

- [4] Röntgenstrukturanalyse: monoklin, P_2/c , $a = 794.6(1)$, $b = 1356.5(1)$, $c = 1335.2(1)$ pm, $\beta = 95.00(1)^\circ$, $V = 1433.74 \times 10^6$ pm 3 , $Z = 4$, $\rho_{ber.} = 2.635$ g cm $^{-3}$, 2419 unabhängige Reflexe, beobachtet ($I > 2\sigma(I)$) 2113, Zahl der Variablen 109, empirische Absorptionskorrektur, $R = 0.039$, $R_w = 0.038$. – Programm: G. M. Sheldrick, *SHELX-76* (Program for Crystal Structure Determination), Cambridge, England 1976; *SHELXS-86*, Göttingen 1986; Zeichnung: C. K. Johnson, *ORTEP-II*, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, USA 1976. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53831, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden. – IR-Spektren: δ der asymmetrischen CN-Valenzschwingung [cm $^{-1}$]: Tetramethylthioharnstoff (L): 1508; I: 1558; Fe $_3$ L $_2$ [10]: 1548. – Elektronenabsorptionspektrum: λ [nm] = 261, 340, 390 (sh), 425 (sh), 524, 645, 720 (sh). Die Bande bei 261 nm entspricht einem Elektronenübergang innerhalb des Thioharnstoff-Liganden.

[5] S. Pohl, W. Saak, Z. Anorg. Allg. Chem. 523 (1985) 25.

[6] W. Saak, S. Pohl, Z. Anorg. Allg. Chem. 552 (1987) 186.

[7] S. A. Koch, L. E. Maclia, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 5944.

[8] S. Pohl, W. Saak, Z. Naturforsch. B39 (1984) 1236.

[9] Zur Synthese von FeI $_3^{\ominus}$ aus FeCl $_4^{\ominus}$ siehe J. L. Ryan, Inorg. Chem. 8 (1969) 2058. Die dort beobachtete schnelle Zersetzung von FeI $_3^{\ominus}$ bei Normaltemperatur führte zu Syntheseversuchen bei tieferen Temperaturen. Nach unseren Ergebnissen ist diese Zersetzung aber nicht in einer thermodynamischen Instabilität gegenüber Eigenerersetzung, sondern ausschließlich im Verhalten von FeI $_3^{\ominus}$ bei Ligandenüberschuss begründet (siehe Text).

[10] U. Bierbach, W. Saak, S. Pohl, unveröffentlicht.

Lückenlose Erkennung der C-C-Konnektivitäten durch zweidimensionale INADEQUATE-NMR-Spektroskopie mit zusammengesetzten Pulsen

Von *Jörg Lambert, Hans Jochen Kuhn und Joachim Buddrus**

Zweidimensionale INADEQUATE-NMR-Spektren (*Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfer Experiment*)^{11, 21} ermöglichen eine direkte und eindeutige Aufklärung des C-C-Verknüpfungsmusters organischer Moleküle und sind zu einem wichtigen Hilfsmittel bei der Konstitutionsermittlung geworden¹³. Der wünschenswerten weiten Verbreitung dieser Technik steht jedoch neben ihrer geringen Empfindlichkeit die Tatsache entgegen, daß Satellitensignale, die zu großen Doppelquantenfrequenzen gehören, oft sehr wenig intensiv sind („off-resonance“-Effekte). Wir berichten hier über ein modifiziertes 2D-INADEQUATE, das diese Intensitätseinbußen nicht aufweist.

Off-resonance-Effekte sind die Folge einer Hochfrequenz-Feldstärke B_1 , die im Verhältnis zur Größe des ^{13}C -Frequenzbereiches f zu klein ist ($\gamma B_1/2\pi \leq f$, vgl. [4]), und treten bei INADEQUATE besonders auffällig in Erscheinung, da hier die Doppelquantenübergänge in einem AB-System (A, B = ^{13}C) angeregt werden [5, 6]. Zur Eliminierung der off-resonance-Effekte sind zusammengesetzte („composite“) Pulse vorgeschlagen und auf die *eindimensionale* Version von INADEQUATE angewendet worden [5, 7]. Diese Sequenzen kompensieren auch Inhomogenitäten des B_1 -Feldes, die insbesondere bei konzentrierten Lösungen ionischer Verbindungen auftreten [8].

Zweidimensionale INADEQUATE-NMR-Spektren, die für die Konstitutionsermittlung von ungleich größerer Bedeutung sind, können mit Quadraturdetektion in der f_1 -Dimension entweder nach Bax et al.^[1] durch Einfügen eines 45°_z -Pulses in die Inkrementierungszeit t_1 oder nach Mareci und Freeman^[2] durch Verwendung eines Leseimpulses $\alpha \neq 90^\circ$, z. B. 135° , erhalten werden. Die zweite Methode ist zwar um ca. 20% empfindlicher, ihre Ausführung mit zusammenge-

setzten Pulsen wegen des erforderlichen 135° -Pulses aber schwierig^[9]. Wir haben daher die erste Methode für die Aufstellung einer Pulsfolge mit zusammengesetzten Pulsen gewählt – allerdings unter Ersatz des ebenfalls off-resonance-empfindlichen 45° -Pulses durch eine 45° -Phasenverschiebung der ersten drei Pulse des Experiments (Abb. 1).

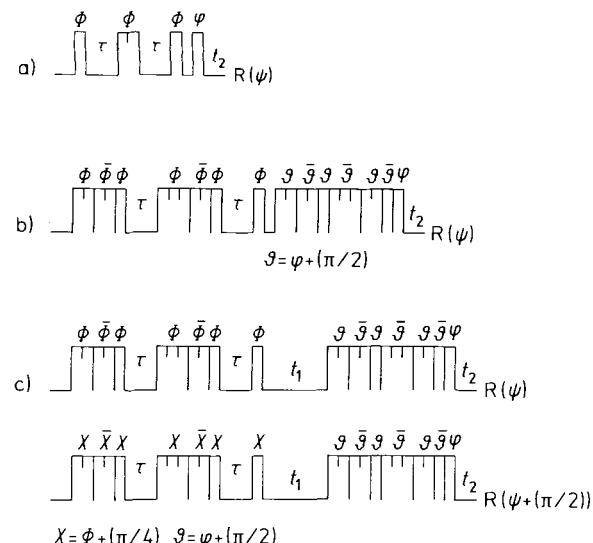


Abb. 1. INADEQUATE-Pulsfolgen. Rechtecke mit keinem, einem und zwei Einschmitten symbolisieren 90° -, 180° - bzw. 270° -Pulse. Φ , φ , θ , χ und ψ geben die Phasen des Senders und des Empfängers R an; Striche über den Phasenbezeichnungen (z. B. $\bar{\Phi}$) kennzeichnen invertierte Phasen. Die Phasen haben feste Beziehungen zueinander. $\tau = 1/(4J_{c,c})$; t_2 = Aquisitionszeit. a) Eindimensionales Experiment, einfache Pulse; zur Phasenbeziehung siehe [3]. b) Eindimensionales Experiment, zusammengesetzte Pulse. c) Eindimensionales Experiment, zusammengesetzte Pulse. Die FIDs beider Pulsfolgen werden addiert.

In Abbildung 2 sind die experimentellen Offsetabhängigkeiten der Signalintensitäten von 2-Butanol als Modellsubstanz über einen Bereich von 10 000 Hz für 2D-INADEQUATE mit und ohne zusammengesetzte Pulse gegenüber-

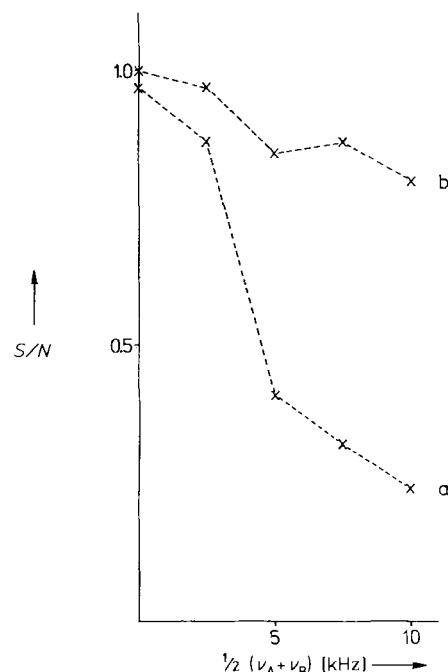
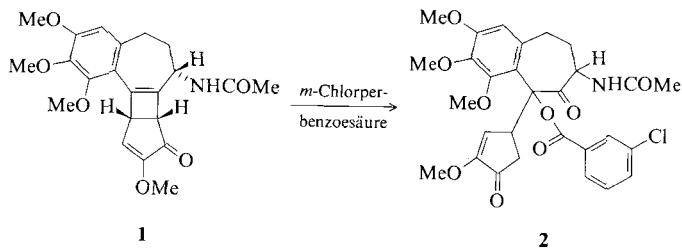


Abb. 2. Signal/Rausch-Verhältnis S/N der durch 2D-INADEQUATE erzeugten Satellitensignale von 2-Butanol als Funktion des Offsetparameters $(v_A + v_B)/2$ [12]. Länge des 90° -Pulses 25 μs (10-mm-Probenkopf). Kurve a durch Pulsfolge nach [1] mit einfachen Pulsen, Kurve b durch Pulsfolge nach Abbildung 1c mit zusammengesetzten Pulsen erhalten.

[*] Prof. Dr. J. Buddrus, Dr. J. Lambert
Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
Bunsen-Kirchhoff-Straße 11, D-4600 Dortmund 1
Dr. H. J. Kuhn
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34 - 36, D-4330 Mülheim an der Ruhr



gestellt. Der Faktor der Intensitätssteigerung bei Verwendung der Sequenz mit zusammengesetzten Pulsen beträgt bis zu drei.

Mit der Sequenz aus zusammengesetzten Pulsen konnte die Struktur des Produkts der Oxidation von **1** mit *m*-Chlorperbenzoësäure und Aufarbeitung unter basischen Bedin-

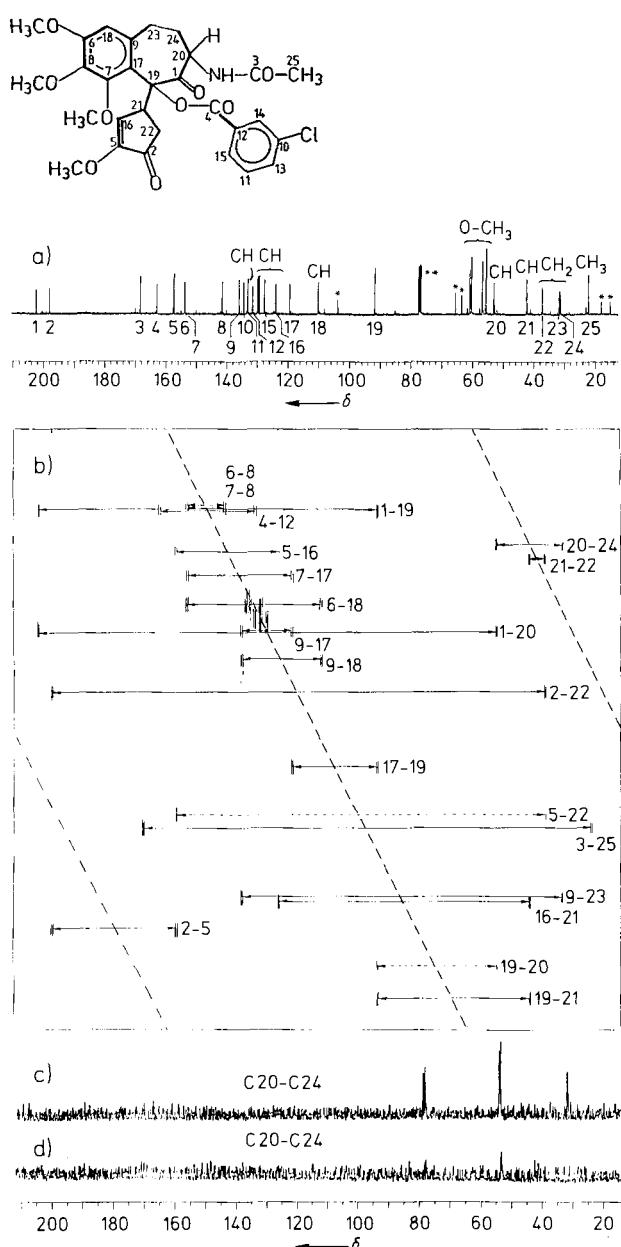


Abb. 3. 100 MHz-¹³C-NMR-Spektren von 1.4 g **2** und 5 mg [Cr(acac)₃] in 3.5 mL CDCl₃. a) Protonenentkoppeltes Spektrum mit Zuordnung der Signale gemäß der Numerierung in der Formel oben. Signale ohne CH_n-Angabe röhren von quartären C-Atomen her. * = Signale von Verunreinigungen; ** = Signal von CDCl₃. b) 2D-INADEQUATE-NMR-Spektrum [13]; Pulsfolge siehe Abbildung 1 c; *t*₁-Rauschen des CDCl₃-Signals aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. c) Spur der Konnektivität C20–C24 aus b). d) Spur der gleichen Konnektivität, jedoch aufgenommen mit der einfachen Pulsfolge nach [2].

gungen aufgeklärt werden (Abb. 3), was weder zweifelsfrei durch NMR-Standard-Techniken^[10] noch durch Röntgenstrukturanalyse (ungeeignete Kristalle) möglich war.

Das 2D-INADEQUATE-NMR-Spektrum mit zusammengesetzten Pulsen (Abb. 3b) zeigt direkt, daß ein 2 entsprechendes Kohlenstoffgerüst vorliegt^[11]. Dagegen sind in dem mit einfachen Pulsen aufgenommenen 2D-INADEQUATE-NMR-Spektrum einige C-C-Konnektivitäten nicht zu erkennen. Wie groß die Unterschiede sein können, zeigen die Spuren in Abbildung 3c und 3d.

Zusammengesetzte Pulse beheben das Problem der ungleichmäßigen Signalintensitäten in 2D-INADEQUATE-NMR-Spektren auch für große Frequenzbereiche eindrucksvoll und bringen darüber hinaus einen signifikanten Empfindlichkeitsgewinn für diese unempfindliche Technik.

Eingegangen am 23. Dezember 1988,
ergänzte Fassung am 9. März 1989 [Z 3102]

- [1] A. Bax, R. Freeman, T. A. Frenkiel, M. H. Levitt, *J. Magn. Reson.* 43 (1981) 478.
 - [2] T. H. Mareci, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* 48 (1982) 158.
 - [3] Übersicht: J. Buddrus, H. Bauer, *Angew. Chem.* 99 (1987) 642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 625.
 - [4] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun: *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Oxford University Press, Oxford 1987, S. 119.
 - [5] M. H. Levitt, R. R. Ernst, *Mol. Phys.* 50 (1983) 1109.
 - [6] K. V. Schenker, W. von Philipsborn, *J. Magn. Reson.* 66 (1986) 219.
 - [7] M. H. Levitt, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 18 (1986) 61.
 - [8] W. E. Hull, Heidelberg, persönliche Mitteilung.
 - [9] Folgt man dem Vorschlag von W. E. Hull (*Methods Stereochem. Anal.* 9 (1987) 198), den letzten 90°-Puls des Lesepulscusters in Abbildung 1b durch einen 135°-Puls zu ersetzen, erhält man zwar eine die off-resonance-Effekte kompensierende Sequenz, doch erscheinen sämtliche Satellitensignale mit negativen Frequenzen an der Linie $f_1 = 0$ gespiegelt. Diese Spiegelung macht das Spektrum unübersichtlich und damit einen wesentlichen Vorteil der zweidimensionalen Version zunichte.
 - [10] J. Buddrus, A. Defoin, C. Krüger, Y.-H. Tsay, H. J. Kuhn, unveröffentlicht.
 - [11] Die Konfiguration konnte nicht bestimmt werden, auch nicht aus dem großen NOE-Effekt (¹H-NMR-Spektrum) zwischen der Methoxygruppe an C-5 und der Methylgruppe an C-3.
 - [12] Der Offsetparameter ist hier gleich der halben Doppelquantenfrequenz.
 - [13] $\tau = 1/(4J)$, ($J = 45$ Hz). $f_2 = 19\ 920$ Hz (8K Datenpunkte). $f_1 = 19\ 920$ Hz (64 Datenpunkte). Es wurden 64 Reihen mit je 1536 Akkumulationsaufnahmen aufgenommen. Wiederholungsintervall 4 s (Gesamtmäßzeit 4.5 Tage). Der FID in f_2 wurde mit einer Exponentialfunktion, der FID in f_1 nach Nullenaddition auf 128 mit einer Gauß-Funktion multipliziert. Die Konnektivität 23-24 ist nicht zu erkennen, da ein stark gekoppeltes AB-Spinsystem vorliegt; Konnektivitäten aus Fernkopplungen sind gestrichelt wiedergegeben. Zuordnung der Signale des Chlorphenylrestes zum Teil durch Vergleich mit Literaturwerten.

Tripeldeckerkomplexe als Zwischenstufen in Ringliganden-Übertragungen**

Von Gerhard E. Herberich*, Barry J. Dunne und
Bernd Heßner

Das Prinzip und der präparative Wert von Ringliganden-Übertragungen^[2] sind zuerst von Maitlis et al. an (Cyclobutadien)metall-Komplexen gezeigt worden^[3]. Sie fanden

[*] Prof. Dr. G. E. Herberich, B. J. Dunne, B. Sc., Dr. B. Heßner
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

[**] Tripeldeckerkomplexe, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 6. Mitteilung: [1].