

Tabelle 1. Aus *N,O*-Acetalen **1** und β -Mercaptoestern **2** gebildete Sulfide **3–13** und daraus durch Oxidation mit Tetrabutylammonium-peroxomonosulfat (TBA-Oxon) hergestellte Sulfoxide **14–23**. Die Diastereoisomere **7a–13a** wandern jeweils schneller bei der Chromatographie auf Kieselgel als die Epimere **7b–13b**. Bn = Benzyl.

R ¹	R ² (Konfig. von 2)	R ³	R ⁴ CO	Nr.	Sulfide Ausb. [%]	a:b	Nr.	Sulfoxide Ausb. [%]	Diastereoisomeren- Verhältnis
Et	H	<i>i</i> Bu	Boc	3	33 [b]				
Et	H	<i>i</i> Bu	Ac	4	93 [a]		14	35 [b]	> 20:1
<i>i</i> Bu	H	<i>i</i> Bu	Ac	5	82 [a]		15	86 [b]	4:1
Et	H	Bn	Ac	6	38 [b]		16	60 [b]	> 20:1 [d]
Me	Me (S)	<i>i</i> Bu	Ac	7	38 [b]	4:3 [c]	17	70 [a]	1:1 [e] aus 7a
Me	Me (S)	Bn	Ac	8	52 [b]	1:1 [d]	18	92 [a]	> 20:1 [d] aus 8a [f]
								99 [a]	9:1 [d] aus 8b [g]
Me	Me (S)	<i>i</i> Pr	Z-Phe	9	94 [a]	4:3 [d]	19	66 [b]	9:1 [e] aus 9a
								46 [b]	9:1 [e] aus 9b
Me	Me (S)	<i>i</i> Bu	Z-Ala	10	56 [b]	4:5 [c]	20	96 [a]	3:1 [e] aus 10a
								95 [a]	3:2 [e] aus 10b
Me	Me (S)	<i>i</i> Bu	Boc-Phe	11	94 [a]	1:1 [d]	21	86 [a]	2:1 [d] aus 11a [h]
								98 [a]	7:1 [e] aus 11b
Me	Me (S)	Bn	Z-Phe	12	81 [b]	1:1 [d]	22	99 [a]	4:1 [d] aus 12a [i]
								99 [a]	1:1 [e] aus 12b
Et	Et (R)	Bn	Boc-Val	13	51 [b]	1:2 [d]	23	50 [d]	> 20:1 aus 13b

[a] Ausbeute an Rohprodukt laut NMR. [b] Ausbeute an chromatographiertem Produkt. [c] Diastereoisomere chromatographisch getrennt. [d] Durch fraktionierende Kristallisation getrennt. [e] Nicht getrennt, aber häufig analysenrein erhalten durch Chromatographie oder Ausfällen. [f] Schmp. 86 °C. [g] Schmp. 88–89 °C. [h] Hauptprodukt: Schmp. 146–147 °C. [z]_D = +36.5 (*c* = 1, MeOH). [i] Siehe Angaben in der Arbeitsvorschrift.

eher ein Vorteil sein. Die Zuordnung der Konfiguration am acetalartigen C-Atom der Verbindungen **7–23** und gegebenenfalls am Sulfoxid-Zentrum gelang bisher noch nicht; da eine chemische Korrelation unmöglich ist, versuchen wir zur Zeit, von den festen Verbindungen für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle zu züchten.

Arbeitsvorschriften

12a, 12b: Zur Lösung von 2.00 g (4.62 mmol) des entsprechenden *N,O*-Acetals **1** (aus Z-Phe-Phe-OH, siehe Schema 2) und 1.24 g (9.24 mmol) des Thiols **2c** in 40 mL CH₂Cl₂ wurden bei –78 °C unter Argon 0.580 mL (4.62 mmol) BF₃ · OEt₂ gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde gerührt, bis durch DC kein Edukt mehr zu erkennen war (30 min), und wurde dann mit einigen mL gesättigter NaHCO₃-Lösung versetzt. Man arbeitete mit gesättigter NaHCO₃-, gesättigter NaCl-Lösung und MgSO₄ auf. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 2.00 g (81 %) des Sulfids (*N,S*-Acetals) **12a** als 1:1-Gemisch von zwei Epimeren (**12a** und **12b**), die sich durch fraktionierende Kristallisation aus Et₂O/Hexan trennen ließen.

22 (zwei Diastereomere): Eine Lösung von 1.24 g (2.32 mmol) des leichter kristallisierenden Epimers **12a** (Schmp. 131–132 °C, [z]_D = –47.6 (*c* = 0.9, MeOH)) in 15 mL CH₂Cl₂ wurde bei –78 °C mit 1.77 g (2.55 mmol) Tetrabutylammonium-peroxomonosulfat (in 10 mL CH₂Cl₂) versetzt. Nach ca. 30 min (DC-Kontrolle) gab man H₂O und EtOAc zu, extrahierte die organische Phase zweimal mit H₂O und einmal mit gesättigter NaCl-Lösung und trocknete über MgSO₄. Abziehen des Lösungsmittels ergab quantitativ das Sulfoxid **22** (Epimerenverhältnis 4:1). Fraktionierende Kristallisation aus Essigester/Hexan lieferte reines Haupt- und Nebenprodukt **22** vom Schmp. 124–125 °C, [z]_D = –83.6 (*c* = 1, MeOH) bzw. 126–129 °C, [z]_D = +115.2 (*c* = 0.5, MeOH).

Eingegangen am 20. September 1994 [Z 7333]

Stichworte: Peptid-Isostere · Schwefelverbindungen

- [1] a) P. A. Bartlett, C. K. Marlowe, *Science* **1987**, *235*, 569; b) T. Shiba, K. Miyoshi, S. Kusumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 254; W. F. Gilmore, H.-J. Lin, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4535; D. Merricks, P. G. Sammes, E. R. H. Walker, K. Henrick, M. M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 2169.
- [2] W. J. Moree, G. A. van der Marel, R. M. J. Liskamp, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 409; *ibid.* **1992**, *33*, 6389; W. J. Moree, L. C. van Gent, L. C. van der Marel, R. M. J. Liskamp, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1133. Auch in den soeben beschriebenen α,β -ungesättigten γ -Amino-sulfonsäureamid-haltigen Peptid-Isosteren ist keine Eliminierung möglich: C. Gennari, B. Salom, D. Potenza, A. Williams, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *106*, 2067.
- [3] J. Gante, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1780; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1699.
- [4] P. Renaud, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 843; T. Shono, Y. Matsumura, K. Tsubata, K. Uchida, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2590; D. Seebach, R. Chareczuk, C. Gerber, P. Renaud, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 401; C. Gerber, D. Seebach, *ibid.* **1991**, *74*, 1373.

- [5] M. Shimazaki, J. Hasegawa, K. Kan, K. Nomura, Y. Nose, H. Kondo, T. Ohashi, K. Watanabe, *Chem. Pharm. Bull.* **1982**, *30*, 3139. Statt der hier beschriebenen Cl/SH-Substitution wendeten wir die Mitsunobu-Reaktion mit dem käuflichen Hydroxyester an. Zur Herstellung von (*S*)-2-Hydroxymethyl-buttersäureethylester, dem Vorläufer von (*R*)-**2d**, siehe J. Ehrler, F. Giovannini, B. Lamatsch, D. Seebach, *Chimia* **1986**, *40*, 172; M. Sefkow, A. Neidlein, T. Sommerfeld, F. Sternfeld, M. A. Maestro, D. Seebach, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 719.
- [6] B. M. Trost, R. Braslau, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 532.
- [7] Unsere Substrate wurden viel schneller oxidiert als die von Trost et al. [6] getesteten Sulfide. Da unsere Produkte **14–26** basenempfindlich sind, darf nicht, wie empfohlen [6], in Gegenwart von Hydrogencarbonat gearbeitet werden.
- [8] Unter neutralen, schwach basischen oder schwach sauren Bedingungen sind die Verbindungen **3–13** stabil und gut handhabbar; die Verbindungen **3–6**, **8a** und **8b** wurden auch durch korrekte Elementaranalysen charakterisiert.
- [9] Die Verbindungen **24–27** wurden chromatographisch gereinigt und NMR-spektroskopisch identifiziert.

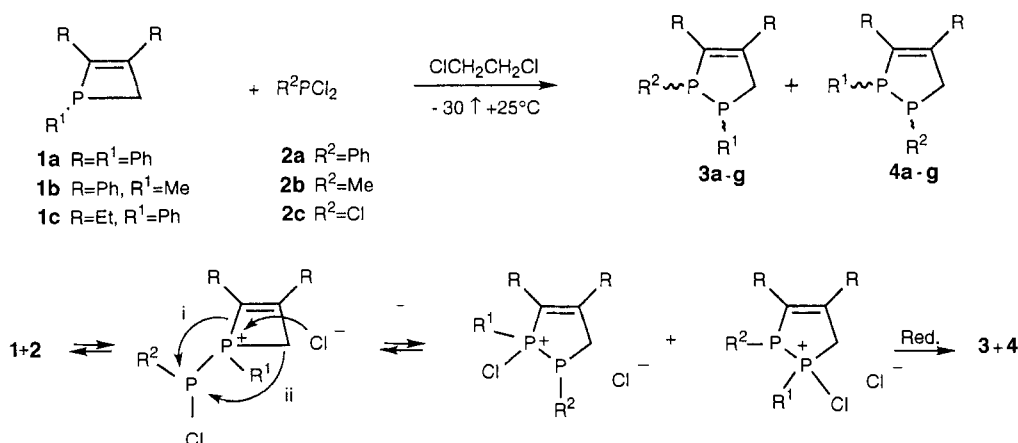
Die Synthese von 1,2-Diphospholid-Ionen

Nicole Maigrot, Narcis Avarvari, Claude Charrier und François Mathey*

Von der Verbindungsklasse der Polyphosphacyclopentadiene konnten bislang nur die 1,2-Phospholid-Ionen noch nicht synthetisiert werden^[1]. Würde ihre Herstellung gelingen, so wäre eine Serie aromatischer Fünfring-Verbindungen komplett, die formal durch den sukzessiven Ersatz der sp²-hybridisierten CH-Einheiten eines aromatischen Kohlenwasserstoffes durch dazu isolobale sp²-P-Einheiten entsteht. Noch konnte für kein Heteroatom eine solche Verbindungsreihe synthetisiert werden.

Es gibt mehrere Hinweise darauf, daß 1,2-Diphospholid-Ionen stabil sein sollten: Padma Malar berechnete für die Anionen [1,2-C₃H₃P₂][–] (hypothetisch) und [1,2,3-C₂H₂P₃][–] [3,4] (bekannt) ähnliche Aromatizitätsindizes^[2], zwei weitere Arbeitsgruppen beschrieben Ferrocen-Derivate mit η^5 -1,2-Diphospho-

[*] Prof. Dr. F. Mathey, N. Maigrot, N. Avarvari, Dr. C. Charrier
Laboratoire „Hétéroéléments et Coordination“
URA 1499 CNRS, DCPH, Ecole Polytechnique
F-91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 1/69 33 30 10



Schema 1. Reaktionsweg zu den 1,2-Diphosphacyclopent-3-ene **3** und **4** sowie ein Vorschlag zum Reaktionsmechanismus. Zu den ¹H-NMR-spektroskopischen Daten siehe Tabelle 2.

lyl-Liganden^[5, 6] und kürzlich wurde über ein zwitterionisches Phosphol-Derivat berichtet^[7].

Wir versuchten die Erkenntnisse aus früheren Arbeiten an 1,2,3-Triphospholid-Ionen^[4] auf unsere Vorgehensweise zu übertragen. Zunächst überlegten wir uns einen Syntheseweg für die noch nicht bekannten 1,2-Diphosphacyclopent-3-ene. Im wesentlichen bestand er aus der formalen Insertion eines Phosphini-dens in ein 1,2-Dihydrophosphet (leicht zugänglich aus Titanacyclobuten und Dihalogendiphosphan^[8–10]). Diese Reaktionssequenz (Schema 1) ist analog zur Umwandlung von Phosphirenen in 1,2-Dihydro-1,2-diphosphate^[11]. Grundlage unserer Überlegungen war, daß die Ringspannung, die bei der Ringvergrößerung der Phosphirene die treibende Kraft ist, auch bei den Dihydrophospheten beträchtlich sein sollte. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Umsetzungen von **1** und **2** zusammengefaßt.

Tabelle 1. Synthese der 1,2-Diphosphacyclopent-3-ene **3** und **4**.

3/4	Substituenten R	R ¹	R ²	Mengenverhältnis 3/4	Ausbeute 3 + 4 (%)
a	Ph	Ph	Ph	–	46
b	Ph	Ph	Me	75:25	40
c	Ph	Me	Ph	95:5	42
d	Ph	Me	Me	–	20
e	Ph	Ph	Cl	100:0	36
f	Et	Ph	Ph	–	22
g	Et	Ph	Cl	100:0	47

Als Reaktionsmechanismus schlagen wir den in Schema 1 gezeigten vor. Als reduzierendes Agens wirkt sehr wahrscheinlich die Ausgangsverbindung selbst. Liegen **1** und **2** zu Reaktionsbeginn in äquimolaren Mengen vor, so ist nur **1** gegen Reaktionsende vollständig verbraucht, während **2** noch im Reaktionsgemisch vorhanden ist. Die theoretische Ausbeute beträgt somit maximal 50%, wie es die Praxis auch bestätigt. Wahrscheinlich sind die ersten beiden Reaktionsschritte reversibel, denn setzt man Edukte mit unterschiedlichen Resten R¹ und R² ein, lassen sich nach Abschluß der Reaktion im ³¹P-NMR-Spektrum R¹PCl₂ und die entsprechenden Insertionsprodukte nachweisen. Die Daten in Tabelle 1 zeigen, daß die Insertion bevorzugt an der P-C(sp²)-Bindung von **1** stattfindet, die wahrscheinlich durch die Zweielektronen-Wechselwirkung zwischen dem LUMO der C-C-Doppelbindung und dem freien Elektronenpaar des exocyclischen Phosphoratoms im quarternären Dihydrophosphet-Salz, das als Zwischenstufe auftritt, bevorzugt

ist. Die Strukturen von **3** und **4** lassen sich anhand der großen ²J(H,P)-Kopplung (16–18 Hz) zwischen einem Proton der CH₂-Gruppe und dem P1-Atom belegen.

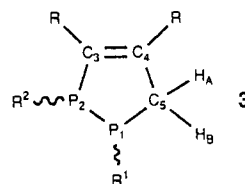
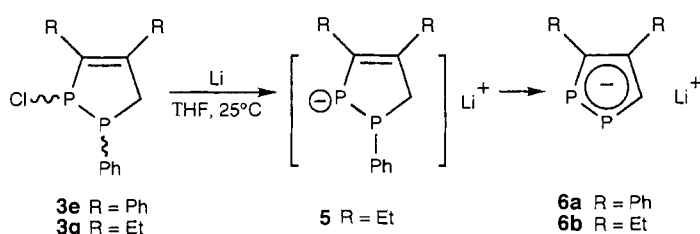


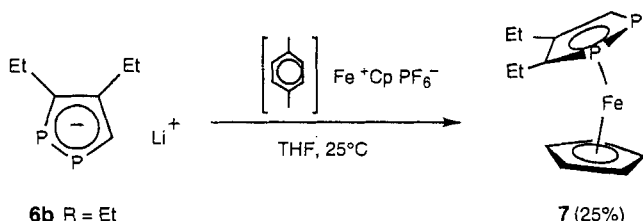
Tabelle 2. Ausgewählte NMR-Daten für die Verbindungen **3**.

	¹ H-NMR δ(H _A) δ(H _B) [^{2,3} J(H,P)]		³¹ P-NMR δ(P1) δ(P2) [¹ J(P1,P2)]		¹³ C-NMR δ(C3) δ(C4) δ(C5) [¹ J(C3,P2)] [^{2,3} J(C4,P)] [¹ J(C5,P1)]		
3a (CD ₂ Cl ₂)	3.76 [3.3,2.6]	4.35 [18.4,0]	– 30.1 [226]	+ 30.9 [28.1]	138.76 [5.5]	150.4 [25.7]	44.47 [25.7]
3b (C ₆ D ₆)	2.81 [3.1,2.1]	3.86 [16.2,0]	– 48.9 [213]	+ 26.1 [28.5]	137.9 [7.0,4.5]	148.86 [26.1]	45.0 [26.1]
3c (C ₆ D ₆)	3.56 [4.2,2.2]	4.10 [18.3,0]	– 38.6 [211]	+ 13.9 [30.5]	142.44 [6.0,3.0]	144.8 [24.1]	43.06 [24.1]
3d (C ₆ D ₆)	2.85 [3, 3]	3.88 [16.3,0]	– 59.1 [201]	+ 11.5 [29.6]	142.1 [7, 3.5]	144.3 [24.2]	44.5 [24.2]
3e (ClCH ₂) ₂			+ 36.9 [262]	+ 96.7 [262]			
3f (CD ₂ Cl ₂)	3.10 [3, 3]	3.46 [18, 1]	– 29.8 [217]	+ 19.0 [24]	136.4 [6]	151.7 [23.2]	41.3 [23.2]
3g (C ₆ D ₆)			+ 25.9 [262]	+ 101.6 [262]			

Durch Reduktion der chlorierten Verbindungen **3e** und **3g** mit Lithium in THF erhält man die erwarteten 1,2-Diphospholid-Ionen **6a** bzw. **6b**. Die Reaktion verläuft über das Intermediat **5**, dessen P-Ph-Bindung noch intakt ist. Für R = Et läßt sich die Zwischenstufe im ³¹P-NMR-Spektrum nachweisen (δ(³¹P) = – 133.8, + 20.6; ¹J(P,P) = 339 Hz). Durch die Bil-



dung dieses partiell delokalisierten Anions wird die Spaltung der P-Ph-Bindung im zweiten Schritt, der zu **6** führt, ausgeschlossen. Die Anionen von **6** lassen sich anhand ihrer tieffeldverschobenen ^{31}P -NMR-Signale ($\delta = 152\text{--}206$) und ihrer großen Kopplungskonstanten $^1J(\text{P},\text{P})$ und $^2J(\text{P},\text{H})$ von ca. 440 bzw. 37 Hz identifizieren; diese Merkmale sind charakteristisch für Polyphospholid-Ionen^[1]. Als weiterer Nachweis diente die **6b** Synthese des 1,2-Diphosphaferrocens **7** aus **6b**.



Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden mit Standardmethoden gereinigt und getrocknet. Die Synthesen der als Ausgangsverbindungen verwendeten Titanacyclobutene wurden nach Lit. [12, 13] durchgeführt. – **1a**: 65% Ausbeute, hergestellt nach Lit. [8–10]. **1b** ist offenbar instabil, wurde nicht isoliert, $\delta(^{31}\text{P}) = -19$. **1c**: blaßgelbes Öl, 20% Ausbeute, ^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6D_6 , H_3PO_4): $\delta = -10.6$; ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = 0.92$ (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.5$ Hz, 3 H; Me), 0.98 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.5$ Hz, 3 H; Me), 1.8–2.5 (m, 6 H; 3 CH_2); ^{13}C -NMR (50.0 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = 11.87$ (s, Me), 13.61 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 3.9$ Hz, Me), 21.73 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 10.8$ Hz, P- CH_2), 24.78 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 2.4$ Hz, C- CH_2), 27.52 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 7.5$ Hz, C- CH_2), 140.2 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 34.7$ Hz, $\text{sp}^2\text{-C}$), 145.85 (s, $\text{sp}^2\text{-C}$), 149.7 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 4.7$ Hz, $\text{sp}^2\text{-C}$).

3 (und **4**): PhPCl_2 , MePCl_2 oder PCl_3 (12×10^{-3} mol) wurden bei -30°C tropfenweise zu einer Lösung des jeweiligen Dihydrophosphits **1** (12×10^{-3} mol) in 25 mL 1,2-Dichlorethan gegeben. Die Mischung wurde unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion wurde so lange weitergeführt, bis **1** vollständig aufgebraucht war (^{31}P -NMR-Kontrolle). Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der verbleibende Rest mit Hexan/Toluol (80:20) als Eluens an Silicagel (150 g, 60 mesh) chromatographiert. – **3a**: blaßgelber Feststoff, Schmp. 132°C . **3b**: weißer Feststoff, Isomerenmischung. **3c**: weißer Feststoff, Schmp. 131°C . **3d**: blaßgelbes Öl, Disulfid, Schmp. 186°C . **3e** und **3g** wurden nicht chromatographisch gereinigt, sondern durch vollständiges Verdampfen des Lösungsmittels sowie des PCl_3 -Überschusses im Vakuum. **3f**: farbloses Öl. ^1H -NMR-Daten siehe Tabelle 2.

6: Eine Lösung von **3e** oder **3g** (15×10^{-4} mol) in 5 mL wasserfreiem THF wurde mit Lithiumdraht (5×10^{-2} g) bei Raumtemperatur gerührt. Die Bildung von **6a** war nach 30 min abgeschlossen; dunkelbraune Lösung. MS ($m/z = 253$ (M^+ , 100%); ^{31}P -NMR: $\delta = 181.0$ (P1), 206.0 (P2), $^1J(\text{P1},\text{P2}) = 436$ Hz, $^2J(\text{P1},\text{H}) = 36.7$ Hz.

Die Bildung von **6b** war erst nach 4 d bei 50°C beendet; braune Lösung. MS ($m/z = 157$ (M^+ , 100%); ^{31}P -NMR: $\delta = 152.1$ (P1), 173.7 (P2), $^1J(\text{P1},\text{P2}) = 436$ Hz, $^2J(\text{P1},\text{H}) = 37$ Hz, $^3J(\text{P2},\text{CH}_2) = 10.8$ Hz.

7: Zur Lösung von **6b** wurde festes NH_4Cl (8×10^{-2} g) zugesetzt. Die Mischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde $[\text{Fe}(\eta^6\text{-1,4-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^+\text{PF}_6^-$ [**14**] (0.56 g) zugesetzt. Nach weiterem Rühren (2 h) wurde die Lösung auf 1.5 mL eingengt und mit Hexan an Silicagel chromatographiert. **7** fällt als violette Flüssigkeit an. Ausbeute 25%. ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = -34.5$ (P1), -9.9 (P2), $^1J(\text{P1},\text{P2}) = 384$ Hz, $^2J(\text{P1},\text{H}) = 36.5$ Hz, $^3J(\text{P2},\text{CH}_2) = 10.6$ Hz; ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.03$ (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7$ Hz, 3 H; Me), 1.17 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7$ Hz, 3 H; Me), 2.24 (m, 4 H; 2 CH_2), 3.99 (s, 5 H; Cp), 4.85 (d, $^2J(\text{H},\text{P}) = 36.8$ Hz, 1 H, P-CH); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 16.2$ (s, CH_3), 16.7 (s, CH_3), 23.0 (s, CH_2), 23.75 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 19$ Hz), 73.8 (s, Cp), 90.80 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 79$ Hz, P-CH), 99.7 (s, $=\text{C-CH}$), 101.3 (pt, P-C=).

Eingegangen am 18. August 1994 [Z 7245]

Stichworte: Diphospholide · Heterocyclus · Phosphorverbindungen · Sandwichkomplexe

[1] Eine neuere Übersicht über Polyphospholid-Ionen: F. Mathey, *Coord. Chem. Rev.*, im Druck.

[2] E. J. Padma Malar, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3694.

[3] M. Baudler, J. Hahn, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 1139.

- [4] N. Maigrot, M. Sierra, C. Charrier, F. Mathey, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1994**, 397.
 [5] L. Weber, R. Kirchhoff, R. Boese, H.-G. Stammer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1293.
 [6] E. Niecke, D. Schmidt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1659.
 [7] G. Jochem, A. Schmidpeter, M. Thomann, H. Nöth, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 663.
 [8] K. M. Doxsee, G. S. Chen, C. B. Knobler, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9129.
 [9] W. Tumas, J. A. Suriano, R. L. Harlow, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 89; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 75.
 [10] K. M. Doxsee, E. M. Hanawalt, G. S. Chen, T. J. R. Weakley, H. Hope, C. B. Knobler, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3381.
 [11] L. Ricard, N. Maigrot, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 548.
 [12] N. A. Petasis, D.-K. Fu, *Organometallics* **1993**, 12, 3776.
 [13] K. M. Doxsee, J. J. Juliette, J. K. M. Mouser, K. Zientara, *Organometallics* **1993**, 12, 4682.
 [14] a) D. Astruc, *Tetrahedron* **1983**, 39, 4027; b) R. M. G. Roberts, A. S. Wells, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 112, 171.

Ein Modell für Semimet-Hämerythrin; NMR-spektroskopischer Nachweis für die Lokalisierung der Ladung in Bis(μ -carboxylato)-(μ -phenolato)dieisen(II,III)-Komplexen in Lösung**

Wakako Kanda, William Moneta, Michel Bardet, Elisabeth Bernard, Noëlle Debaecker, Jean Laugier, Azzedine Bousseksou, Sylvie Chardon-Noblat und Jean-Marc Latour*

Hämerythrin (Hr) dient Spritzwürmern (*Sipuncula*) und anderen marinen Invertebraten zum Transport von molekularem Sauerstoff. Hr ist der Prototyp der Nicht-Häm-Proteine mit einem aktiven Dieisen-Zentrum^[1], und seit den frühen achtziger Jahren sind die Strukturen im Kristall von vier unterschiedlichen Formen dieses Proteins bekannt^[2]. In der Desoxy-Form werden die beiden Fe^{II} -Ionen von einer Hydroxy- und zwei Carboxylatgruppen überbrückt. Die Koordinationsphären der beiden Fe^{II} -Ionen sind sehr unterschiedlich: An das eine hexakoordinierte Fe^{II} -Ion sind drei Histidineinheiten gebunden, an das andere nur zwei Histidineinheiten, so daß eine Koordinationsstelle für molekularen Sauerstoff oder andere Substrate frei ist. Die Anlagerung von O_2 führt über die Deprotonierung des verbrückenden Hydroxoliganden zu einer (μ -Oxo)dieisen(III)-Einheit mit einem terminalen Hydroperoxoliganden, der durch eine Wasserstoffbrücke mit dem μ -Oxoliganden wechselwirkt. Der Hydroperoxoligand kann gegen Anionen wie das Azid-Ion aus-

[*] Dr. J.-M. Latour, Dr. W. Moneta, Dr. M. Bardet, E. Bernard, N. Debaecker CEA/Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée Laboratoire SESAM/CC, Centre d'Etudes de Grenoble F-38054 Grenoble Cedex 9 (Frankreich)
 Telefax: Int. +7688 5090

Dr. W. Kanda
 Department of Chemistry, Wakayama University (Japan)

Dr. J. Laugier
 Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée Laboratoire SP2M/S, Centre d'Etudes de Grenoble (Frankreich)

Dr. A. Bousseksou
 Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, Toulouse Cedex (Frankreich)

Dr. S. Chardon-Noblat
 Laboratoire d'Electrochimie Organique et de Photochimie Rédox Université Joseph Fourier, Grenoble Cedex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (URA 1194) gefördert. Wir danken dem Japanese Ministry of Education, Science and Culture für ein Stipendium für W.K.