

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<sup>[3c,d]</sup>.

Die weitere Reaktion von (2) mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  oder von (1) mit überschüssigem  $\text{Ag}_2\text{O}$  führt überraschend nicht zu einem Diphosphoxan-Komplex des Gold(I)-oxids  $\text{Au}_2\text{O}$ , sondern in 75 % Ausbeute zu einem farblosen und benzollöslichen Produkt,  $F_p=301^\circ\text{C}$  (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  $\nu(\text{P}=\text{O...Au})$  bei  $995\text{ cm}^{-1}$ . 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<sup>[1b]</sup>, das formal analoge  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{POAg}$  wird als unlösliches Koordinationspolymer beschrieben<sup>[5]</sup>. In einer klassischen Arbeit über die Hydrolyse der Halogenphosphan-Platin-Komplexe wurden jedoch für das Nachbarelement des Golds schon die hier gefundenen Strukturphänomene vorweggenommen<sup>[6]</sup>.

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

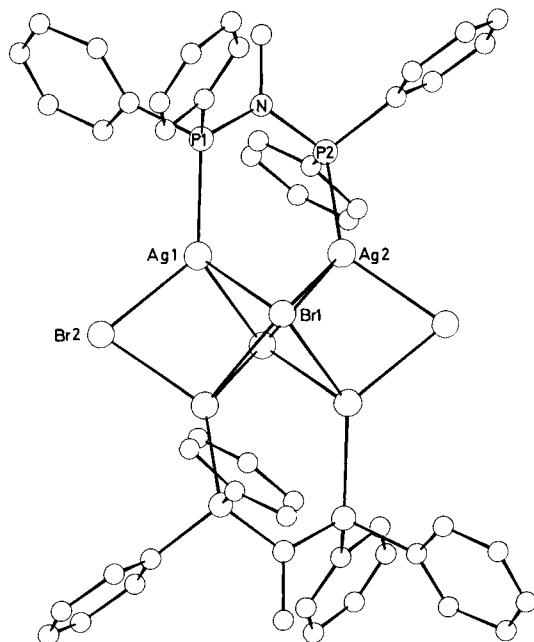


Abb. 1. Struktur der Verbindung  $\{\text{CH}_3\text{N}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AgBr}]_2\}_2$ . Das Molekül besitzt Zentrosymmetrie.

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

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

mit  $\text{AgBr}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Das schwerlösliche, kristalline Produkt,  $F_p=273^\circ\text{C}$  (Zers.), erwies sich analytisch als 1:2-Komplex. Die Röntgen-Strukturuntersuchung<sup>[7]</sup> 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  $\text{Ag}_4\text{Br}_2$ -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  $\text{Ag}_4\text{Br}_2$ -Polyeder gefunden wurden<sup>[2a]</sup>, werden von den *Iminobisphosphanen* im gleichen System  $\text{Ag}_4\text{Br}_2$ -Polyeder mit größerer Kantenlänge bevorzugt. Wir vermuten die Ursache im Unterschied der PCP- und PNP-Valenzwinkel<sup>[2, 3]</sup>.

#### 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  $\text{ClAuCO}$  (1.5 mmol) gegeben, wobei sofort CO entwickelt wird. Nach 2 h bei  $20^\circ\text{C}$  kann das Solvens abgezogen, mit Pentan gewaschen und aus Benzol/Pentan kristallisiert werden. Ausb. 0.62 g (100 %); farblose Substanz, löslich in Aceton, Benzol,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . – 1.00 g (1) (2.4 mmol) wird mit 0.42 g  $\text{Ag}_2\text{O}$  (1.8 mmol) in 30 ml Benzol bei  $20^\circ\text{C}$  14 d gerührt, wobei  $\text{AgCl}$  ausfällt. Filtration, Abziehen des Solvens und Behandeln mit Pentan liefern 0.55 g (60 %) farbloses, lichtempfindliches (2).

Weiterreaktion von (2) mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  (1.9 mmol) in Benzol oder von (1) mit einem  $\text{Ag}_2\text{O}$ -Überschuß ergibt weiteres  $\text{AgCl}$ , und aus dem Filtrat kann analog farbloses, lichtempfindliches (3) gewonnen werden, das in Ether, Aceton und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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 P2<sub>1</sub>/XTL, MoK<sub>α</sub>,  $3^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ ; R = 0.085. Monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c,  $a = 11.360(7)$ ,  $b = 16.033(12)$ ,  $c = 16.891(12)$  pm,  $\beta = 122.36(4)$ °,  $V = 2599 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>, Z = 2.

#### Eine Substitution mit Retention am Cyclopropanring<sup>[\*\*]</sup>

Von Jürgen Schäffler und János Rétey<sup>[\*]</sup>

Cobalt-substituierte Cyclopropane könnten für die coenzym-B<sub>12</sub>-katalysierten Umlagerungen von Bedeutung sein<sup>[1]</sup>.

[\*] 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.

Abgesehen von einer Kurzmitteilung<sup>[2]</sup> fanden wir keine Hinweise auf diese Verbindungsclasse in der Literatur. Zur Erprobung einer direkten Substitution am Cyclopropanring durch Cobalt(I) wurden als Substrate das „endo“- (1) und das „exo“-Isomer (2) des zweifach benzoanellierten 7-Bromnorcarans hergestellt, die ihrerseits durch Reduktion des 7,7-Dibrom-Derivats (3)<sup>[3]</sup> mit Tri-n-butylzinnhydrid oder Lithiumtetrahydridoaluminat und anschließende chromatographische Trennung erhalten wurden. Das NMR-Signal des zum Brom geminalen Protons (siehe Tabelle 1) ermöglichte eine eindeutige Zuordnung der endo- und exo-Konfiguration zu (1) bzw. (2).

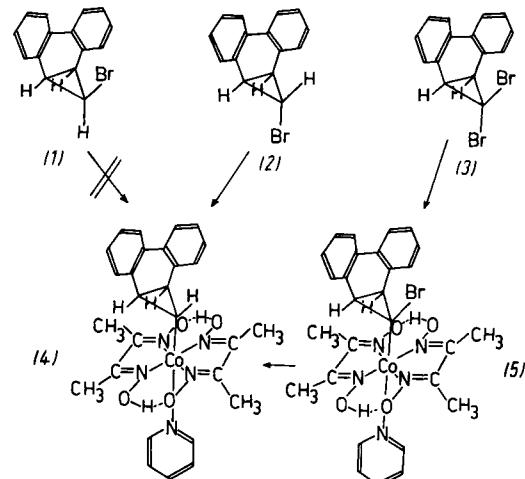


Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (1)–(5). (1)–(4) ergaben korrekte Analysenwerte.

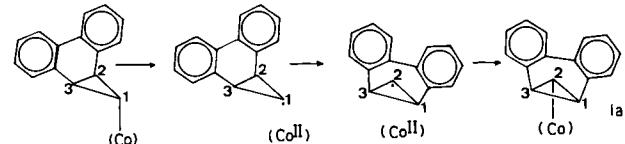
- (1): Fp = 104–105°C;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.95 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H), 3.71 (q,  $J$  = 8 Hz, 1H), 7.3–7.5 (m, 6H), 7.9–8.2 (m, 2H); MS ( $m/e$ ) u.a. 191 (100%), 192 (26.5),  $M^+$  270/272 (1/1)
- (2): Fp = 111–112°C;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.32 (t,  $J$  = 3 Hz, 1H), 2.90 (d,  $J$  = 3 Hz, 2H), 7.3–7.6 (m, 6H), 7.95–8.05 (m, 2H); MS ( $m/e$ ) u.a. 191 (100%), 192 (17),  $M^+$  270/272 (4/4)
- (3): Fp = 125–126°C;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 3.42 (s, 2H), 7.2–7.6 (m, 6H), 7.85–8.05 (m, 2H); MS ( $m/e$ ) u.a. 269 (100%), 270 (19.5), 271 (98), 272 (17.5),  $M^+$  348/350/352 (2.5/5/2.5)
- (4): UV/VIS,  $\lambda_{\text{max}}$  = 457 nm;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.7 (t,  $J$  = 4.5 Hz, 1H), 1.67 (d,  $J$  = 4.5 Hz, 2H), 2.2 (s, 12H), 7.0–7.4 (m), 7.65–7.9 (m), 8.6 (m)
- (5): UV/VIS,  $\lambda_{\text{max}}$  = 458 nm;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.25 (s, 12H), 2.38 (s, 2H), 7.0–7.4 (m), 7.65–7.9 (m), 8.6 (m)

Umsetzung von (2) mit Cobal(I)-oxim<sup>[4]</sup> gab das Cobaloxim-Derivat (4) (siehe Arbeitsvorschrift). Spektroskopische Daten des Produkts (Tabelle 1) sowie Modellbetrachtungen sind nur mit der exo-Struktur (4) zu vereinbaren; das endo-konfigurierte Cobaloxim wäre wegen des Dihydrophenanthren-„Schutzzildes“ sterisch unrealisierbar.

Im Gegensatz zu (2) ließ sich das endo-Isomer (1) durch Cobal(I)-oxim auch in erheblich längerer Zeit nicht substituieren. Cobaloxim (4) erhielt man neben dem bromhaltigen Cobaloxim (5) auch aus dem Dibrom-Derivat (3).

Das orangegelbe kristalline Produkt (4) zeigte in perdeuteriertem Hexamethylphosphorsäuretriamid ein temperaturabhängiges  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Die Signale der Cyclopropan-Protonen bei  $\delta$  = 0.60 und 1.70 erscheinen bei 120°C verbreitert, aber zwischen 160 und 190°C wieder als scharfes Triplett ( $\delta$  = 0.35) bzw. Dublett ( $\delta$  = 1.55). Dieses Verhalten ist mit einem schnellen Austausch des Pyridinliganden zu erklären. Die vermutete entartete Umlagerung nach Gl. (a) konnte bis 190°C nicht beobachtet werden.

Für die Substitution durch Cobalt(I) wurden mehrere Mechanismen diskutiert<sup>[2, 5, 6]</sup>. Eine klassische  $S_N2$ -Substitution an den Cyclopropan-Derivaten (1) und (2) ist nicht zu erwarten<sup>[7]</sup>. Die glatt verlaufende Substitution des exo-Isomers (2) stützt die Schlußfolgerung von Breslow und Khan<sup>[6]</sup>, daß Cobalt(I)-Komplexe mit Alkylhalogeniden auch unter Ein-Elektron-Transfer reagieren können: Nach Austritt



des Halogenid-Ions bilden sich ein Cobalt(II)-Komplex und ein Alkyradikal, aus denen die Cobalt-Kohlenstoff-Bindung entsteht. Eine ähnliche Substitution kann am endo-Bromid (1) wegen sterischer Hinderung nicht stattfinden. Die Erhaltung der Konfiguration während der Umwandlung von (2) in (4) ist wahrscheinlich nur der Abschirmung durch die Dihydrophenanthren-Flanke zu verdanken. Eine retentive Alkylierung von Cobal(I)oxim wurde kürzlich auch mit anderen gehinderten Alkylhalogeniden beobachtet<sup>[8]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

Unter Argon werden 238.6 mg (1 mmol)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 232.5 mg (2 mmol) 2,3-Butandiondioxim in 60 ml Methanol (p.a.) gelöst. Nach Zugabe von 2 ml 1 M KOH und 1 ml 1 M Pyridin, beides in Methanol, findet ein Farbumschlag von rosa nach braunorange statt. Die auf –10°C gekühlte Lösung wird mit einer Suspension von 80–400 mg (2–10 mmol)  $\text{NaBH}_4$  (aus Diglyme umkristallisiert<sup>[9]</sup>) in 1 ml 1 M methanolischem KOH versetzt. Nach 1 h Rühren färbt sich die Lösung schwarz, und es wird ihr 1 mmol (1), (2) oder (3) (Ansätze a, b, c) in 30 ml Methanol oder THF zugetropft. Nach 12 h (bis zu 3 d bei Ansatz a) bei Raumtemperatur wird das Methanol im Vakuum entfernt und der Rückstand an 20 g Kieselgel (Merck, 0.05–0.2 mm) mit Ethylacetat chromatographiert. Ausbeuten: a) 90% unverändertes (1); b) 7% (4) und 27% dibenzoanellierte Norcaran<sup>[10]</sup>; c) 60% unverändertes (3), 27.5% (1), 4.5% (2), 4–10% (4) und 1–4% (je nach Reaktionsdauer und  $\text{NaBH}_4$ -Menge) (5).

Eingegangen am 8. Mai 1978,  
in veränderter Form am 7. September 1978 [Z 83]

- [1] H. Flohr, W. Pannhorst, J. Rétey, Helv. Chim. Acta 61, 1565 (1978).
- [2] F. R. Jensen, D. H. Buchanan, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 153. Die hier angegebene Struktur ist nicht mit spektroskopischen und analytischen Daten belegt und müßte wegen der Z-ständigen Phenyl- und Cobalt-Substituenten im Cyclopropanring sterisch sehr gespannt sein. Der sterische Verlauf der Substitution am Cyclopropanring ist aus den Angaben nicht abzuleiten.
- [3] Analog hergestellt wie 7,7-Dibromnorcaran: W. v. E. Doering, A. K. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 76, 6162 (1954).
- [4] G. N. Schrauzer, J. Kohnle, Chem. Ber. 97, 3056 (1964).
- [5] G. N. Schrauzer, E. Deutsch, J. Am. Chem. Soc. 91, 3341 (1969); F. R. Jensen, V. Madan, D. H. Buchanan, ibid. 92, 1414 (1970).
- [6] R. Breslow, P. L. Khanna, J. Am. Chem. Soc. 98, 1298, 6765 (1976).
- [7] R. W. Gray, C. B. Chapple, T. Vergnani, A. S. Dreiding, M. Liesner, D. Seebach, Helv. Chim. Acta 59, 1547 (1976), zit. Lit.
- [8] H. Eckert, D. Lenoir, I. Ugi, J. Organomet. Chem. 141, C 23 (1977).
- [9] H. C. Brown, E. J. Mead, B. G. Subba Rao, J. Am. Chem. Soc. 77, 6212 (1955).
- [10] E. Müller, H. Kessler, H. Sahr, Tetrahedron Lett. 1965, 423.