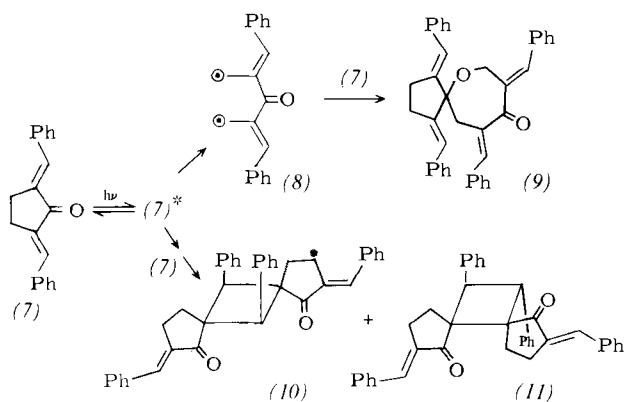


ob bei der Belichtung Luft ausgeschlossen wird oder nicht. In Lösung (Dichlormethan;  $\lambda > 380$  nm) entsteht bei Bestrahlung von (7) weder (9) noch (10), sondern fast nur das Kopf-Kopf-Dimer (11)<sup>[5]</sup>.



Struktur und Zusammensetzung der Dimere (9), (10) (spiegelsymmetrisch) und (11) (rotationssymmetrisch) gehen aus der Elementaranalyse sowie ihren IR-, UV- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tabelle 1) hervor. (10) und (11) unterscheiden sich charakteristisch von ihrem zentrosymmetrischen Stereoisomeren<sup>[6]</sup>.

Tabelle 1. Schmelzpunkte, IR-, UV- und 250 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen (9), (10) und (11).

Verb.	Fp [°C]	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ -Werte, $J$ [Hz])	UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\log \epsilon$ )	IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ] $\nu_{\text{C=O}}$ $\nu_{\text{C-C}}$	
(9)	284–285	7.42–7.26 (10 H, m); 7.17–6.91 (14 H, m); 4.18 (2 H, s); 2.39 (4 H, s); 1.84 (2 H, s)	308 (4.51), 314 (sh)	1720, 1700	1625
(10)	256–257	7.58 (2 H, t, $J=2.5$ ); 7.55–7.49 (4 H, m); 7.44–7.34 (6 H, m); 7.33–7.19 (6 H, m); 7.09–7.03 (4 H, m); 4.43 (2 H, s); 2.74–2.65 (4 H, d AA'BB', $J=2.5$ ); 2.43–2.35 (4 H, BB'AA')	314 (4.74), 320 (sh)	1690	1610
(11)	156–157	7.53 (2 H, t, $J=2.5$ ); 7.45–7.14 (20 H, m); 4.62 (2 H, s); 2.81–2.67 (2 H, m); 2.58–2.47 (2 H, m); 2.45–2.26 (2 H, m); 1.65–1.36 (2 H, m)	303 (4.66), 315 (sh), 322 (sh)	1695	1625
[a]					
[a]					

[a] Zentrosymmetrisches Stereoisomer von (10) und (11): Fp = 250.5–251.5 °C;  $\delta = 7.34$  (22 H, m); 4.50 (2 H, s); 3.1–2.6 (6 H, m); 2.0–1.5 (2 H, m) [6].

Es ist ungewöhnlich, daß die Belichtung von kristallinem (7) stereoselektiv mehrere Produkte in ähnlichen Ausbeuten ergibt (vgl. z. B. <sup>[6]</sup>; weitere Produkte, die in Ausbeuten <4% entstehen, wurden nicht untersucht). Die auch präparativ ergiebige Bildung von (9) ist das erste Beispiel der Addition einer  $\pi$ -Bindung an eine Fünfring- $\sigma$ -Bindung. Da derartige  $[2\sigma+2\pi]$ -Additionen meist nur unter Beteiligung von Cyclopropan-Derivaten – über Intermediate vom Typ (1) oder (4) – gelingen<sup>[2,7]</sup>, ist anzunehmen, daß nach der Lichtabsorption das kurzlebige Diradikal (8) in Nachbarschaft zu offenbar günstig orientierten Abfängermolekülen (7) gebildet wird. (8) muß keine Solvathülle durchdringen, bevor es von (7) unter Bildung von (9) abgefangen wird. Dies und die Tatsache, daß keine E/Z-Isomerisierungen beobachtet werden, legt nahe, weitere (auch homologe) intermolekulare Diradikal-Additionen dieser Art zu versuchen. Dazu gehören auch die intermolekularen  $[2\sigma+2\pi]$ -Additionen von Alkenen an nicht zusätzlich gespannte Cyclopropan-Derivate<sup>[1d,2]</sup> oder Cyclopropan selbst<sup>[1e]</sup>, die in Lösung scheiterten.

#### Arbeitsvorschrift

1.04 g (2.0 mmol) (7) werden mit wenig Dichlormethan gleichmäßig auf der Innenwand eines verspiegelten Dewargefässes (Durchmesser 14 cm, Höhe 20 cm) verteilt. Man erhitzt 1 h auf 80 °C und belichtet den Kristallfilm anschließend 3.5 h von innen bei 30–35 °C mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanovia, 450 W) durch

eine 5proz. Lösung von Benzophenon in Benzol (5 mm;  $\lambda > 380$  nm). Laut  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse entstehen 400 mg (38%) (10), 275 mg (26%) (9) und 85 mg (8%) (11). Diese Produkte werden durch präparative Schichtchromatographie (200 g SiO<sub>2</sub>, Dichlormethan) und Kristallisation (1,2-Dichlorethan, Toluol bzw. Methanol) von 190 mg (18%) nicht umgesetztem (7) und Nebenprodukten getrennt und gereinigt.

Eingegangen am 28. April 1981 [Z 914]

- [1] a) S. L. Buchwalter, G. L. Closs, J. Am. Chem. Soc. 97, 3857 (1975); b) G. Kaupp, H.-W. Grüter, Angew. Chem. 92, 735 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 714 (1980); G. Kaupp, E. Teufel, H. Hopf, ibid. 91, 232 (1979) bzw. 18, 215 (1979), zit. Lit.; M. V. Encinas, J. C. Scaino, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 11 1980, 56; c) K. W. Ho, P. de Mayo, J. Am. Chem. Soc. 101, 5725 (1979); d) P. G. Gassman, Acc. Chem. Res. 4, 128 (1971); e) T. Martini, J. A. Kampmeier, Angew. Chem. 82, 216 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 236 (1970).
- [2] R. K. Siemionko, J. A. Berson, J. Am. Chem. Soc. 102, 3870 (1980); P. Dowd, G. Sen Gupta, K. Sachdev, ibid. 92, 5726 (1970).
- [3] W. R. Roth, M. Biermann, G. Erker, K. Jelich, W. Gerhart, H. Görner, Chem. Ber. 113, 586 (1980).
- [4] D. Vorländer, K. Hobohm, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29, 1836 (1896); R. Mayer, Chem. Ber. 88, 1853 (1955); G. Konrad, H. Moeller, DOS 2728241 (1979), K. Henkel G.a.A.; Chem. Abstr. 90, P 142073h (1979).
- [5] 78% Ausbeute bei 80% Umsatz. In Tetrahydrofuran scheint sich nur (E,Z)-(7) zu bilden: H. George, H. J. Roth, Tetrahedron Lett. 1971, 4057.
- [6] G. C. Forward, D. A. Whiting, J. Chem. Soc. C 1969, 1868.

[7] a) H. Prinzbach, D. Hunkler, Chem. Ber. 106, 1804 (1973); b) D. Kaufmann, A. de Meijere, Tetrahedron Lett. 1974, 3831, zit. Lit.; Vierringaddition: M. Sindler-Kulyk, W. H. Laarhoven, J. Am. Chem. Soc. 98, 1052 (1976); Additionen von Oxiranen und Aziridinen über Carbonyl-Ylide bzw. Azomethin-Ylide: K. Maruyama, A. Osuka, Chem. Lett. 1979, 77; R. Huisgen, Angew. Chem. 89, 589 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 572 (1977).

#### Die Dihydrocorphinol → Corrin-Ringkontraktion: Eine potentiell biomimetische Bildungsweise der Corrinstruktur<sup>[\*\*]</sup>

Von Vittorio Rasetti, Kurt Hilpert, Alexander Fässler,  
Andreas Pfaltz und Albert Eschenmoser<sup>[†]</sup>

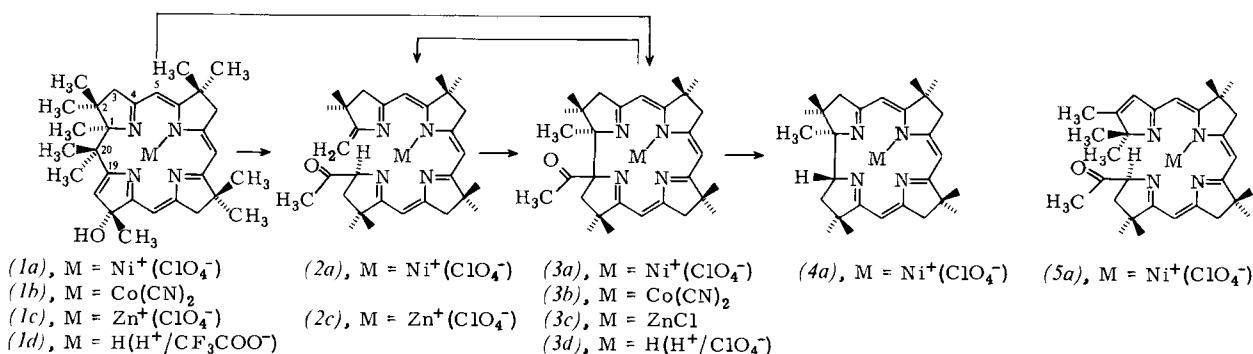
Kürzlich<sup>[1]</sup> haben wir über die Synthese der octahydrophorphinoiden (dihydrocorphinoiden) Metallkomplexe (1a) und (1b), ihre thermische Umlagerung in die 19-Acetylcorrin-Komplexe (3a) bzw. (3b) („Dihydrocorphinol<sup>[2]</sup> → Corrin-Ringkontraktion“) sowie die durch Hydroxid-Ionen ausgelöste Desacetylierung von (3a) zum Nickel(II)-nona-

[†] Prof. Dr. A. Eschenmoser, Dr. V. Rasetti, dipl. Ing.-Chem. ETH K. Hilpert, dipl. Naturwiss. ETH A. Fässler, Dr. A. Pfaltz  
Laboratorium für Organische Chemie  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Dr. E. Zass danken wir für Mithilfe bei der Fertigstellung des Manuskripts.

methylcorrinat (*4a*) berichtet. Damit wurde an einem chemischen Modell auf eine neue Möglichkeit hingewiesen, wie in der Vitamin-B<sub>12</sub>-Biosynthese die charakteristische Direktverknüpfung der Ringe A und D zustandekommen kann. Der corphinoide Strukturtyp des Edukts (*1*) ist aus der Struktur des Faktors III<sup>[3]</sup>, eines Zwischenprodukts der Corrin-Biosynthese, abgeleitet. Die Ringkontraktion (*1*)→(*3*) ist strukturell und reaktionsmechanistisch eng verwandt mit den 1-Methylen-1,19-secocorrin→Corrin-Cycloisomerisierungen<sup>[4]</sup>, insbesondere der nicht-photochemischen (A→D)-Cyclisierung<sup>[4c]</sup> eines 19-Formyl-1-methylen-1,19-secocorrins<sup>[5]</sup>. Bisher waren die Reaktionsbedingungen der Umwandlung (*1a*, *b*)→(*3a*, *b*) (Schmelzen bei 295 bzw. 260 °C) im Hinblick auf eine potentiell<sup>[6]</sup> biomimetische Bildungsweise unbefriedigend. Wir beschreiben nun weitere Eigenschaften sowie Varianten der Umwandlung, darunter auch solche, welche die Ringkontraktion bereits bei Raumtemperatur ermöglichen (Schema 1).

sondern unter Ringöffnung und (offenbar) anschließender Skelettumlagerung im Ring-A-Bereich zum Ligandsystem von (*5a*) (isoliert als kristalliner Nickel(II)-Komplex); gleiches geschah mit (*1d*) in reiner Trifluoressigsäure (TFA) bei 80 °C in 1 h (jedoch selbst nach Tagen nicht bei Raumtemperatur)<sup>[7]</sup>. Beim Zink(II)-Komplex (*1c*) ließ sich durch sorgfältige Kontrolle der Schmelzbedingungen (siehe Schema 1) die unerwünschte Skelettumlagerung zugunsten der Bildung des Zink(II)-19-acetyl-1-methylen-1,19-secocorrinats (*2c*) weitgehend vermeiden. Die gleiche Dihydrocorphinol→Secocorrin-Ringöffnung fand bei Raumtemperatur beim Bestrahlen des Zinkkomplexes (*1c*) mit sichtbarem Licht in Dichlormethan unter striktem Sauerstoffauschluß in Gegenwart von Spuren TFA statt. Ohne TFA war (*1c*) unter sonst gleichen Bedingungen photostabil; dies bestätigt die Vorstellung, daß die (elektrocyclische) Ringöffnung (*1*)→(*2*) eine Protonierung des Edukts zu (*6*) voraussetzt (vgl. Schema 2).



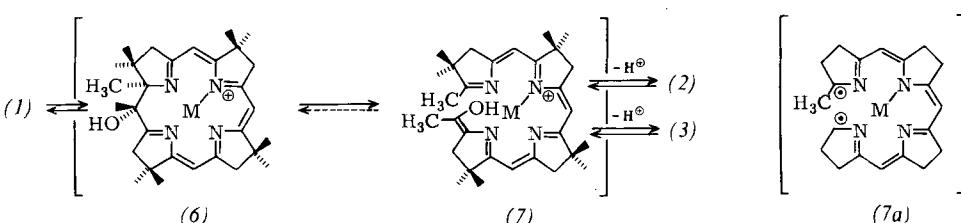
Schema 1. Zusammenstellung der Reaktionsbedingungen (RT = Raumtemperatur). Alle Verbindungen im Schema 1 sind kristallin isoliert und spektroskopisch (UV/VIS, IR, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR, MS) charakterisiert worden. Experimentelle Details: K. Hilpert, Dissertation ETH Zürich (in Vorbereitung).

Reaktionen	Reaktionsbedingungen und Ausbeuten
<i>(1a)</i> →( <i>3a</i> )	vgl. [1]
<i>(1b)</i> →( <i>3b</i> )	vgl. [1]
<i>(3a)</i> →( <i>4a</i> )	vgl. [1]
<i>(1c)</i> →( <i>2c</i> )	evakuiertes Röhrchen, im Dunkeln, 220 °C (70 s), Ausb. 33% ( <i>2c</i> ) neben 28% Edukt und 13% ( <i>5a</i> ) (als Ni-Komplex isoliert) oder hv sichtbar (150 Watt) in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> +CF <sub>3</sub> COOH (7·10 <sup>-4</sup> M), 40 °C, Ausb. 50%
<i>(2c)</i> →( <i>2a</i> )	CF <sub>3</sub> COOH, Ni(OAc) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O in CH <sub>3</sub> CN, RT, Ausb. 88%
<i>(2a)</i> →( <i>3a</i> )	CH <sub>3</sub> COOH/(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N (4:1) in Toluol, 100 °C, 2 h, evakuiertes Rohr, Ausb. 90% [a]
<i>(2c)</i> →( <i>3c</i> )	hv sichtbar (150 Watt) in Benzol/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (6:1) (ent gast), 25 °C, Ausb. 75% [b]
<i>(3c)</i> →( <i>3d</i> ) [c]	CF <sub>3</sub> COOH/CH <sub>3</sub> CN (1:100), 0 °C, 30 min, Argon, im Dunkeln, Ausb. 62% ( <i>3d</i> ) neben 20% Edukt
<i>(3c)</i> →( <i>2a</i> )	a) CF <sub>3</sub> COOH/CH <sub>3</sub> CN (1:10), RT, 16 h im Dunkeln; b) Ni(OAc) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O/NaOAc, RT, 3 h, Ausb. 81%

[a] In der 19-Formyl-Modellreihe [*4c*] fand der analoge Ringschluß bei Raumtemperatur innerhalb von Stunden statt; vgl. A. Pfaltz, Dissertation ETH Nr. 6184, Juris-Verlag Zürich 1978, S. 167. [b] (*3c*) wurde als Chlorozink(II)-Komplex isoliert und kristallisiert (Fp = 230 °C). [c] 19-Acetyl-1,2,2,7,7,12,12,17,17-nonenamethylcorriniumperchlorat (*3d*); orange Kristalle, Fp = 139 °C. – UV/VIS (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): λ<sub>max</sub> = 263 (log ε = 4.47), 292 sh (4.22), 307 sh (4.41), 321 (4.53), 371 (3.72), 392 sh (3.56), 458 sh (3.76), 488 sh (4.06), 512 (4.10) nm. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>/300 MHz): 9 CH<sub>3</sub>-Singulets zwischen δ = 1.02 und 1.46, 1.99 (CH<sub>3</sub>CO), 1.88/2.65 (AB/J = 14/2 H-18), 2.92/3.11 (AB/J = 19/2 H-3), 2.89/2.91 (ABX/J<sub>AB</sub> = 19; J<sub>BX</sub> = 1.8/2 H-13), 2.83/2.87 (AB/J = 19/2 H-8), 5.43 (t/J = 1.8/H-15), 5.63/5.64 (2s/H-5 und H-10), 11.86/13.17 (2s br., 2 NH) (J in Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ = 19.5–29.2 (8 q/10 CH<sub>3</sub>), 42.6–52.0 (4 t/4 CH<sub>2</sub>), 43.2–52.2 (4 s/C-2,7,12,17), 78.8 (s/C-1), 91.1 (s/C-19), 91.4–93.3 (3 d/3 CH), 155.8–193.5 (6 s/6 >C=N), 210.8 (s/>C=O).

Einminütiges Schmelzen des *metallfreien* Liganden (*1d*) (als kristallines Trifluoracetat, Fp = 194 °C) im evakuierten Röhrchen bei 215 °C führte nicht zur Ringkontraktion,

In enger Analogie zur 1,19-Secocorrin→Corrin-Cycloisomerisierung in der 19-Formyl-Modellreihe<sup>[4c]</sup> cyclisiert der durch Metallaustausch aus (*2c*) leicht zugängliche Nik-

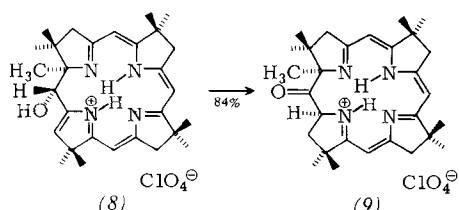


Schema 2. Zwischenstufen der Dihydrocorphinol→Corrin-Ringkontraktion [8].

kel(II)-19-acetylsecocorrin-Komplex (2a) in Essigsäure/Triethylamin (4:1)/Toluol bei 100 °C in 2 h praktisch quantitativ zum 19-Acetylcorrin-Komplex (3a). Bei Raumtemperatur findet der Ringschluß ebenfalls statt, benötigt aber Wochen (vgl. Schema 1).

Die metallfreie Form des 19-Acetylcorrins (3d) läßt sich durch photochemische (A→D)-Cycloisomerisierung des Zinkkomplexes (2c) und (äußerst vorsichtige) Dekomplexierung des Zink(II)-corrinats (3c) mit TFA in Acetonitril bei 0 °C gewinnen (siehe Schema 1). Bei Dekomplexierung bei Raumtemperatur war (nach Komplexierung mit Ni<sup>II</sup>) ausschließlich das Nickel(II)-secocorrinat (2a) zu isolieren. Dies ist die erste (A→D)-Ringöffnung eines Corrins zu einem A/D-Secocorrin; reaktionsmechanistisch ist sie als säurekatalysierte Umkehrung der (Säure/Base-induzierten) (A→D)-Cyclisierung von 19-Acyl-1-methylen-1,19-seccorinen zu interpretieren, und als solche setzt sie eine anguläre Acylgruppe an C-19 (oder C-1) voraus.

Die hier mitgeteilten Ergebnisse beweisen die Existenz von kinetisch leicht zugänglichen Übergängen<sup>[8]</sup> zwischen den Strukturtypen des 1,20-Dimethyl-1,20-dihydro-20-corphinols (1), des 19-Acetyl-1-methylen-1,19-seccorins (2) und des 19-Acetyl-1-methylcorrins (3); dabei kommt der Secocorrinstruktur (7) die Rolle einer zentralen „Durchgangsstruktur“ zu (vgl. Schemata 1 und 2). (7) entspricht zugleich dem Dissoziationsprimärprodukt in der fragmentativen Reaktionsvariante der („Semibenzoin“-)Umlagerung<sup>[1]</sup>, einer Direktverbindung zwischen den Strukturtypen des Dihydrocorphinols (1) und 19-Acetylcorrins (3). Ob die in<sup>[11]</sup> beschriebenen Ringkontraktionen (1a, b)→(3a, b) fragmentative oder konzertierte Direktumlagerungen sind oder via secocorrinoide Zwischenprodukte des Typs (2) verlaufen, ist experimentell unentschieden. Wir finden es bemerkenswert, daß das an der Hydroxygruppe deprotonierte Strukturanalogen von (7) dem Konstitutionstyp nach identisch ist mit dem (nach wie vor hypothetischen) Zwischenprodukt (7a) der photochemischen A/D-Secocorrin→Corrin-Cycloisomerisierung<sup>[4b]</sup>, von der unsere Suche<sup>[4]</sup> nach potentiell biomimetischen Versionen der (A→D)-Cyclisierung ausging.



Schema 3. Modellversuche in der 20-Desmethyl-Reihe. Die Konfigurationszuordnungen sind vorläufig. Experimentelle Details: A. Fässler, Dissertation ETH Zürich (in Vorbereitung).

Wesentliche Voraussetzung der Dihydrocorphinol→Corrin-Umwandlungen ist die tertiäre Natur der Hydroxygruppe an C-20, d. h. (im biomimetischen System) die Anwesenheit einer Methylgruppe an diesem Brückenkohlenstoffatom. Wenn diese Methylgruppe im Modellsystem fehlt, so treten unter milden Bedingungen alternative Reaktionen auf (Schema 3): Triethylammoniumacetat in Benzol tautomerisiert bei Raumtemperatur das 20-Desmethyl-Derivat (8)<sup>[9]</sup> irreversibel zum isomeren Keton (9); unter analogen Bedingungen ist (1d) selbst bei 90 °C stabil. Dieser Unterschied im Verhalten der 20-Methyl- und 20-Desmethyl-Modellreihe ist im Zusammenhang mit der Frage nach der Raison d'être der Methylierung an C-20 bei der Vitamin-B<sub>12</sub>-Biosynthese zu sehen.

Eingegangen am 28. September 1981 [Z 946]

- [1] V. Rasetti, A. Pfaltz, Ch. Kratky, A. Eschenmoser, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 78, 16 (1981).
- [2] Struktur und Nomenklatur des hexahydrophorinoiden Ligandsystems „Corphin“ vgl. A. P. Johnson, P. Wehrli, R. Fletcher, A. Eschenmoser, Angew. Chem. 80, 622 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 623 (1968); P. M. Müller, S. Farooq, B. Hardegger, W. S. Salmon, A. Eschenmoser, ibid. 85, 954 (1973) bzw. 12, 914 (1973).
- [3] A. R. Battersby, G. W. J. Matcham, E. McDonald, R. Neier, M. Thompson, W. D. Woggon, V. Ya. Bykhousky, H. R. Morris, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 185; N. G. Lewis, R. Neier, G. W. J. Matcham, E. McDonald, A. R. Battersby, ibid. 1979, 541; G. Müller, R. D. Gneuss, H. P. Kriemler, A. J. Scott, A. J. Irwin, J. Am. Chem. Soc. 101, 3655 (1979).
- [4] a) A. Eschenmoser, Q. Rev. Chem. Soc. 24, 366 (1970); Naturwissenschaften 61, 513 (1974); Chem. Soc. Rev. 5, 377 (1976); b) Y. Yamada, D. Miljkovic, P. Wehrli, B. Golding, P. Löhiger, R. Keesee, K. Müller, A. Eschenmoser, Angew. Chem. 81, 301 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 343 (1969); c) A. Pfaltz, N. Bühl, R. Neier, K. Hirai, A. Eschenmoser, Helv. Chim. Acta 60, 2653 (1977).
- [5] Die Cyclisierungsstudien in der Formyl-Reihe fußen auf dem damaligen Kenntnisstand, wonach C-20 des Uroporphyrinogens III bei der Cobyrinsäure-Biosynthese („offenbar als C<sub>1</sub>-Fragment“) eliminiert werde.
- [6] Durch welchen Reaktionstyp die Ringkontraktion bei der Vitamin-B<sub>12</sub>-Biosynthese zustandekommt, ist noch unbekannt. Zum neuesten Kenntnisstand vgl. C. Nussbaumer, M. Imfeld, G. Wörner, G. Müller, D. Arigoni, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 78, 9 (1981); L. Mombelli, C. Nussbaumer, H. Weber, G. Müller, D. Arigoni, ibid. 78, 11 (1981); A. R. Battersby, M. J. Bushell, C. Jones, N. G. Lewis, A. Pfenninger, ibid. 78, 13 (1981).
- [7] (1d) ergab mit Essigsäure/Triethylamin (4:1 bis 1:1.5) in apolaren Lösungsmitteln bei 100–125 °C komplexe Gemische, aus welchen (nach Komplexierung mit Ni<sup>II</sup>) weder (3a) noch (2a) isoliert werden konnten.
- [8] Von den Reaktionspfeilen im Schema 2 sind die von (6) zu (3) und von (7) zu (6) führenden zwar mechanistisch plausibel, jedoch experimentell (noch) nicht dokumentiert.
- [9] Hergestellt aus der entsprechenden Carbonylverbindung (vgl. [1]) durch (sterisch einheitlich verlaufende) Reduktion des Chlorocadmium-Komplexes mit ZnBH<sub>4</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 0 °C und anschließende (heikle!) Dekomplexierung mit CF<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>CN (1:50) bei Raumtemperatur.

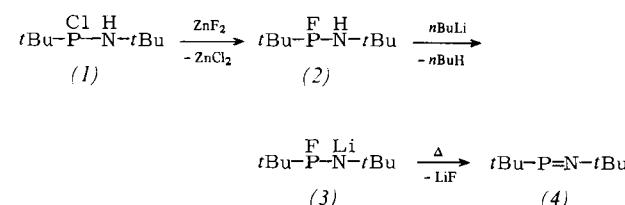
### tert-Butylimino-tert-butylphosphan: Ein anorganisches Carben-Analogon<sup>[\*\*]</sup>

Von Edgar Niecke, Reinhold Rüger und Wolfgang W. Schoeller\*

Anders als für resonanzstabilisierte Amino(imino)phosphane vom Allyl-Anion-Typ (A)<sup>[1]</sup> ist für P-alkylierte Iminophosphane (B) ein hochpolares p<sub>n</sub>-Bindungssystem zu erwarten, dessen Existenz wir nun durch Synthese von tert-Butylimino-tert-butylphosphan (4) nachweisen konnten.



Die durch Chlor/Fluor-Austausch und anschließende Metallierung aus (1) erhältliche Lithiumverbindung (3) ergab bei der Vakuumpyrolyse das gewünschte Produkt (4).



[\*] Prof. Dr. E. Niecke, Dr. R. Rüger, Priv.-Doz. Dr. W. W. Schoeller  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

[\*\*] 2. Mitteilung über Phosphazene der Koordinationszahl 2 und 3. Auszugsweise vorge报ragen auf dem III. Int. Symp. Inorg. Ring Systems, Graz, August 1981. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 22. Mitteilung: E. Niecke, K. Schwichtenhövel, H. G. Schäfer, B. Krebs, Angew. Chem. 93, 1033 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 963 (1981).