

tall-Komplex vorliegt; anionische Alkylidmetall-Komplexe sind hingegen seit längerem bekannt<sup>[8,9]</sup>.

### Arbeitsvorschriften

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

**1c:** Zu einer Lösung von 7.71 g (15.2 mmol)  $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{CNEt}_2)]$  in 100 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gibt man bei  $-40^\circ\text{C}$  2.8 g (17.4 mmol) 2,2'-Bipyridyl und rührt 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  $\text{Et}_2\text{O}$  vollständig aus und wäscht den Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  zweimal; Ausbeute: 8.53 g (92%) permanganatfarbenes Kristallpulver.

**4:** Zur violetten Suspension von 1.17 g (1.93 mmol) **1c** in 30 mL THF gibt man bei  $-50^\circ\text{C}$  langsam eine tieforange 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)  $\text{cis}[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{H})_2]$  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 das Lösungsmittel ab, wäscht den braunen Rückstand mit 75 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und trocknet ihn im Hochvakuum. Man nimmt dann den Rückstand in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf, gibt eine Lösung von 2.03 g (9.66 mmol)  $\text{Et}_4\text{NBr}$  in 80 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dazu, filtriert von unlöslichem KBr ab und entfernt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird in 100 mL THF aufgenommen, unlösliches  $\text{Et}_4\text{NX}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) abfiltriert, das braungelbe Filtrat eingengt und **4** mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ausgefällt. Ausbeute: 0.96 g (48%) gelbes, feinkristallines Pulver.

**5:** In eine Lösung von 0.5 g (0.48 mmol) **4** in 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  leitet man bei  $-10^\circ\text{C}$  trockenes  $\text{CO}_2$  ein bis die braungelbe Lösung dunkelrot geworden ist. Man zieht das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  um; Ausbeute: 0.48 g (83%) rote Kristalle, die bei Raumtemperatur langsam das Kristall- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  abgeben.

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

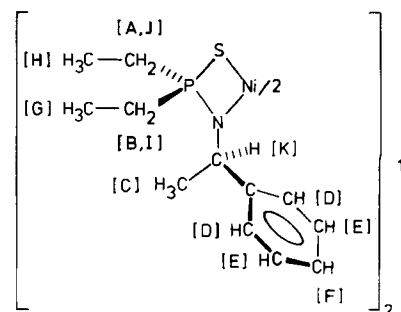
- [1] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* 85 (1973) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 564.
- [2] E. O. Fischer, K. Richter, *Angew. Chem.* 87 (1975) 359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 345.
- [3] E. O. Fischer, A. C. Filippou, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* 276 (1984) 377.
- [4] A. Filippou, E. O. Fischer, *Z. Naturforsch. B38* (1983) 587.
- [5] E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreissl, W. Kalbfus, E. Winkler, *J. Organomet. Chem.* 65 (1974) C53.
- [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,  $\text{MoK}\alpha$ -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. Darensbourg, 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 Spektralanalyse eines paramagnetischen Komplexes; Beispiel: Bis[R-(+)-P,P-diethylthiophosphinsäure-N- $\alpha$ -methylbenzylamidol]nickel(II)

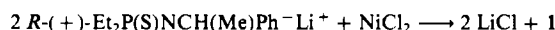
Von Wilfried Peters, Manfred Fuchs, Hermann Sicius und Wilhelm Kuchen\*

Paramagnetische Übergangsmetallkomplexe mit kurzen Elektronenspin-Gitter-Relaxationszeiten ( $< 10^{-11}$  s) lassen sich NMR-spektroskopisch gut vermessen<sup>[1]</sup>. Die Zuordnung der Resonanzen zu einzelnen Strukturelementen er-

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



**1** entsteht nach



in Form dunkelgrüner Kristalle<sup>[4]</sup>. 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:  $\tilde{\nu}(\epsilon) = 6200$  (40), 12270 (40), 17450 (145)  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ). **1** enthält demnach den pseudotetraedrischen Chromophor  $\text{NiN}_2\text{S}_2$ <sup>[5]</sup>. 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 tiefelfverschoben.

Als Bis-Chelatkomplex hat **1** drei Chiralitätszentren (2C, Ni), so daß bei der Synthese ein Gemisch der Diastereomere (+,  $\Delta$ , +) und (+,  $\Lambda$ , +) entstehen sollte. Beobachtet wird in den NMR-Spektren ( $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$ ) jedoch nur die einer Form entsprechende Anzahl von Resonanzen, ein Befund, der auf schnelle  $\Delta$ - $\Lambda$ -Isomerisierung zurückgeführt werden kann<sup>[6]</sup>. Als Folge der Chiralität verhalten sich sowohl die beiden Ethylgruppen am Phosphor als auch die beiden Methylenprotonen einer jeden Ethylgruppe diastereotop.

Im 200 MHz- $^1\text{H}$ -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- $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **1**,  $c = 0.1 \text{ M}$  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

[\*] 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

durch  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -Korrelationsspektroskopie (COSY<sup>[7]</sup>) sichtbar.

Die Signale A, J, H und B, I, G des  $^1\text{H}$ -homoskalar-korrelierten 2D-NMR-Spektrums bei 200 MHz<sup>[8]</sup> (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  $\text{CH}_2$ -Gruppe können vertauscht werden, ebenso wie A, J, H und B, I, G.

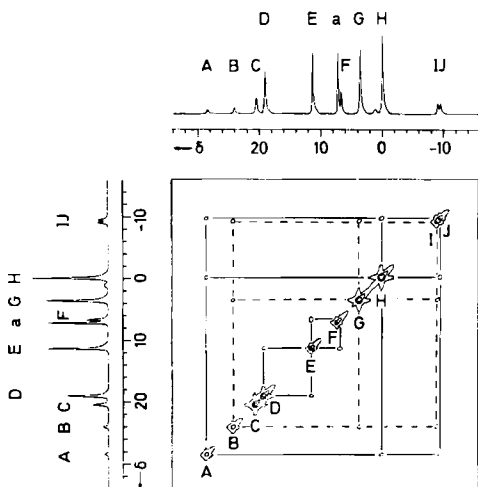


Abb. 1. Homoskalar-korreliertes 2D- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (COSY 90) einer 0.1M Lösung von **1** in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  bei 293 K [8]. Matrixgröße  $512 \times 2048$ , spektrale Breite in  $F_1$  und  $F_2$  10000 Hz, Meßfrequenz 200.13 MHz, Meßzeit ca. 16 min, Spektrometer: Bruker AM 200. 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<sup>[9]</sup>. 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  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexe mit den achiralen Liganden  $\text{Et}_2\text{P}(\text{S})\text{NR}^-$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ , *cyclo*-Hex, *t*Bu)<sup>[10]</sup>. 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<sup>[11]</sup>.

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

[1] H. J. Keller, K. E. Schwarzahns, *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 entgastem und wasserfreien Lösungsmitteln): 37.7 g (0.16 mol) *R*-(+)-*P*,*P*-Diethylthiophosphinsäure-*N*- $\alpha$ -methylbenzylamid (aus Diethylthiophosphorylbromid und *R*-(+)- $\alpha$ -Methylbenzylamin in Toluol,  $\delta(^{31}\text{P}) = 73$ ,  $\text{Fp} = 49.5^\circ\text{C}$ ) 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, kühlt auf Raumtemperatur und versetzt mit 10 g (0.08 mol) wasserfreiem  $\text{NiCl}_2$ . Nach weiteren 2 h Erhitzen unter Rückfluß wird  $\text{LiCl}$  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,  $\text{Fp} = 57\text{--}60^\circ\text{C}$ , Ausbeute 19.5 g (46%),  $[\alpha]_D^{25} = 183.9$  ( $c = 0.68$ , 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 Datenmatrix 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. B38* (1983) 96.

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

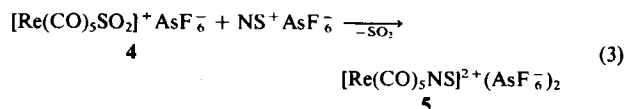
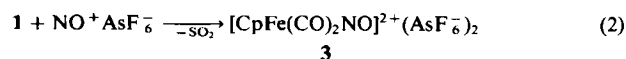
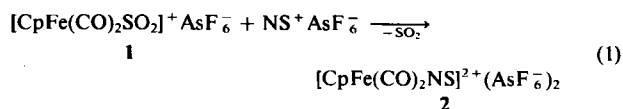
[11] Im Falle der von uns untersuchten paramagnetischen Komplexe kann  $D_1$  (siehe COSY-Impulsfolge) auf Zeiten  $\leq 10^{-3}$  s gesetzt werden, ohne daß Informationsverluste auftreten. Die Messung entsprechender diamagnetischer Verbindungen erfordert dagegen  $D_1$ -Zeiten zwischen 1 und 5 s.

## 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<sup>[1,2]</sup> recht bescheiden. Der Hauptgrund dafür ist im Fehlen einer generellen Synthesemethode zu sehen<sup>[2]</sup>. Im folgenden wird jedoch gezeigt, daß analog zum Nitrosyl<sup>[3]</sup> das Thionitrosylkation<sup>[4]</sup> in Form des stabilen Hexafluoroarsenats oder -antimonats durchaus einen allgemeineren Zugang zu derartigen Komplexen bieten könnte.

Das Komplexkation des Salzes **1**<sup>[5]</sup> reagiert mit  $\text{NS}^+$ - bzw.  $\text{NO}^+$ -Salzen unter Bildung der Thionitrosyl- bzw. Nitrosylkomplex-Dikationen der Salze **2** bzw. **3**. Analog setzt sich **4**<sup>[6]</sup> 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.