

Unsere Deutung der Reaktion über (1) als Zwischenstufe stützt sich auf die Bildung des Diels-Alder-Addukts (5), das in 36 % Ausbeute aus einer Lösung von (2c), Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und Anthracen in Tetrahydrofuran isoliert wurde ($F_p = 155\text{--}157^\circ\text{C}$, aus *n*-Pentan).

Die Konstitution von (5) ist durch spektroskopische Daten (Tabelle 1) und die Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1) gesichert^[4]. Die Brückenkopfsatome C-11 und C-16 des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems dieses Propellans^[1c] zeigen das Phänomen des „invertierten Tetraeders“^[5], d. h. C-11 und C-16 befinden sich jeweils *außerhalb* des von ihren vier Substituenten gebildeten Tetraeders. So beträgt der Abstand von C-11 zur Tetraederfläche C-10, C-12, C-15, die die Bindung (C-11)–(C-16) schneidet, 0.31 Å^[6]. Die Bindung (C-11)–(C-16) ist mit 1.54 Å signifikant länger als die entsprechenden Bindungen in den anderen bisher vermessenen Bicyclo[1.1.0]butanen^[7].

(5) lagerte sich bei 150°C (in C_6D_6) in 30 min vollständig in das Dien (6) um (vgl. ^[1c]). – Auch (3) isomerisiert bei 160°C quantitativ, und zwar zum Acetylen (7).

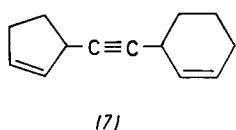
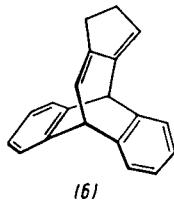


Tabelle 1 enthält NMR-Daten der neuen Verbindungen.

Tabelle 1. NMR-Daten (δ -Werte) von (2c), (2d), (2e), (3), (5), (6) und (7).

(2c):	$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 0.91–1.53 (m; 4H, 3-H ₂ , 4-H ₂), 2.10 (t, $J = 2\text{ Hz}$; 1H, 6-H), 2.22 (d, $J = 2\text{ Hz}$; 2H, 2-H, 5-H)
(2d):	$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 0.90 (t, $J = 6\text{ Hz}$; 3H, CH_3), 1.15–1.47 (m; 10H, $(\text{CH}_2)_3$, 3-H ₂ , 4-H ₂ (die letzten beiden als s bei 1.23)), 1.53 (br. s; 1H, 6-H), 1.85 (enges m; 2H, 2-H, 5-H)
(2e):	$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 1.40 (s; 4H, 3-H ₂ , 4-H ₂), 2.02 (br. s; 1H, 6-H), 2.49 (d, $J = 2\text{ Hz}$; 2H, 2-H, 5-H) – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 16.94 (d; C-6), 20.40 (s; C-1), 25.84 (t; C-3, C-4), 37.12 (d; C-2, C-5); aromat. C: 124.59 (d), 126.11 (d), 127.89 (d), 137.70 (s)
(3):	$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 1.11 (t, $J = 3\text{ Hz}$; 1H, 7-H), 1.29 (verbreitetes s; 10H, 3-H ₂ , 4-H ₂ , 5-H ₂ , 3'-H ₂ , 4'-H ₂), 1.58 (br. s; 1H, 6'-H), 1.97 (d, $J = 1.5\text{ Hz}$; 2H, 2'-H, 5'-H), 2.28 (m; 2H, 2-H, 6-H) – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 7.41 (d; C-6'), 10.90 (d; C-7), 14.76 (s; C-1'), 16.29 (s; C-1), 20.48 (t; C-3, C-5), 21.01 (t; C-4), 26.15 (t; C-3', C-4'), 37.83 (d; C-2, C-5'), 43.78 (d; C-2, C-6)
(5):	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.37 (s; 4H, 13-H ₂ , 14-H ₂), 2.00 (s; 2H, 12-H, 15-H), 4.65 (s; 2H, 9-H, 10-H), 6.90–7.47 (AA'BB'-System; 8H, aromat. H) – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 26.00 (s; C-11, C-16), 27.34 (t; C-13, C-14), 44.17 (d; C-9, C-10), 53.21 (d; C-12, C-15); aromat. C: 124.14 (d), 125.75 (d), 142.50 (s)
(6):	$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 1.93 (s; 4H), 4.17 (d, $J = 8\text{ Hz}$; 1H), 4.70 (s; 1H), 5.70–6.07 (m; 2H), 6.83–7.42 (m; 8H)
(7):	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 20.81 (t), 24.77 (t), 27.61 (d), 29.83 (t), 31.97 (t), 32.04 (t), 36.02 (d), 82.50 (s), 83.08 (s), 126.94 (d), 127.99 (d), 130.84 (d), 132.04 (d)

Eingegangen am 4. August 1978 [Z 80]

- [1] a) G. Szeimies, J. Harnisch, O. Baumgärtel, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 5183 (1977); b) G. Szeimies, J. Harnisch, K.-H. Stadler, *Tetrahedron Lett.* 1978, 243; c) U. Szeimies-Seebach, G. Szeimies, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 3966 (1978); d) J. Harnisch, H. Legner, U. Szeimies-Seebach, G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3683.
- [2] M. Christl, G. Brüntrup, *Chem. Ber.* 107, 3908 (1974).
- [3] G. Szeimies, F. Philipp, O. Baumgärtel, J. Harnisch, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2135.
- [4] (5) kristallisiert monoklin, $a = 28.008(18)$, $b = 6.114(3)$, $c = 19.349(13)$ Å; $\beta = 124.15(4)$, Raumgruppe C2; $Z = 8$. Die Struktur wurde durch „Patterson Search“ mit dem Programm von P. B. Braun, J. Hornstra und J. I. Leenhouw (Philips Res. Rep. 24, 85 (1969)) gelöst und mit dem X-RAY-72-SYSTEM (Tech. Rep. TR-192, Computer Science Center, University of Maryland 1972) für 2240 Reflexe bis $R = 0.058$ verfeinert (Syntex-P2₁-Diffraktometer, MoK_α , $2\theta_{\max} = 47^\circ$).

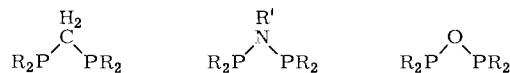
- [5] K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier, K. W. Shen, S. J. LaPlaca, W. C. Hamilton, M. D. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 7402 (1972).
- [6] Der vergleichbare Abstand in 8,8-Dichlortricyclo[3.2.1.0^{2,5}]octan beträgt nur 0.093 Å [5].
- [7] a) Bicyclo[1.1.0]butan: 1.497 Å; K. W. Cox, M. D. Harmony, G. Nelson, K. B. Wiberg, *J. Chem. Phys.* 50, 1976 (1969); b) Benzvalen: 1.452 Å; R. D. Suenram, M. D. Harmony, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 4506 (1973); c) 6-Thiatetraacyclo[5.4.0.0^{2,4}.0^{3,5}]undeca-1(7),8,10-trien: 1.483 Å; C. Kubota, T. Tatsuoka, I. Murata, Y. Kitahara, *Angew. Chem.* 86, 738 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 669 (1974); d) 1,5-Diphenyltricyclo[2.1.0.0^{2,5}]pent-3-yl-*p*-brombenzoat: 1.44 Å; J. Trotter, C. S. Gibbons, N. Nakatsuka, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 2792 (1967).

Stabilisierung eines Phosphinigsäureanhydrids

R₂POPR₂ an Gold(I) und Bildung des Dreikernkomplexes (R₂POAu)₃ – Aufbau eines oktaedrischen Strukturelements Ag₄Br₂²⁺ durch Verklammerung mit R₂PN(R')PR₂

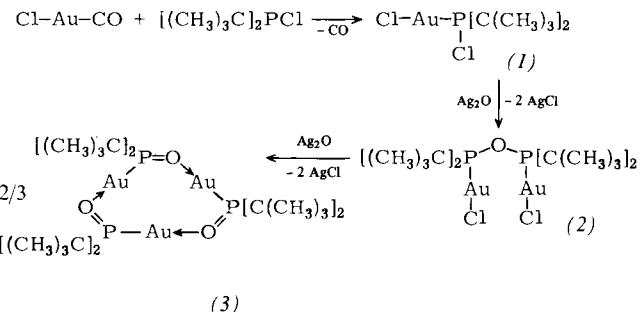
Von Hubert Schmidbaur, Aref A. M. Aly und Ulrich Schubert^[*]
Professor E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

Phosphinigsäureanhydride (Diphosphoxane) R₂P—O—PR₂ sind in der Regel instabil und isomerisieren zu R₂P—P(O)R₂^[1a]. So führt auch die Hydrolyse von Halogenidorganophosphanen nicht zu den Säuren R₂POH, sondern zu ihren Isomeren R₂P(O)H mit P—H-Bindung^[1b]. Verbindungen des Typs R₂POPR₂ wären jedoch als Liganden von Interesse, da Komplexe der analogen Imino- und Methylenbisphosphane ungewöhnliche Koordinationsphänomene zeigen^[2, 3].



Wir haben aus Carbonylchlorogold(I) und Di-*tert*-butylchlorophosphan unter CO-Eliminierung in quantitativer Ausbeute den Goldkomplex (1) hergestellt, $F_p = 135^\circ\text{C}$ (Zers.), der im IR-Spektrum durch $\nu(\text{AuCl})$ - und $\nu(\text{PCl})$ -Banden bei 344 und 335 (³⁵Cl, ³⁷Cl) bzw. 570 und 566 cm^{-1} gekennzeichnet ist. Seine NMR-Spektren bestätigen die starke Koordination des Chlorophosphans am Goldatom [³¹P{¹H} · P = 144.1, s; ¹³C{¹H}: δPC = 40.51, d, ¹J(PC) = 14.65 Hz, δPCC = 27.30, d, ²J(PC) = 7.32 Hz; ¹H: δCH₃ = 0.38, d, ³J(PH) = 18 Hz; alle Spektren in C_6D_6].

Die Umsetzung von (1) mit einem Unterschuss an Silberoxid in Benzol ergibt im Laufe von 2 Wochen bei 20°C neben AgCl das benzollösliche Produkt (2), das bei Pentanzugabe kristallisiert (Ausbeute 60 %). Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Aceton bestätigt die angegebene Formel der farblosen Verbindung, $F_p = 287^\circ\text{C}$ (Zers.). Im IR-Spektrum tritt eine starke breite Bande bei 895 cm^{-1} auf, die $\nu(\text{POP})$ zuzuordnen ist^[4], während $\nu(\text{PCl})$ fehlt; $\nu(\text{AuCl})$ blieb mit 345 und 335 cm^{-1} nahezu lagekonstant. Die vier *tert*-Butyl-



[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, A. A. M. Aly (M. A.), Dr. U. Schubert
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

gruppen sind chemisch äquivalent ($^1\text{H-NMR}$: $\delta\text{CH}_3=1.70$, d, $^3J(\text{PH})=16.0$ Hz). Die anhand dieser Daten für (2) vorgeschlagene Konstitution ergänzt die Serie der Goldkomplexe von Bisphosphanen, deren Struktur z. T. auch röntgenografisch aufgeklärt wurde^[3c, d].

Die weitere Reaktion von (2) mit Ag_2O oder von (1) mit überschüssigem Ag_2O führt überraschend nicht zu einem Diphosphoxan-Komplex des Gold(I)-oxids Au_2O , sondern in 75 % Ausbeute zu einem farblosen und benzollöslichen Produkt, $\text{Fp}=301^\circ\text{C}$ (Zers.), das als neuartiges dreikerniges Gold(I)-di-*tert*-butylphosphinit (3) identifiziert werden konnte. Neben der vollständigen Elementaranalyse kommt hier dem Massenspektrum besonderes Gewicht zu, das neben dem Molekülion des Trimmers ($m/e=1074$, $3 \times ^{197}\text{Au}$) auch die durch Abspaltung von Butylgruppen und ganzen Phosphiniteinheiten entstehenden Fragmente zeigt ($m/e=1016$, 961, 903, 857, 799, 463, 405, 358, 303). Im IR-Spektrum von (3) fehlen die $\nu(\text{AuCl})$ - und $\nu(\text{POP})$ -Banden, als neue Bande erscheint $\nu(\text{P=O...Au})$ bei 995 cm^{-1} . Die sechs *tert*-Butylgruppen ergeben im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein einziges Dublettsignal [$\delta\text{CH}_3=0.60$, $^3J(\text{PH})=15.0$ Hz], woraus die Symmetrie der Trimerstruktur deutlich wird. Eine solche Struktur ist bei Metall-phosphiniten noch unbekannt^[1b], das formal analoge $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POAg}$ wird als unlösliches Koordinationspolymer beschrieben^[5]. In einer klassischen Arbeit über die Hydrolyse der Halogenphosphan-Platin-Komplexe wurden jedoch für das Nachbarelement des Golds schon die hier gefundenen Strukturphänomene vorweggenommen^[6].

Einen Silberkomplex des 1,1,3,3-Tetraphenyl-2-methyldiphosphazans erhielten wir bei der Umsetzung des Liganden

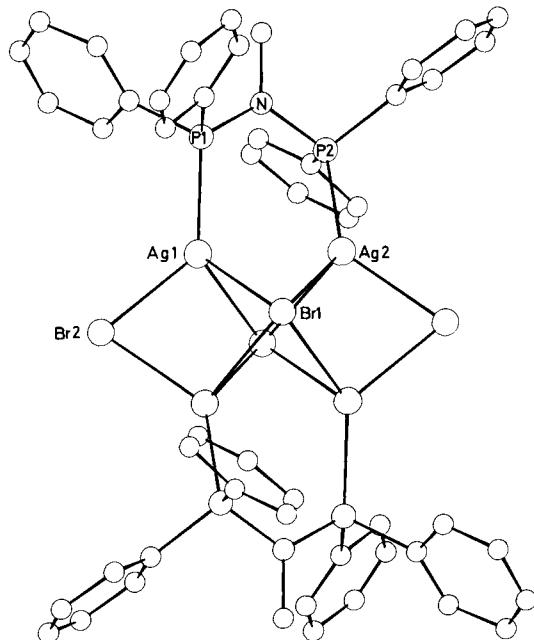


Abb. 1. Struktur der Verbindung $\{\text{CH}_3\text{N}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AgBr}]_2\}_2$. Das Molekül besitzt Zentrosymmetrie.

Ausgewählte Atomabstände [pm] und Bindungswinkel [$^\circ$].

Ag1—Ag2	296.4 (3)	Ag1—Br1—Ag2	60.0 (1)
Ag1—Ag2'	308.1 (2)	Ag1—Br1—Ag1'	95.2 (1)
Ag1—Br1	297.2 (4)	Ag1—Br1—Ag2'	64.0 (1)
Ag1—Br1'	276.3 (4)	Ag2—Br1—Ag2'	96.2 (1)
Ag2—Br1	296.0 (5)	Ag1—Br2—Ag2	73.2 (1)
Ag2—Br1'	283.6 (3)	Br—Ag1—Br	84.8 (1)—96.1 (1)
Ag1—Br2	258.9 (5)	Br—Ag2—Br	83.8 (1)—99.7 (1)
Ag2—Br2	257.9 (5)	Br—Ag1—P1	101.7 (2)—134.4 (2)
Ag1—P1	238.0 (5)	Br—Ag2—P2	113.1 (2)—130.4 (2)
Ag2—P2	239.1 (6)	Ag1—P1—N	117.5 (7)
P1—N	171 (2)	Ag2—P2—N	115.5 (6)
P2—N	168 (2)	P1—N—P2	119 (1)

mit AgBr in CH_2Cl_2 . Das schwerlösliche, kristalline Produkt, $\text{Fp}=273^\circ\text{C}$ (Zers.), erwies sich analytisch als 1:2-Komplex. Die Röntgen-Strukturuntersuchung^[7] ergab, daß dimere Moleküle $\{\text{CH}_3\text{N}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AgBr}]_2\}_2$ vorliegen, die als zentrale Einheit ein Ag_4Br_2 -Oktaeder enthalten (Abb. 1). Die Basisfläche aus vier Silberatomen ist durch zwei Bromatome seitlich verbrückt, und die Spitzen des Polyeders sind durch zwei tetragonal-pyramidal koordinierte Bromatome besetzt. Die beiden übrigen Kanten der Basis sind durch die PNP-Einheiten so überspannt, daß leicht verdrillte sessel- und wannenförmige Sechsringe $\text{BrAg}_2\text{P}_2\text{N}$ entstehen.

Im Gegensatz zu den *Methylenbisphosphan*-Komplexen, wo Ag_4Br_2 -Polyeder gefunden wurden^[2a], werden von den *Iminobisphosphanen* im gleichen System Ag_4Br_2 -Polyeder mit größerer Kantenlänge bevorzugt. Wir vermuten die Ursache im Unterschied der PCP- und PNP-Valenzwinkel^[2, 3].

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 0.37 g (2.0 mmol) $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{PCl}$ in Benzol wird langsam zu einer benzolischen Lösung von 0.40 g ClAuCO (1.5 mmol) gegeben, wobei sofort CO entwickelt wird. Nach 2 h bei 20°C kann das Solvens abgezogen, mit Pentan gewaschen und aus Benzol/Pentan kristallisiert werden. Ausb. 0.62 g (100 %); farblose Substanz, löslich in Aceton, Benzol, CH_2Cl_2 . – 1.00 g (1) (2.4 mmol) wird mit 0.42 g Ag_2O (1.8 mmol) in 30 ml Benzol bei 20°C 14 d gerührt, wobei AgCl ausfällt. Filtration, Abziehen des Solvens und Behandeln mit Pentan liefern 0.55 g (60 %) farbloses, lichtempfindliches (2).

Weiterreaktion von (2) mit Ag_2O (1.9 mmol) in Benzol oder von (1) mit einem Ag_2O -Überschuß ergibt weiteres AgCl , und aus dem Filtrat kann analog farbloses, lichtempfindliches (3) gewonnen werden, das in Ether, Aceton und CH_2Cl_2 nur wenig löslich ist.

Eingegangen am 16. August,
ergänzt am 9. Oktober 1978 [Z 82]

- [1] a) G. M. Kosolapoff, L. Maier: *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 4, S. 75ff. Wiley-Interscience, New York 1973 [wichtigste Ausnahme: $(\text{F}_3\text{C})_2\text{POP}(\text{CF}_3)_2$]; b) ibid. Vol. 4, S. 463ff. und Vol. 2 (1972), S. 1ff.
- [2] Vgl. a) A. A. M. Aly, D. Neugebauer, O. Orama, U. Schubert, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 90, 125 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 125 (1978); b) J. Ellermann, N. Geheeb, G. Zonbek, G. Thiele, *Z. Naturforsch. B* 32, 1271 (1977); G. Ewart, A. P. Lane, J. McKechnie, D. S. Payne, *J. Chem. Soc.* 1964, 1543.
- [3] a) H. Schmidbaur, F. E. Wagner, A. Wohlleben-Hammer, *Chem. Ber.*, im Druck; b) H. Schmidbaur, A. Wohlleben, F. E. Wagner, D. F. van de Vondel, G. P. van der Kelen, ibid. 110, 2758 (1977); c) H. Schmidbaur, A. Wohlleben, U. Schubert, G. Huttner, ibid. 110, 2751 (1977); d) H. Schmidbaur, A. Wohlleben, F. E. Wagner, O. Orama, G. Huttner, ibid. 110, 1748 (1977).
- [4] C. S. Kraihanzel, C. M. Bartisch, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 3572 (1972).
- [5] B. B. Hunt, B. C. Saunders, *J. Chem. Soc.* 1957, 2413; L. D. Quin, R. E. Montgomery, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28, 1750 (1966).
- [6] J. Chatt, B. T. Heaton, *J. Chem. Soc. A* 1968, 2745; neueste Zusammenfassung: D. M. Roundhill, R. P. Sperline, W. B. Beaulieu, *Coord. Chem. Rev.* 26, 263 (1978).
- [7] 2102 Strukturfaktoren ($F_0 \geq 5\sigma(F_0)$, Syntex P2₁/XTL, MoK_α, $3^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$; R=0.085. Monoklin, Raumgruppe P2₁/c, $a=11.360(7)$, $b=16.033(12)$, $c=16.891(12)$ pm, $\beta=122.36(4)^\circ$, $V=2599 \cdot 10^6$ pm³, Z=2.

Eine Substitution mit Retention am Cyclopropanring^[**]

Von Jürgen Schäffler und János Rétey^[*]

Cobalt-substituierte Cyclopropane könnten für die coenzym-B₁₂-katalysierten Umlagerungen von Bedeutung sein^[1].

[*] Prof. Dr. J. Rétey, Dipl.-Chem. J. Schäffler
Lehrstuhl für Biochemie im Institut für Organische Chemie
der Universität
Richard-Willstätter-Allee, D-7500 Karlsruhe 1

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