

gruppen sind chemisch äquivalent ($^1\text{H-NMR}$: $\delta\text{CH}_3 = 1.70$, d, $^3\text{J}(\text{PH}) = 16.0$ Hz). Die anhand dieser Daten für (2) vorgeschlagene Konstitution ergänzt die Serie der Goldkomplexe von Bisphosphanen, deren Struktur z. T. auch röntgenographisch 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 Trimers ($m/e = 1074$, $3 \times ^{197}\text{Au}$) 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 $\nu(\text{P}=\text{O} \dots \text{Au})$ bei 995 cm^{-1} . Die sechs *tert*-Butylgruppen ergeben im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein einziges Dublettsignal [$\delta\text{CH}_3 = 0.60$, $^3\text{J}(\text{PH}) = 15.0$ 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-methyldi-phosphazans erhielten wir bei der Umsetzung des Liganden

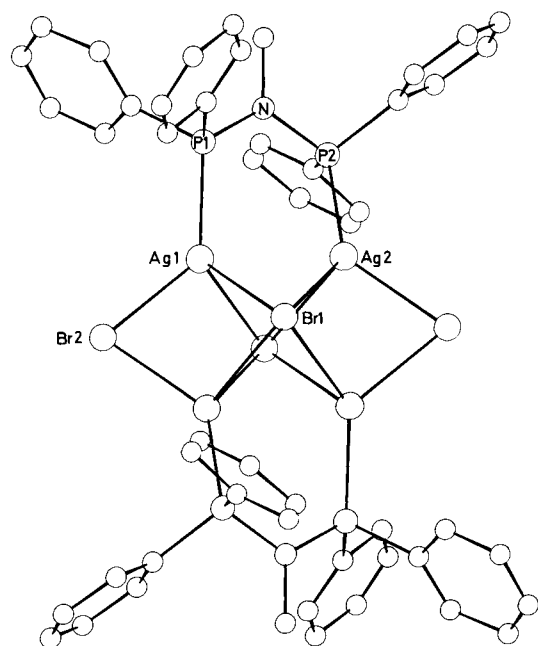


Abb. 1. Struktur der Verbindung $\{\text{CH}_3\text{N}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AgBr}]_2\}_2$. Das Molekül besitzt Zentrosymmetrie. Ausgewählte Atomabstände [pm] und Bindungswinkel $^\circ$.

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 verdrehte sessel- und wannenförmige Sechsringe $\text{BrAg}_2\text{P}_2\text{N}$ entstehen.

Im Gegensatz zu den *Methylenbisphosphan*-Komplexen, wo Ag_3Br_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 Strukturaktoren ($F_0 \geq 5\sigma(F_0)$, Syntex P2₁/XTL, $\text{MoK}\alpha$, $3^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$; $R = 0.085$. Monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/c$, $a = 11.360(7)$, $b = 16.033(12)$, $c = 16.891(12)$ pm, $\beta = 122.36(4)^\circ$, $V = 2599 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$.

Eine Substitution mit Retention am Cyclopropanring^[**]

Von Jürgen Schöffler und János Rétey^[*]

Cobalt-substituierte Cyclopropane könnten für die coenzym- B_{12} -katalysierten Umlagerungen von Bedeutung sein^[1].

[*] Prof. Dr. J. Rétey, Dipl.-Chem. J. Schöffler
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^[2] fanden wir keine Hinweise auf diese Verbindungsklasse 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)^[3] 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).

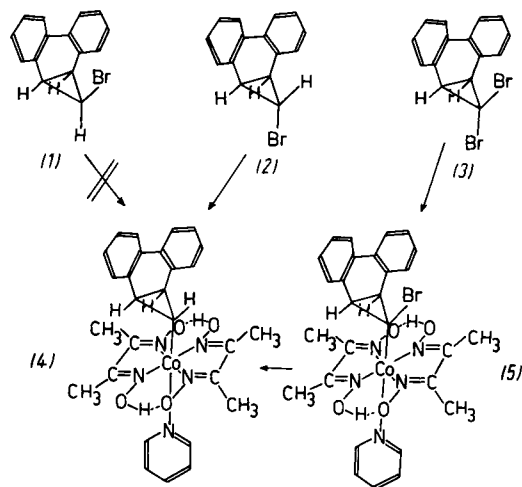


Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (1)–(5). (1)–(4) ergaben korrekte Analysenwerte.

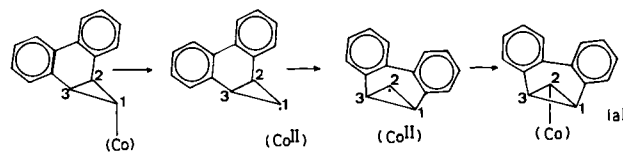
(1):	Fp=104–105°C; ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ=2.95 (d, J=8 Hz, 2H), 3.71 (q, J=8 Hz, 1H), 7.3–7.5 (m, 6H), 7.9–8.2 (m, 2H); MS (m/e) u. a. 191 (100%), 192 (26.5), M ⁺ 270/272 (1/1)
(2):	Fp=111–112°C; ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ=2.32 (t, J=3 Hz, 1H), 2.90 (d, J=3 Hz, 2H), 7.3–7.6 (m, 6H), 7.95–8.05 (m, 2H); MS (m/e) u. a. 191 (100%), 192 (17), M ⁺ 270/272 (4/4)
(3):	Fp=125–126°C; ¹ H-NMR (CCl ₄): δ=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, λ _{max} =457 nm; ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ=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, λ _{max} =458 nm; ¹ H-NMR (CDCl ₃): δ=2.25 (s, 12H), 2.38 (s, 2H), 7.0–7.4 (m), 7.65–7.9 (m), 8.6 (m)

Umwandlung von (2) mit Cobal(I)-oxim^[4] 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-, „Schutzschildes“ 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 perdeutertem Hexamethylphosphorsäuretriamid ein temperaturabhängiges ¹H-NMR-Spektrum. Die Signale der Cyclopropanprotonen bei δ=0.60 und 1.70 erscheinen bei 120°C verbreitert, aber zwischen 160 und 190°C wieder als scharfes Triplet (δ=0.35) bzw. Dublett (δ=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^[2,5,6]. Eine klassische S_N2-Substitution an den Cyclopropan-Derivaten (1) und (2) ist nicht zu erwarten^[7]. Die glatt verlaufende Substitution des *exo*-Isomers (2) stützt die Schlußfolgerung von Breslow und Khanna^[6], 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 Alkylradikal, 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^[8].

Arbeitsvorschrift

Unter Argon werden 238.6 mg (1 mmol) CoCl₂·6H₂O 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) NaBH₄ (aus Diglyme umkristallisiert^[9]) 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% dibenzoanelliertes Norcaran^[10]; c) 60% unverändertes (3), 27.5% (1), 4.5% (2), 4–10% (4) und 1–4% (je nach Reaktionsdauer und NaBH₄-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. Chapleo, 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.