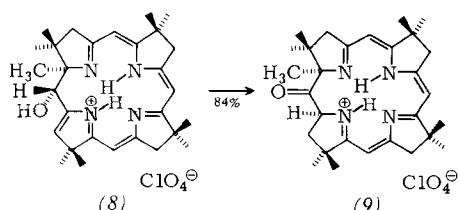


kel(II)-19-acetylsecocorrin-Komplex (2a) in Essigsäure/Triethylamin (4:1)/Toluol bei 100 °C in 2 h praktisch quantitativ zum 19-Acetylcorrin-Komplex (3a). Bei Raumtemperatur findet der Ringschluß ebenfalls statt, benötigt aber Wochen (vgl. Schema 1).

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. Kees, 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.

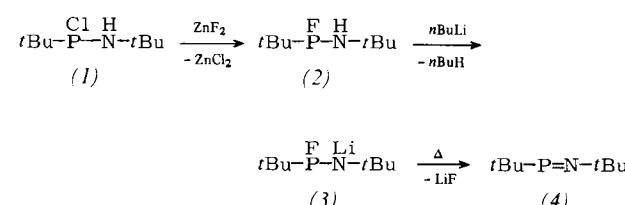
### tert-Butylimino-tert-butylphosphoran: Ein anorganisches Carben-Analogon<sup>[\*\*]</sup>

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-butylphosphoran (4) nachweisen konnten.



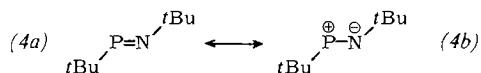
Die durch Chlor/Fluor-Austausch und anschließende Metallierung aus (1) erhältliche Lithiumverbindung (3) ergab bei der Vakuumpyrolyse das gewünschte Produkt (4).



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

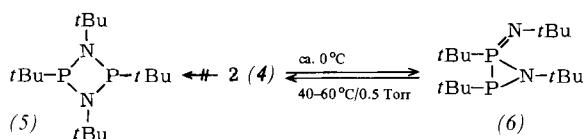
[\*\*] 2. Mitteilung über Phosphazene der Koordinationszahl 2 und 3. Auszugsweise vorge报ragen auf dem III. Int. Symp. Inorg. Ring Systems, Graz, August 1981. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 22. Mitteilung: E. Niecke, K. Schwichtenhövel, H. G. Schäfer, B. Krebs, Angew.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

(4) ist eine äußerst oxidations- und hydrolyseempfindliche, bei  $-40^{\circ}\text{C}$  zumindest über Tage stabile, intensiv gelbe Flüssigkeit. Die monomere Struktur von (4) geht aus der Dublettaufspaltung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Signale für die beiden *tert*-Butylgruppen hervor. Die Größe von  $J_{\text{CNP}}$  (13.4 Hz) spricht für die energetisch begünstigte *trans*-Form<sup>[2]</sup>. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal von (4) ( $\delta = 472$ ) zeigt eine drastische Entschirmung des Phosphors gegenüber dem in Iminophosphanen vom Typ (A) an ( $\delta = 290\text{--}330$ <sup>[1,3]</sup>), was auf erhebliche Beteiligung von (4b) am Grundzustand von (4) schließen lässt<sup>[4]</sup>.

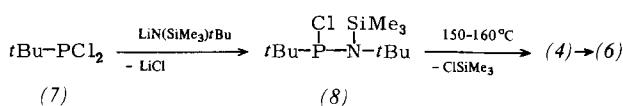


Erwärmte man (4) auf über  $0^{\circ}\text{C}$ , so dimerisiert es innerhalb einiger Minuten (in Lösung innerhalb weniger Stunden) unter [2 + 1]-Cycloaddition zum 1,2,3,3*λ*<sup>5</sup>-Azadi-phosphiridin (6), einer blaßgelben, viskosen Flüssigkeit (nur ein Diastereomer). Die thermodynamisch begünstigte [2 + 2]-Cycloaddition<sup>[5]</sup> zum 1,3,2*λ*<sup>3</sup>,4*λ*<sup>3</sup>-Diazadiphosphetidin (5) findet hier nicht statt.

Bemerkenswert ist ebenfalls die cheletrope Fragmentierung von (6) unter milden Bedingungen, die diesen Heterocyclus zu einer idealen Quelle für das Iminophosphan (4) werden lässt.



Als direkter Weg zu (6) erwies sich die thermisch induzierte Chlorsilan-Eliminierung aus [*tert*-Butyl(trimethylsilyl)amino]-*tert*-butyl(chlor)phosphan (8), das aus *tert*-Butylchlorphosphan (7) und Lithium-*tert*-butyl(trimethylsilyl)amid zugänglich ist.



Das unterschiedliche Reaktionsverhalten von Iminophosphanen (A) und (B) ist in Einklang mit Ergebnissen

von MNDO-Berechnungen<sup>[6]</sup>. Danach haben beide Systeme zwei hochliegende  $\sigma(\text{P})$ - und  $\pi$ -Orbitale mit den Energiedifferenzen  $E_{\sigma} - E_{\pi} = 0.3 \text{ eV}$  in (A) bzw.  $-1.1 \text{ eV}$  in (B); daraus ergeben sich die Grenzorbitale für (A) zu  $\pi, \pi^*$  und für (B) zu  $\sigma, \pi^*$ . Letzteres entspricht der für Carbene charakteristischen Orbitalsequenz und erklärt zusammen mit der hohen Elektrophilie des Phosphors das carbenanaloge Verhalten von (4).

Zusammensetzung und Konstitution von (6) sowie der Vorstufen (2) und (8) sind durch Elementaranalyse, Massenspektrum [(2), (8)], kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung [(6)] und NMR-Daten gesichert (Tabelle 1).

#### Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten wurden bei striktem Feuchtigkeitsauschluß unter Inertgas durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden säulenchromatographisch über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (super I, basisch) gereinigt und getrocknet.

(2): In einer Glasbombe werden 39.1 g (0.2 mol) (1)<sup>[7]</sup> mit 41.3 g (0.2 mol) wasserfreiem  $\text{ZnF}_2$  10 min bei  $140^{\circ}\text{C}$  geführt. Das so erhaltene Rohprodukt wird vom  $\text{ZnCl}_2$  abgezogen und anschließend über eine 10 cm-Vigreux-Kolonne fraktionierend destilliert; Ausbeute 27 g (76%) als wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit,  $K_p = 48\text{--}50^{\circ}\text{C}/12$  Torr.

(8): Zu einer Lösung von 19.6 g (0.1 mol) (7)<sup>[8]</sup> in 20 mL Tetrahydrofuran (THF) werden unter Rühren bei  $40^{\circ}\text{C}$  15.1 g (0.1 mol)  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)\text{Bu}$  in 100 mL THF getropft. Nach 2 h Rühren bei  $50^{\circ}\text{C}$ , Filtration und Abziehen des Lösungsmittels wird fraktionierend destilliert; Ausbeute: 16 g (59%) als blaßgelbe Flüssigkeit,  $K_p = 58\text{--}60^{\circ}\text{C}/0.2$  Torr.

(4) aus (2): Zu 9 g (0.05 mol) (2) in 50 mL Pentan und 20 mL Diethyläther, werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  langsam 2.3 mL (0.05 mol) *n*-Butyllithium (23% in *n*-Hexan) getropft. Nach 1 h Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  werden die Lösungsmittel unter langsamem Erwärmen auf  $-10^{\circ}\text{C}$  abgezogen. Der Rückstand (im wesentlichen (3) und das Nebenprodukt  $\text{tBu}(\text{nBu})\text{P}-\text{NHtBu}$ <sup>[9]</sup>) wird bei  $50\text{--}60^{\circ}\text{C}/0.5$  Torr pyrolysiert, und die flüchtigen Produkte werden in zwei hintereinander geschalteten Kühlfallen ( $0^{\circ}\text{C}/-78^{\circ}\text{C}$ ) aufgefangen. Nach 4 h erhält man in der  $-78^{\circ}\text{C}$ -Falle 3.6 g (4) mit ca. 10% des Nebenprodukts; zweimaliges Umkondensieren führt zu 2.4 g (32%) reinem (4).

(6) aus (8): 13.4 g (0.05 mol) (8) werden über eine 10 cm-Vigreux-Kolonne bei 40 Torr und  $160\text{--}170^{\circ}\text{C}$  Badtemperatur pyrolysiert, wobei die Temperatur am Kolonnenkopf  $40^{\circ}\text{C}$  nicht übersteigen sollte; Ausbeute: 4.7 g (60%) (Öl).

Tabelle 1. Einige spektroskopische Daten der Verbindungen (2), (4), (6) und (8) [a]. Bei (2), (4) und (8) ist  $m/z$  57 ( $\text{tBu}^+$ ) Basis-Massenlinie.

	(2) [b]	(4)		(6)		(8) [c]
			$\geqslant \text{P}: \text{---}$	$\geqslant \text{P}= \text{---}$		
$\delta^{31}\text{P}$ ( $J_{\text{PP}}$ [Hz])	113.8	472.2		-43.2	(226)	28.2
$\delta^1\text{H}$ ( $J_{\text{HP}}$ [Hz]) [d]						147.0
PNH/PNSiMe <sub>3</sub>	2.0 (23)					0.21 (4.0)
PCMe <sub>3</sub>	0.87 (12.6)	1.12 (10.2)	1.40 (19.8)	1.05 (12.8)	1.33 (1.5)	1.03 (16.0)
PNCMe <sub>3</sub>	1.15 (0.8)	1.42 (1.6)	1.30 (0.9)	1.30 (0.9)		1.20 (<0.2)
$\delta^{13}\text{C}$ ( $J_{\text{CP}}$ [Hz]) [e]						
PCC <sub>3</sub>	24.1 (16.7)	23.6 (11.8)	29.6 (23.5)	31.3 (8.0)		
PC	32.2 (12.5)	38.7 (39.7)	38.0 (124.5)	34.1 (45.0)		
PNCC <sub>3</sub>	32.6 (8.9)	30.8 (13.4)	29.9 (1.2)	34.6 (18.4)		
PNC	50.1 (12.4)	60.4 (4.7)	54.4 (18.6)	51.4 (11.4)		
MS (70 eV) $m/z$	179 ( $M^+$ , 8%)	159 (102 ( $(M-t\text{Bu})^+$ , 30%))				267 ( $M^+$ , 3%)

[a] 30proz. Lösung in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  [(2), (6), (8)] oder [ $\text{D}_8$ ]Toluol [(4)] mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als externem ( $^{31}\text{P}$ ) oder TMS als internem Standard ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ); 300 K [(2), (6), (8)] oder 237 K [(4)]. [b]  $J_{\text{PP}} = 965$ ,  $J_{\text{HNPF}} = 1$ ,  $J_{\text{CNPF}} = 1.2$ ,  $J_{\text{CCPF}} = 1.8$ ,  $J_{\text{CPF}} = 12.0$ ,  $J_{\text{CNPF}} = 2.0$ ,  $J_{\text{CNPF}} = 3.4$  Hz. [c] Daten für das bevorzugt gebildete Rotamer mit der zum „freien“ Elektronenpaar des P-Atoms ekliptisch angeordneten SiMe<sub>3</sub>-Gruppe. [d] Für (6):  $J_{\text{HP}} + J_{\text{HPP}}$ . [e] Für (6):  $|J_{\text{CP}} + J_{\text{CP}}|$ .

(4) aus (6): 3.1 g (0.01 mol) (6) werden bei 0.1 Torr auf 60–70 °C erwärmt. Das dabei entstehende flüchtige (4) wird in einer auf –196 °C gekühlten Mikrofalle aufgefangen; Ausbeute: >90%.

Eingegangen am 22. September,  
in veränderter Fassung am 19. Oktober 1981 [Z 945]

- [1] Übersicht: E. Niecke, O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech.* 23, 395 (1975); E. Fluck, *Top. Phosphorus Chem.* 10, 193 (1980).
- [2] Die *trans*-Form konnte für die Amino(imino)phosphane nachgewiesen werden: S. Pohl, *Angew. Chem.* 88, 723 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 687 (1976); Z. *Naturforsch.* B32, 1342 (1977).
- [3] J. Neemann, U. Klingebiel, *Chem. Ber.* 114, 527 (1981); O. J. Scherer, H. Conrad, Z. *Naturforsch.* B36, 515 (1981).
- [4] Nur für das entsprechende Phosphonium-Ion  $[\text{tBu}-\text{P}-\text{NMe}_2]^+$  konnte eine größere Entschirmung von zweifach koordiniertem Phosphor beobachtet werden ( $\delta=512$ ): A. H. Cowley, M. Lattman, J. C. Wilburn, *Inorg. Chem.* 20, 2916 (1981).
- [5] Übersicht: O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28, 392 (1980).
- [6] a) Energieoptimierte MNDO-Berechnungen an den Modellsystemen  $\text{H}_2\text{N}-\text{P}=\text{N}-\text{CH}_3$  für (A) und  $\text{H}_3\text{C}-\text{P}=\text{N}-\text{CH}_3$  für (B); b) allgemeine Diskussion der elektronischen Eigenschaften von Phosphor-Element-(p-p)-Bindungssystemen: W. W. Schoeller, E. Niecke, noch unveröffentlicht.
- [7] M. Fild, O. Stelzer, *Inorg. Synth.* 14, 4 (1973).
- [8] O. J. Scherer, P. Kusmann, *Angew. Chem.* 81, 743 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 752 (1969).
- [9]  $\text{tBu}(n\text{Bu})\text{P}-\text{NH}:\text{Bu}$ : MS (70 eV):  $m/z$  217 (11%,  $M^+$ ), 104 (100%),  $\text{tBuPNH}_2^+ \cdot \text{H}^+$ ;  ${}^{31}\text{P-NMR}$ :  $\delta=35.9$ ;  $K_p=70-73^\circ\text{C}/0.5$  Torr.

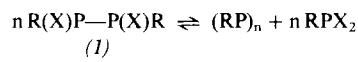
(4) bildet orangegelbe Kristalle, die an der Luft relativ beständig sind. Sie lösen sich leicht in Chlorkohlenwasserstoffen, Benzol und Toluol, jedoch nur spärlich in Pentan. Die Struktur von (4) wurde aus der Elementaranalyse und den Spektren abgeleitet. So finden sich im IR-Spektrum die für  $(\text{CO})_5\text{CrL}$ -Gruppen typischen Bandenmuster im Bereich der  $\nu(\text{CO})$  (2081 m, 2001 s, 1995 vs, 1964 vw  $\text{cm}^{-1}$  (*n*-Pentan)),  $\delta(\text{CrCO})$ - und  $\nu(\text{CrC})$ -Schwingungen. Das  ${}^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigt ein Singulett bei  $\delta=178.0$  (0.03 M in Toluol, Standard: 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Das EI-Massenpektrum weist neben dem intensiven Molekülion  $m/z$  762 (47%) auch Fragmente auf, die einer sukzessiven Abspaltung sämtlicher CO-Liganden entsprechen; im FD-Massenpektrum findet sich nur  $M^+$ . Die Molmasse wurde kryoskopisch in Benzol zu  $754 \pm 3\%$  ermittelt.

Hinweise für die Bildung freien Diphosphortetrabromids erhielten wir bei der Reduktion von  $\text{PBr}_3$  mit Magnesium in Tetrahydrofuran (THF) oder mit  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5$  in  $\text{CS}_2$  sowie bei der Umsetzung von weißem Phosphor mit  $\text{PBr}_3$  und bei der Reaktion von  $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{P}_2$  mit HBr. In allen Fällen zeigt das gekoppelte  ${}^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösungen kurzzeitig ein Singulett bei  $\delta \approx 145$  (zum Vergleich:  $\text{P}_2\text{Cl}_4$ :  $\delta=155^{[7]}$ ;  $\text{P}_2\text{I}_4$ :  $\delta=106^{[5]}$ ). Ein im System  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{PBr}_3/\text{AlBr}_3$  vorübergehend beobachtetes Signal bei  $\delta=150$  (in  $\text{PBr}_3$ ) wurde schon früher dem  $\text{P}_2\text{Br}_4$  zugeordnet<sup>[8]</sup>. Das Auftreten des Signals bei den oben genannten Umsetzungen legt die Zuordnung zum freien  $\text{P}_2\text{Br}_4$  nahe. Außerdem hat die Tieffeld-Verschiebung bei der Koordination das erwartete Ausmaß<sup>[3,9]</sup>.

## Stabilisierung von Diphosphortetrabromid als Bis(pentacarbonylchrom)-Komplex

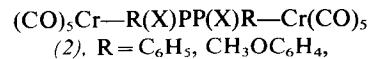
Von Axel Hinke, Wilhelm Kuchen und Jürgen Kutter<sup>[\*]</sup>

In Lösungen von (1) existiert ein Gleichgewicht



R = Alkyl, Aryl; X = Br, I

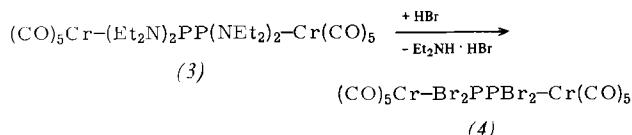
dessen Lage bei gegebener Temperatur von R, X und dem Lösungsmittel abhängt<sup>[1]</sup>. Durch Koordination an Metall(0)-Zentren, z. B. in den Komplexen (2), lässt sich die Disproportionierung von (1) unterbinden<sup>[2,3]</sup>.



Analog disproportionieren auch die Diphosphortetrahalogenide  $\text{P}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{P}_2\text{I}_4$ <sup>[4,5]</sup> und, vermutlich besonders schnell, das bisher noch unbekannte  $\text{P}_2\text{Br}_4$ .

Es gelang uns nun erstmalig, Diphosphortetrabromid als Ligand im Komplex (4) zu stabilisieren, den wir auf drei Wegen erhielten:

- 1) aus den Produkten der Umsetzung von  $(\text{CO})_5\text{Cr}$ ·THF mit  $\text{PBr}_3$ , bei der hauptsächlich  $(\text{CO})_5\text{CrPBr}_3$  entsteht,
- 2) bei der partiellen Reduktion von  $(\text{CO})_5\text{CrPBr}_3$  mit Magnesium,
- 3) aus dem Tetraaminodiphosphan-Komplex (3)<sup>[6]</sup> nach



[\*] Prof. Dr. W. Kuchen, Dipl.-Chem. A. Hinke, Dipl.-Chem. J. Kutter  
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität  
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

## Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten wurden unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

(4): 5.50 g (25 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 370 mL THF werden in einem Quarz-Photoreaktor (Fa. Normag, Lampe TQ 150 Original Hanau) 5.5 h bestrahlt. Nach Zutropfen von 6.77 g (25 mmol)  $\text{PBr}_3$  in 10 mL Benzol innerhalb von 30 min und 2 h Röhren werden das Lösungsmittel und überschüssiges  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  im Vakuum bei Raumtemperatur entfernt. Man setzt dem Rückstand 20 mL Toluol zu, kühl auf –30 °C, filtriert nach einigen Stunden bei –35 °C, wäscht die Kristalle mit wenig Toluol und trocknet sie im Vakuum bei Raumtemperatur; Ausbeute 1.3 g; Zers. ab ca. 130 °C, Schwarzfärbung bei ca. 150 °C.

(4): Unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff kondensiert man ca. 250 mL Bromwasserstoffgas auf 804 mg (3) in 300 mL Toluol. Das Reaktionsgemisch wird allmählich unter Röhren auf Raumtemperatur erwärmt, filtriert, auf ca. 40 mL eingeeignet und erneut filtriert. Nach Zusatz von Pentan bis zur Trübung kühl man auf –35 °C und filtriert (4) nach ca. 24 h ab. Ausbeute (nach Einengen und erneuter Abkühlung des Filtrats) insgesamt 762 mg (90%).

Eingegangen am 21. April 1981 [Z 944]

- [1] A. Hinke, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1978.
- [2] W. Kuchen, A. Hinke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] A. Bohne, Diplomarbeit, Universität Düsseldorf 1981.
- [4] A. Besson, L. Fournier, C. R. Acad. Sci. 150, 102 (1910).
- [5] M. Baudler, P. Junkes, G. Sadri, Z. Naturforsch. B26, 759 (1971).
- [6] W. Kuchen, J. Kutter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [7] A. A. Sandoval, H. C. Moser, Inorg. Chem. 2, 27 (1963).
- [8] R. I. Pyrkin, Ya. A. Levin, E. I. Gol'dfarb, Zh. Obshch. Khim. 43, 1705 (1973).
- [9] E. Vincent, L. Verdonck, G. P. van der Kelen, J. Mol. Struct. 65, 239 (1980).