

schätzt. In der aus den beobachteten Reflexen berechneten Pattersonsynthese traten im wesentlichen nur die Br-Br-, Br-Se- und Se-Se-Abstandsmaxima auf, so daß die Koordinaten der Br- und Se-Atome sofort ermittelt werden konnten. Eine anschließende Fouriersynthese zeigte die Elektronendichtemaxima aller Atome außer die der H-Atome. Mit isotropen individuellen Temperaturfaktoren konnte ein Zuverlässigkeitswert von $R = 13,9\%$ zwischen beobachteten und berechneten Strukturparametern erreicht werden.

In der Tabelle sind die Atomkoordinaten, die absoluten Standardabweichungen der Atomkoordinaten und die individuellen Temperaturfaktoren angegeben.

Atom	x	y	z	Δ (10^{-3} Å)	B (\AA^{-2})
Br	0,3381	0,7302	0,4213	2,9	4,27
Se	0,2010	0,0230	0,1841	3,4	4,76
C ²	0,2995	0,2388	0,2666	23	2,92
N ³	0,2724	0,4251	0,2240	20	3,19
C ⁴	0,1540	0,4290	0,1260	31	4,19
C ⁵	0,1634	0,2323	0,0766	26	3,73
N ⁶	0,3771	0,2089	0,3560	26	4,92

Eingegangen am 4. Juni 1968 [Z 840]

[*] Dr. Louise Karle
z. Zt. Mineralogisches Institut der Universität
355 Marburg, Deutschhausstraße 10
Ständige Adresse: U.S. Naval Research Laboratory
Washington, D.C. 20390 (USA)

[1] Die Kristalle wurden von Dr. D. Klayman, Washington, D.C. (USA), hergestellt.

[2] L. E. Sutton: Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Special Publ. Soc. (London) 11 (1958) u. 18 (1965).

[3] H. von Eller, Bull. Soc. chim. France 1955, 1429.

Anwendung der INDOR-Technik bei der Lösung von Strukturproblemen in der Organophosphorchemie

Von R. Kosfeld, G. Hägele und W. Kuchen[*]

Bei der Umsetzung von Thiophosphorylhalogeniden des Typs PSCl_3 und RPSX_2 ($R = \text{Alkyl}$; $X = \text{Cl, Br}$) mit Grignard-reagentien $R'MgX'$ ($R' = \text{Alkyl}$; $X = \text{Cl, Br, J}$) bilden sich in Abhängigkeit von den Substituenten R, X, R', X' und den Reaktionsbedingungen vorwiegend Tetraalkyldiphosphindisulfide oder Trialkylphosphinsulfide^[1,2].

Bei der Reaktion von 1,76 mol $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ mit 0,43 mol CH_3PSBr_2 in Äther bei 0 bis 5 °C und anschließender Hydrolyse erhielten wir ein komplexes Gemisch, das weder Bis-(methyl-tert.-butyl)diphosphindisulfid $[\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P(S)}]_2$ noch Methyl-di-tert.-butylphosphinsulfid $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{PS}$ in nachweisbaren Mengen enthielt.

Mit Hilfe der INDOR(inter-nuclear-double-resonance)-Technik, der Heterospinentkopplung neben der ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektroskopie gelang es uns, die einzelnen Komponenten des Reaktionsgemisches nebeneinander, also ohne vorhergehende physikalische oder chemische Trennung, zu identifizieren.

Tabelle. Mit Hilfe der INDOR-Technik identifizierte Komponenten im Reaktionsgemisch aus der Umsetzung von $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$ mit $\text{CH}_3\text{P(S)Br}_2$. In Klammern: die entsprechenden Daten [4] der reinen Substanzen [5].

	δPCH_3 (ppm)	^2JPH (Hz)	δPCCH_3 (ppm)	^3JPH (Hz)	δP [a] (ppm)	δP [b] (ppm)	δP [c] (ppm)	
$\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P(S)Br}$	2,36 (2,37)	11,4 (11,5)	1,38 (1,38)	21,6 (20,8)	-102,9 (-103,1)	-101,8(-)	-103,2(-)	$\delta_{\text{SH}} = 3,67$ (2,58) ppm $\delta_{\text{PH}} = 6,35$ (6,1) ppm $^1\text{JPH} = 434,5$ (427) Hz $^3\text{JHH} = 4,5\text{--}4,8$ (4,6) Hz $\delta_{\text{OH}} = 7,4$ (7,2) ppm
$\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P(S)SH}$	2,04 (2,03)	12,0 (12,0)	1,31 (1,32)	18,9 (19,5)	-79,0 (-)	-(-)	-78,8(-)	
$\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P(S)H}$	1,70 (1,68)	13,4 (13,4)	1,21 (1,26)	18,9 (18,5)	-36,2 (-)	-35,7 (-)	-(-)	
$\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P(S)OH}$	1,93 (1,83)	11,8 (12,3)	1,25 (1,25)	17,8 (17,3)	-(-)	-(-)	-(-)	

[a] ^{31}P -Resonanz; [b] P-H-Entkopplung; [c] ^{31}P -INDOR.

Die INDOR-Technik^[3] wurde unseres Wissens auf Gemische strukturell ähnlicher Verbindungen bisher nicht angewendet. Sie bietet zwei Vorteile gegenüber der normalen NMR-Spektroskopie:

1. Bei Verbindungen mit nahezu identischen Kernresonanzspektren können alle miteinander koppelnden Kerne eines jeden Molekültyps selektiv identifiziert werden.
2. Die Empfindlichkeit wird beträchtlich erhöht, so daß mit Proben von 5 mm Durchmesser Heterokerne, die mit Protonen gekoppelt sind, spektroskopiert werden können.

Bekanntlich schließt die Analyse hochauflöster NMR-Spektren die Aufgabe ein, aus den beobachteten Übergangsfrequenzen einen Satz von Konstanten zu finden, die das System hinreichend genau beschreiben: die chemische Verschiebung δ_{ij} und die Kopplungskonstanten J_{ik} , deren Vorzeichen bei mehreren miteinander koppelnden Kernen zu bestimmen ist.

Durch Doppel- oder Mehrfachresonanz-Messungen können oft weitere Informationen gewonnen werden. Im Falle der Doppelresonanz hat man fünf Parameter: $H_0, \omega_1, H_1, \omega_2, H_2$. H_0 bedeutet das homogene konstante Magnetfeld, H_1 das Beobachtungsfeld und H_2 das Bestrahlungsfeld, ω_1 und ω_2 sind die Frequenzen [bei unseren Messungen: $\omega_1/2\pi = 90$ MHz (^1H); $\omega_2/2\pi = 36,431$ MHz (^{31}P)].

Bei der INDOR-Technik wird der Quotient $\omega_1/\gamma H_0$ konstant gehalten und ω_2 variiert. Ist nun gleichzeitig die Bedingung für den Kern-Overhauser-Effekt $(\gamma H_1)^2 T_1 T_2 = 1$ erfüllt [diese Bedingung ist schärfer als die Bedingung für das Tickling-Experiment $\gamma H_2/2\pi \approx \Delta\nu$ ($\Delta\nu = \text{Linienbreite}$)!], so tritt, verursacht durch Einstrahlen von H_2 , eine Änderung der Energieniveau-Besetzungsunterschiede und damit eine Veränderung der Multiplettlinien ein.

Das Prinzip solcher Arbeitsweise wird in Abbildung 1 am Beispiel des reinen Methyl-tert.-butylthiophosphorylbromids $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P(S)Br}$ gezeigt. Abbildung 2 gibt das ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Substanz wieder. Mit dieser Methodik, die in Abbildung 3 am Beispiel der Komponente $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P(S)Br}$ demonstriert wird, wurden in dem eingangs erwähnten Reaktionsgemisch die in der Tabelle zusammengestellten Verbindungen identifiziert.

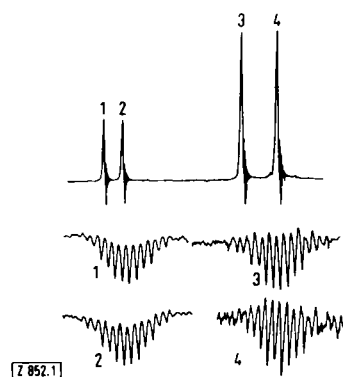


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz) von $\text{CH}_3(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P(S)Br}$ (oben) sowie vier INDOR-Spektren (unten) der Protonenresonanzsignale 1-4.

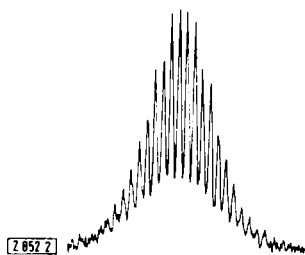


Abb. 2. ^{31}P -NMR-Spektrum (36, 431 MHz) von $\text{CH}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)(\text{S})\text{Br}$.

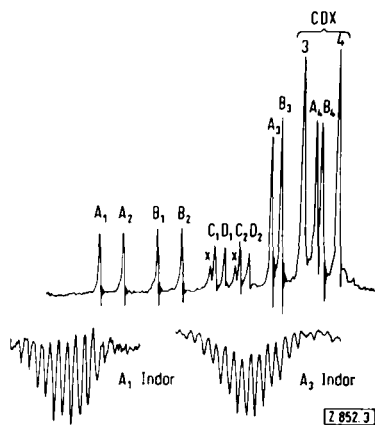


Abb. 3. ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz) des Reaktionsgemisches (oben) sowie zwei INDORE-Spektren (unten), aufgenommen über die Protonenresonanzsignale A_1 und A_2 der Komponente $\text{CH}_3(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{P}(\text{S})\text{Br}$. Die Signale der einzelnen Komponenten sind durch Großbuchstaben bezeichnet.

Eingegangen am 9. Juli 1968 [Z 852]

[*] Doz. Dr. R. Kosfeld
Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Templergraben 59
Dipl.-Chem. G. Hägele und Prof. Dr. W. Kuchen
Institut für Anorganische Chemie der Universität
4 Düsseldorf, Ulenbergstraße 127–129

[1] W. Kuchen, H. Buchwald, K. Strolenberg u. J. Metten, *Liebigs Ann. Chem.* 652, 2835 (1962), und dort zitierte Literatur.

[2] L. Maier, *Chem. Ber.* 94, 3043 (1961).

[3] R. A. Hoffmann u. S. Forsén, *Progr. NMR-Spectroscopy* 1, 15 (1966), und dort zitierte Literatur.

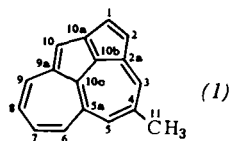
[4] Die chemischen Verschiebungen δ_{H} bzw. δ_{P} beziehen sich auf Tetramethylsilan als internen Standard bzw. auf 85-proz. H_3PO_4 .

[5] W. Kuchen u. G. Hägele, unveröffentlicht.

Kristall- und Molekülstruktur von 4-Methyl-pentaleno[6,6a,1,2-def]heptalen

Von H. J. Lindner[*]

Um weitere Aufschlüsse über das 4-Methyl-pentaleno-[6,6a,1,2-def]heptalen^[1] $\text{C}_{17}\text{H}_{12}$ (1), ein polycyclisch konjugiertes, nichtbenzoides System mit $4n$ π -Elektronen ($n = 4$), durch Bestimmung der Molekülgeometrie zu erhalten, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.



(1) kristallisiert in schwarzen, monoklinen Nadeln: die Raumgruppe ist $\text{P}2_1$ mit den Gitterkonstanten $a = 8,04 \pm 0,02$, $b = 6,67 \pm 0,02$, $c = 10,94 \pm 0,02$ Å; $\beta = 106,9 \pm 0,1^\circ$.

Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle. Die Intensitäten von 986 symmetrieunabhängigen Reflexen der Schichten h0l bis h4l wurden mit einem automatischen, lochstreifen-gesteuerten Weissenbergdiffraktometer, System Stoe-Gütinger, mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung gemessen und in der üblichen Weise korrigiert.

Mit Hilfe der symbolischen Additionsmethode für nicht zentrosymmetrische Kristalle nach Karle und Karle^[2] konnten die Phasen von 165 Reflexen mit E-Werten $> 1,2$ bestimmt werden. Die Fouriersynthese mit den E-Werten dieser Reflexe führte zu einem Strukturmodell, das durch weitere Fouriersynthesen und nach der Methode der kleinsten Quadrate mit isotropen Temperaturfaktoren bis zu einem R-Faktor von 0,096 verfeinert wurde.

Das Molekül ist eben gebaut. Die Bindungslängen und -winkel sind aus den Abbildungen 1 und 2 zu entnehmen.

