

mit den ursprünglich unsymmetrischen Anteilen der Kreuzsignale auf *beiden* Seiten der Diagonale, aber mit *unterschiedlichen* Vorzeichen (Abb. 5b). In Abbildung 7 ist das Ergebnis dieser Antisymmetrisierung wiederum am Spektrum des Nonadeca-peptids RO 09-0198 gezeigt^[11].

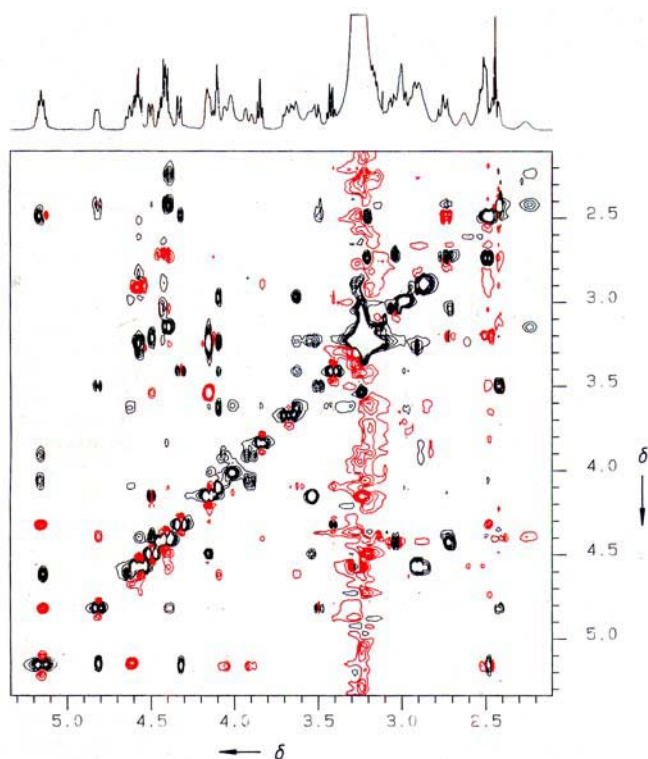


Abb. 7. NOESY-TOCSY-Spektrum von Abbildung 3 nach Antisymmetrisierung durch Kombination mit einem unter gleichen Bedingungen aufgenommenen TOCSY-NOESY-Spektrum (gleicher Ausschnitt wie in Abb. 3). Negative Signale sind rot gezeichnet.

Die Vorteile der hier vorgestellten Techniken NOESY-TOCSY und TOCSY-NOESY sind vor allem ein verbessertes S/N-Verhältnis, besonders bei breiten Signalen, und die Möglichkeit zur Umkehr der Reihenfolge der Transfer-schritte ohne Empfindlichkeitsverlust. Dadurch lassen sich mit den vorgestellten Methoden der Datenbehandlung die Spektren für eine leichtere Interpretation aufbereiten. Das NOESY-TOCSY-Experiment ist in erster Linie für größere Moleküle attraktiv, die stark negative NOEs und wegen kurzer Relaxationszeiten verbreiterte Linien aufweisen.

Eingegangen am 7. Dezember 1987,
ergänzte Fassung am 28. Januar 1988 [Z 2526]

- [1] G. Eich, G. Bodenhausen, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3731.
- [2] G. Wagner, *J. Magn. Reson.* 57 (1984) 497.
- [3] H. Kessler, S. Steuernagel, D. Gillessen, T. Kamiyama, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 726.
- [4] H. Kessler, G. Gemmecker, B. Haase, *J. Magn. Reson.*, im Druck (erscheint voraussichtlich im April 1988).
- [5] A. A. Bothner-By, R. L. Stephens, J. Lee, C. D. Warren, R. W. Jeanloz, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 811.
- [6] O. W. Sorensen, C. Griesinger, R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* 135 (1987) 313.
- [7] A. Bax, D. G. Davis, *J. Magn. Reson.* 65 (1985) 355.
- [8] L. Braunschweiler, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* 53 (1983) 521.
- [9] C. Griesinger, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* 75 (1987) 261.
- [10] Der uns zur Verfügung stehende Algorithmus („SYMA“-Routine in den DISNMR-Programmen der BRUKER GmbH) schreibt dabei den betragsmäßig kleineren Wert der beiden symmetrisch zur Diagonale liegenden Punkte mit dem Vorzeichen des kleineren Wertes auf beide Sei-

ten der Diagonale in die 2D-Matrix zurück. Bei der anschließenden Differenzbildung mit der unbehandelten 2D-Matrix erhält man daher stets für den kleineren Betrag den Wert Null, für den Punkt auf der anderen Seite der Diagonale die Differenz der beiden ursprünglichen Werte. Das so erhaltene Spektrum bezeichnen wir als *antisymmetrisiertes* Spektrum, es enthält nur noch denjenigen Anteil der Magnetisierung, der den erwünschten NOESY-TOCSY-Transfer durchlaufen hat. Schwierigkeiten bei der Interpretation des antisymmetrisierten Spektrums können auftreten, wenn die symmetrischen und die unsymmetrischen Anteile im ursprünglichen 2D-NMR-Spektrum unterschiedliche Vorzeichen haben, da dann (abhängig von der relativen Größe der beiden Anteile) ein Signal im antisymmetrisierten Spektrum auf der verkehrten Seite der Diagonale auftreten kann, allerdings mit umgekehrtem Vorzeichen. Der TOCSY-Transfer ist jedoch vorzeichenerhaltend, und die reinen NOESY-Signale haben daher das gleiche Vorzeichen wie die NOESY-TOCSY-Signale, so daß man die genannten Problemfälle vernachlässigen kann, zumal reine TOCSY-Signale nicht zwischen verschiedenen Aminosäureresten auftreten können (außerdem weisen sie bei großen Molekülen mit durchgehend negativen NOEs ($\omega_0 \tau_c \gg 1$) das gleiche Vorzeichen wie die NOESY-TOCSY-Anteile auf).

- [11] Auch ein einzelnes NOESY-TOCSY-Spektrum ließe sich in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Anteil zerlegen, wenn man die Symmetrisierungsroutine so abwandelte, daß jeder Wert in der 2D-Matrix durch die Differenz zwischen ihm und dem Mittelwert der beiden symmetrisch zur Diagonale liegenden Werte ersetzt wird. Dieses Verfahren ist jedoch ebenso empfindlich hinsichtlich unterschiedlicher Linienformen in F1 und F2 wie die Antisymmetrisierung. Weiterhin kommt dieser Zerlegung in ein symmetrisches und ein antisymmetrisches Spektrum keine anschauliche Bedeutung zu, da keiner der möglichen Transferwege im NOESY-TOCSY-Experiment zu einem antisymmetrischen Beitrag führt. Der Informationsgehalt des antisymmetrischen Anteils wäre allerdings derselbe wie der des antisymmetrisierten Spektrums.

- [12] G. Bodenhausen, H. Kogler, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* 58 (1984) 370.
- [13] S. Macura, Y. Huang, D. Suter, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* 43 (1981) 259.

Cu^{II}- und Cu^I-Koordinationschemie eines neuen O,O,Cl-Chelatliganden; Bildung eines stabilen Carbonylkupfer-Komplexes**

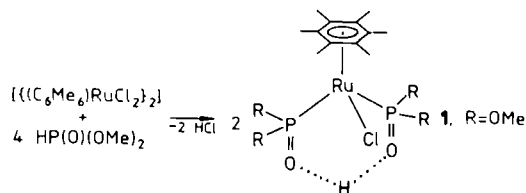
Von Wolfgang Kläui* und Elke Buchholz

Über die Koordinationschemie des anionischen dreizähligen Liganden [CpCo{P(O)(OEt)₂}]^o haben wir ausführlich berichtet^[1a]. Das über eine Michaelis-Arbuzov-artige Reaktion des Trimethylphosphit-Rutheniumkomplexes [(C₆Me₆)RuCl{P(OMe)₃}]^o mit Iodid unter Abspaltung von Iodmethan zugängliche Komplexanion [(C₆Me₆)RuCl{P(O)(OMe)₂}]^o [1-H]^o verhält sich gegenüber Metall-Ionen ebenfalls als Chelatligand^[1b]. Im Gegensatz zu den Tripodliganden kann es aber je nach sterischen und elektronischen Erfordernissen als zweizähliger O,O- oder dreizähliger O,O,Cl-Ligand reagieren. Auffällig ist seine Tendenz, mit Alkalimetallsalzen Addukte zu bilden, die in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich sind. Diese Eigenheit, die auch andere, analog gebaute O,O,X-Chelatliganden zeigen, erschwert häufig ihre Reindarstellung^[2]. Wir haben deshalb nach einem alternativen Syntheseweg gesucht und jetzt einen einfachen Zugang zu [(C₆Me₆)RuCl{P(O)(OMe)₂}[P(OH)(OMe)₂]] 1, der protonierten Form dieses O,O,Cl-Liganden gefunden.

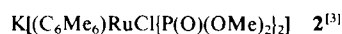
Für die Umsetzung von [(C₆Me₆)RuCl₂]₂ mit Dimethylphosphit zu 1 ist es entscheidend, durch ein gut solvatisierendes Lösungsmittel wie Methanol zusätzliche Triebkraft durch Solvation der Chlorid-Ionen zu liefern. In Chloroform bleibt die Reaktion auf der Stufe von [(C₆Me₆)RuCl₂][P(OH)(OMe)₂] stehen.

[*] Prof. Dr. W. Kläui, E. Buchholz
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Templergraben 55, D-5100 Aachen

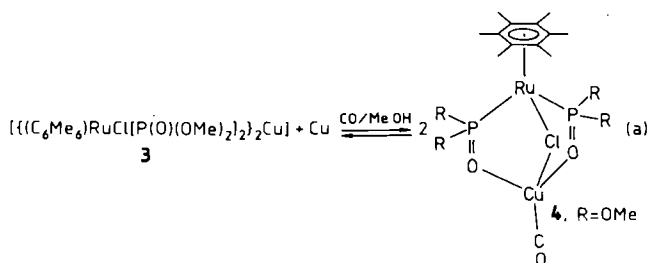
[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, vom Fonds der Chemischen Industrie sowie von der Firma Heraeus (Chemikalienspenden) gefördert. Herrn P. Dharmawan danken wir für geschickte experimentelle Mitarbeit.



1 ist an der Luft stabil und in chlorierten Kohlenwasserstoffen sowie in THF gut löslich, nur sehr wenig aber in Diethylether, Pentan und Wasser. Zur Verwendung als Chelatligand kann **1** z. B. mit wäßrigen Lösungen von Metall(II)-acetaten direkt zu Bis(ligand)metall-Komplexen umgesetzt werden. Für Reaktionen mit hydrolyseempfindlichen metallorganischen Verbindungen läßt sich **1** zuerst mit festem Kaliumhydrid in Dichlormethan unter Wasserstoffentwicklung zu



umsetzen, das in Dichlormethan gut löslich ist. Bei Untersuchungen zur Koordinationschemie von Kupfer(I)-Verbindungen haben wir überraschend gefunden, daß der Bis(ligand)kupfer(II)-Komplex **3** mit Kupferpulver in Methanol beim Einleiten von CO den Carbonylkupfer-Komplex **4** bildet.



Das Komproportionierungsgleichgewicht (a) stellt sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden ein und liegt bei 1 atm CO vollständig auf der rechten Seite. Es ist erstaunlich, wie rasch sich der Carbonyl-Komplex **4** bildet, denn der Kupfer(II)-Komplex **3** ist in Methanol fast völlig unlöslich. Die Komproportionierung findet, allerdings deutlich langsamer, auch in Dichlormethan statt. Der Carbonyl-Komplex **4** ist im Vergleich zu $[\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}]$ oder $[\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]$ auffällig stabil^[4]. Bei einstündigem Trocknen im Hochvakuum bei Raumtemperatur tritt kein CO-Verlust auf. An der Luft zersetzt sich **4** allerdings unter Bildung einer grünen Verbindung noch ungeklärter Zusammensetzung. Mit PMe_3 und PPh_3 reagiert **4** sofort unter Verdrängung des CO-Liganden. Die entstehenden Produkte sind ebenfalls oxidationsempfindlich. Die $\nu(\text{CO})$ -Frequenz im IR-Spektrum von **4** (2089 cm^{-1} in Methanol) ist ähnlich niedrig wie die der Lösungsmittelkomplexe von $[\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}]$ in Methanol und THF^[5]. Durch den O,O'-Cl-Liganden $[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}[\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]_2]^{+}$ $[\text{I-H}]^{-}$ wird offensichtlich eine elektronische Umgebung geschaffen, die der in den eben erwähnten Lösungsmittelkomplexen ähnelt. Die hohe thermische Stabilität von **4**, die man wohl auf den großen Chelateffekt zurückführen muß, ist erstaunlich, wenn man bedenkt, daß die Solvenskomplexe mit Methanol und THF auch unter CO-Atmosphäre bei 0°C bei der Isolierung CO verlieren^[5]. Die Bereitwilligkeit, mit der sich der Carbonylkupfer-Komplex **4** bildet, und seine Stabilität deuten auf ein interessantes Synthesepotential dieses Liganden in der Organometallchemie hin.

Arbeitsvorschriften

1: 6.60 g (9.87 mmol) $[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$ und 40 mL Dimethylphosphit wurden in 500 mL Methanol 4 d unter Rückfluß gerührt bis die anfangs rote Reaktionslösung gelb geworden war. Anschließend wurde im Hochvakuum eingengt, wobei sich ein gelber Niederschlag bildete, der nach Zugabe von 100 mL Dichlormethan wieder in Lösung ging. Die so erhaltene klare gelbe Lösung wurde sechsmal mit je 15 mL Wasser ausgeschüttelt, um Salzsäure und noch vorhandenes Dimethylphosphit zu entfernen. Beim Abziehen des Lösungsmittels fiel das Produkt als gelbes Pulver aus. Ausbeute 9.75 g (95%). Umkristallisation aus Dichlormethan/Hexan lieferte feine gelbe Kristalle. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.1$ (t, $^3J(\text{PRuCCH}) = 0.9$ Hz, 18 H; CCH_3), 3.59 (virt. t, $^3J(\text{POCH}) = 11.1$ Hz, 6 H; OCH_3), 3.72 (virt. t, $^3J(\text{POCH}) = 10.3$ Hz, 6 H; OCH_3), 12.7 (br. s, 1 H; PO-H).

3: Eine Suspension von 1.50 g (2.9 mmol) **1** in 20 mL Wasser wurde mit 570 mg (2.9 mmol) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 4 h gerührt. Das Produkt wurde abzentrifugiert, zweimal mit wenig Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 1.49 g (94%). Nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Pentan erhielt man analysenreine gelbe Kristalle.

4: 150 mg (0.14 mmol) **3** und 200 mg (3.15 mmol) Kupferpulver wurden unter CO-Atmosphäre in 15 mL Methanol gerührt, bis der Kupfer(II)-Komplex sich vollständig gelöst hatte (ca. 3 h). Die gelbe Lösung wurde unter CO-Atmosphäre vom überschüssigen Metall abgetrennt und eingengt. Das gelbe feste Produkt wurde 1 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 135 mg (81%). IR (CH_3OH): 2089 cm^{-1} (s, $\nu(\text{CO})$). **4** ist gut löslich in Methanol und Dichlormethan, unlöslich in gesättigten Kohlenwasserstoffen. **4** zersetzt sich bei Luftzutritt rasch in Methanol, langsamer in Dichlormethan und im festen Zustand.

Eingegangen am 19. November 1987 [Z 2504]

- [1] a) W. Kläui, A. Müller, W. Eberspach, R. Boese, I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 164, zit. Lit.; b) W. Kläui, E. Buchholz, unveröffentlicht.
- [2] Wir haben solche Addukte von NaI und NaPF_6 mit $\text{Na}[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}[\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]_2]$ und analogen Verbindungen, beispielsweise $\text{Na}[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{CoI}[\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]_2]$ und $\text{Na}[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{RuI}_2[\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]_2]$ gefunden. Siehe hierzu auch die Strukturbestimmung von $\text{Na}[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{OsI}[\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2]_2]$, das mit einem Äquivalent NaI fehlgeordnet kristallisiert: U. Schubert, R. Werner, L. Zinner, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 253 (1983) 363.
- [3] **2:** $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.0$ (t, $^4J(\text{PRuCCH}) = 0.8$ Hz, 18 H; CCH_3), 3.48 (virt. t, $^3J(\text{POCH}) = 10.5$ Hz, 6 H; OCH_3), 3.50 (virt. t, $^3J(\text{POCH}) = 10.1$ Hz, 6 H; OCH_3).
- [4] M. I. Bruce, *J. Organomet. Chem.* 44 (1972) 209, zit. Lit.
- [5] M. Pasquali, C. Floriani, A. Gaetani-Manfredotti, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3382. Für die $\nu(\text{CO})$ -Frequenz von solvensfreiem $[\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}]$ in Nujol wird ein Wert von 2120 cm^{-1} angegeben.

Die Strukturen der supraleitenden Oxide

$\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{CuO}_{8-\delta}$ und $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_3\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ mit $0 \leq x \leq 0.3$ bzw. $0.16 \leq y \leq 0.33$ **

Von H. G. von Schnering*, L. Walz, M. Schwarz, W. Becker, M. Hartweg, T. Popp, B. Hettich, P. Müller, G. Kämpf

Die durch die bahnbrechende Entdeckung von Bednorz und Müller^[1] ausgelöste Begeisterung ist auch an uns nicht spurlos vorüber gegangen. Gestützt auf frühere Erfahrungen an ternären Oxiden und auf Kenntnisse der vielfältigen Varianten der Perowskit-Struktur^[2] und hier insbesondere derjenigen, die von Aurivillius^[3] und Sillén et al.^[4] bei

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. L. Walz, Dr. M. Hartweg, Dipl.-Mineraloge T. Popp
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80
Dr. M. Schwarz, Dr. W. Becker, Dr. B. Hettich, Dr. G. Kämpf
Hoechst AG,
Postfach 8003 20, D-6230 Frankfurt am Main 80
Dr. P. Müller
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße, D-5100 Aachen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. Dachs, Berlin, für die Meßmöglichkeiten am TAS 1, Risø National Laboratories, Dänemark.