

tall-Komplex vorliegt; anionische Alkylidinmetall-Komplexe sind hingegen seit längerem bekannt^[8,9].

Arbeitsvorschriften

Alle Arbeiten wurden unter Argon mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt.

1c: Zu einer Lösung von 7.71 g (15.2 mmol) $[\text{IW}(\text{CO})_4(\text{CNEt}_2)]$ in 100 mL CH_2Cl_2 gibt man bei -40°C 2.8 g (17.4 mmol) 2,2'-Bipyridyl und röhrt bei Raumtemperatur 120 h. Die Farbe der Lösung ändert sich von orange über rot zu lila, wobei **1c** teilweise ausfällt. Man engt dann ein, fällt mit Et_2O vollständig aus und wäscht den Rückstand mit Et_2O zweimal; Ausbeute: 8.53 g (92%) permanganatsfarbenes Kristallpulver.

4: Zur violetten Suspension von 1.17 g (1.93 mmol) **1c** in 30 mL THF gibt man bei -50°C langsam eine tieffarbige Lösung von **2** [Herstellung einer Lösung von **2**: zur Suspension von 0.5 g (12.5 mmol) KH in 15 mL THF gibt man bei Raumtemperatur eine Lösung von 1.97 g (3.39 mmol) *cis*- $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{H})_2]$ ^[7] in 15 mL THF; man läßt das Gemisch 1 h reagieren und filtriert anschließend von überschüssigem KH ab]. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur 2 h gerührt; dabei löst sich **1c** (braungelbe Lösung) und KI fällt aus. Man zieht die Lösungsmittel ab, wäscht den braunen Rückstand mit 75 mL CH_2Cl_2 und trocknet ihn im Hochvakuum. Man nimmt dann den Rückstand in 20 mL CH_2Cl_2 auf, gibt eine Lösung von 2.03 g (9.66 mmol) Et_4NBr in 80 mL CH_2Cl_2 dazu, filtriert von unlöslichem KBr ab und entfernt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird in 100 mL THF aufgenommen, unlösliches $\text{Et}_4\text{N}X$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) abfiltriert, das braungelbe Filtrat eingeeget und **4** mit Et_2O ausgefällt. Ausbeute: 0.96 g (48%) gelbes, feinkristallines Pulver.

5: In eine Lösung von 0.5 g (0.48 mmol) **4** in 50 mL CH_2Cl_2 leitet man bei -10°C trockenes CO_2 ein bis die braungelbe Lösung dunkelrot geworden ist. Man zieht das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus CH_2Cl_2 um; Ausbeute: 0.48 g (83%) rote Kristalle, die bei Raumtemperatur langsam das Kristall- CH_2Cl_2 abgeben.

Eingegangen am 6. August 1984 [Z 947]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* 85 (1973) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 564.
- [2] E. O. Fischer, K. Richter, *Angew. Chem.* 87 (1975) 359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 345.
- [3] E. O. Fischer, A. C. Filippou, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* 276 (1984) 377.
- [4] A. Filippou, E. O. Fischer, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 587.
- [5] E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreissl, W. Kalbfus, E. Winkler, *J. Organomet. Chem.* 65 (1974) C 53.
- [6] Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$: $a = 1655.3$, $b = 1423.8$, $c = 2216.0$ pm, $\beta = 109.18^\circ$; $Z = 4$; 5581 unabhängige Beugungsdaten: Syntex-P1-Einkristalldiffraktometer, Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm), Graphit-Monochromator; $R_1 = 0.068$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51202, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] D. J. Daresbourg, R. L. Kump, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2680.
- [8] J. H. Wengrovius, J. Sancho, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3932.
- [9] R. R. Schrock, D. N. Clark, J. Sancho, J. H. Wengrovius, S. M. Rocklage, S. F. Pedersen, *Organometallics* 1 (1982) 1645.

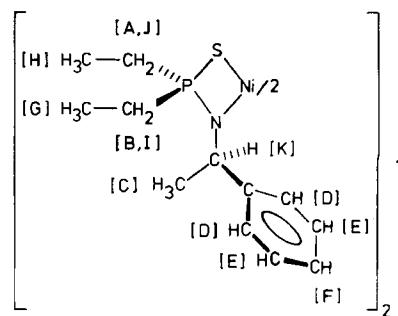
Erstmalige Anwendung der 2D-NMR-Technik zur Spektrenanalyse eines paramagnetischen Komplexes; Beispiel: Bis[*R*-(+)-*P,P*-diethylthiophosphinsäure-*N*- α -methylbenzylamido]nickel(II)

Von *Wilfried Peters, Manfred Fuchs, Hermann Sicius* und *Wilhelm Kuchen**

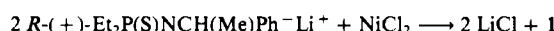
Paramagnetische Übergangsmetallkomplexe mit kurzen Elektronenspin-Gitter-Relaxationszeiten ($< 10^{-11}$ s) lassen sich NMR-spektroskopisch gut vermessen^[11]. Die Zuordnung der Resonanzen zu einzelnen Strukturelementen er-

[*] Prof. Dr. W. Kuchen, Dr. W. Peters, Dipl.-Chem. M. Fuchs, Dipl.-Chem. H. Sicius
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie I der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

weist sich allerdings häufig als problematisch, da als Folge der Linienverbreiterung eine Feinstruktur der Signale zu meist fehlt^[2]. Wir wollen am Beispiel des Nickelkomplexes Bis[*R*-(+)-*P,P*-diethylthiophosphinsäure-*N*- α -methylbenzylamido]nickel(II) **1** demonstrieren, daß derartige Zuordnungsprobleme elegant mit Hilfe der 2D-NMR-Technik gelöst werden können^[3].



1 entsteht nach



in Form dunkelgrüner Kristalle^[4]. Der äußerst hydrolyseempfindliche Komplex liegt in Benzol monomer vor. Er ist paramagnetisch (3.11 B.M., 291 K) und zeigt im UV/VIS-Spektrum (Toluol) folgende Absorptionen: $\tilde{\nu}(\varepsilon) = 6200$ (40), 12270 (40), 17450 (145) cm^{-1} ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$). **1** enthält demnach den pseudotetraedrischen Chromophor NiN_2S_2 ^[5]. Als Folge des Paramagnetismus ist in **1** die Phosphorresonanz ($\delta = 414, 293$ K) im Vergleich zu der des freien Liganden ($\delta = 73$) und der des analogen diamagnetischen Zinkkomplexes ($\delta = 81$) außerordentlich stark tiefverschoben.

Als Bis-Chelatkomplex hat **1** drei Chiralitätszentren (2C, Ni), so daß bei der Synthese ein Gemisch der Diastereomere (+, Δ , +) und (+, Λ , +) entstehen sollte. Beobachtet wird in den NMR-Spektren (^3P , ^1H) jedoch nur die einer Form entsprechende Anzahl von Resonanzen, ein Befund, der auf schnelle $\Delta\text{-}\Delta$ -Isomerisierung zurückgeführt werden kann^[6]. Als Folge der Chiralität verhalten sich sowohl die beiden Ethylgruppen am Phosphor als auch die beiden Methylenprotonen einer jeden Ethylgruppe diastereotop.

Im 200 MHz- ^1H -NMR-Spektrum einer 0.1 M Lösung von **1** in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ werden elf charakteristische Resonanzen (A–K) beobachtet (Tabelle 1). Sie erstrecken sich über den ungewöhnlich großen Bereich von $\delta = +263.1$ bis -9.5 .

Tabelle 1. 200 MHz- ^1H -NMR-Daten von **1**, $c = 0.1$ M in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 293 K. Interner Standard: Benzol.

Resonanz	$\delta(^1\text{H})$	rel. Int.	Resonanz	$\delta(^1\text{H})$	rel. Int.
A	28.6	1	G	3.6	3
B	24.2	1	H	0.0	3
C	20.5	3	I	-9.0	1
D	19.1	2	J	-9.5	1
E	11.4	2	K	263.1	1
F	6.7	1			

Da die skalaren Kopplungen mit $^nJ_{\text{HH}}$ und $^nJ_{\text{PH}}$ ($n = 2-4$) nicht aufgelöst werden, können konventionelle Methoden der NMR-Spektroskopie nicht zur Strukturinterpretation herangezogen werden. Die im 1D-NMR-Experiment verborgenen Kopplungsbeziehungen werden aber elegant

durch ^1H , ^1H -Korrelationsspektroskopie (COSY^[7]) sichtbar.

Die Signale A, J, H und B, I, G des ^1H -homoskalar-korrierten 2D-NMR-Spektrums bei 200 MHz^[8] (Abb. 1) können durch direkte Inspektion den $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2$ -Gruppen zugeordnet werden. Eine stereochemische Feininterpretation der $\delta(^1\text{H})$ -Werte (Tabelle 1) ist beim derzeitigen Stand der Kenntnisse jedoch nicht möglich, d. h. die Bezeichnungen A und J sowie B und I der Resonanzen einer CH_2 -Gruppe können vertauscht werden, ebenso wie A, J, H und B, I, G.

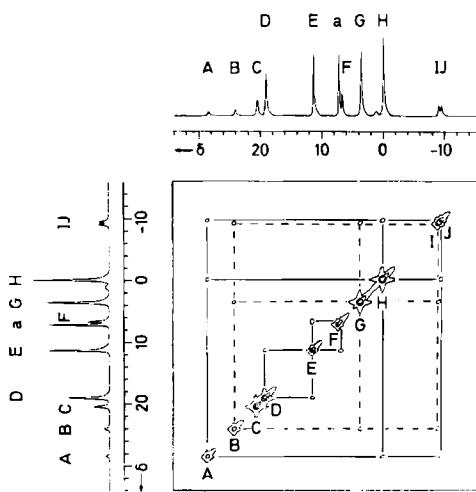


Abb. 1. Homoskalar-korriertes 2D- ^1H -NMR-Spektrum (COSY 90) einer 0.1 M Lösung von 1 in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ bei 293 K [8]. Matrixgröße 512×2048 , spektrale Breite in F_1 und F_2 10000 Hz, Meßfrequenz 200.13 MHz, Meßzeit ca. 16 min, Spektrometer: Bruker AM 200. Die Resonanzsignale von 1 sind durch Großbuchstaben gekennzeichnet. a: Benzol.

Die beobachtete Nichtäquivalenz der Methylenprotonen [A, J] und [B, I] ist mit Werten von $\Delta\delta = 38.1$ bzw. 33.2 ungewöhnlich groß. Entsprechende Werte diamagnetischer Verbindungen liegen um den Faktor 100 niedriger^[9]. Die Resonanzen D, E, F können aufgrund ihrer Intensitäten und ihres Kopplungsverhaltens eindeutig der Phenylgruppe zugeordnet werden: F dem Proton in *para*-Stellung, E den *meta*- und D den *ortho*-Protonen. Resonanz C koppelt mit keinem der anderen Signale in Abbildung 1. Daher und aufgrund ihrer relativen Intensität (3 Protonen) wird sie der Methylgruppe am chiralen C-Atom zugeordnet. Dem Wasserstoffatom [K] wird die stark tieffeldverschobene Resonanz bei $\delta = 263.1$ zugewiesen. [K] weist von allen Protonen die größte Nähe zum paramagnetischen Zentrum auf.

Die beschriebene Signal-Strukturzuordnung ist unseres Wissens das erste Beispiel einer erfolgreichen 2D-NMR-Korrelation eines paramagnetischen Komplexes. Die 2D-Technik bewährte sich auch bei der Strukturinterpretation der entsprechenden Ni^{II} -Komplexe mit den achiralen Liganden $\text{Et}_2\text{P}(\text{S})\text{NR}^-$ ($\text{R} = \text{Ph}$, *cyclo*-Hex, *tBu*)^[10]. Sie ergänzt somit die Palette der zur Strukturuntersuchung paramagnetischer Koordinationsverbindungen geeigneten Methoden. Hierbei wirken sich die extrem kurzen Relaxationszeiten verglichen mit denen diamagnetischer Verbindungen äußerst günstig auf die Meßdauer aus^[11].

Eingegangen am 8. November,
in veränderter Fassung am 14. Dezember 1984 [Z 1063]

- [1] H. J. Keller, K. E. Schwarzhans, *Angew. Chem.* 82 (1970) 227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 196.
 [2] W. D. Horrocks, Jr. in G. N. La Mar, W. D. Horrocks, Jr., R. H. Holm: *NMR of Paramagnetic Molecules*, Academic Press, New York 1973, S. 127.

[3] R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* 95 (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 390.

[4] Arbeitsvorschrift (alle Arbeiten unter Argon in entgasten und wasserfreien Lösungsmitteln): 37.7 g (0.16 mol) *R*-(+)-*P,P*-Diethylthiophosphinsäure-*N*- α -methylbenzylamid (aus Diethylthiophosphorylbromid und *R*-(+)- α -Methylbenzylamin in Toluol, $\delta(^3\text{P}) = 73$, $\text{Fp} = 49.5^\circ\text{C}$) in 200 mL Toluol werden mit 100 mL einer 1.55 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Man erhitzt 1 h unter Rückfluß, kühl auf Raumtemperatur und versetzt mit 10 g (0.08 mol) wasserfreiem NiCl_2 . Nach weiteren 2 h Erhitzen unter Rückfluß wird LiCl abfiltriert, das Lösungsmittelgemisch abgezogen und der Rückstand zunächst aus Ligroin (100–150°C)/Toluol (3:1), dann aus Ligroin (100–150°C) kristallisiert. Dunkelgrüne Kristalle, $\text{Fp} = 57$ –60°C, Ausbeute 19.5 g (46%), $[\alpha]_D^{20} = 183.9$ ($c = 0.68$, Toluol).

[5] D. H. Gerlach, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3457.

[6] a) R. E. Ernst, M. J. O'Connor, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 6104; b) S. S. Eaton, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1446.

[7] COSY = Correlated Spectroscopy: Impulsfolge $[D_1: -\pi/2(x) - t_1 - \pi/2(x) - t_2]$. D_1 entspricht der Zeit, die zur Einstellung der Gleichgewichtsmagnetisierung erforderlich ist. t_1 ist variabel und wird bestimmt durch Datenzahl und spektrale Breite, t_2 schließlich entspricht der Aufnahmezeit des normalen 1D-NMR-Spektrums. Die Datennmatrix betrug $512(t_1) \times 2048(t_2)$ Punkte. Die FID-Signale wurden in beiden Richtungen mit einer Sinusglockenfunktion multipliziert. Nach der Fouriertransformation betrug die Auflösung in F_1 - und F_2 -Richtung 9.8 Hz bei einer spektralen Breite von jeweils 10000 Hz.

[8] Resonanz K kann im 2D-NMR-Experiment nicht berücksichtigt werden, da eine Aufweitung des Meßbereichs von 10000 auf 60000 Hz zu einem zu hohen Verlust an digitaler Auflösung führt.

[9] a) W. B. Jennings, *Chem. Rev.* 75 (1975) 307; b) W. Peters, G. Hägele, *Z. Naturforsch.* B 38 (1983) 96.

[10] W. Peters, M. Fuchs, W. Kuchen, unveröffentlicht.

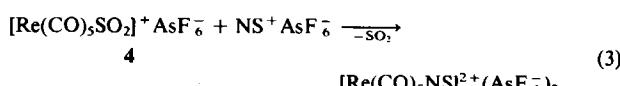
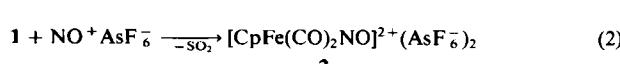
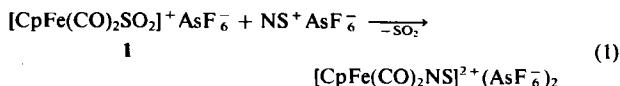
[11] Im Falle der von uns untersuchten paramagnetischen Komplexe kann D_1 (siehe COSY-Impulsfolge) auf Zeiten $\leq 10^{-3}$ gesetzt werden, ohne daß Informationsverluste auftreten. Die Messung entsprechender diamagnetischer Verbindungen erfordert dagegen D_1 -Zeiten zwischen 1 und 5 s.

Kationische Thionitrosyl- und Nitrosyl-Komplexe**

Von Gabriele Hartmann und Rüdiger Mews*

Verglichen mit der nahezu unüberschaubaren Zahl der Nitrosylkomplexe erscheint die Menge der bisher eindeutig charakterisierten Organometall-Thionitrosylkomplexe^[1,2] recht bescheiden. Der Hauptgrund dafür ist im Fehlen einer generellen Synthesemethode zu sehen^[2]. Im folgenden wird jedoch gezeigt, daß analog zum Nitrosyl^[3] das Thionitrosylkation^[4] in Form des stabilen Hexafluoroarsenats oder -antimonats durchaus einen allgemeineren Zugang zu derartigen Komplexen bieten könnte.

Das Komplexbildung des Salzes **1**^[5] reagiert mit NS^+ - bzw. NO^+ -Salzen unter Bildung der Thionitrosyl- bzw. Nitrosylkomplex-Dikationen der Salze **2** bzw. **3**. Analog setzt sich **4**^[6] mit $\text{NS}^+\text{AsF}_6^-$ zu **5** um, nicht jedoch mit $\text{NO}^+\text{AsF}_6^-$.



[*] Prof. Dr. R. Mews, Dr. G. Hartmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.