

Abb. 1. Struktur von 7 im Kristall: $P2_1$, $Z=4$, $a=965.8(5)$, $b=1805.0(9)$, $c=2331.6(7)$ pm, $\beta=95.30(3)^\circ$, $V=4047.22 \cdot 10^6$ pm³, $R_{\text{int}}=0.078$, $R_w=0.062$. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$: Mo(1)–Mo(2) 333.2(3), Mo(1)–As 254.4(4), Mo(2)–As 254.2(4), Mo(3)–As 257.3(4), As–C(7) 197(2), Mo(3)–C(7) 229(3), P–C(7) 175(3), Mo–C(=O) 192(3) (Mittelwert), Mo–C(Cp) 236(2) (Mittelwert); Mo(1)–As–Mo(2) 81.9(1), Mo(1)–As–Mo(3) 123.3(2), Mo(2)–As–Mo(3) 144.0(2), Mo(1)–As–C(7) 122.9(7), Mo(2)–As–C(7) 132.7(7), Mo(3)–As–C(7) 58.7(7), Mo(3)–C(7)–As 73.8(7), As–Mo(3)–C(7) 47.5(6), Mo(3)–C(7)–P 127(1), As–C(7)–P 132(1) [9].

Die formalen positiven Ladungen am vierbindigen Arsen und Phosphor werden durch negative Ladungen an zwei $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)$ -Einheiten ausgeglichen. Diese müssen auch aufgrund der 18-Elektronenregel gefordert werden, da im ^1H -NMR-Spektrum im Mo–H- und Mo–H–Mo-Bereich keine Signale auftreten. Im ^1H -NMR-Spektrum werden bei Raumtemperatur drei Signale für die drei C_5H_5 -Ringe beobachtet. Dies spricht dafür, daß im Festkörper und in Lösung bei Raumtemperatur dieselbe Konfiguration vorliegt.

Im Gegensatz zu $(\mu_3, \eta^2\text{-Methylengermadiyl})\text{tris}[\text{dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{mangan}](\text{Mn–Mn})$ 10^[10] weist das hier beschriebene 7 bis +100°C keine dynamischen Eigenschaften auf (^1H -NMR). Von 60 bis 100°C verbreitert sich eines der Cp-Signale reversibel. Dies wird durch eine Rotation der Phenylringe des $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ -Liganden um die P–C-Achsen erklärt. Dadurch wird nur der Cp-Ring an Mo(2) beeinflusst (Abb. 1).

7 ist als $\mu_3, \eta^2\text{-Methylenarsandiyl}$ -Komplex zu verstehen, d. h. als eines der seltenen Beispiele, bei denen ein Hauptgruppen- und ein Übergangselement durch eine Alkyldengruppe $[\text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ verbrückt sind^[11].

Eingegangen am 18. März,
in veränderter Fassung am 20. Mai 1985 [Z 1227]

- [1] K. Blechschmitt, H. Pfisterer, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 97 (1985) 73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 66.
[2] 3 ist bekannt: a) P. J. Sullivan, A. L. Reingold, *Organometallics* 1 (1982) 1547; b) I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 438; c) G. Huttner, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, L. Zsolnai, O. Orama, *Organometallics* 4 (1985) 326.
[3] 4 und 5 sind durch Elementaranalyse, ^1H -NMR-, IR- und Massenspektren charakterisiert.
[4] Spektroskopische Daten von 6: IR ($\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}], KBr): 2044 (s), 2015 (vs), 1965 (vs), 1943 (vs), 1922 (vs), 1905 (s), 1893 (s); FD-MS (Toluol): m/z 817 (M^+); ^1H -NMR [90 MHz, CDCl_3 , 25°C, Tetramethylsilan (TMS)]: $\delta=5.87$ (s, 5H, C_5H_5), 5.14 (s, 5H, C_5H_5), –21.78 (s, 1H); $F_p=169^\circ\text{C}$. Von 6 liegt eine Röntgen-Strukturanalyse vor [9].
[5] Eine salzfreie Lösung von 8 [erhalten aus 3 g (8.40 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCH}_2\text{Br}$ und NaH im Überschuß (80proz. Suspension in Wei-

öl)] wurde mit 1.5 g (2.06 mmol) 2 14 h am Rückfluß gekocht. Anschließend wurden 10 g Silicagel zugegeben und das Lösungsmittel abgedampft. Der feste Rückstand wurde mit 100 mL Ether extrahiert und das eingeeingte Filtrat chromatographiert (Silicagel 0.05–0.2, 40–2.5 cm, Hexan). Mit Toluol wurde zunächst wenig 2, mit Toluol/Ether (1:1) das rote 7 eluiert. Ausbeute 40% bezogen auf 2, $F_p=163^\circ\text{C}$, rote Kristalle. Spektroskopische Daten von 7: IR ($\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}], KBr): 1946 (s), 1902 (s), 1857 (sh), 1836 (vs), 1817 (s); FD-MS (Toluol) m/z 1001 (M^+); ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS) $\delta=7.91$ –7.49 (m, 15H, Ph_3), 5.21 (s, 5H, C_5H_5), 4.91 (s, 5H, C_5H_5), 4.60 (s, 5H, C_5H_5), 2.31 (d, 1H, $J=3.52$ Hz); korrekte Totalanalyse; $F_p=163^\circ\text{C}$.

- [6] A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Palyi, L. Marko, *J. Organomet. Chem.* 216 (1981) 105; *Transition Met. Chem. (Weinheim, Ger.)* 4 (1979) 294.
[7] U. Honrath, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 559.
[8] R. Korswagen, R. Alt, D. Speth, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1073; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1049.
[9] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen von 6 und 7 können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51271, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[10] W. A. Herrmann, J. Weichmann, U. Küsthardt, A. Schäfer, R. Hörlein, C. Hecht, E. Voss, R. Serrano, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 979; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1543.
[11] M. Lukasz, S. Himmel, W. Malisch, *Angew. Chem.* 95 (1983) 418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 416.

Phosphor-substituierte Thioformamide und Thioformimidoester: Molekülstruktur und Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektren**

Von Klaus Albert, Andreas Bruns, Hans Förster, Wolfgang Hiller und Udo Kunze*

Die Festkörper-NMR-Spektroskopie (CP-MAS-NMR-Spektroskopie) wird in den letzten Jahren in zunehmendem Maße zur Strukturaufklärung herangezogen, z. B. um Konformationsunterschiede im festen und gelösten Zustand nachzuweisen^[1,2]. Besonders wertvoll sind die Aussagen, wenn zusätzlich die Kristallstruktur des Moleküls bekannt ist. Im CP-MAS- ^{13}C -NMR-Spektrum von Stickstoffverbindungen (Aminosäuren, Peptiden, Nitroverbindungen, Nitrilen) beobachtet man häufig eine asymmetrische Signalaufspaltung der an den Stickstoff gebundenen C-Atome durch Quadrupol-Wechselwirkung, die in Lösung nicht nachweisbar ist. Da die elektrische Quadrupolaufspaltung des ^{14}N -Isotops ($I=1$) in der gleichen Größenordnung wie die magnetische Wechselwirkung liegt, erfahren die Zeeman-Eigenzustände eine Störung, so daß im ^{13}C -NMR-Spektrum von Einkristallen statt des erwarteten Triplets ein unsymmetrisches Dreiliniensignal erscheint^[3]. In normaler, polykristalliner Materie fallen meist zwei Linien zusammen, und es entsteht ein feldabhängiges, asymmetrisches „Dublett“, dessen Aufspaltung mit dem s-Anteil des Kohlenstoff-Hybridorbitals zunimmt^[4,5].

Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektren einfacher P,N,S-Verbindungen sind unseres Wissens noch nicht publiziert. Wir berichten nun über einige phosphorsubstituierte Thioformamide und die bindungsisomeren Thioformimido-

[*] Prof. Dr. U. Kunze, Dr. A. Bruns, Dr. W. Hiller
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen
Dr. K. Albert
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen
Dr. H. Förster
Bruker Analytische Meßtechnik GmbH
Am Silberstreifen, D-7512 Rheinstetten

[**] Phosphinsubstituierte Chelatliganden, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Für die Mitarbeit an der Kristallstrukturbestimmung von 3 danken wir H. Jawad und K. Wurst. – 16. Mitteilung: U. Kunze, A. Bruns, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

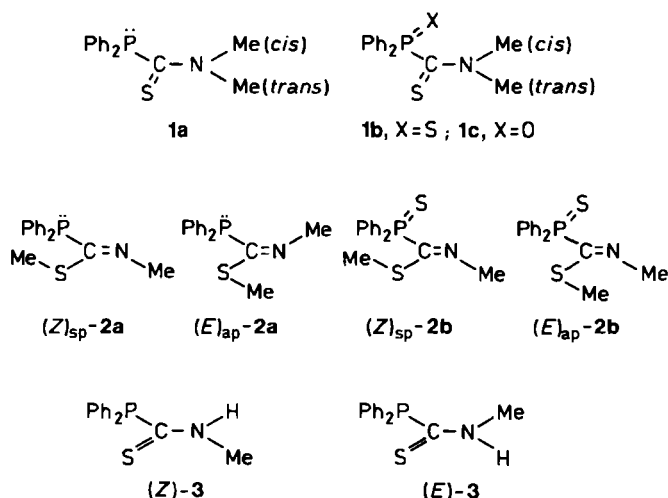
Tabelle 1. CP-MAS- ^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-Daten der Verbindungen **1a-c**, **2a,b** und **3** [9]; in Klammern: entsprechende Werte in Lösung (CDCl_3 oder THF) [6, 7].

	1a	1b	1c	2a	2b	3
^{13}C -NMR [a]						
NCS	207 [b] (208.9, d, $J=33$)	194, d, $J=75$, $\Delta \approx 50$ [c] (194.6, d, $J=70$)	196, d, $J=94$, $\Delta \approx 45$ (196.0, d, $J=91$)	169, d, $J=45$ (170.0, d, $J=47$)	164, d, $J=116$ (164.4, d, $J=110$)	210 [b] (206.7, d, $J=34$)
Ph	137–128 (136.9–124.3)	135–128 (135.6–125.1)	136–127 (133.5–124.6)	137–128 (134.1–127.7)	134–129 (137.3–127.9)	137–129 (135.2–128.5)
NMe(c) [d]	46.2 [b], $\Delta \approx 35$ (44.8, s)	47.7, $\Delta=35$ (45.8, d)	46.3, $\Delta=37$ (44.7, d)			
NMe(t) [d]	43.0 [b] (43.6, d)	46.7, $\Delta=35$ (44.9, d)	42.9, $\Delta=37$ (43.3, d)	42.5, $\Delta=35$ (42.3, d)	40.0, s (42.6, d (Z))	37.5, $\Delta=45$ 35.0, $\Delta=45$ (33.8, s)
SMe				14.0, s (14.5, s)	16.5, s (15.9, s (Z))	
^{31}P -NMR [e]	21 (17.6)	47 (48.1)	31 (27.9)	[f]	[f]	12 (15.9)

[a] Meßfrequenz 75.46 MHz; δ rel. TMS, $|^1J(\text{PC})|$ [Hz], ^{14}N -Quadrupolaufspaltung Δ [Hz]. [b] Aufspaltung nur angedeutet. [c] Pseudo-Triplett (50.33 MHz). [d] $c=cis$, $t=trans$ zu Phosphor. [e] Meßfrequenz 121.46 MHz; δ rel. H_3PO_4 . [f] Nicht gemessen.

ester, deren Kristallstrukturen zum Teil bekannt sind^[6,7] (siehe Tabelle 1).

Die tertiären Thioformamide **1a-c** zeigen bei einer Meßfrequenz von 75.5 MHz eine unsymmetrische Dublett-aufspaltung der *cis*- und *trans*-*N*-Methylsignale. Bei 50.3 MHz fallen die beiden mittleren Linien im Spektrum von **1b** zusammen, da die Quadrupolaufspaltung umgekehrt proportional zur Feldstärke ist^[4-6]. Die Bandenform (Tief-feld-Linie mit geringerer Intensität) weist auf ein positives Vorzeichen des Quadrupolmoments hin; der Aufspaltungsbetrag entspricht Literaturwerten für Aminosäuren^[4]. Im ^{13}C -CP-MAS-Spektrum des Thioimidoesters **2a** beobachtet man für die *N*-Methylgruppe eine Aufspaltung mit umgekehrtem Intensitätsverhältnis ($Q < 0$), während das *P*-Sulfid **2b** nur ein Singulett ergibt (vgl. Trimethylimidazol^[4]). Wie durch Röntgen-Strukturbestimmung bestätigt wurde^[7], liegt **2b** im kristallinen Zustand einheitlich in der (*Z*)_{sp}-Konformation vor; in Lösung stellt sich ein *Z/E*-Isomeren-Gleichgewicht ein.



Das NCS-Signal von **1b,c** erscheint durch Überlagerung von direkter Phosphor-Kopplung und Quadrupol-Aufspaltung als „Dublett von Dubletts“, das für **1b** bei niedrigerer Meßfrequenz (50.3 MHz) zu einem Pseudo-Triplett entar-

tet. Die Spektren der Thioimidoester **2a,b** zeigen hingegen nur die normale P-C-Kopplung.

Überraschend weist das ^{13}C -NMR-Spektrum des festen, sekundären Thioamids **3**^[8] im *N*-Methylbereich zwei Signale mit $\Delta\delta=2.5$ ppm und einer Quadrupolaufspaltung von 45 Hz (Meßfrequenz 75.5 MHz) auf, während in Lösung nur ein Singulett auftritt (Abb. 1). Diese unerwartete

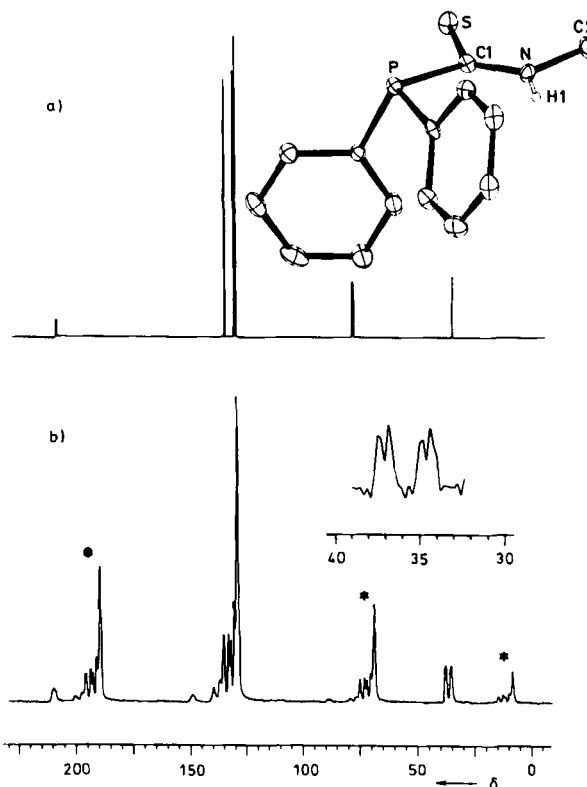


Abb. 1. a) Kristallstruktur (Molekül 1) [10] und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CDCl_3), b) ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum (δ rel. TMS; * Rotationsseitenbanden) von **3**. Wichtige Bindungslängen: S–C1 165.6(5), P–C1 184.8(5), N–C1 131.5(6), N–C2 144.7(6) pm.

Signalverdopplung ist jedoch nicht auf alternierende *E/Z*-Anordnung im Kristall zurückzuführen, sondern auf die Existenz zweier symmetrieunabhängiger Moleküle mit gleicher *Z*-Konfiguration, die sich im wesentlichen in der

Konformation der Phenylringe unterscheiden. Es liegen ähnliche Verhältnisse wie im kristallinen *tert*-Butoxycarbonylphenylalanin (Boc-Phe-OH)^[2] vor, dessen Elementarzelle ebenfalls zwei Konformere enthält, die zu einer Aufspaltung sämtlicher ¹³C-Resonanzsignale führen. Ungeöhnlich ist jedoch, daß in **3** bereits ein geringer Konformationsunterschied eine relativ große Signalaufspaltung bewirkt.

Eingegangen am 25. März,
in veränderter Fassung am 7. Juni 1985 [Z 1236]

- [1] D. L. van der Hart, W. L. Earl, A. N. Garroay, *J. Magn. Reson.* 44 (1981) 361; C. S. Yannoni, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 201.
- [2] H. Kessler, G. Zimmermann, H. Förster, J. Engel, G. Oepen, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1085; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1053.
- [3] A. Naito, S. Ganapathy, K. Akasaka, C. A. McDowell, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 3190.
- [4] A. Naito, S. Ganapathy, C. A. McDowell, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 5393; *J. Magn. Reson.* 48 (1982) 367.
- [5] J. G. Hexem, M. H. Frey, S. J. Opella, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 224.
- [6] A. Bruns, W. Hiller, U. Kunze, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 14.
- [7] U. Kunze, A. Bruns, W. Hiller, J. Mohyla, *Chem. Ber.* 118 (1985) 227.
- [8] K. Issleib, G. Harzfeld, *Chem. Ber.* 97 (1964) 3430.
- [9] Meßbedingungen: Gerät CxP 300, Feld 7 T, Entkopplungsfeldstärke 0.0015–0.0020 T, Rotationsgeschwindigkeit 3.5–5 kHz, Kontaktzeit 1 ms, Wiederholrate 4 s, Anzahl der Scans 500–1000.
- [10] Röntgen-Strukturanalyse von **3**: P2₁/n, *a* = 1688.2(2), *b* = 978.6(2), *c* = 1712.8(2) pm, β = 107.66(2)°, *V* = 2696.3 · 10³ pm³, *Z* = 8; *R*₁ = 0.065, *R*₂ = 0.078 für 2426 beobachtete Reflexe mit *I* > 3σ(*I*) (20°C, 3 ≤ 2θ ≤ 52°, CAD4, Cu_{Kα}-Strahlung). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51 263, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Spektrenvereinfachung zur Ermittlung von Kopplungskonstanten aus homonuclear-korrelierten 2D-NMR-Spektren**

Von Horst Kessler* und Hartmut Oschkinat

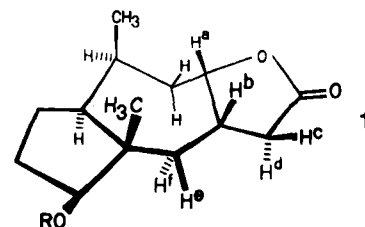
Einer der wichtigsten Parameter in der NMR-Spektroskopie ist die indirekte Spin-Spin-Kopplung (J-Kopplung). Es ist oft schwierig, aus komplizierten ¹H-NMR-Spektren die zur Strukturdiskussion wichtigen Kopplungskonstanten zu ermitteln, weil die zu analysierenden Protonensignale eine komplexe Multipllettstruktur aufweisen oder von anderen Signalen überlagert sind.

Wir wollen zeigen, wie Kopplungskonstanten mit Hilfe eines speziellen Verfahrens (Differenzen und Summen innerhalb von COSY-Spektren, DISCO) aus phasensensitiven homonuclear-korrelierten Protonenspektren (H,H-COSY)^[1] ohne zusätzlichen Meßaufwand gewonnen werden können. Schwierigkeiten, die bei konventionellen Verfahren wie Doppelresonanzspektroskopie^[2] und 2D-J,δ-Spektroskopie^[3] durch Verfälschung der Kopplungswerte („boosting“^[4,5]) oder bei der Zuordnung der ermittelten Werte auftreten können, werden vermieden.

Als Beispiel für die Möglichkeit, mit der DISCO-Technik komplexe Multipllettstrukturen zu vereinfachen^[4,5], untersuchen wir die in einer Naturstoffsynthese angefallene Verbindung **1**, R = *t*BuMe₂Si^[6].

[*] Prof. Dr. H. Kessler, Dipl.-Chem. H. Oschkinat
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Wir danken Prof. Dr. G. Quinkert und Dipl.-Chem. H. G. Schmalz für die Substanz und wertvolle Diskussionen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Es stellte sich die Frage, inwiefern die Protonen-Kopplungskonstanten zusammen mit Kern-Overhauser-Effekt(NOE)-Werten zur Aufklärung der Struktur an der Ringverknüpfungsstelle Siebenring/Fünfring-Lacton herangezogen werden können. In diesem Zusammenhang interessieren vor allem die fünf Kopplungskonstanten, die in Signal b bei δ = 2.89 enthalten sind. Das H,H-COSY-Spektrum (Abb. 1) gibt Aufschluß über die Lage der Kopp-

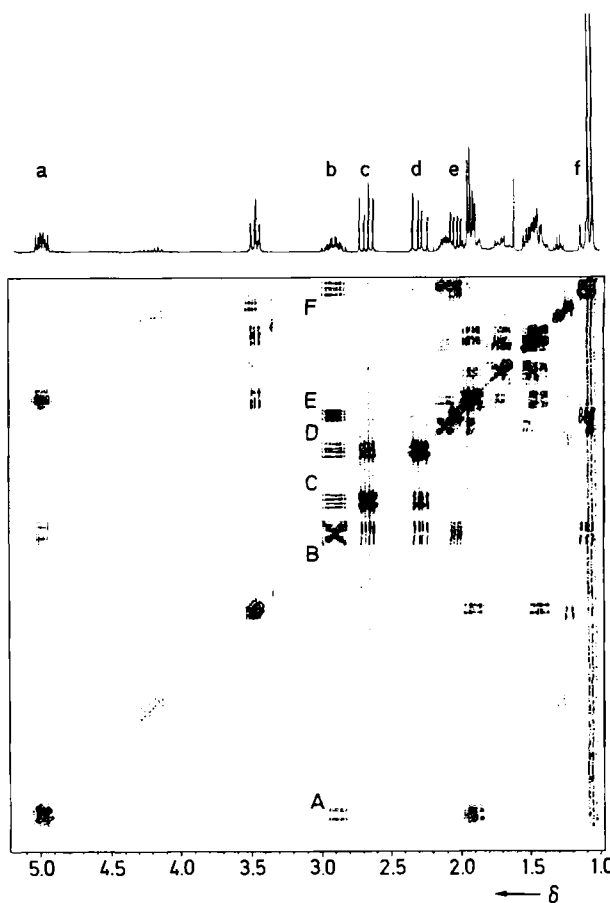


Abb. 1. Ausschnitt aus dem phasensensitiven H,H-COSY-Spektrum mit Doppelquantenfilter [7] von **1** bei 300 MHz in CDCl₃, aufgenommen nach der TPPI-Methode [8]. Es wurden 616 Inkremente mit je 16 Scans à 8 K in *t*₂ aufgenommen. In *t*₁ wurden vor der Fourier-Transformation auf 2 K Datenpunkte mit Nullen ergänzt. Die gesamte Aufnahmezeit betrug 14 h, die Rechenzeit ca. 30 min.

lungspartner. Alle zehn erwarteten Kreuzsignale, die Kopplungen von b zu a, c, d, e und f anzeigen, sind zu sehen. In keinem Fall liegt eine starke Kopplung zu b und zwischen den Signalen a, c, d, e und f vor. Die Kopplungen, die jeweils die Ursache für die einzelnen Kreuzsignale sind, rufen auch die sogenannte Anti-Phase-Struktur der Kreuzsignale hervor^[1,4,5]. Das heißt, daß innerhalb eines Querschnittes durch ein Kreuzsignal Linien mit positiver und negativer Intensität erscheinen. Die Differenz des Schwerpunktes der jeweils positiven oder negativen Signalgruppen innerhalb dieses Querschnittes ist gleich der „aktiven“ Kopplungskonstante. Eine direkte Auswertung