-Norglaucin ( $\pm$ )-(2b) [Ausbeute ca. 30 %, Hydrobromid:  $F_p = 252\text{--}253^\circ\text{C}$  (Zers.)] ( $\pm$ )-N-Norcatalin ( $\pm$ )-(3b)<sup>[2]</sup> [ $F_p = 93\text{--}95/152\text{--}160^\circ\text{C}$  (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)<sup>[4]</sup> 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  $\text{VOF}_3$  (2 Moläquiv.) bei  $-15^\circ\text{C}$  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.  $-147.7^\circ$  ( $c=1$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) (siehe Tabelle 1).



6a-H:  $\alpha$ -Position

$R = \text{CH}_3\text{O}$

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  $\text{VOF}_3$  führt die Umsetzung von Glaucin mit  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  in Eisessig bei Raumtemperatur<sup>[6]</sup> hauptsächlich zum Oxoaporphin O-Methylatherolin.

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

(+)-(6aS)-(2b), NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 6.66$ (8-H, s), 6.80 (3-H, s), 8.19 (11-H, s); Hydrobromid: $F_p = 246\text{--}248^\circ\text{C}$ ( $248\text{--}250^\circ\text{C}$ [5a]), $[\alpha]_D^{22} = +97.3^\circ$ ( $c=1$ , MeOH) (+99° ( $c=1$ , MeOH) [5a]); N-Acetyl-(+)-(2b): $F_p = 185\text{--}186^\circ\text{C}$ ( $173\text{--}174^\circ\text{C}$ [5b]), $[\alpha]_D^{22} = +356.3^\circ$ ( $[\alpha]_D = 367^\circ$ ( $c=0.5$ , EtOH) [5b])
(+)-(4S,6aS)-(3b), NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 4.52$ (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), $[\alpha]_D^{22} = +106.7^\circ$ ( $c=1$ , $\text{CHCl}_3$ ); O,N-Diacetyl-(+)-(3b): $F_p = 235\text{--}236^\circ\text{C}$ , $[\alpha]_D^{22} = +286.3^\circ$ ( $c=1$ , $\text{CHCl}_3$ )
(+)-(4S,6aS)-(5), NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 2.60$ (N-CH <sub>3</sub> , 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 ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 2.43$ (N-CH <sub>3</sub> , s), 4.80 (4-H, dd, aufgelöst, AMX-System mit $J_{AM} = 10.7$ , $J_{AX} = 6.2$ , $J_{MX} = 9.5$ Hz), 6.68 (8-H, s), 7.04 (3-H, s), 8.03 (11-H, s), $F_p = 188\text{--}189^\circ\text{C}$ , $[\alpha]_D^{22} = +97.3^\circ$ ( $c=1$ , $\text{CHCl}_3$ )

## Arbeitsvorschrift

(+)-Catalin (+)-(5): 1 g (+)-(4) wird in 10 ml Trifluoressigsäure (TFA) bei  $-15^\circ\text{C}$  tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 0.7 g  $\text{VOF}_3$  in 25 ml TFA versetzt (tiefblaue bis rotviolette Färbung). Man läßt das Gemisch 2 h bei  $-15$  bis  $-10^\circ\text{C}$  rühren, 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  $\text{NH}_3$ -Lösung dreimal mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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]

[\*] 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.