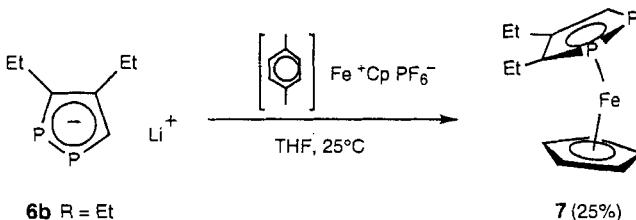


dung dieses partiell delokalisierten Anions wird die Spaltung der P-Ph-Bindung im zweiten Schritt, der zu **6** führt, ausgeschlossen. Die Anionen von **6** lassen sich anhand ihrer tieffeldverschobenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale ( $\delta = 152$ –206) und ihrer großen Kopplungskonstanten  $^1\text{J}(\text{P},\text{P})$  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  $\text{PCl}_3$  ( $12 \times 10^{-3}$  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  $\text{PCl}_3$ -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  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $8 \times 10^{-2}$  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>[1]</sup>, und seit den frühen achtziger Jahren sind die Strukturen im Kristall von vier unterschiedlichen Formen dieses Proteins bekannt<sup>[2]</sup>. In der Desoxy-Form werden die beiden  $\text{Fe}^{II}$ -Ionen von einer Hydroxy- und zwei Carboxylatgruppen überbrückt. Die Koordinationssphären der beiden  $\text{Fe}^{II}$ -Ionen sind sehr unterschiedlich: An das eine hexakoordinierte  $\text{Fe}^{II}$ -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  $\text{O}_2$  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)

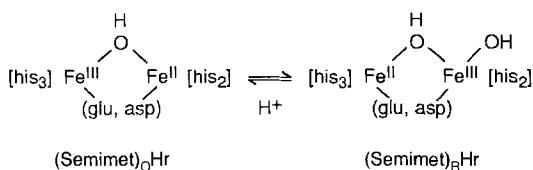
Dr. J. Laugier  
 Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée Laboratoire SP2M/S, Centre d'Etudes de Grenoble (Frankreich)

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.

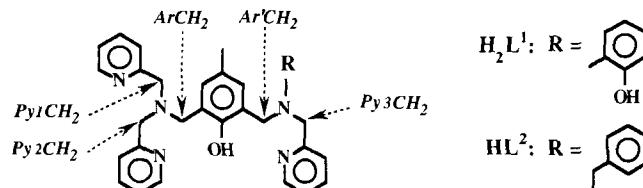
getauscht werden, wodurch man zu den entsprechenden, strukturell charakterisierten Met-Formen gelangt<sup>[2]</sup>. Außer den  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}]$ - und  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}]$ -Zuständen wurden auch zwei gemischvalente  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]$ -Formen nachgewiesen, die entweder durch Oxidation der Desoxy-Form ((Semimet)<sub>0</sub>Hr) oder durch Reduktion der Met-Form ((Semimet)<sub>R</sub>Hr) erhalten werden. An Semimet-Formen sind bisher keine Röntgenstrukturanalysen durchgeführt worden, aber EXAFS<sup>[3]</sup> und andere spektroskopische Untersuchungen<sup>[4]</sup> zeigen, daß eine  $\text{Fe}^{\text{II}}(\mu\text{-OH})\text{Fe}^{\text{III}}$ -Einheit vorliegt. NMR-Experimente in Lösung an (Semimet)<sub>R</sub>Hr-Derivaten haben nachgewiesen, daß die Ladung der beiden Ionen lokalisiert ist<sup>[5]</sup>. Kurtz et al.<sup>[6]</sup> und Solomon et al.<sup>[7]</sup> haben vorgeschlagen, daß sich die beiden Semimet-Formen gemäß der in Schema 1 wiedergegebenen Formeln in der Anordnung der unterschiedlich geladenen Fe-Ionen in bezug auf die Ligandenumgebung unterscheiden.



Schema 1. Strukturvorschlag für die Semimet-Formen von Hämerythrin. his = Histidin, glu = L-Glutaminsäure, asp = L-Asparaginsäure.

In den letzten zehn Jahren wurden zahlreiche ( $\mu$ -Oxo)dieisen(III)-Komplexe, die die physikalischen Eigenschaften von MetHr nachahmen, synthetisiert<sup>[8]</sup>. Da jedoch bei den meisten beide  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen koordinativ gesättigt sind, sind sie katalytisch nicht aktiv. Nur in einem Komplex ist der unsymmetrische Aufbau des aktiven Zentrums nachempfunden<sup>[9]</sup>, und dieser ist auch bei der Disproportionierung von Wasserstoffperoxid katalytisch aktiv. Auch Dieisen(II)-<sup>[10]</sup> und gemischvalente Verbindungen wurden untersucht<sup>[11]</sup>, wobei für die Modellierung der Semimet-Formen Liganden eingesetzt wurden, die eine Phenoleinheit zur Nachahmung der Hydroxobrücke von Hr enthalten und bevorzugt zweikernige Komplexe bilden. Alle bisher synthetisierten Modellkomplexe sind koordinativ gesättigt und symmetrisch aufgebaut. Letztere Eigenschaft bewirkt die Delokalisierung der Ladung der beiden Eisenzentren in Lösung bei Raumtemperatur, wie NMR-Experimente belegen<sup>[11]</sup>. Dieser Befund ist nicht in Einklang mit den Eigenschaften der Proteine.

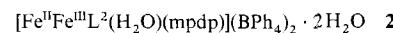
Um die Struktur und die Eigenschaften von Hr und verwandten Proteinen zu modellieren, haben wir neue Brückenliganden für Dieisenkomplexe synthetisiert (Schema 2), die die beiden Fe-Ionen durch eine Phenolat- und weitere Donorgruppen koordinieren und die wichtigsten Merkmale der aktiven Zentren der Proteine nachahmen. Vor kurzem berichteten wir über die Struktur des  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]$ -Komplexes **1** mit dem Liganden  $\text{H}_2\text{L}^1$  (Schema 2), der einem der Fe-Ionen eine terminale Phenolatgruppe zur Verfügung stellt<sup>[12]</sup>. In dieser Arbeit beschreiben wir



Schema 2. Strukturformeln der Liganden  $\text{H}_2\text{L}^1$  (1) und  $\text{HL}^2$  (2) und Bezeichnung der Methylengruppen (siehe Diskussion der NMR-Spektren).

die Synthese und Struktur des ersten Modellkomplexes für SemimetHr, der die unsymmetrische Koordination des aktiven Zentrums des Proteins durch Histidineinheiten imitiert und an einem Fe-Zentrum eine freie Koordinationsstelle hat. Außerdem zeigen NMR-spektroskopische Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen, daß die Ladung der Fe-Zentren in Lösung bei Raumtemperatur wie bei (Semimet)<sub>R</sub>Hr lokalisiert ist. Analoge Messungen für Komplex **1** belegen die Lokalisierung der Ladung analog der von (Semimet)<sub>R</sub>Hr.

Wir synthetisierten den Liganden  $\text{HL}^2$  um die Ligandenumgebung des aktiven Zentrums von Hr nachzuahmen; er enthält drei Stickstoff-Koordinationsstellen für das erste und zwei weitere für das zweite Fe-Zentrum<sup>[13]</sup>. Bei der Reaktion von  $\text{HL}^2$  mit zwei Äquivalenten  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und einem Äquivalent Dinatrium-1,3-benzoldipropionat ( $\text{Na}_2\text{mpdp}$ ) entsteht nach Zugabe von Natriumtetraphenylborat ein blaßvioletter Niederschlag von **2**. Nach dem Umkristallisieren aus Acetonitril/Mes-



thanol erhält man für die Kristallstrukturanalyse geeignete dunkelviolette Kristalle von **2**<sup>[14]</sup>. Die Elementaranalyse sowie spektroskopische und magnetische Untersuchungen belegen die postulierte Zusammensetzung und den gemischvalenten Zustand von **2**.

Die Struktur des Kations von **2** ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Verbindung besteht aus diskreten Komplex-Kationen und

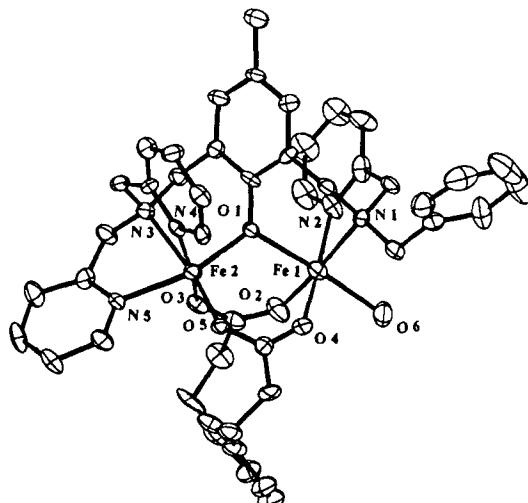


Abb. 1. Struktur des Kations  $[\text{Fe}_2\text{L}^2(\text{mpdp})\text{CH}_2\text{O}]^{2+}$  im Kristall von **2**. Wichtige Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Fe1  $\cdots$  Fe2 3.409(1), Fe1-O1 2.115(6), Fe1-O2 2.084(6), Fe1-O4 2.128(6), Fe1-O6 2.156(8), Fe1-N1 2.254(5), Fe1-N2 2.191(7), Fe2-O1 1.952(4), Fe2-O3 1.996(5), Fe2-O5 1.948(5), Fe2-N3 2.215(5), Fe2-N4 2.173(7), Fe2-N5 2.156(6), Fe1-O1-Fe2 113.9(2).

Tetraphenylborat als Gegenionen. Die beiden Eisen-Ionen werden von den Sauerstoffatomen der Phenolat- und der zwei Carboxylatgruppen des mpdp-Liganden verbrückt. Die Koordinationssphäre des Fe2-Zentrums wird durch ein tertiäres und zwei Pyridin-Stickstoffatome vervollständigt, die des Fe1-Zentrums durch ein tertiäres und ein Pyridin-Stickstoffatom sowie ein Sauerstoffatom eines Wassermoleküls. Der Fe-Fe-Abstand beträgt 3.409 Å und stimmt gut mit dem durch EXAFS<sup>[3]</sup> für das Azid-derivat von SemimetHr bestimmten Wert von 3.457 Å und den für andere Bis( $\mu$ -carboxylato)( $\mu$ -phenolato)dieisen(II,III)-Kom-

plexen ermittelten Abständen<sup>[11]</sup> überein. Die Fe-O-Fe-Einheit ist stark asymmetrisch: Der Fe2-O1-Abstand ist 0.16 Å kürzer als der Fe1-O1-Abstand. Die anderen Metall-Ligand-Abstände weisen dieselbe Tendenz auf, was darauf schließen läßt, daß die Ladung der Eisen-Ionen lokalisiert ist: Das Fe2-Ion mit  $N_3O_3$ -Umgebung hat die Oxidationsstufe +III, während das Fe1-Ion mit  $N_2O_4$ -Umgebung die Oxidationsstufe +II aufweist. Erwähnenswert ist, daß diese Zuordnung genau die Umkehrung der für den Phenolatokomplex **1** gefundenen Situation ist, wo die terminale Phenolatgruppe das Eisen(III)-Ion in der  $N_2O_4$ -Umgebung stabilisiert.

Auf die Lokalisierung der Elektronen in festem **2** deuten auch die Mößbauer-Spektren im Bereich von 80–300 K hin. Das Spektrum bei 80 K weist zwei durch Quadrupol-Wechselwirkungen aufgespaltene Doublets mit Isomerieverschiebungen von 0.475(4) bzw. 1.196(4)  $mm\ s^{-1}$  (bezogen auf metallisches Eisen bei Raumtemperatur), eine Aufspaltung von 0.329(6) bzw. 2.657(7)  $mm\ s^{-1}$  und relative Flächenanteilen von 51(1) bzw. 49(1)% auf. Das erste Doublet ist zweifellos dem High-spin-Fe<sup>III</sup>-Zentrum Fe2, das zweite dem High-spin-Fe<sup>II</sup>-Zentrum Fe1 zuzuordnen. Ähnliche Mößbauer-Parameter wurden für Semimet<sub>Hr</sub> erhalten<sup>[11]</sup>.

Die elektrochemischen Eigenschaften von **2** wurden in Acetonitril mit 0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat untersucht. Das Cyclovoltammogramm von **2** zeigt eine Reduktionswelle (Einelektronenreduktion) bei  $-0.36\ V_{Ag/Ag^+}$  und eine Oxidationswelle bei ca.  $0.5\ V_{Ag/Ag^+}$ <sup>[15]</sup>. Letztere überlappt mit der Oxidationswelle des Tetraphenylborat-Anions und entzieht sich daher einer exakten coulometrischen Analyse. Spektroskopische Untersuchungen der elektrochemischen Vorgänge zeigen, daß die Reduktion dem Paar  $[Fe^{II}Fe^{III}]/[Fe^{II}Fe^{III}]$  und die Oxidation der Bildung des  $Fe_2^{III}$ -Derivats zuzuordnen ist.

Sowohl **1** als auch **2** wurden  $^1H$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Zuordnung der Signale erfolgte mit Hilfe chemisch substituierter Derivate (Austausch von mpdp gegen Acetat),  $T_1$ -Messungen und COSY-Experimenten sowie durch den Vergleich mit Spektren verwandter Verbindungen<sup>[10a, 11a, 16]</sup>. Es gibt bei beiden Komplexen mehrere Hinweise darauf, daß die Ladung der zwei Eisen-Ionen auch in Lösung bezüglich der NMR-Zeitskala lokalisiert ist und die Struktur in Lösung der im Festkörper entspricht<sup>[17]</sup>. Diese Befunde werden eindeutig durch die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren belegt. Abbildung 2a zeigt die reduzierten chemischen Verschiebungen der äquatorialen Protonen der fünf Methylengruppen von Komplex **1** als Funktionen des Kehrwertes der Temperatur. (Äquatoriale Protonen sind innerhalb der Metallacylen in Analogie zu Cyclohexan definiert.) Es ist deutlich erkennbar, daß die zwei Protonen  $Ar'CH_2(\text{äq})$  und  $Py3CH_2(\text{äq})$  sich ähnlich verhalten, während die anderen drei  $ArCH_2(\text{äq})$ ,  $Py1CH_2(\text{äq})$  und  $Py2CH_2(\text{äq})$  davon stark abweichen. Dieser Unterschied ist nur dann verständlich, wenn sich die ersten beiden Protonen in der Nähe eines magnetisch isotropen Fe<sup>III</sup>-Ions und die anderen drei Protonen in der Nähe eines magnetisch anisotropen Fe<sup>II</sup>-Ions befinden. Die Auswertung des Diagramms in Abbildung 2b läßt für **2** die analoge Interpretation zu, nur muß in diesem Fall die Ladung der beiden Eisen-Ionen umgekehrt werden. Diese Experimente zeigen, daß bei beiden Komplexen bei Raumtemperatur in Lösung die Ladung der Fe-Zentren lokalisiert ist und die Lokalisierung in beiden Fällen derjenigen im Festkörper entspricht: In **1** befindet sich das Fe<sup>II</sup>-Ion in der  $N_3O_3$ -Umgebung, während es in **2** die Koordinationsphäre mit dem austauschbaren Liganden (in diesem Fall einem Aqualiganden) besetzt.

Die Übereinstimmung bei der Ladungskalisierung in einer bestimmten Ligandenumgebung von **1** und **2** mit (Semimet)<sub>R</sub>Hr

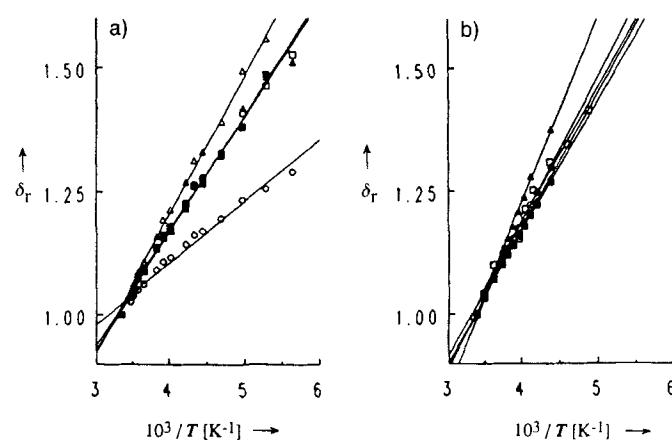


Abb. 2. Reduzierte chemische Verschiebung ( $\delta_r$  ist der Quotient aus der chemischen Verschiebung bei der jeweiligen Temperatur und der chemischen Verschiebung bei einer Referenztemperatur, hier 293 K) als Funktion des Kehrwertes der Temperatur für die äquatoriale Protonen von Komplex **1** (a) und Komplex **2** (b);  $ArCH_2(\text{äq})$  (□),  $Py1CH_2(\text{äq})$  (Δ),  $Py2CH_2(\text{äq})$  (○),  $Ar'CH_2(\text{äq})$  (■),  $Py3CH_2(\text{äq})$  (▲).

bzw. (Semimet)<sub>R</sub>Hr stützt die Kurtz-Solomon-Hypothese. Versuche zur Reaktivität von **2** zeigen, daß der terminale Aquäligand problemlos ersetzt werden kann. Die so zugängliche, vielfältige Chemie wird zur Zeit untersucht.

#### Experimentelles

Zu einer Lösung von 0.2 g (0.38 mmol)  $HL^2$  in 6 mL Methanol werden nach und nach eine Lösung von 0.31 g (0.76 mmol)  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  in 3 mL Methanol und eine Lösung von 110 mg (0.38 mmol)  $Na_2mpdp$  [18] in 5 mL Methanol gegeben. Nach 4 h Röhren der violetten Lösung wird eine Lösung von 0.53 g (1.52 mmol)  $NaBPh_4$  in 6 mL Methanol zugegeben und ca. 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Der blaßviolette Niederschlag wird abfiltriert, aus Acetonitril/Methanol umkristallisiert, wobei dunkelviolette Kristalle von **2** (0.32 g, 56% Ausbeute) entstehen. Korrekte Elementaranalyse und Massenspektrum.

Eingegangen am 15. August,  
veränderte Fassung am 30. November 1994 [Z 7237]

**Stichworte:** Bioanorganische Chemie · Eisenverbindungen · Hämythrin · Komplexe mit Stickstoffliganden · Komplexe mit Sauerstoffliganden

- [1] J. Sanders-Loehr in *Iron Carriers and Iron Proteins* (Hrsg.: T. M. Loehr), VCH, New York, 1989, S. 373.
- [2] M. A. Holmes, I. Le Trong, S. Turley, L. C. Sieker, R. E. Stenkamp, *J. Mol. Biol.* 1991, 218, 583, zit. Lit.
- [3] R. C. Scarrow, M. J. Maroney, S. M. Palmer, L. Que, A. L. Roe, S. P. Salowe, J. Stubbe, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 7857.
- [4] H. Thomann, M. Bernardo, J. M. McCormick, S. Pulver, K. K. Andersson, J. D. Lipscomb, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 8881.
- [5] M. J. Maroney, D. M. Kurtz, J. M. Nocek, L. L. Pearce, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 6871.
- [6] L. L. Pearce, D. M. Kurtz, Y.-M. Xia, P. G. Debrunner, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 7286.
- [7] J. M. McCormick, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 2005.
- [8] D. M. Kurtz, *Chem. Rev.* 1990, 90, 585.
- [9] B. Mauerer, J. Crane, J. Schuler, K. Wieghardt, B. Nuber, *Angew. Chem.* 1993, 105/6; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 289.
- [10] a) A. S. Borovik, M. P. Hendrich, T. R. Holman, E. Münck, V. Papaeifhymiou, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 6031; b) K. S. Hagen, R. Lachicotte, *ibid.* 1992, 114, 8741, zit. Lit.
- [11] a) A. S. Borovik, V. Papaeifhymiou, L. F. Taylor, O. P. Anderson, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 6183; b) M. S. Mashuta, R. J. Webb, J. K. McCusker, E. A. Schmitt, K. J. Oberhausen, J. F. Richardson, R. M. Buchanan, D. N. Hendrickson, *ibid.* 1992, 114, 3815.
- [12] E. Bernard, W. Moneta, J. Laugier, S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, J.-P. Tuchagues, J.-M. Latour, *Angew. Chem.* 1994, 106, 914; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 887.

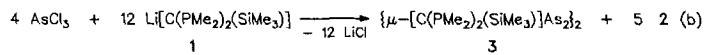
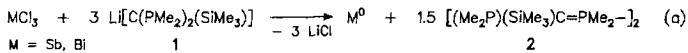
- [13] Der Ligand wurde wie  $H_2L^1$  hergestellt [12]; in der letzten Stufe der Aminierungsreaktion, wurde jedoch (2-Pyridylmethyl)benzylamin eingesetzt, vgl. Lit. [12], dort Lit. 9 Massenspektrum für  $HL^2$  ( $FAB^+$ , Dichlormethan/Nitrobenzylalkohol):  $530 M - H^+$ .
- [14] Kristallstrukturdaten: triklin, Raumgruppe  $P1$ ,  $a = 13.208(5)$ ,  $b = 13.700(6)$ ,  $c = 23.88(1)$  Å,  $Z = 2$ ,  $V = 4163.5$  Å $^3$ , Meßtemperatur = 294 K,  $Mo_K\alpha$ -Strahlung, ( $\lambda = 0.7107$  Å), 14538 symmetrieeinabhängige Reflexe, 4944 mit  $F > 4\sigma(F)$ ,  $R = 0.077$ ,  $R_w = 0.058$ , Strukturlösung mit Direkten Methoden, berechnete Wasserstoffpositionen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [15] Nach der elektrochemischen Oxidation des Tetraphenylborat-Ions erscheint eine Oxidationswelle bei  $+0.48 V_{Ag/Ag^+}$ . Coulometrische Analyse und Cyclovoltammogramm zeigen, daß beide Oxidationen Einelektronentransfers und reversibel sind.
- [16] a) L.-J. Ming, H. G. Jang, L. Que, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 359; b) Z. Wang, T. R. Holman, L. Que, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 78.
- [17] Der kleinere spektrale Bereich ( $\Delta\delta = 400$ ) der NMR-Signale bei Komplexen mit delokalisierte Ladung im Vergleich zu dem der hier besprochenen Verbindungen ist ein Zeichen für die Mittlung der Signale aufgrund der Delokalisierung. Das Auftreten von Signalen mit negativen chemischen Verschiebungen ist typisch für Eisen(II)-Komplexe [10a, 16a]. Das Vorhandensein von „echten“ Fe<sup>II</sup>-Ionen wird zudem durch den Vergleich mit Spektren von Heterodimetall-Komplexen belegt [16b].
- [18] R. H. Beer, W. B. Tolman, S. G. Bott, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 557.

## Eine neue Methode zur Synthese amphipolarer Phosphorheterocyclen\*\*

Hans H. Karsch\*, Eva Witt, Arnold Schneider, Eberhardt Herdtweck und Maximilian Heckel

Professor Alfred Schmidpeter zum 65. Geburtstag gewidmet

Diphosphinomethanide haben sich gegenüber Koordinationszentren von Elementen der s/p-, d- und f-Reihe als variationsreiche Ligandsysteme erwiesen<sup>[1]</sup>. In oxidativen Kupplungsreaktionen mit Übergangsmetallzentren sind dabei auch C-C-, C-P- und P-P-Verknüpfungen möglich, wobei als Zwischenstufen auch reduzierte Metallkomplexe mit den neuformierten Organophosphorliganden isolierbar sind<sup>[2]</sup>. Analoge Redoxreaktionen werden auch mit einigen Hauptgruppenelementen<sup>[3]</sup> und deren Verbindungen beobachtet, z.B. nach Gleichung (a)



Dabei werden Antimon- und Bismuttrichlorid unter Bildung des Doppelylids **2** zur nullwertigen Stufe reduziert. Bei der analogen Reaktion mit  $AsCl_3$  entstand Verbindung **3** mit Arsen in der mittleren Oxidationsstufe +0.5. Somit konnte erstmals bei Hauptgruppennmetallzentren auch eine reduzierte Zwischenstufe erhalten und charakterisiert werden<sup>[4]</sup>.

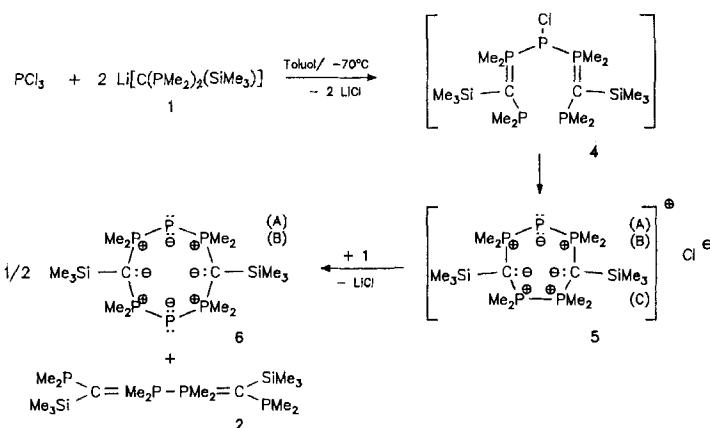
[\*] Prof. Dr. H. H. Karsch, Dipl.-Chem. E. Witt, Dr. A. Schneider, Dr. E. Herdtweck<sup>[4+]</sup>, Dipl.-Chem. M. Heckel<sup>[4+]</sup>  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching  
Telefax: Int. + 89/3209-3132

[+] Röntgenstrukturanalysen

[\*\*] Wir danken Herrn J. Riede für die Kristallmontierung und Datensammlung.

Durch Verwendung des noch weniger leicht reduzierbaren  $PCl_3$  sollte deshalb ein neuer Zugang zu reduzierten Phosphorverbindungen möglich sein; da beide Phosphinogruppen von Diphosphinomethaniden reagieren können, müßte eine Heterocyclenbildung begünstigt sein. Tatsächlich läßt sich dieses Konzept zur Synthese neuer Phosphorheterocyclen nutzen, die Phosphor der Oxidationsstufe +1 als Ringglieder enthalten. Allerdings führen komplizierte Reaktionsabläufe dabei zum Teil auch zu völlig unerwarteten Ergebnissen.

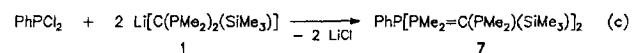
Wird  $PCl_3$  mit **1** in Toluol umgesetzt, wird eine Reaktionsfolge in Gang gesetzt, die sich gemäß Schema 1 formulieren läßt. Der entscheidende Schritt dabei ist die oxidative „Außenosphären-Verknüpfung“<sup>[5]</sup> der endständigen  $PM_2$ -Gruppen



Schema 1. Reaktion von  $PCl_3$  mit **1** in Toluol.

und die dadurch erzielte Ringbildung unter Reduktion des zentralen P-Atoms; es resultiert das Derivat **5** des „Penta-phosphacycloheptatrienyl-Kations“<sup>[6]</sup>. **5** ist eine neue Variante bisphosphoranstabilisierter Phosphanylium-Ionen<sup>[7]</sup>. Dementsprechend setzt die weitere Umsetzung von **5** mit **1** unter Lithiumchloridabspaltung und Einbau des anionischen Diphosphinomethanids das Doppelylid **2** frei. Wegen der weitgehenden Analogie zu entsprechenden, allerdings auf anderem Weg hergestellten achtgliedrigen Ringverbindungen<sup>[8]</sup> formulieren wir das Endprodukt **6** als Dimer<sup>[9]</sup>.

Die in Schema 1 skizzierte Reaktionsfolge wird durch folgende Befunde erhärtet: Wird die Chlorid-Abgangsgruppe durch eine Phenylgruppe ersetzt, ist auch die Redoxreaktion unter P-P-Bindungsbildung blockiert. Nach Gleichung (c) läßt sich infolgedessen **7** erhalten.



Unseres Wissens ist **7** das erste 1,3-Bis(alkyliden)-1λ<sup>5</sup>,3λ<sup>5</sup>-triphosphoran, d.h. ein Doppelylid, in welchem die beiden λ-Phosphoratome durch ein λ<sup>3</sup>-Phosphoratom verbunden sind. **7** präsentiert somit einen neuen Typus von Ylid-Phosphoran-Chelatliganden. Eine Röntgenstrukturanalyse der gelben Kristalle von **7**<sup>[10]</sup> (Abb. 1) belegt die Phosphan-/Phosphorylid-Natur. Das zentrale P1-Atom ist pyramidal, die Winkelsumme (316.5°) ist gegenüber Standardwerten jedoch leicht erhöht; die Bindungen P1-P2 (2.246(1) Å) und P1-P3 (2.235(1) Å) entsprechen Einfachbindungen. Die Abstände P2-C2 (1.697(2) Å) und P3-C3 (1.693(2) Å) liegen im typischen Bereich für Phosphor-