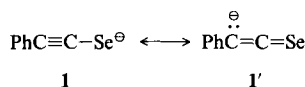


Tabelle 1. Ausbeuten und einige spektroskopische Daten der  $\beta$ -Selenolactame 3.

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Reaktions- bedingun- gen [a]	Ausbeute [%]	Fp [c] [°]	<sup>13</sup> C-NMR [d] $\delta$ (C=Se)	<sup>77</sup> Se-NMR [e] $\delta$	<sup>1</sup> H-NMR [f] $J(^3\text{CH}-^4\text{CH})$ [Hz]
<b>3a</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	B	89 ( <i>cis</i> )	180–181	202.0	664.4	5.49
<b>3b</b> 4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	A	59 ( <i>cis</i> ) [b]	Öl	204.9	442.7	4.70
<b>3b'</b>			10 ( <i>trans</i> ) [b]	Öl	206.1	—	0.70
<b>3c</b> 4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	B	77 ( <i>cis</i> )	186–188	200.9	632.5	5.50
<b>3d</b> 4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	B	70 ( <i>cis</i> )	115–116	206.3	432.8	4.77
<b>3e</b> 4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	B	86 ( <i>cis</i> )	184–185	203.0	679.9	5.50

[a] A: Molverhältnis 1/2/AcOH = 1/1/0.5, Tetrahydrofuran, –20 °C, 3 h; B: Molverhältnis 1/2/AcOH = 1/1/1.2, Tetrahydrofuran, –20 °C, 1 h. [b] Gereinigt durch präparative Dünnschichtchromatographie (Hexan/Ether = 5/1; **3b**:  $R_f$  = 0.2, **3b'**:  $R_f$  = 0.3). [c] Befriedigend genaue Massendaten für **3b** und **3b'** sowie Elementaranalysen für **3a**, **3c**–**e** (C  $\pm$  0.33, H  $\pm$  0.16%) wurden erhalten. [d] Relativ zu Me<sub>4</sub>Si in CDCl<sub>3</sub>. [e] Relativ zu Me<sub>2</sub>Se in CDCl<sub>3</sub> (60%). [f] In CDCl<sub>3</sub>.

Die Selenolactame **3** wurden aus dem Lithiumalkinselenolat **1** und den Alkyldienaminen **2** unterhalb –20 °C erhalten und durch <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>77</sup>Se-NMR-, IR- und Massenspektren sowie durch Elementaranalysen identifiziert. Die Anordnung von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zueinander wurde auf der Basis der vicinalen Kopplungskonstanten  $J_{\text{HH}}$  zwischen 4 und 6 Hz als *cis* bestimmt<sup>[4]</sup>. Mit allen Aminen **2** außer mit **2b** wurde praktisch ausschließlich das *cis*-Isomer von **3** gebildet. Zur Erklärung dieser [2+2]-Cycloaddition zu **3** schlagen wir in Analogie zu den Reaktionen der entsprechenden Schwefelverbindungen<sup>[5]</sup> die Beteiligung der kanonischen Grenzstruktur **1'** vor.



Die hier beschriebene Synthese von  $\beta$ -Selenolactamen ist interessant, obwohl sie bisher nur für ein 1-Alkin untersucht wurde, da sie Schwierigkeiten vermeidet, die bei anderen Methoden auftreten: 1) Die Reaktionsbedingungen sind mild und die Verfahren sehr einfach. 2) Die Ausbeuten an **3** sind hoch, und zudem werden meist ausschließlich die *cis*-Isomere erhalten. 3) Die Ausgangsverbindungen sind leicht erhältlich. 4) Da die Reaktion in Lösung durchgeführt wird, gibt es bei Synthesen in kleinem Maßstab keines der Probleme, auf die man bei der heterogenen Reaktion mit Phosphor-pentaselelenid stößt<sup>[3a]</sup>.

### Experimentelles

**3a**: Zu einer Lösung von **1** (1 mmol), erhalten aus Phenylethynyllithium (1 mmol) und Selen (Pulver) in Tetrahydrofuran (10 mL), wird bei –20 °C unter Argon **2a** (181 mg, 1 mmol) gegeben. Anschließend wird die Reaktion mit Essigsäure (72 mg, 1.2 mmol) gequenchet und das Gemisch 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von Ether (20 mL) wird mit Wasser gewaschen (3  $\times$  50 mL) und die organische Phase mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt. Umkristallisieren des Rückstands aus Ether/Hexan (5/1) ergibt **3a** in 89% Ausbeute.—Fp = 180–181 °C. Befriedigende C,H-Analyse. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.59 (d,  $J$  = 5.49 Hz, 1 H, <sup>3</sup>CH), 6.10 (d,  $J$  = 5.49 Hz, 1 H, <sup>4</sup>CH), 7.0–7.4 (m, 13 H, H<sub>arom</sub>), 8.23 (d, 2 H, H<sub>arom</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 63.3 (<sup>3</sup>CH), 71.1 (<sup>4</sup>CH), 118.2, 126.8–138.9 (C<sub>arom</sub>), 202.0 (C=Se).

Eingegangen am 17. November 1989 [Z 3640]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 78531-03-0; **2a**, 538-51-2; **2b**, 80275-06-5; **2c**, 16979-20-7; **2d**, 24431-15-0; **2e**, 29574-09-2; **3a**, 126134-17-6; **3b**, 126134-18-7; **3b'**, 126134-19-8; **3c**, 126134-20-1; **3d**, 126134-21-2; **3e**, 126134-22-3.

[1] M. S. Manhas, A. K. Bose: *Synthesis of Penicillin, Cephalosporin C and Analogs*, Dekker, New York 1969;  $\beta$ -Lactams, *Natural and Synthetic*, Part 1, Wiley-Interscience, New York 1971; D. A. Koppel, *Chem. Heterocycl.*

*Compd.* 42 (1983) 219; J. G. Gleason, *Org. Compd. Sulphur Selenium Tellurium* 3 (1975) 190; R. Mecke, Jr., R. Mecke, *Chem. Ber.* 89 (1956) 343.

[2] Die CAS-on-line-Recherche (1968 bis Oktober 1989) nach  $\beta$ -Thiolactamen ergab 220  $\beta$ -Lactame und 52 Literaturstellen zur Synthese von Thiolactamen.

[3] Nur über die Synthese zweier  $\beta$ -Selenolactame ist bisher berichtet worden, entweder ohne Angabe der Ausbeute oder mit relativ geringer Ausbeute: a) durch Erhitzen eines  $\beta$ -Lactams mit stöchiometrischen Mengen von rotem Phosphor und Selen in Xylol: H. E. Hallam, C. M. Jones, *J. Chem. Soc. A* 1969 1033; b) durch Cycloaddition eines bestimmten Selenoketens an 3,4-Dihydroisochinolin: E. Schaumann, F.-F. Grabley, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 4251.

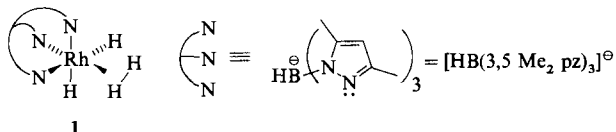
[4] Die Kopplungskonstanten  $J$  (H,H) von *cis*- und *trans*- $\beta$ -Lactamen betragen 4–6 bzw. 2–3 Hz: H. B. Kagan, J. J. Bassetier, J. L. Luche, *Tetrahedron Lett.* 1964 941; K. D. Barrow, T. M. Spotswood, *ibid.* 1965, 3325; R. H. Cox, S. L. Smith, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 1809. *cis*- und *trans*- $\beta$ -Thiolactame haben ähnliche Kopplungskonstanten: A. Vigerani, G. G. Gallo, *J. Heterocycl. Chem.* 4 (1967) 583.

[5] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Chem. Lett.* 1979, 535.

## Synthese und 2D-(<sup>1</sup>H, <sup>103</sup>Rh)-NMR-Studie des ersten „nichtklassischen“, mit Stickstoffdonor-liganden stabilisierten Polyhydridokomplexes\*\*

Von Urs E. Bucher, Thomas Lengweiler, Daniel Nanz, Wolfgang von Philipsborn und Luigi M. Venanzi\*

„Nichtklassische“ Übergangsmetallhydride, d. h. solche mit koordiniertem molekularem Wasserstoff, sind seit einigen Jahren Gegenstand intensiver Untersuchungen<sup>[1–3]</sup>. Die meisten bisher beschriebenen Komplexe dieses Typs enthielten Phosphan- oder Arsanliganden. Wir berichten hier über die Synthese und NMR-spektroskopische Charakterisierung des neuen nichtklassischen Rhodiumhydrids **1**.

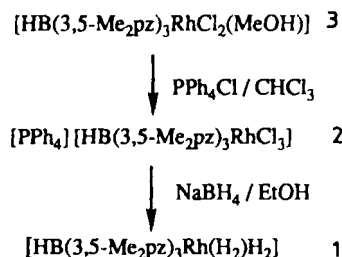


[\*] Prof. Dr. L. M. Venanzi, Dipl.-Chem. U. E. Bucher, Dipl.-Chem. T. Lengweiler  
Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum  
Universitätsstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Dipl.-Chem. D. Nanz, Prof. Dr. W. von Philipsborn  
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich  
Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich (Schweiz)

[\*\*] U. E. B., T. L. und L. M. V. danken für die Unterstützung durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

Die Verbindung wurde aus **3**<sup>[4]</sup> synthetisiert (Schema 1). Sie ist im festen Zustand bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar, zersetzt sich jedoch in Lösung langsam unter Bildung von Rhodiummetall.



Schema 1.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **1** zeigt im Hydrid-Bereich ein Dublett bei  $\delta = -12.76$  [ $J(^{103}\text{Rh}, ^1\text{H}) = 18.1$  Hz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 253 K]. Die zugehörige longitudinale Relaxationszeit  $T_1$  ist extrem kurz und erreicht ein Minimum von 42 ms bei 166 K (400.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CDCl}_3$  2/1). Gemäß bekannter Relaxations-Kriterien<sup>[5]</sup> läßt dies auf koordinierten molekularen Wasserstoff schließen.

Die Anzahl der Hydridoliganden wurde durch sorgfältige Integration ermittelt und mit <sup>1</sup>H-detektierter 2D-(<sup>1</sup>H, <sup>103</sup>Rh)-NMR-Spektroskopie eindeutig bestätigt. Obschon derartige Experimente seit 1979 bekannt sind<sup>[6]</sup>, wurden bisher erst wenige Arbeiten veröffentlicht, die auch das Zentralatom einer Organometallverbindung einbeziehen (siehe z. B. Cabeza et al.<sup>[7]</sup>, Benn und Ruffinska<sup>[8]</sup>). Die hierbei verwendete Aufnahmetechnik zeichnet sich durch einen zweifachen Kohärenz-Transfer aus, wobei sowohl die anfängliche Anregung als auch die Beobachtung des Signals bei der höheren Frequenz erfolgen. Während der Präparationszeit der „klassischen“ Pulssequenz (Abb. 1)<sup>[9]</sup> werden heteronucleare

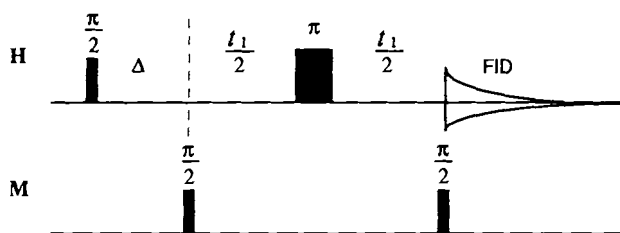


Abb. 1. Standard-Pulsfolge für indirekte 2D-(<sup>1</sup>H, M)-NMR-Spektroskopie [9].

Zwei-Spin-Kohärenzen angeregt; ohne refokussierenden  $\pi$ -Puls wird das Signal in  $t_1$  durch die Kopplung der verbleibenden  $(n - 1)$  Protonen des  $\text{MH}_n$ -Fragments mit diesen Kohärenzen moduliert. Die Aufspaltung des Signals in  $F_1$  entspricht der M-<sup>1</sup>H-Kopplung, da skalare Wechselwirkungen zwischen den durch chemischen Austausch äquivalenten Protonen keinen Einfluß auf das Spektrum haben. Die Linienzahl des resultierenden Multipletts entspricht  $n$ , im Gegensatz zu  $(n + 1)$  in vollständig gekoppelten M-NMR-Spektren. Wenn die <sup>1</sup>H-Senderfrequenz mit der des Hydrid-Signals übereinstimmt, können sowohl die chemische Verschiebung des Metalls als auch die Anzahl der Hydridoliganden direkt aus dem Spektrum (Abb. 2) abgelesen werden.

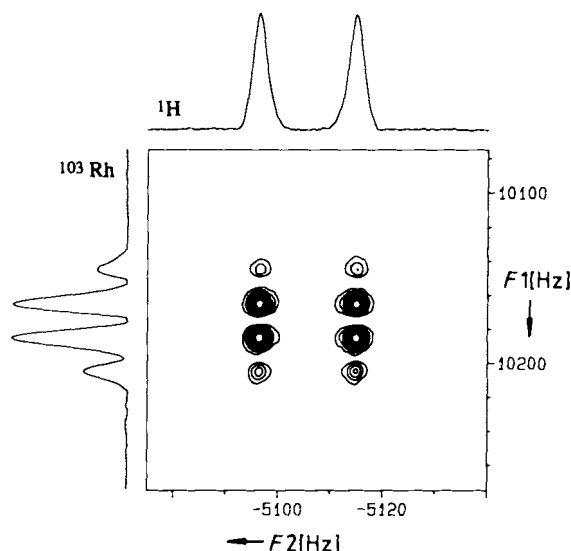


Abb. 2. <sup>1</sup>H-detektiertes (<sup>1</sup>H, <sup>103</sup>Rh)-korreliertes 2D-NMR-Spektrum von **1** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (253 K, 10 mg in 0.6 mL Lösungsmittel, Meßzeit 8 min, Bruker AM-400-WB). Für jede der 48 Spuren in  $t_1$  wurden vier FIDs aufsummiert. Vor der Fourier-Transformation wurden die Daten in  $t_2$  und  $t_1$  mit einer sin- bzw. sin<sup>2</sup>-Funktion gewichtet.

Wir betrachten die hier beschriebene Technik als die Methode der Wahl zur Bestimmung der Anzahl äquivalenter Protonen, die an ein magnetisch unempfindliches Spin1/2-Metallzentrum gebunden sind.

Die von Hamilton et al.<sup>[10]</sup> vorgestellten Rheniumpolyhydridokomplexe  $[\{\text{HB}(\text{pz})_3\}\text{ReH}_6]$  und  $[\{\text{CH}_2(\text{pz})_2\}\text{ReH}_7]$  (pz = Pyrazolyl) weisen ebenfalls Polypyrazolyliganden auf, enthalten jedoch „klassische“ Hydridbindungen wie die kürzlich von Tanke und Crabtree<sup>[11]</sup> beschriebenen Iridiumkomplexe. Unter den ausschließlich durch Stickstoffdonoren stabilisierten Polyhydridokomplexen ist **1** unseres Wissens der erste eines Metalls der Platingruppe und die erste nichtklassische Übergangsmetallverbindung überhaupt. Wie bei phosphanhaltigen Polyhydridokomplexen scheinen nichtklassische Hydride bei Metallen der zweiten Übergangsreihe häufiger aufzutreten als bei denjenigen der dritten.

#### Arbeitsvorschriften

**2:** 372.8 mg (1 mmol)  $\text{PPh}_4\text{Cl}$  wurden zu einer Suspension von 500 mg (1 mmol) **3** in 10 mL  $\text{CHCl}_3$  gegeben; die Mischung wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die resultierende Lösung wurde unter reduziertem Druck eingengt und der Rückstand aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$  umkristallisiert. Ausbeute: 798 mg (95%). Korrekte C,H,N,Cl-Analyse. IR (RbI):  $\tilde{\nu}(\text{B-H}) = 2532(\text{s})$ ,  $\tilde{\nu}(\text{Rh-Cl}) = 330$  und  $316 \text{ cm}^{-1}(\text{m})$ ; <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 200 MHz, 298 K):  $\delta = 7.9 - 7.6$  (m, 20 H, Phenyl), 5.7 (s, 3 H, CH), 2.7 (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.4 (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ).

**1:** 1 g (1.18 mmol) **2** wurden in 10 mL Ethanol unter Argon suspendiert. 179 mg (4.7 mmol)  $\text{NaBH}_4$  in 5 mL Ethanol wurden langsam zugegeben. Nach kurzer Zeit setzte eine intensive Gasentwicklung ein, und es bildete sich ein weißer Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 339.5 mg (71%). Korrekte C,H,N-Analyse. IR (RbI):  $\tilde{\nu}(\text{B-H}) = 2532$  (s),  $\tilde{\nu}(\text{Rh-H}) = 2035 \text{ cm}^{-1}(\text{vs})$ ; <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 250 MHz, 273 K):  $\delta = 5.82$  (s, 3 H, CH), 2.36 (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.13 (s, 9 H,  $\text{CH}_3$ ), -12.76 (d, 4 H Rh-H),  $J(\text{Rh-H}) = 18.1$  Hz. <sup>13</sup>B-NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 80.2 MHz, 298 K,  $\text{B}(\text{OMe})_3$  als Standard):  $\delta = -27.7$ ,  $J(\text{B-H}) = 105$  Hz. <sup>103</sup>Rh-NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 12.6 MHz, 253 K):  $\delta = 805$  (vs.  $\Xi_{\text{ref}} = 3.16$  MHz). Die Verbindung **1** kann direkt aus **3** erhalten werden, jedoch in geringerer Ausbeute (ca. 20%) und weniger rein.

Eingegangen am 27. Dezember 1989 [Z 3704]

[1] G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 451.

[2] R. H. Morris, J. F. Sawyer, M. Shiralian, J. D. Zubowski, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5581.

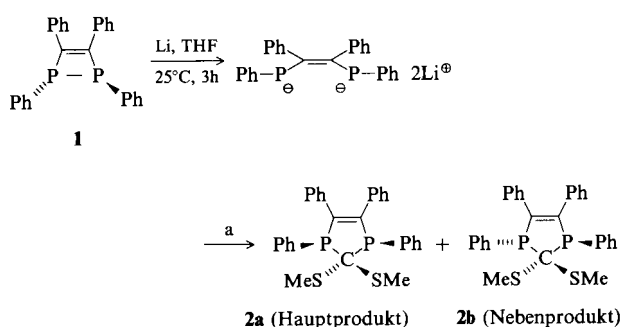
- [3] R. H. Crabtree, M. Lavin, L. Bonnevot, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4032.  
 [4] S. May, P. Reinsalu, J. Powell, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1582.  
 [5] D. G. Hamilton, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4126;  
 C. Ammann, F. Isaia, P. S. Pregosin, *Magn. Reson. Chem.* 26 (1988) 236;  
 F. A. Cotton, R. L. Luck, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 8.  
 [6] L. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4481.  
 [7] J. A. Cabeza, B. E. Mann, C. Brevard, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 65.  
 [8] R. Benn, A. Ruffinska, *Magn. Reson. Chem.* 26 (1988) 895.  
 [9] M. R. Bendall, D. T. Pegg, D. M. Doddrell, *J. Magn. Reson.* 52 (1983) 81;  
 A. Bax, R. H. Griffey, B. L. Hawkins, *ibid.* 55 (1983) 301.  
 [10] D. G. Hamilton, X. Luo, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3198.  
 [11] R. S. Tanke, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3444.

## Ein neuer Weg zu 1,3-Diphospholid-Ionen; Synthese und Röntgenstrukturanalyse eines 1,3-Diphosphoferrocens

Von Nicole Maigrot, Louis Ricard, Claude Charrier und François Mathey\*

Gegenwärtig ist nur ein einziges 1,3-Diphospholid-Ion bekannt. Dieses 2,4,5-Tri-*tert*-butyl-Derivat entsteht als Nebenprodukt bei der Synthese des 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2,4-triphospholid-Ions aus *tert*-Butylphosphaacetylen<sup>[1–3]</sup>. Zur Entwicklung der Chemie dieser sehr interessanten Spezies fehlt ein bequemer und spezifischer Zugang zu Derivaten des 1,3-Diphospholid-Ions. Wir haben einen Weg gefunden, diese Lücke zu schließen, indem wir vom inzwischen leicht zugänglichen 1,2-Dihydro-1,2-diphosphet-Ring<sup>[4]</sup> ausgehen.

Die P-P-Bindung des 1,2,3,4-tetraphenylsubstituierten viergliedrigen Ringes **1** wurde zunächst mit Lithium in THF gespalten<sup>[5]</sup>. Die Umsetzung des resultierenden Dianions mit Kohlenstoffdisulfid und die nachfolgende Alkylierung mit Methyljodid ergab dann in 80 % Ausbeute die 1-*H*-2,3-Dihydro-1,3-diphosphole **2a, b** (Schema 1).



Schema 1. a: 1) CS<sub>2</sub>, –80 °C, 15 min; 2) 2 Äquiv. MeI, –80 bis 25 °C.

Beide Isomere wurden durch Chromatographie rein erhalten. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren des als Hauptprodukt entstandenen *cis*-Isomers **2a** (Tabelle 1) zeigen zwei Signale für die nichtäquivalenten MeS-Gruppen, während die Spektren des in geringerer Menge entstandenen *trans*-Isomers nur ein MeS-Signal enthalten.

Das Gemisch **2a, b** wurde bei Raumtemperatur in THF mit sechs Äquivalenten Lithium umgesetzt. Die anfänglich

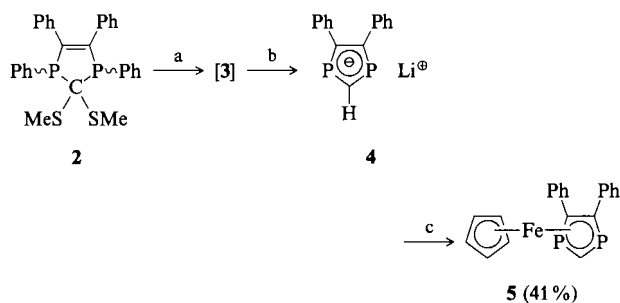
Tabelle 1. Wichtige spektroskopische Daten von **2a, 2b, 5** [a].

<b>2a</b> : <sup>31</sup> P-NMR: δ = 60.3; <sup>1</sup> H-NMR: δ = 1.62 (s, 3H; SMe), 2.44 (t, <sup>4</sup> J(H-P) = 1.36 Hz, 3H; SMe); <sup>13</sup> C-NMR: δ = 13.97 (s; SMe), 14.99 (t, <sup>3</sup> J(C-P) = 21.3 Hz; SMe), 57.90 (t, <sup>1</sup> J(C-P) = 41.5 Hz; P-C-P), 147.50 (dd, <sup>1</sup> J(C-P) = 12.5 Hz, <sup>2</sup> J(C-P) = 5.7 Hz; Ph-C=); MS: <i>m/z</i> 500 ( <i>M</i> <sup>+</sup> , 34%), 453 ( <i>M</i> <sup>+</sup> -SMe, 100), 406 ( <i>M</i> <sup>+</sup> -2SMe, 27)
<b>2b</b> : <sup>31</sup> P-NMR (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ): δ = 74.2; <sup>1</sup> H-NMR: δ = 1.98 (s, 6H; SMe); <sup>13</sup> C-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): δ = 13.27 (t, <sup>3</sup> J(C-P) ≈ 9 Hz; SMe), 52.79 (t, <sup>1</sup> J(C-P) = 37.9 Hz; P-C-P), 147.52 (s, Ph-C=)
<b>5</b> : <sup>31</sup> P-NMR: δ = 5.1; <sup>1</sup> H-NMR: δ = 3.67 (t, <sup>2</sup> J(H-P) = 32.5 Hz, 1H; P-CH-P), 4.54 (s, 5H; Cp), 7.13 (s, 10H; Ph); <sup>13</sup> C-NMR: δ = 74.95 (s; Cp), 81.59 (t, <sup>1</sup> J(C-P) = 71.6 Hz; P-C-P), 110.79 (m; Ph-C=); MS: <i>m/z</i> 374 ( <i>M</i> <sup>+</sup> , 100%)

[a] NMR-Spektren in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 70-eV-EI-Massenspektren, wenn nicht anders angegeben. <sup>1</sup>H-NMR: 200.1 MHz, <sup>13</sup>C-NMR: 50.3 MHz, <sup>31</sup>P-NMR: 32.4 MHz.

beobachteten <sup>31</sup>P-NMR-Signale von **2a** und **2b** verschwanden langsam, an ihre Stelle trat ein größeres Signal bei δ = 229 (**3**) und ein kleineres Signal bei δ = 193 (**4**). Zusatz von *tert*-Butylchlorid oder wasserfreiem NH<sub>4</sub>Cl-Pulver führte zur Umwandlung von **3** in **4** (Schema 2).

Offensichtlich bildet sich **4** durch Protonierung von **3**. Tatsächlich zeigen die Phosphoratome von **3** keine größere <sup>31</sup>P<sup>1</sup>H-Kopplung, während die Phosphoratome von **4** mit einem Proton stark gekoppelt sind: *J*(<sup>31</sup>P<sup>1</sup>H) = 36.6 Hz. Die Lage des P-Signals von **4** im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ähnelt der für das 2,4,5-Tris-*tert*-butyl-1,3-diphospholid-Ion registrierten (δ<sup>31</sup>P = 187.6 in THF<sup>[2]</sup>), und die PH-Kopplungskonstante ähnelt den für Phospholid-Anionen gefundenen<sup>[6]</sup>. Verbindung **4** wurde durch Reaktion mit (η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl)(η<sup>6</sup>-*p*-xylol)eisenhexafluorophosphat<sup>[7]</sup>, die das erwartete 1,3-Diphosphoferrocen **5** lieferte (Schema 2), eindeutig als 4,5-Diphenyl-1,3-diphospholid-Ion identifiziert.



Schema 2. a: 6 Äquiv. Li, THF, 25 °C, 24 h; b: *t*BuCl, 25 °C, 24 h oder NH<sub>4</sub>Cl, 25 °C, 5 min; c: [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(η<sup>6</sup>-1,4-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Fe]<sup>+</sup>PF<sub>6</sub><sup>−</sup>, 25 °C, 4 h.

Bisher war nur ein einziges 1,3-Diphosphoferrocen bekannt<sup>[8]</sup>. Es wurde im Gemisch mit dem entsprechenden 1,2,4-Triphosphoferrocen erhalten und nur <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Daher entschieden wir uns, eine Röntgenstrukturanalyse von **5** durchzuführen (Abb. 1). Der 1,3-Diphospholid-Ring ist nahezu planar. Er und der Cyclopentadienyl-Ring sind eklipsiert und parallel zueinander angeordnet. Das Eisenatom befindet sich näher an der Phospholid- [1.6224(7) Å] als an der Cyclopentadienyl-Ebene [−1.6694(7) Å]. Die auffälligsten Unterschiede zwischen den Strukturen von **5** und 3,4-Dimethyl-1-phosphoferrocen<sup>[10]</sup> liegen in der Parallelität der beiden Ebenen in **5** (bei 3,4-Dimethyl-1-phosphoferrocen beträgt der Diederwinkel 3.18°<sup>[10]</sup>) und in der Aufweitung des intracyclischen Winkels an C1. Komplexe mit offenkettigem η<sup>3</sup>-1,3-Diphosphaalyl weisen kleinere P-C-P-Winkel auf<sup>[11]</sup>.

Die quantitative Umwandlung von **2** in **4** (<sup>31</sup>P-NMR) eröffnet mehrere neue Perspektiven: 1) Über die Wahl ent-

\* Prof. F. Mathey, Dr. N. Maigrot, Dr. L. Ricard, Dr. C. Charrier  
 Laboratoire de Chimie du Phosphore et des Métaux de Transition  
 DCPH Ecole Polytechnique  
 F-91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)