

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

[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. [i]  $[\alpha]_D = +36.5$  ( $c = 1$ , MeOH). [j] Siehe Angaben in der Arbeitsvorschrift.

ehler 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Argon 0.580 mL (4.62 mmol)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde gerührt, bis durch DC kein Edukt mehr zu erkennen war (30 min), und wurde dann mit einigen mL gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung versetzt. Man arbeitete mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ , gesättigter NaCl-Lösung und  $\text{MgSO}_4$  auf. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 2.00 g (81%) des Sulfids (*N,S*-Acetals) **12** als 1:1-Gemisch von zwei Epimeren (**12a** und **12b**), die sich durch fraktionierende Kristallisation aus  $\text{Et}_2\text{O}$ /Hexan trennen ließen.

**22** (zwei Diastereomere): Eine Lösung von 1.24 g (2.32 mmol) des leichten kristallisierenden Epimers **12a** (Schmp. 131–132 °C,  $[\alpha]_D = -47.6$  ( $c = 0.9$ , MeOH)) in 15 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 1.77 g (2.55 mmol) Tetrabutylammonium-peroxomonosulfat (in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) versetzt. Nach ca. 30 min (DC-Kontrolle) gab man  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{EtOAc}$  zu, extrahierte die organische Phase zweimal mit  $\text{H}_2\text{O}$  und einmal mit gesättigter NaCl-Lösung und trocknete über  $\text{MgSO}_4$ . 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,  $[\alpha]_D = -83.6$  ( $c = 1$ , MeOH) bzw. 126–129 °C,  $[\alpha]_D = +115.2$  ( $c = 0.5$ , MeOH).

Eingegangen am 20. September 1994 [Z 7333]

#### Stichworte: Peptid-Isostere · Schwefelverbindungen

- 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.
- 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  $\alpha,\beta$ -ungesättigten  $\gamma$ -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.
- J. Gante, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1780; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1699.
- 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. Charczuk, 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/Si-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.

- B. M. Trost, R. Braslau, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 532.
- 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.
- 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.
- Die Verbindungen **24–27** wurden chromatographisch gereinigt und NMR-spektroskopisch identifiziert.

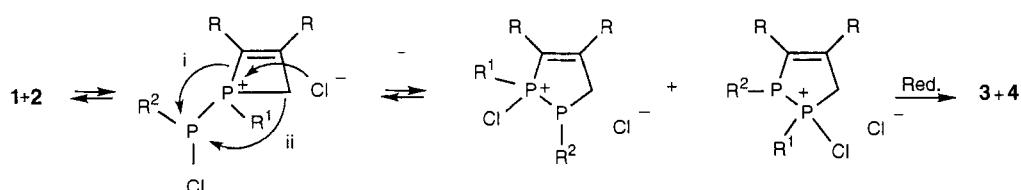
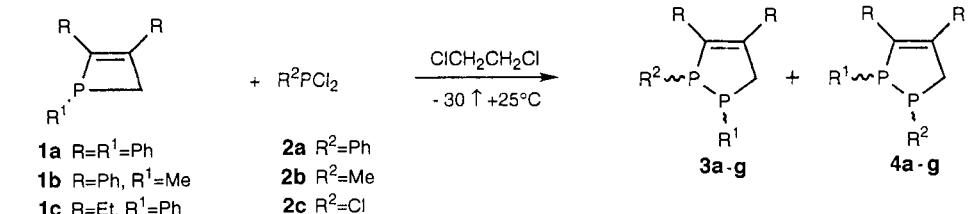
#### Die Synthese von 1,2-Diphospholid-Ionen

Nicole Maigrot, Narcis Aavarvari, Claude Charrier und François Mathey\*

Von der Verbindungsklasse der Polyphosphacyclopentadienide konnten bislang nur die 1,2-Phospholid-Ionen noch nicht synthetisiert werden<sup>[1]</sup>. Würde ihre Herstellung gelingen, so wäre eine Serie aromatischer Fünfring-Verbindungen komplett, die formal durch den sukzessiven Ersatz der  $\text{sp}^2$ -hybridisierten CH-Einheiten eines aromatischen Kohlenwasserstoffes durch dazu isolobale  $\text{sp}^2$ -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  $[1,2\text{-C}_3\text{H}_3\text{P}_2]^-$  (hypothetisch) und  $[1,2,3\text{-C}_2\text{H}_2\text{P}_3]^-$ <sup>[3,4]</sup> (bekannt) ähnliche Aromatizitätsindizes<sup>[2]</sup>, zwei weitere Arbeitsgruppen beschrieben Ferrocen-Derivate mit  $\eta^5$ -1,2-Diphospho-

[\*] Prof. Dr. F. Mathey, N. Maigrot, N. Aavarvari, Dr. C. Charrier  
Laboratoire „Hétéroéléments et Coordination“  
URA 1499 CNRS, DCPH, Ecole Polytechnique  
F-91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)  
Telefax: Int. + 1/6933 3010



yl-Liganden<sup>[5, 6]</sup> und kürzlich wurde über ein zwitterionisches Phosphol-Derivat berichtet<sup>[7]</sup>.

Wir versuchten die Erkenntnisse aus früheren Arbeiten an 1,2,3-Triphospholid-Ionen<sup>[4]</sup> 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 Phosphinidens in ein 1,2-Dihydrophosphet (leicht zugänglich aus Titanacyclobuten und Dihalogenphosphan<sup>[8-10]</sup>). Diese Reaktionsssequenz (Schema 1) ist analog zur Umwandlung von Phosphiren in 1,2-Dihydro-1,2-diphosphete<sup>[11]</sup>. Grundlage unserer Überlegungen war, daß die Ringspannung, die bei der Ringvergrößerung der Phosphirene die treibende Kraft ist, auch bei den Dihydrophosphenen 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			Mengenverhältnis	Ausbeute <b>3 + 4 (%)</b>
	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>		
<b>a</b>	Ph	Ph	Ph	—	46
<b>b</b>	Ph	Ph	Me	75:25	40
<b>c</b>	Ph	Me	Ph	95:5	42
<b>d</b>	Ph	Me	Me	—	20
<b>e</b>	Ph	Ph	Cl	100:0	36
<b>f</b>	Et	Ph	Ph	—	22
<b>g</b>	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 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> ein, lassen sich nach Abschluß der Reaktion im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum R<sup>1</sup>PCl<sub>2</sub> und die entsprechenden Insertionsprodukte nachweisen. Die Daten in Tabelle 1 zeigen, daß die Insertion bevorzugt an der P-C(sp<sup>2</sup>)-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

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

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

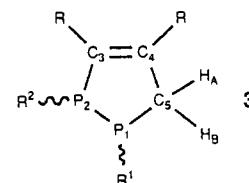
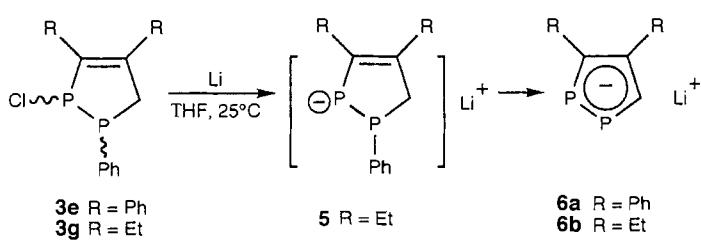


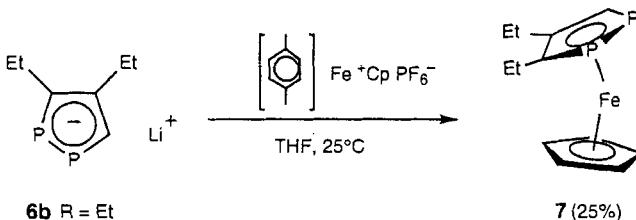
Tabelle 2. Ausgewählte NMR-Data für die Verbindungen **3**.

3/4	Substituenten	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	<sup>1</sup> H-NMR		<sup>31</sup> P-NMR		<sup>13</sup> C-NMR		
					δ(H <sub>A</sub> ) [ <sup>2</sup> , <sup>3</sup> J(H,P)]	δ(H <sub>B</sub> ) [ <sup>2</sup> , <sup>3</sup> J(H,P)]	δ(P1) [ <sup>1</sup> J(P1,P2)]	δ(P2) [ <sup>1</sup> J(P1,P2)]	δ(C3) [ <sup>1</sup> J(C3,P2)]	δ(C4) [ <sup>2</sup> , <sup>3</sup> J(C4,P)]	δ(C5) [ <sup>1</sup> J(C5,P1)]
<b>3a</b>	(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )				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
<b>3b</b>	(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )				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
<b>3c</b>	(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )				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
<b>3d</b>	(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )				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
<b>3e</b>	(ClCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>						+36.9 [262]	+96.7			
<b>3f</b>	(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )				3.10 [3, 3]	3.46 [18, 1]	-29.8 [217]	+19.0 [24]	136.4 [6]	151.7 [23.2]	41.3
<b>3g</b>	(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )						+25.9 [262]	+101.6			

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 <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nachweisen ( $\delta(^{31}\text{P}) = -133.8, +20.6$ ;  $^1\text{J}(\text{P},\text{P}) = 339$  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  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale ( $\delta = 152$ –206) und ihrer großen Kopplungskonstanten  $^1\text{J}(\text{P},\text{P})$  und  $^2\text{J}(\text{P},\text{H})$  von ca. 440 bzw. 37 Hz identifizieren; diese Merkmale sind charakteristisch für Polyphospholid-Ionen<sup>[1]</sup>. Als weiterer Nachweis diente die **6b** Synthese des 1,2-Diphosphaferrrocens **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,  $^{31}\text{P}$ -NMR (81.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = -10.6$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS):  $\delta = 0.92$  (t,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.5$  Hz, 3H; Me), 0.98 (t,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7.5$  Hz, 3H; Me), 1.8–2.5 (m, 6H; 3  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.0 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS):  $\delta = 11.87$  (s, Me), 13.61 (d,  $\text{J}(\text{C},\text{P}) = 3.9$  Hz, Me), 21.73 (d,  $\text{J}(\text{C},\text{P}) = 10.8$  Hz, P-CH<sub>2</sub>), 24.78 (d,  $\text{J}(\text{C},\text{P}) = 2.4$  Hz, C-CH<sub>2</sub>), 27.52 (d,  $\text{J}(\text{C},\text{P}) = 7.5$  Hz, C-CH<sub>2</sub>), 140.2 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 34.7$  Hz, sp<sup>2</sup>-C), 145.85 (s, sp<sup>2</sup>-C), 149.7 (d,  $\text{J}(\text{C},\text{P}) = 4.7$  Hz, sp<sup>2</sup>-C).

**3** (und **4**): PhPCl<sub>2</sub>, MePCl<sub>2</sub> oder PCl<sub>3</sub> ( $12 \times 10^{-3}$  mol) wurden bei  $-30^\circ\text{C}$  tropfenweise zu einer Lösung des jeweiligen Dihydrophosphets **1** ( $12 \times 10^{-3}$  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 ( $^{31}\text{P}$ -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<sub>3</sub>-Überschusses im Vakuum. **3f**: farbloses Öl.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten siehe Tabelle 2.

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

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

**7**: Zur Lösung von **6b** wurde festes NH<sub>4</sub>Cl ( $8 \times 10^{-2}$  g) zugesetzt. Die Mischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde  $[\text{Fe}(\eta^6-1,4-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)]^+\text{PF}_6^-$  [14] (0.56 g) zugesetzt. Nach weiterem Rühren (2 h) wurde die Lösung auf 1.5 mL eingeebelt und mit Hexan an Silicagel chromatographiert. **7** fällt als violette Flüssigkeit an. Ausbeute 25%.  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -34.5$  (P1),  $-9.9$  (P2),  $^1\text{J}(\text{P}1,\text{P}2) = 384$  Hz,  $^2\text{J}(\text{P}1,\text{H}) = 36.5$  Hz,  $^3\text{J}(\text{P}2,\text{CH}_2) = 10.6$  Hz;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.03$  (t,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz, 3H; Me), 1.17 (t,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz, 3H; Me), 2.24 (m, 4H; 2  $\text{CH}_2$ ), 3.99 (s, 5H; Cp), 4.85 (d,  $^2\text{J}(\text{H},\text{P}) = 36.8$  Hz, 1H, P-CH);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 16.2$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 16.7 (s,  $\text{CH}_3$ ), 23.0 (s,  $\text{CH}_2$ ), 23.75 (d,  $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 19$  Hz), 73.8 (s, Cp), 90.80 (d,  $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 79$  Hz, P-CH), 99.7 (s, =C-CH), 101.3 (pt, P-C=).

Eingegangen am 18. August 1994 [Z 7245]

**Stichworte:** Diphospholide · Heterocyclen · 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. Stamm, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1293.
- [6] E. Niecke, D. Schmidt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1659.
- [7] G. Jochum, 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( $\mu$ -carboxylato)-( $\mu$ -phenolato)dieisen(II,III)-Komplexen in Lösung\*\*

Wakako Kanda, William Moneta, Michel Bardet, Elisabeth Bernard, Noëlle Debaecker, Jean Laugier, Azzedine Boussekou, 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<sup>[11]</sup>, und seit den frühen achtziger Jahren sind die Strukturen im Kristall von vier unterschiedlichen Formen dieses Proteins bekannt<sup>[12]</sup>. In der Desoxy-Form werden die beiden Fe<sup>II</sup>-Ionen von einer Hydroxy- und zwei Carboxylatgruppen überbrückt. Die Koordinationssphären der beiden Fe<sup>II</sup>-Ionen sind sehr unterschiedlich: An das eine hexakoordinierte Fe<sup>II</sup>-Ion sind drei Histidinheiten gebunden, an das andere nur zwei Histidinheiten, so daß eine Koordinationsstelle für molekularen Sauerstoff oder andere Substrate frei ist. Die Anlagerung von O<sub>2</sub> führt über die Deprotonierung des verbrückenden Hydroxoliganden zu einer ( $\mu$ -Oxo)dieisen(III)-Einheit mit einem terminalen Hydroperoxoliganden, der durch eine Wasserstoffbrücke mit dem  $\mu$ -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. + 76 88 50 90

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. Boussekou  
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.