

ist die Reaktion quantitativ. Der Ether (8) ergibt dagegen mit dieser Base ausschließlich das zu (7) isomere (9).

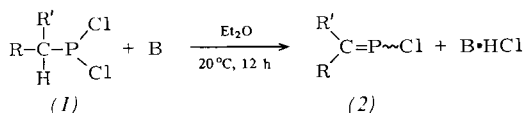
Eingegangen am 11. Januar 1980 [Z 494]

- [1] R. Mechoulam, Z. Ben-Zvi, S. Agurell, I. M. Nilsson, J. L. G. Nilsson, H. Ede-ry, Y. Grunfeld, *Experientia* 29, 1193 (1973).
- [2] D. J. Harvey, B. R. Martin, W. D. M. Paton, *J. Pharm. Pharmacol.* 29, 495 (1977), synthetisierten (2a), (3a), (4) und (5) unabhängig von uns aus (1a), das wir zur Verfügung gestellt hatten.
- [3] J. L. G. Nilsson, I. M. Nilsson, S. Agurell, Z. Ben-Zvi, R. Mechoulam, *Acta Pharm. Suec.* 9, 215 (1972).
- [4] G. W. Buchanan, J. B. Stothers, *Chem. Commun.* 1967, 1250; G. W. Buchanan, J. B. Stothers, S. T. Wu, *Can. J. Chem.* 47, 3113 (1969).
- [5] M. Gordon, S. H. Grover, J. B. Stothers, *Can. J. Chem.* 51, 2092 (1973); J. B. Grutzner, M. Jautelat, J. B. Dence, R. A. Smith, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 7108 (1970).
- [6] H. Booth in J. W. Emsly, J. Feeney, L. H. Sutcliffe: *Progress in N.M.R. Spectroscopy*, Vol. 5, Pergamon, Oxford 1969, S. 149.
- [7] K. E. Fahrenholtz, M. Lurie, R. W. Kierstead, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 5934 (1967), dort Fußnote 28; R. Mechoulam, P. Braun, Y. Gaoni, *ibid.* 89, 4552 (1967); T. Petržilka, W. Haefliger, C. Sikemeier, *Helv. Chim. Acta* 52, 719 (1969).

Ph(Me₃Si)C=P—Cl, das erste P-halogenfunktionalisierte Methylenphosphan^[*]

Von Rolf Appel und Axel Westerhaus^[*]

Acyclische Verbindungen von λ³-Phosphor mit der Koordinationszahl 2 sind als Methylenphosphate seit kurzem in geringer Zahl bekannt^[1]. Die der Doppelbindungsregel entgegenstehende Stabilität dieser C=P-Verbindungen wurde bisher auf Abschirmung durch die sperrigen Substituenten am Kohlenstoff-(tBu^[1a], SiMe₃^[2]) oder Phosphoratom^[1b] zurückgeführt. Daß diese Annahme nur zum Teil zutrifft, zeigt die überraschend einfache Herstellung der P-Chlor-methylenphosphate (2). Sie gelingt durch Dehydrohalogenierung der α-CH-aciden primären Dichlorphosphate (1) mit tertiären Aminen (B).



	R	R'	B
(a)	Ph	H	N(C ₂ H ₅) ₃ N
(b)	Ph	Ph	NEt ₃
(c)	Ph	SiMe ₃	N(C ₂ H ₅) ₃ N/NEt ₃

Von den neuen Methylenphosphanen konnte bisher nur (2c) analysenrein isoliert werden.

Chlor[phenyl(trimethylsilyl)methylen]phosphan (2c) ist eine gelbgrüne, destillierbare Substanz, die im Kühlschrank wochenlang unverändert aufbewahrt werden kann. Neben der korrekten Elementaranalyse und der massenspektrometrisch sowie kryoskopisch ermittelten relativen Molekülmasse charakterisieren die ³¹P- und ¹³C-NMR-Spektren die Verbindung – auch (2a) und (2b) – eindeutig als Methylenphosphan^[3].

Somit sind wertvolle Synthesebausteine leicht zugänglich geworden, die sich am Phosphor derivatisieren lassen und im

Falle von (2c) auch für die Einführung der P≡C-Dreifachbindung durch thermische Trimethylchlorsilan-Abspaltung eignen^[4].

Arbeitsvorschrift

72.4 g (360 mmol) Chlorphenyl(trimethylsilyl)methan werden mit 10.0 g (400 mmol) Mg in 200 ml Diethylether in die Grignard-Verbindung umgewandelt, welche unter Eiskühlung langsam zu 49 g (360 mmol) PCl₃ in 150 ml Ether getropft wird. Man entfernt MgCl₂ durch Filtration und zieht das Lösungsmittel ab. Fraktionierende Destillation des Rückstands ergibt 52.7 g (55%) an (1c), K_p = 53 °C/10⁻³ Torr [³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 189].

Zu 15.0 g (57 mmol) (1c) in 200 ml Ether gibt man 25.3 g (220 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan und rührt 12 h bei Raumtemperatur. Der unlösliche Rückstand wird abfiltriert und zweimal mit Ether ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate werden im Vakuum eingeeengt, das dabei ausfallende Amin-Hydrochlorid wird wiederum abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit n-Pentan versetzt und die Filtration wiederholt. Bei Abziehen des Solvens und Destillation erhält man 7.1 g (54%) an (2c), K_p = 51 °C/10⁻³ Torr.

Eingegangen am 15. Februar 1980 [Z 503]

- [1] a) G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 423, 242 (1976); b) T. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 4886 (1978); c) K. Issleib, H. Schmidt, H. Meyer, *J. Organomet. Chem.* 160, 47 (1978); d) R. Appel, V. Barth, *Angew. Chem.* 91, 497 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 469 (1979).
- [2] R. Appel, J. Peters, Vortrag, Int. Conf. Phosphorus Chem., 17.–21. 9. 1979 in Halle.
- [3] ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆, 32.2 MHz, H₃PO₄ ext.): (2a): δ = 272.0, 274.0 (cis/trans-Isomere im Molverhältnis 1:1); (2b): δ = 235.0; (2c): δ = 273.0. ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 22.6 MHz, TMS int.): (2b): δ = 196.1 [d, J(PC) = 69.0 Hz, P—C]; (2c): δ = 197.3 [d, J(PC) = 82.0 Hz, P—C].
- [4] R. Appel, A. Westerhaus, unveröffentlicht.

Absolute Konfiguration des Cancerostaticums S(–)-Isophosphamid

Von Dorota A. Adamiak, Maria Gdaniec, Krzysztof Pankiewicz und Wojciech J. Stec^[*]

Professor Jan Michalski zum 60. Geburtstag gewidmet

Isophosphamid, 3-(2-Chlorethyl)-2-[2-(chlorethyl)amino]-1,3,2-oxazaphosphorinan-2-oxid (Holoxan) (1), hat therapeutische Wirkung bei Brust-, Eierstock- und Lungenkrebs des Menschen^[1]. (1) ist chiral. Um den Einfluß seiner Konfiguration auf die klinische Wirkung^[2] und die Wirkungsweise zu untersuchen, hatten wir bereits die beiden Enantiomere stereospezifisch synthetisiert^[3].

Wir beschreiben hier die Zuordnung der absoluten Konfiguration des linksdrehenden Enantiomers von (1), [α]_D²⁰ = –39.4 (c = 5.0, MeOH). (–)-(1) kristallisiert aus Diethylether in der orthorhombischen Raumgruppe P2₁2₁2₁, a = 5.144(1), b = 12.655(3), c = 19.004(4) Å; Z = 4. Die Struktur wurde mit üblichen Methoden gelöst^[4]; bei der Verfeinerung wurden Koordinaten und Temperaturfaktoren sowohl für das Modell (x, y, z) als auch für das Enantiomorph (x̄, ȳ, z̄) unter Berücksichtigung der anomalen Streuung von Cl und

[*] Prof. Dr. R. Appel, Dipl.-Chem. A. Westerhaus
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] 22. Mitteilung über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen. – 21. Mitteilung: R. Appel, G. Haubrich, *Angew. Chem.* 92, 206 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 213 (1980).

[*] Prof. Dr. W. J. Stec, Dr. K. Pankiewicz
Polish Academy of Sciences, Centre of Molecular and Macromolecular Studies
PL-90-362 Lodz (Polen)

Dr. D. A. Adamiak, Dr. M. Gdaniec
Institute of Chemistry, Adam Mickiewicz University
PL-60-780 Poznan (Polen)

P variiert. Endgültige gewichtete Diskrepanz-Indices ($R_w = [\sum w(|F_{\text{beob}}| - |F_{\text{ber}}|)^2 / \sum w|F_{\text{beob}}|^2]^{1/2}$) sind 7.9% für (x, y, z) und 7.7% für (\bar{x} , \bar{y} , \bar{z}). Nach dem R-Faktor-Test von Hamilton^[5] kann das Modell (x, y, z) mit einem Verlässlichkeitsindex < 0.005 ausgeschlossen werden. (–)-(1) ist demnach S-konfiguriert^[6] (Abb. 1).

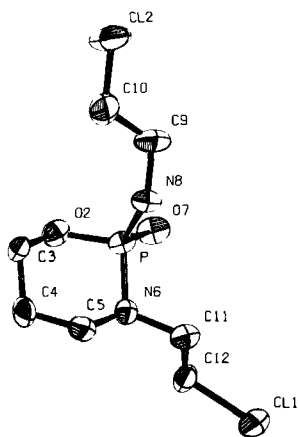


Abb. 1. Molekülstruktur von S(–)-(1) (ORTEP-Zeichnung). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 20%.

Der sechsgliedrige Ring hat Sesselform. O7 ist äquatorial angeordnet, in der Kristallstruktur des Racemats dagegen axial^[7]. Die P–N-Bindungen haben partiellen Doppelbindungscharakter; die Hybridisierung von N6 liegt zwischen sp^2 und sp^3 . Im Kristall werden die Moleküle lediglich durch eine 2.79 Å lange Wasserstoffbrücke zwischen N8 und O7 zusammengehalten.

Eingegangen am 4. Dezember 1979 [Z 497]

- [1] P. J. Creaven, L. M. Allen, M. H. Cohen, R. L. Nelson, *Cancer Treat. Rep.* 60, 445 (1976); G. Falkson, H. C. Falkson, *ibid.* 60, 955 (1976).
- [2] Bisher wurden alle Untersuchungen mit racemischem (1) durchgeführt.
- [3] R. W. Kinas, K. Pankiewicz, W. J. Stec, P. B. Farmer, A. B. Foster, M. Jarman, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim.* 24, 39 (1978).
- [4] Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer mit Graphit-Monochromator, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, θ – 2θ -Abtastung, 665 Reflexe mit $I \leq 1.96 \sigma(I)$, Korrektur für geometrische und Absorptionsfaktoren, Lösung mit Standard-Patterson- und Fourier-Schweratommethoden.
- [5] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* 18, 502 (1965).
- [6] Aufgrund der stereospezifischen Umwandlung in ein auch aus S(–)-Cyclophosphamid erhaltenes Produkt wurde (+)-(1) R-Konfiguration zugeordnet; K. Pankiewicz, R. Kinas, W. J. Stec, A. B. Foster, M. Jarman, J. M. S. Van Maanen, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [7] H. A. Brassfield, R. A. Jacobson, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4143 (1975); A. Perales, S. Garcia-Blanco, *Acta Crystallogr. B* 33, 1935 (1977).

Gold(1)-Gold(1)-Wechselwirkungen im tetrameren Gold(1)-dithioacetat

Von Olivo Piovesana und Pier Francesco Zanazzi^[*]

Die elektronischen Faktoren, die über Geometrie und Stabilität vielkerniger d^{10} -Systeme bestimmen^[1], sind immer noch nicht völlig geklärt; vor allem weiß man noch nicht, inwieweit die Wechselwirkungen zwischen den d^{10} -Zentren (mit formal abgeschlossenen Schalen) zur Stabilisierung beitragen^[2].

Anders als Kupfer(1), das Cluster mit zwei bis acht Metallatomen bildet^[2c], scheint es bei Gold(1) recht wenige vielkernige Systeme zu geben^[3], in denen die Abstände zwischen

den Metallatomen kurz genug für eine M–M-Bindung sind. Mit einer möglichen Ausnahme^[4] (s. u.) enthalten alle diese Verbindungen zweikernige Einheiten oder einkernige Moleküle, die zu Polymeren mit Goldketten oder -schichten verbunden sind^[3].

Wir berichten über eine einfache Synthese des luftbeständigen Gold(1)-dithioacetats, anscheinend der ersten Dithiocarbonsäure-Verbindung von Gold, und teilen vorläufige Röntgen-Strukturdaten mit. Diese deuten auf diskrete vierkernige Einheiten, $\text{Au}_4(\text{CH}_3\text{CSS})_4$, mit direkter Gold-Gold-Wechselwirkung.

Im tetrameren Molekül (Abb. 1) befinden sich die vier Goldatome an den Ecken eines Rhombus. Die vier Liganden sind als Brücken abwechselnd oberhalb und unterhalb des Metallclusters angeordnet. Das Molekül hat ungefähr D_2 -Symmetrie. Die vier äquivalenten Au–Au-Abstände betragen im Mittel 3.01 Å; Au(2)–Au(4) hat eine Länge von 3.29 Å. Bei einem Au–Au-Abstand von 3.01 Å liegt höchstwahrscheinlich eine anziehende Metall-Metall-Wechselwirkung vor; zum Vergleich: Im Metall beträgt der Au–Au-Abstand 2.884 Å^[5], in der Peripherie unverbrückter Cluster wie $[\text{Au}_6(\text{PPh}_3)_6]^{2-}$ 3.02 Å^[6a] und $\text{Au}_{11}\text{I}_3[\text{P}(\text{p-FC}_6\text{H}_4)_3]_7$ 2.98 Å^[6b]. Diese Annahme beträchtlicher Bindung wird durch MO-Rechnungen an diesen Clustern gestützt^[7a]. Die Au–S-Abstände von durchschnittlich 2.30 Å sind normal. Die mittleren Winkel S–Au–Au und S–Au–S betragen 94 bzw. 193°. Die Ebenen der Liganden auf gegenüberliegenden Seiten des Moleküls bilden einen Diederwinkel von etwa 16°.

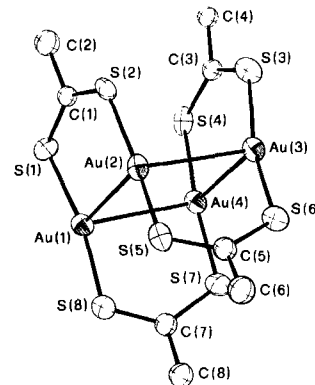


Abb. 1. Molekülstruktur von $\text{Au}_4(\text{CH}_3\text{CSS})_4$ im Kristall. Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 12.200(5)$, $b = 9.728(3)$, $c = 8.876(3)$ Å, $\alpha = 95.32(2)$, $\beta = 110.71(3)$, $\gamma = 92.67(2)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ver}} = 3.914 \text{ g cm}^{-3}$. Die Intensitäten wurden durch θ – 2θ -Registrierung mit monochromatischer $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung auf einem Philips-PW1100-Einkristalldiffraktometer gemessen. Von 3347 unabhängigen Reflexen mit $3^\circ < \theta < 25^\circ$ wurden 1828 mit $I > 3\sigma(I)$ als beobachtet angesehen und zur Analyse verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit der Vollmatrix-Kleinstquadratmethode (Programm SHELX-76) bis $R = 0.10$ verfeinert (anisotrop für Au und S). Wichtigste Bindungslängen und -winkel: Au(1)–Au(2), 2.989(3); Au(1)–Au(4), 3.003(3); Au(2)–Au(3), 3.020(3); Au(3)–Au(4), 3.022(3); Au(1)–S(1), 2.30(1); Au(1)–S(8), 2.29(1); Au(2)–S(2), 2.31(1); Au(2)–S(5), 2.32(1); Au(3)–S(3), 2.26(1); Au(3)–S(6), 2.30(1); Au(4)–S(4), 2.30(1); Au(4)–S(7), 2.30(1) Å; Au(2)–Au(1)–Au(4), 66.6(1); Au(2)–Au(3)–Au(4), 66.1(1); Au(1)–Au(2)–Au(3), 113.8(1); Au(1)–Au(4)–Au(3), 113.3(1)°.

Bisher waren Au_4 -Einheiten nur im instabilen, farblosen Chloro(piperidin)gold(1) bekannt^[4]. In diesem Komplex bilden die unverbrückten, linear koordinierten Goldatome einen lockeren quadratischen Cluster mit mittleren Au–Au-Abständen von 3.30 Å. Ob es zu bindenden M–M-Wechselwirkungen kommt, ist nicht sicher^[4].

Die Geometrie der Au_4 -Einheiten und die M–M-Wechselwirkungen in der Titelverbindung beruhen auf sterischen und elektronischen Faktoren. Bei zwei alternierenden Paaren ekliptisch angeordneter Liganden mit Abständen der Ebenen von ca. 3 Å wäre starke S–S- und Methyl-Methyl-Abstoßung zu erwarten. Andererseits gibt es wenige Erklärungsmöglichkeiten für die Abweichung von der Linearität

[*] Prof. Dr. O. Piovesana [¹]
Università di Perugia, Dipartimento di Chimica
Via Elce di Sotto 10, I-06100 Perugia (Italien)
Prof. Dr. P. F. Zanazzi
Università di Perugia, Istituto di Mineralogia e Cristallografia

[⁺] Korrespondenzautor.