

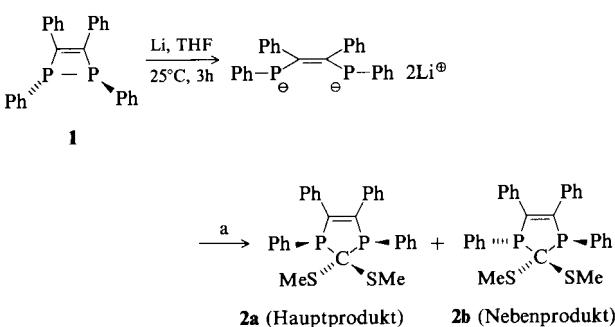
- [3] R. H. Crabtree, M. Lavin, L. Bonneviot, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 4032.
 [4] S. May, P. Reinsalu, J. Powell, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 1582.
 [5] D. G. Hamilton, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4126; C. Ammann, F. Isaia, P. S. Pregosin, *Magn. Reson. Chem.* **26** (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. Rufińska, *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-Diphosphaferrrocens

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*-Butylphosphphaacetylenen^[1-3]. 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^[4] ausgehen.

Die P-P-Bindung des 1,2,3,4-tetraphenylsubstituierten viergliedrigen Ringes **1** wurde zunächst mit Lithium in THF gespalten^[5]. 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_2 , -80°C , 15 min, 2) 2 Äquiv. MeI , -80 bis 25°C .

Beide Isomere wurden durch Chromatographie rein erhalten. Die ^1H - und ^{13}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

[*] 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)

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

2a: ^{31}P -NMR: $\delta = 60.3$; ^1H -NMR: $\delta = 1.62$ (s, 3H; SMe), 2.44 (t, $^4\text{J}(\text{H-P}) = 1.36$ Hz, 3H; SMe); ^{13}C -NMR: $\delta = 13.97$ (s; SMe), 14.99 (t, $^3\text{J}(\text{C-P}) = 21.3$ Hz; SMe), 57.90 (t, $^1\text{J}(\text{C-P}) = 41.5$ Hz; P-C-P), 147.50 (dd, $^1\text{J}(\text{C-P}) = 12.5$ Hz, $^2\text{J}(\text{C-P}) = 5.7$ Hz; Ph-C=); MS: m/z 500 (M^+ , 34%), 453 ($M^+-\text{SMe}$, 100), 406 ($M^+-2\text{SMe}$, 27)

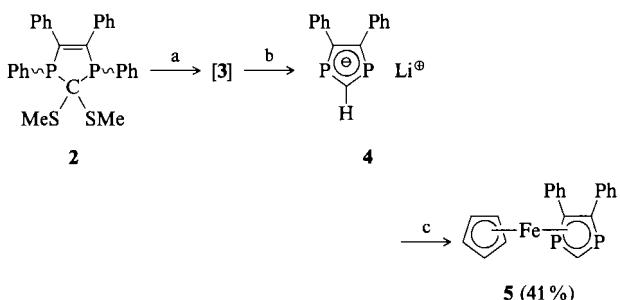
2b: ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 74.2$; ^1H -NMR: $\delta = 1.98$ (s, 6H; SMe); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 13.27$ (t, $^3\text{J}(\text{C-P}) \approx 9$ Hz; SMe), 52.79 (t, $^1\text{J}(\text{C-P}) = 37.9$ Hz; P-C-P), 147.52 (s, PhC=)

5: ^{31}P -NMR: $\delta = 5.1$; ^1H -NMR: $\delta = 3.67$ (t, $^2\text{J}(\text{H-P}) = 32.5$ Hz, 1H; P-CH-P), 4.54 (s, 5H; Cp), 7.13 (s, 10H; Ph); ^{13}C -NMR: $\delta = 74.95$ (s; Cp), 81.59 (t, $^1\text{J}(\text{C-P}) = 71.6$ Hz; P-C-P), 110.79 (m; Ph-C=); MS: m/z 374 (M^+ , 100%)

[a] NMR-Spektren in CD_2Cl_2 und 70-eV-EI-Massenspektren, wenn nicht anders angegeben. ^1H -NMR: 200.1 MHz, ^{13}C -NMR: 50.3 MHz, ^{31}P -NMR: 32.4 MHz.

beobachteten ^{31}P -NMR-Signale von **2a** und **2b** verschwanden langsam, an ihre Stelle trat ein größeres Signal bei $\delta = 229$ (**3**) und ein kleineres Signal bei $\delta = 193$ (**4**). Zusatz von *tert*-Butylchlorid oder wasserfreiem NH_4Cl -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 $^{31}\text{P}^1\text{H}$ -Kopplung, während die Phosphoratome von **4** mit einem Proton stark gekoppelt sind: $J(\text{P}^1\text{H}) = 36.6$ Hz. Die Lage des P-Signals von **4** im ^{31}P -NMR-Spektrum ähnelt der für das 2,4,5-Tris-*tert*-butyl-1,3-diphospholid-Ion registrierten ($\delta^{31}\text{P} = 187.6$ in THF^[12]), und die PH-Kopplungskonstante ähnelt den für Phospholid-Anionen gefundenen^[6]. Verbindung **4** wurde durch Reaktion mit (η^5 -Cyclopentadienyl)(η^6 -*p*-xylol)eisenhexafluorophosphat^[17], die das erwartete 1,3-Diphosphaferrrocen **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: $t\text{BuCl}$, 25°C , 24 h oder NH_4Cl , 25°C , 5 min; c: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^6\text{-1,4-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)\text{Fe}]^+\text{PF}_6^-$, 25°C , 4 h.

Bisher war nur ein einziges 1,3-Diphosphaferrrocen bekannt^[8]. Es wurde im Gemisch mit dem entsprechenden 1,2,4-Triphosphaferrrocen erhalten und nur ^1H - und ^{31}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 ekliptisch 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-phosphaferrrocen^[10] liegen in der Parallelität der beiden Ebenen in **5** (bei 3,4-Dimethyl-1-phosphaferrrocen beträgt der Diederwinkel 3.18° ^[10]) und in der Aufweitung des intracyclischen Winkels an C1. Komplexe mit offenkettigem η^3 -1,3-Diphosphahallyl weisen kleinere P-C-P-Winkel auf^[11].

Die quantitative Umwandlung von **2** in **4** (^{31}P -NMR) eröffnet mehrere neue Perspektiven: 1) Über die Wahl ent-

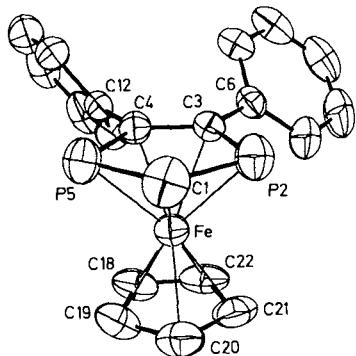


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall [9]. Die Ellipsoide umhüllen 50% der Elektronendichte. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Wichtige Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Fe-P2 2.285(1), Fe-P5 2.277(1), Fe-C1 2.094(5), Fe-C3 2.094(4), Fe-C4 2.084(4), Fe-(C18-C22) 2.045 bis 2.065(5), P2-C1 1.745(5), P2-C2 1.779(4), P5-C1 1.760(6), P5-C4 1.785(4), C3-C4 1.418(6), C-C (C_6H_5) 1.394(8) bis 1.422(8); P2-C1-P5 119.7(3), C1-P2-C3 93.5(2), C1-P5-C4 92.9(2), P2-C3-C4 116.7(3), P5-C4-C3 117.1(3).

sprechender 1,2-Diphosphete^[4] läßt sich das Substitutionsmuster von **4** leicht variieren. 2) In Vorversuchen zeigte sich, daß eine η^1 -Koordination der beiden Phosphor-Atome nicht gehinderter 1,3-Diphospholid-Spezies möglich ist (schwierig scheint eine derartige Koordination im Fall des stark gehinderten 2,4,5-Tri-*tert*-butyl-Derivats^[8]). 3) Das 2-H-Atom des 1,3-Diphospholid-Liganden in η^5 -Komplexen wie **5** könnte substituiert werden. Diese Möglichkeiten werden gegenwärtig von uns untersucht.

Experimentelles

Synthese von **2a, b**: Die P-P-Bindung von 3.94 g (10 mmol) **1** wird durch dreistündiges Röhren mit 140 mg (20 mmol) Lithium in 20 mL THF unter Argon gespalten. Dann wird die Lösung auf -80°C abgekühlt und mit 600 μL (10 mmol) CS_2 versetzt. Nach 15 min werden tropfenweise 1.24 mL (20 mmol) Methyliodid zugefügt. Nach weiteren 15 min bei -80°C wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abziehen des THF wird die Mischung zur Abtrennung von unumgesetztem **1** mit Hexan/Toluol 50/50 und dann mit Toluol an Silicagel 60 chromatographiert. Etwa 10% unumgesetztes **1** wird so zurückgewonnen, und man erhält 80% blaßgelbe Kristalle eines Gemisches der beiden Isomere **2a** und **2b**.

Synthese von **5**: Eine Lösung von 2 g (4 mmol) **2** in 20 mL THF wird in Argonatmosphäre 24 h bei Raumtemperatur mit 170 mg (24 mmol) Lithiumdraht (1% Na) gerührt. Zu dem so erhaltenen **3** wird 1 mL (24 mmol) iBuCl gegeben, und man läßt das Reaktionsgemisch weitere 24 h stehen. Das dabei gebildete **4** setzt man schließlich mit 1.5 g (4 mmol) $[\text{CpFe}(\text{C}_8\text{H}_{10})]^{\oplus}\text{PF}_6^{\ominus}$ bei Raumtemperatur zu **5** um (4 h). Das Reaktionsgemisch wird über Silicagel (20 g, Säule 8 \times 2.6 cm; CH_2Cl_2) filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der so erhaltene Feststoff an Silicagel chromatographiert (100 g, Säule 21 \times 3.6 cm; Hexan/ CH_2Cl_2 70/30). Das erwartete Produkt **5** erhält man mit der hellroten Kopffraktion (41% Ausbeute). **5** kann bei $120^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr sublimiert werden, um einen ölichen Rückstand zu entfernen, der durch Chromatographie nicht abzutrennen ist. Ferner kann **5** aus Toluol/Methanol 5/95 umkristallisiert werden.

Eingegangen am 30. November 1989 [Z 3661]

CAS-Registry-Nummern:

1, 96693-28-6; **2a**, 126134-65-4; **2b**, 126134-66-5; **4**, 126134-67-6; **5**, 126134-68-7; $[\text{CpFe}(\text{C}_8\text{H}_{10})]^{\oplus}\text{PF}_6^{\ominus}$, 34978-37-5.

- [1] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1146.
- [2] A. H. Cowley, S. W. Hall, *Polyhedron* 8 (1989) 849.
- [3] R. Bartsch, J. F. Nixon, *Polyhedron* 8 (1989) 2407.
- [4] L. Ricard, N. Maigrot, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem.* 99 (1987) 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 548.
- [5] C. Charrier, J. Guilhem, F. Mathey, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 3; C. Charrier, N. Maigrot, F. Mathey, F. Robert, Y. Jeannin, *Organometallics* 5 (1986) 623.
- [6] C. Charrier, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5025.
- [7] Die Reaktion kationischer (η^5 -Cyclopentadienyl) η^6 -aren)eisen-Komplexe mit Phospholid-Anionen ergibt die entsprechenden Monophosphaserrocene: R. M. G. Roberts, A. S. Wells, *Inorg. Chim. Acta* 112 (1986) 171.

- [8] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* 340 (1988) C37.

[9] Kristalle von **5** wurden bei -18°C aus einer Methanol-Toluol-Lösung der Verbindung gezüchtet. Die Daten wurden bei $18 \pm 1^\circ\text{C}$ mit einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer gesammelt. Die Kristallstruktur wurde unter Verwendung des von Enraf-Nonius gelieferten SDP-Pakets gelöst und verfeinert. Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.194(1)$, $b = 9.841(1)$, $c = 16.818(1)$ \AA , $\beta = 95.05(1)^\circ$; $V = 1680.71 \text{\AA}^3$; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.487 \text{ g cm}^{-3}$; CuK_α -Strahlung ($\lambda = 1.54184 \text{\AA}$). Graphit-Monochromator; $\mu = 90.6 \text{ cm}^{-1}$; $F(000) = 768$. Im Bereich von $2^\circ \leq 2\theta \leq 150.0^\circ$ wurden insgesamt 3683 unabhängige Reflexe gemessen, von denen 1683 als nicht beobachtet eingestuft wurden ($F^2 < 3.0\sigma(F^2)$), es blieben 2000 für die Lösung und Verfeinerung. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, was eine Lösung für 12 der 23 Schweratome ergab. Die Lageparameter der Wasserstoffatome wurden in den letzten Stufen der Kleinstquadrat-Verfeinerung mit fixierten thermischen Parametern, die das 1.3fache derjenigen des Träger-C-Atoms betragen, verfeinert, während für alle anderen Atome anisotrope Temperaturfaktoren verwendet wurden. Es wurde ein Nicht-Poisson-Wichtungsschema mit einem p -Faktor von 0.08 angewendet, Konvergenz bei $R = 0.047$, $R_w = 0.064$, GOF = 1.27. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54551, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [10] F. Mathey, A. Mitschler, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3537.

- [11] R. Appel, W. Schuhn, F. Knoch, *Angew. Chem.* 97 (1985) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 420.

Entflechtung überlagernder Multipletts in zweidimensionalen NMR-Korrelationsspektren durch selektive Inversion der Spins der Kopplungspartner **

Von *Lyndon Emsley, Peter Huber*
und *Geoffrey Bodenhausen**

Die zweidimensionale Korrelationsspektroskopie (COSY) ist eine etablierte, einfache und effiziente Technik, um Systeme gekoppelter Spins zu identifizieren^[1]. Die Kopplungsnetzwerke, die aus den Spektren abgeleitet werden können, enthalten Informationen über die Zahl der Spins, deren eventuelle magnetische oder chemische Äquivalenz, die chemischen Verschiebungen sowie die Größe und das Vorzeichen der skalaren Kopplungskonstanten^[2-4]. In vielen Fällen kann der Großteil eines Spinsystems aus einem schlecht aufgelösten Übersichtsspektrum abgelesen werden, das in weniger als einer Stunde z. B. mit einem doppelquantengefilterten COSY-Experiment^[5] aufgenommen werden kann. Um eine Hypothese über das Netzwerk gekoppelter Spins zu bestätigen, kann es nötig sein, die Feinstruktur der Multipletts zu untersuchen, wozu eine höhere Auflösung erforderlich ist. Man könnte dann informativere Experimente wie E. COSY^[6, 7], PE. COSY^[8] oder z-COSY^[9, 10] benutzen. Sehr oft ist es jedoch nicht notwendig, das gesamte zweidimensionale Spektrum detailliert zu untersuchen. Typischerweise bereiten nur ein oder zwei Multipletts eines schlecht aufgelösten Übersichtsspektrums Schwierigkeiten bei der Interpretation. In solchen Fällen ist es zeitsparend, die Multipletts, für die man sich interessiert, herauszugreifen und zu vergrößern, was durch Experimente wie Pseudo-COSY^[11] oder Soft-COSY^[12] und verwandte Methoden bewerkstelligt werden kann.

[*] Prof. Dr. G. Bodenhausen, L. Emsley, P. Huber
Section de Chimie, Université de Lausanne
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde teilweise von der Spectrospin AG, Schweiz, dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Commission pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique (CERS) unterstützt.