

Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall [9]. Die Ellipsoide umhüllen 50% der Elektronendichte. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Wichtige Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Fe-P2 2.285(1), Fe-P5 2.277(1), Fe-C1 2.094(5), Fe-C3 2.094(4), Fe-C4 2.084(4), Fe-(C18-C22) 2.045 bis 2.065(5), P2-C1 1.745(5), P2-C2 1.779(4), P5-C1 1.760(6), P5-C4 1.785(4), C3-C4 1.418(6), C-C (C_6H_5) 1.394(8) bis 1.422(8); P2-C1-P5 119.7(3), C1-P2-C3 93.5(2), C1-P5-C4 92.9(2), P2-C3-C4 116.7(3), P5-C4-C3 117.1(3).

sprechender 1,2-Diphosphete^[4] läßt sich das Substitutionsmuster von **4** leicht variieren. 2) In Vorversuchen zeigte sich, daß eine η^1 -Koordination der beiden Phosphor-Atome nicht gehinderter 1,3-Diphospholid-Spezies möglich ist (schwierig scheint eine derartige Koordination im Fall des stark gehinderten 2,4,5-Tri-*tert*-butyl-Derivats^[8]). 3) Das 2-H-Atom des 1,3-Diphospholid-Liganden in η^5 -Komplexen wie **5** könnte substituiert werden. Diese Möglichkeiten werden gegenwärtig von uns untersucht.

Experimentelles

Synthese von **2a, b**: Die P-P-Bindung von 3.94 g (10 mmol) **1** wird durch dreistündiges Röhren mit 140 mg (20 mmol) Lithium in 20 mL THF unter Argon gespalten. Dann wird die Lösung auf -80°C abgekühlt und mit 600 μL (10 mmol) CS_2 versetzt. Nach 15 min werden tropfenweise 1.24 mL (20 mmol) Methyliodid zugefügt. Nach weiteren 15 min bei -80°C wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abziehen des THF wird die Mischung zur Abtrennung von unumgesetztem **1** mit Hexan/Toluol 50/50 und dann mit Toluol an Silicagel 60 chromatographiert. Etwa 10% unumgesetztes **1** wird so zurückgewonnen, und man erhält 80% blaßgelbe Kristalle eines Gemisches der beiden Isomere **2a** und **2b**.

Synthese von **5**: Eine Lösung von 2 g (4 mmol) **2** in 20 mL THF wird in Argonatmosphäre 24 h bei Raumtemperatur mit 170 mg (24 mmol) Lithiumdraht (1% Na) gerührt. Zu dem so erhaltenen **3** wird 1 mL (24 mmol) iBuCl gegeben, und man läßt das Reaktionsgemisch weitere 24 h stehen. Das dabei gebildete **4** setzt man schließlich mit 1.5 g (4 mmol) $[\text{CpFe}(\text{C}_8\text{H}_{10})]^{\oplus}\text{PF}_6^{\ominus}$ bei Raumtemperatur zu **5** um (4 h). Das Reaktionsgemisch wird über Silicagel (20 g, Säule 8 \times 2.6 cm; CH_2Cl_2) filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der so erhaltene Feststoff an Silicagel chromatographiert (100 g, Säule 21 \times 3.6 cm; Hexan/ CH_2Cl_2 70/30). Das erwartete Produkt **5** erhält man mit der hellroten Kopffraktion (41% Ausbeute). **5** kann bei $120^\circ\text{C}/10^{-1}$ Torr sublimiert werden, um einen ölichen Rückstand zu entfernen, der durch Chromatographie nicht abzutrennen ist. Ferner kann **5** aus Toluol/Methanol 5/95 umkristallisiert werden.

Eingegangen am 30. November 1989 [Z 3661]

CAS-Registry-Nummern:

1, 96693-28-6; **2a**, 126134-65-4; **2b**, 126134-66-5; **4**, 126134-67-6; **5**, 126134-68-7; $[\text{CpFe}(\text{C}_8\text{H}_{10})]^{\oplus}\text{PF}_6^{\ominus}$, 34978-37-5.

- [1] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1146.
- [2] A. H. Cowley, S. W. Hall, *Polyhedron* 8 (1989) 849.
- [3] R. Bartsch, J. F. Nixon, *Polyhedron* 8 (1989) 2407.
- [4] L. Ricard, N. Maigrot, C. Charrier, F. Mathey, *Angew. Chem.* 99 (1987) 590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 548.
- [5] C. Charrier, J. Guilhem, F. Mathey, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 3; C. Charrier, N. Maigrot, F. Mathey, F. Robert, Y. Jeannin, *Organometallics* 5 (1986) 623.
- [6] C. Charrier, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5025.
- [7] Die Reaktion kationischer (η^5 -Cyclopentadienyl) $(\eta^6$ -aren)eisen-Komplexe mit Phospholid-Anionen ergibt die entsprechenden Monophosphacerocne: R. M. G. Roberts, A. S. Wells, *Inorg. Chim. Acta* 112 (1986) 171.

- [8] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* 340 (1988) C37.

[9] Kristalle von **5** wurden bei -18°C aus einer Methanol-Toluol-Lösung der Verbindung gezüchtet. Die Daten wurden bei $18 \pm 1^\circ\text{C}$ mit einem Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer gesammelt. Die Kristallstruktur wurde unter Verwendung des von Enraf-Nonius gelieferten SDP-Pakets gelöst und verfeinert. Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 10.194(1)$, $b = 9.841(1)$, $c = 16.818(1)$ \AA , $\beta = 95.05(1)^\circ$; $V = 1680.71 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.487 \text{ g cm}^{-3}$; CuK_α -Strahlung ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Graphit-Monochromator; $\mu = 90.6 \text{ cm}^{-1}$; $F(000) = 768$. Im Bereich von $2^\circ \leq 2\theta \leq 150.0^\circ$ wurden insgesamt 3683 unabhängige Reflexe gemessen, von denen 1683 als nicht beobachtet eingestuft wurden ($F^2 < 3.0\sigma(F^2)$), es blieben 2000 für die Lösung und Verfeinerung. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, was eine Lösung für 12 der 23 Schweratome ergab. Die Lageparameter der Wasserstoffatome wurden in den letzten Stufen der Kleinstquadrat-Verfeinerung mit fixierten thermischen Parametern, die das 1.3fache derjenigen des Träger-C-Atoms betragen, verfeinert, während für alle anderen Atome anisotrope Temperaturfaktoren verwendet wurden. Es wurde ein Nicht-Poisson-Wichtungsschema mit einem p -Faktor von 0.08 angewendet, Konvergenz bei $R = 0.047$, $R_w = 0.064$, GOF = 1.27. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54551, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [10] F. Mathey, A. Mitschler, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3537.

- [11] R. Appel, W. Schuhn, F. Knoch, *Angew. Chem.* 97 (1985) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 420.

Entflechtung überlagernder Multipletts in zweidimensionalen NMR-Korrelationsspektren durch selektive Inversion der Spins der Kopplungspartner **

Von Lyndon Emsley, Peter Huber und Geoffrey Bodenhausen*

Die zweidimensionale Korrelationsspektroskopie (COSY) ist eine etablierte, einfache und effiziente Technik, um Systeme gekoppelter Spins zu identifizieren^[11]. Die Kopplungsnetzwerke, die aus den Spektren abgeleitet werden können, enthalten Informationen über die Zahl der Spins, deren eventuelle magnetische oder chemische Äquivalenz, die chemischen Verschiebungen sowie die Größe und das Vorzeichen der skalaren Kopplungskonstanten^[2-4]. In vielen Fällen kann der Großteil eines Spinsystems aus einem schlecht aufgelösten Übersichtsspektrum abgelesen werden, das in weniger als einer Stunde z. B. mit einem doppelquantengefilterten COSY-Experiment^[5] aufgenommen werden kann. Um eine Hypothese über das Netzwerk gekoppelter Spins zu bestätigen, kann es nötig sein, die Feinstruktur der Multipletts zu untersuchen, wozu eine höhere Auflösung erforderlich ist. Man könnte dann informativere Experimente wie E. COSY^[6, 7], PE. COSY^[8] oder z-COSY^[9, 10] benutzen. Sehr oft ist es jedoch nicht notwendig, das gesamte zweidimensionale Spektrum detailliert zu untersuchen. Typischerweise bereiten nur ein oder zwei Multipletts eines schlecht aufgelösten Übersichtsspektrums Schwierigkeiten bei der Interpretation. In solchen Fällen ist es zeitsparend, die Multipletts, für die man sich interessiert, herauszugreifen und zu vergrößern, was durch Experimente wie Pseudo-COSY^[11] oder Soft-COSY^[12] und verwandte Methoden bewerkstelligt werden kann.

[*] Prof. Dr. G. Bodenhausen, L. Emsley, P. Huber
Section de Chimie, Université de Lausanne
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde teilweise von der Spectrospin AG, Schweiz, dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und der Commission pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique (CERS) unterstützt.

Obschon die genannten Methoden die Auflösung eines ausgewählten Multipletts erheblich verbessern, können sie nicht die gesamte Information ausschöpfen, die dem Spektroskopiker zugänglich wäre. Wird man mit einem schwierigen COSY-Multiplett konfrontiert, so kennt man meistens nicht nur die chemischen Verschiebungen Ω_{A_1} und Ω_{A_2} der aktiven Spins (d. h. der Spins A_1 und A_2 , die die Magnetisierung während der Evolutions- und Detektionsperiode tragen), sondern hat in vielen Fällen auch eine Vermutung hinsichtlich der chemischen Verschiebungen Ω_{P_i} der passiven Spins (d. h. der Spins P_i , die während der Evolutions- und/oder Detektionsperiode mit den aktiven Spins gekoppelt sind). Solche Kopplungspartner sollten zu Kreuzsignalen in anderen Teilen des zweidimensionalen Spektrums Anlaß geben. In Systemen mit vielen entarteten chemischen Verschiebungen sind diese Kreuzsignale allerdings nicht immer leicht zu erkennen. Eine Hypothese bezüglich der Existenz eines Kopplungspartners und dessen chemischer Verschiebung läßt sich meist sehr leicht aufstellen, sei es durch manuelle Analyse oder durch computerunterstützte Analyse des Übersichtsspektrums^[3, 4, 13 – 15]. Eine solche Analyse liefert typischerweise mehrere Vorschläge für die Fragmente des Kopplungsnetzwerkes^[3, 4, 15], und obwohl diese mit Hilfe einer Wahrscheinlichkeitsfunktion geordnet werden können^[3, 4, 15], ist es nicht immer einfach, vernünftige von unvernünftigen Vorschlägen zu unterscheiden. Wir stellen hier eine Variante der Soft-COSY-Methode vor, mit der nicht nur ein interessantes Multiplett herausgegriffen, sondern auch eine Hypothese über die Identität eines oder mehrerer passiver Spins getestet werden kann. Diese Methode ist besonders leistungsfähig, wenn es darum geht, Multipletts zu entflechten, die zu verschiedenen Kopplungsnetzwerken (z. B. zu Isomeren oder zu verschiedenen Aminosäureresten) gehören und teilweise oder vollständig überlagert sind.

Abbildung 1a zeigt die Pulssequenz, die auf das Soft-COSY-Experiment^[12] zugeschnitten ist und als selektive Version des z-gefilterten COSY-Experiments^[9, 10] aufgefaßt werden kann. Die Sequenz besteht aus drei semiselektiven 270°-Gauß-Pulsen, die die Magnetisierung einzelner Multipletts (oder überlagernder Multipletts) beeinflussen. Die beiden ersten Pulse werden an der Trägerfrequenz Ω_{A1} angelegt, der dritte Puls ist nur in der Frequenzgegend um Ω_{A2} wirksam. Diese drei Pulse erfüllen dieselbe Aufgabe wie in der selektiven zweidimensionalen Austauschspektroskopie (Soft-NESY)^[16, 17], obschon das Intervall τ_m zwischen zweitem und drittem Puls so kurz ist, daß keine signifikanten Relaxationseffekte auftreten können. Ein wichtiger Vorteil dieser Technik besteht darin, daß keine Signalanteile aufgrund von Nullquantenohärenzen^[17] auftreten können. Diese Signalbeiträge sind der größte Nachteil der normalen z-COSY-Technik^[9, 10]. Die Gaußsche Hüllkurve und der 270°-Flipwinkel (für Signale auf der Trägerfrequenz) des Pulses ermöglichen – verglichen mit einem Experiment, das weiche 90°-Pulse verwendet^[17, 18] – eine gute Frequenzselektivität bei stark vermindertem Phasenfehler. Sollten Selektivität und Phasenverhalten noch besser sein müssen, kann man raffiniertere Pulse, z. B. „G⁴-Kaskaden“^[19], verwenden. Obwohl diese langen Pulse das Experiment gegenüber der Relaxation empfindlicher machen, sind die Pulssequenzen dennoch kurz verglichen mit typischen Zeiten für die transversale Relaxation. Wenn die Relaxation so schnell wird, daß die Feinstruktur der Multipletts nicht mehr aufgelöst ist, ist es ohnehin zwecklos, das Soft-COSY-Experiment anzuwenden. Bis jetzt hatten wir bei dieser Art von Experimenten keine durch Relaxation verursachten Probleme.

In den Spektren aller COSY-Varianten besteht das Kreuzsignalgrundmuster aus einem Quadrat, das durch zwei positive und zwei negative Signale (gefüllte bzw. offene Symbole

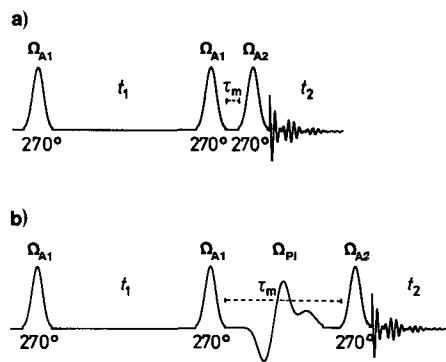
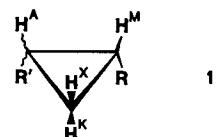


Abb. 1a. Pulssequenz für ein normales Soft-COSY-Experiment mit drei selbstfokussierenden 270°-Gauß-Pulsen [17]. Zur Auswahl eines A₁-A₂-Kreuzzsignals werden die beiden Pulse an der Frequenz Ω_{A1} , der letzte Puls an der Frequenz Ω_{A2} angelegt. b) Die Sequenz für Soft-COSY mit selektiver Inversion des Spins eines passiven Kopplungspartners P_i (selektiv invertiertes Soft-COSY, SIS-COSY). Eine G³-Gauß-Pulskaskade [19] mit einer Frequenz Ω_{p1} wurde ins Intervall τ_m eingefügt. Die G³-Kaskade ist ein Puls der Länge t_p mit einer Superposition von drei Gauß-Kurven als Hüllkurve. Die Maxima der Gauß-Kurven liegen bei 28.7, 50.8 und 79.5 % t_p , die Halbwertsbreiten bei 18.9, 18.3 und 24.3 % t_p , und die relativen Amplituden sind –1, 1.37 und 0.49. Die Gesamtamplitude der Kaskade wurde so eingestellt, daß ein On-Resonance-Flippwinkel von 180° resultierte. In beiden Sequenzen (a + b) wurde die Phase des ersten Pulses zwischen 0 und 180° alterniert, während die zugehörigen Signale addiert bzw. subtrahiert wurden.

in Abb. 2) aufgespannt wird. Die Seitenlänge des Quadrats ist durch die aktive Kopplungskonstante $J_{A_1 A_2}$ gegeben. Ent-hält das Spinsystem einen passiven Spin P_i , der mit beiden aktiven Spins A_1 und A_2 gekoppelt ist, und wird die Polari-sation von P_i durch die Pulsssequenz nicht geändert, so erhält man zwei Grundmuster, die durch einen Vektor $J_{P_i} = (J_{A_1 P_i}, J_{A_2 P_i})$ gegeneinander verschoben sind. In diesem Fall, d. h. wenn die beiden Komponenten des Verschiebungsvektors von Null verschieden sind, sprechen wir von einem gemein-samen Kopplungspartner. Gibt es N passive Spins, so gibt es 2^N Grundmuster.

Abbildung 2a zeigt ein typisches Kreuzsignalmultiplett eines Vierspinsystems. Es stammt von den $A^{cis}-X^{cis}$ -Protonen von *cis*-2-Phenylcyclopropancarbonsäuremethylester **cis-1** ($R = COOCD_3$, $R' = C_6H_5$). Die vier Grundmuster sind durch die Vektoren $J_M = (J_{AM}, J_{XM}) = (7.7, 9.2 \text{ Hz})$ und $J_K = (J_{AK}, J_{XK}) = (7.5, -5.1 \text{ Hz})$ gegeneinander verschoben.



Es ist möglich, das scheinbare Vorzeichen der zweiten (horizontalen) Komponente des Verschiebungsvektors zu ändern, indem man selektiv einen passiven Spin während des Intervalls τ_m invertiert. Dadurch verändert man das Muster eines Multipletts. Werden alle passiven Spins invertiert, so erhält man ein Muster, das dem eines komplementären E. COSY-^[7] oder anti-z-COSY-Experiments^[9] entspricht und durch die Verschiebungsvektoren $J'_M = (J_{AM}, -J_{XM})$ und $J'_K = (J_{AK}, -J_{XK})$ charakterisiert ist. Wenn nun aber nur der Spin des passiven M-Protons selektiv invertiert wird, so erwartet man ein Multiplettmuster wie in Abbildung 2b, das durch die Verschiebungsvektoren J'_M und J_K charakterisiert werden kann. Eine Inversion des Spins des passiven K-Protons führt zum Multiplettmuster von Abbildung 2c mit den beiden Verschiebungsvektoren J_M und J'_K .

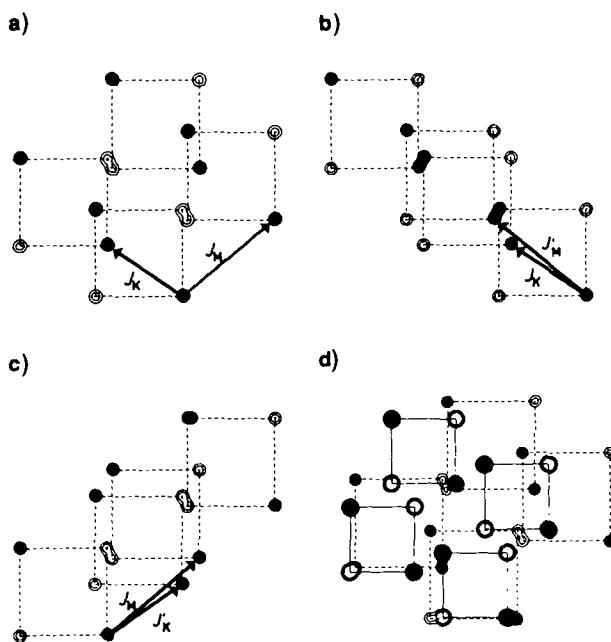


Abb. 2. Simulierte A-X-Multipletts der *cis*- und *trans*-Isomere von 1. In jedem der Isomere koppeln die A- und X-Protonen mit den M- und K-Protonen. Die chemischen Verschiebungen der aktiven Spins sind paarweise beinahe entartet: $\Omega_{A_{cis}} \approx \Omega_{A_{trans}}, \Omega_{X_{cis}} \approx \Omega_{X_{trans}}$. Die Konstanten der aktiven und passiven Kopplungen liegen alle zwischen -5.1 und $+10$ Hz. a) Simulierte A^{cis}-X^{cis}-Multiplett, wie es durch die Sequenz aus Abb. 1a erzeugt würde. b) Simulation eines durch die Sequenz aus Abb. 1b erzeugten Multipletts, das einer selektiven Inversion des passiven Spins M^{cis} entspricht. c) Simulierte Multiplett, das einer selektiven Inversion des passiven Spins K^{cis} entspricht. Die Verschiebungsvektoren J_M und J_K werden so beeinflußt, wie dies im Text beschrieben ist. d) Simulation, die einer Superposition der beiden Kreuzsignalmultipletts A^{cis}-X^{cis} und A^{trans}-X^{trans} mit relativen Intensitäten 1:3 entspricht.

Mit den neuen Experimenten können wir nun das Energieniveaudiagramm und das Konnektivitätsdiagramm^[14] eines Spinsystems systematisch erforschen. In einem normalen z-COSY-Experiment werden nur Korrelationen zwischen Übergängen beobachtet, die ein gemeinsames Energieniveau haben, im anti-z-COSY-Experiment nur Korrelationen zwischen „entfernten“ Übergängen^[19]. Invertieren wir aber nur ausgewählte Kopplungspartner, so können wir Korrelationen zwischen Übergängen beobachten, die bezüglich des invertierten Spins entfernt und bezüglich aller anderen passiven Spins verknüpft sind.

Abbildung 1b zeigt eine Pulssequenz, die für die oben beschriebenen Multiplettmanipulationen geeignet ist. Wir haben eine Kaskade von Gauß-Pulsen (eine „G³-Kaskade“) ins Intervall τ_m von Abbildung 1a eingeführt, um die Magnetisierung innerhalb eines wohldefinierten Frequenzfensters zu invertieren^[19]. Die Qualität eines gewöhnlichen 180°-Gauß-Pulses ist für dieses Experiment nicht hinreichend, da dieser Puls keine vollständige Inversion eines Multipletts erreichen kann, ohne auch andere Multipletts anzuregen. Die Trägerfrequenz der Pulskaskade wird versuchsweise auf die Frequenz Ω_T eingestellt, die der chemischen Verschiebung eines Spins, den man als passiven Kopplungspartner vermutet, entspricht. Sollte die Inversion zu einem neuen Muster führen, so ist das der Beweis dafür, daß Ω_T tatsächlich der Frequenz Ω_{Pi} des passiven Spins P_i entspricht. Das resultierende Muster kann analysiert werden, was die Beträge und relativen Vorzeichen der Kopplungskonstanten J_{A1Pi} und J_{A2Pi} liefert. Sollten keine Effekte beobachtet werden, können wir ausschließen, daß der Spin mit der chemischen Verschiebung Ω_T ein gemeinsamer passiver Spin ist. Man beachte, daß wenn P_i nur mit einem der aktiven Spins gekoppelt ist, die selektive Inversion das Muster nicht

beeinflussen kann. Dieser Fall tritt dann ein, wenn eine Komponente von J_{Pi} verschwindet.

Abbildung 2d zeigt die Simulation einer Superposition von zwei A-X-Kreuzsignalen einer 1:3-Mischung der *cis*- und *trans*-Isomere von 1. Keines der beiden Muster wurde durch selektive Inversion manipuliert. Eine solche Superposition ist sehr schwierig zu analysieren. Das hier vorgestellte Experiment ergibt jedoch ein einfaches und effektives Verfahren, um die überlagernden Multipletts zu entflechten. Die Abbildungen 3a und 3b zeigen, wie sich die überlagernden experimentellen Multipletts ändern, wenn einer der passiven Spins (in diesem Falle des weniger häufigen *cis*-Isomers) mit der Sequenz aus Abbildung 1b invertiert wird. Natürlich bleibt das Multiplett, das zum häufigeren *trans*-Isomer gehört, unverändert. Damit zeigt das Differenzspektrum (Abb. 3c) nur das Multiplett des weniger häufigen *cis*-Isomers, das aus zwei Sätzen von je vier quadratischen Grund-

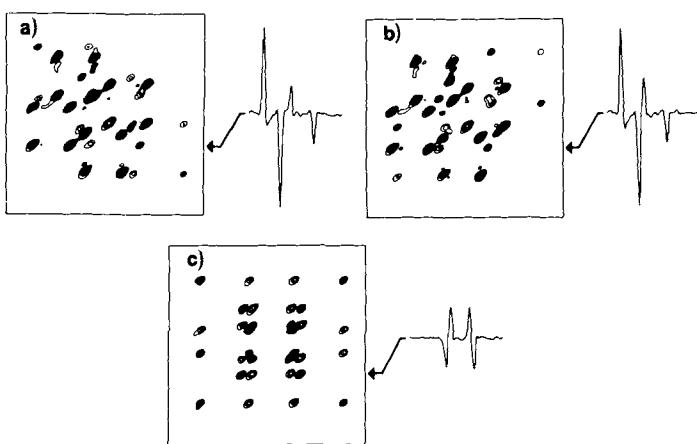


Abb. 3. Experimentelle Multipletts einer 1:3-Mischung der *cis*- und *trans*-Isomere von 1. a) Multipletts, wie sie sich nach einer selektiven Inversion des passiven Spins M^{cis} mit der Sequenz aus Abb. 1b präsentieren. b) Multipletts, die durch eine selektive Inversion des passiven Spins K^{cis} erhalten wurden. c) Differenzspektrum, das nur noch das Multiplett des weniger häufigen *cis*-Isomers enthält. Die ebenfalls wiedergegebenen Spuren aus den Spektren zeigen die Signalamplituden des häufigeren *trans*- und des weniger häufigen *cis*-Isomers. Die Spektren wurden mit einem Bruker-AM 400-Spektrometer erhalten, das mit einer Oxford Research Systems Selective Excitation Unit ausgerüstet ist. Die Länge der 270°-Pulse war immer 40 ms, und der Inversionspuls hatte eine Länge von 110 ms. Die Datenmatrizen bestanden aus 100×1024 Datenpunkten vor und 512×1024 Datenpunkten nach der Fourier-Transformation. Es wurden keine Apodisationsfunktionen verwendet. Die spektralen Bandbreiten in der ω_1 - und ω_2 -Dimension waren 40 bzw. 250 Hz. Die Abbildung zeigt nur 35×35 Hz große Ausschnitte.

mustern besteht. Die Signale der Hälfte der Grundmuster weisen entgegengesetzte Phase bezüglich der normalen Situation (Abb. 2a) auf. Es ist erwähnenswert, daß das Multiplett des Differenzspektrums (Abb. 3c) C_{2v} -symmetrisch ist. Dies steht im Gegensatz zur C_{2v} -Symmetrie der normalen Multipletts in E. COSY- und z-COSY-Spektren^[14]. In unserem experimentellen Beispiel blieben nach der Subtraktion keine Signale des *trans*-Isomers übrig. Wären jedoch irreführende Restsignale geblieben, so hätten sie durch eine C_{2v} -Symmetrisierung entfernt werden können.

Das Verfahren der Differenzbildung, das in Abbildung 3c illustriert ist, ist natürlich nicht auf Vierspinsysteme beschränkt. Es kann dazu verwendet werden, teilweise oder vollständig verdeckte Multipletts eines beliebigen Fragments hervorzuheben. Die einzigen Bedingungen sind, daß das Fragment mindestens einen gemeinsamen passiven Spin (d. h. einen, der mit beiden aktiven Spins gekoppelt ist) enthält und daß die chemische Verschiebung dieses passiven

Spins nicht zufällig mit der eines passiven Spins entartet ist, der zu einem anderen Fragment gehört, das in derselben spektralen Region zu einem überlagernden Kreuzsignalmultiplett Anlaß gibt.

Diese Einschränkungen scheinen nicht allzu restriktiv zu sein, und somit kann die neue Technik selektiv invertierte Soft-COSY (SIS-COSY) in vielen praktischen Situationen nützlich sein. Die neue Methode ist nicht nur geeignet, überlagernde Multipletts zu entflechten, sondern auch, eine Hypothese über die Identität eines oder mehrerer passiver Spins zu verifizieren. Das Verfahren ermöglicht es, ein Routineübersichtsspektrum (vom Typ COSY) mit stark reduzierter Auflösung aufzunehmen. Die dabei gesparte Zeit kann dann verwendet werden, um ausgewählte spektrale Regionen detaillierter zu analysieren. Typischerweise kann das Spektrum eines einzelnen Multipletts in 2–20 min aufgenommen werden, je nach Relaxationszeit und gewünschter Auflösung.

Eingegangen am 20. November 1989 [Z 3641]

- [1] W. P. Aue, E. Bartholdi, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 2229; R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun: *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon, Oxford 1987.
- [2] L. Braunschweiler, G. Bodenhausen, R. R. Ernst, *Mol. Phys.* 48 (1983) 535.
- [3] P. Pfändler, G. Bodenhausen, *J. Magn. Reson.* 79 (1988) 99.
- [4] P. Pfändler, G. Bodenhausen, *J. Magn. Reson.* 87 (1990), im Druck.
- [5] U. Piantini, O. W. Sørensen, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6800; A. J. Shaka, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* 51 (1983) 169; M. Rance, O. W. Sørensen, G. Bodenhausen, G. Wagner, R. R. Ernst, K. Wüthrich, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 117 (1983) 479.
- [6] C. Griesinger, O. W. Sørensen, R. R. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6394.
- [7] C. Griesinger, O. W. Sørensen, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 6837.
- [8] L. Müller, *J. Magn. Reson.* 72 (1987) 191.
- [9] H. Oschkinat, A. Pastore, P. Pfändler, G. Bodenhausen, *J. Magn. Reson.* 69 (1986) 559.
- [10] P. Pfändler, G. Bodenhausen, *J. Magn. Reson.* 72 (1987) 475.
- [11] J. Friedrich, S. Davies, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* 75 (1987) 390; S. Davies, J. Friedrich, R. Freeman, *ibid.* 75 (1987) 540; H. Kessler, H. Oschkinat, C. Griesinger, *ibid.* 70 (1986) 106; R. Freeman, J. Friedrich, S. Davies, *Magn. Reson. Chem.* 26 (1988) 903.
- [12] R. Brüschweiler, J. C. Madsen, C. Griesinger, O. W. Sørensen, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* 73 (1987) 380; J. Cavanagh, J. P. Waltho, J. Keeler, *ibid.* 74 (1987) 386.
- [13] P. Pfändler, G. Bodenhausen, B. U. Meier, R. R. Ernst, *Anal. Chem.* 57 (1985) 2510.
- [14] B. U. Meier, Z. L. Mädi, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* 74 (1987) 565; M. Novič, G. Bodenhausen, *Anal. Chem.* 60 (1988) 582.
- [15] P. Pfändler, G. Bodenhausen, *Magn. Reson. Chem.* 26 (1988) 888.
- [16] H. Oschkinat, W. Bermel, *J. Magn. Reson.* 81 (1989) 220.
- [17] L. Emsley, G. Bodenhausen, *J. Magn. Reson.* 82 (1989) 211.
- [18] L. Emsley, G. Bodenhausen, *Magn. Reson. Med.* 10 (1989) 273; *J. Magn. Reson.* 87 (1990), im Druck.
- [19] L. Emsley, G. Bodenhausen, *Chem. Phys. Lett.* 165 (1990) 469.

Synthese des ersten Silaamidids **

Von Gail E. Underiner und Robert West*

Amidine und ihre konjuguierten Basen (Amidide) sind gründlich untersucht worden^[1]. Während ihre Silicium-Analoga $R_2N-Si(R)=NR$ unbekannt sind^[2], ist ein 1,3-Diphospho-2-silaallyl-Anion vor kurzem beschrieben worden^[3]. Wir berichten hier über Isolierung und Charakterisierung des ersten Silaamidid-Ions in Form des Salzes

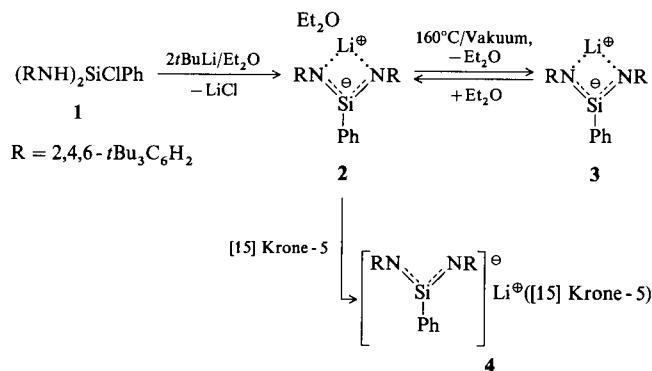
[*] Prof. R. West, Dr. G. E. Underiner

Department of Chemistry, The University of Wisconsin
Madison, WI 53706 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Air Force Office of Scientific Research, Air Force Systems Command, USAF (Contract No. F49620-86-C-0010) und der National Science Foundation (Grant No. CHE-8318810-02) gefördert.

Lithium-*N,N'*-bis(2,4,6-*tri-tert*-butylphenyl)phenylsilaamidid 3 und seiner Etherkomplexe 2 und 4.

Die Reaktion von *n*BuLi mit 2,4,6-Tri-*tert*-butylanilin und anschließende Addition eines halben Äquivalents PhSiCl₃ führt zum Silandiamin 1 (Tabelle 1). Wird 1 mit zwei



Äquivalenten *t*BuLi in Diethylether umgesetzt, entsteht das Lithiumsilaamidid 2, in dem die Li⁺-Ionen von zwei N-Atomen des Silaamidids und von einem Et₂O-Molekül koordiniert sind. Der Ether kann aus 2 durch mehrstündigiges Erhitzen auf 160 °C im Vakuum (reversibel) freigesetzt werden, wobei das etherfreie Silaamidid-Salz 3 gebildet wird. Zusatz von [15]Krone-5 zu einer Benzollösung von 2 ergibt das Salz 4, in dem keine N · · · Li-Kontakte vorliegen, in Form großer, gelber, benzolhaltiger Kristalle; diese verlieren, wenn man sie Röntgenstrahlung aussetzt, Benzol und zerfallen zu einem nicht näher charakterisierten Pulver. Die Silaamidid-Salze sind thermisch stabil, zersetzen sich jedoch rasch bei Einwirkung von Luftfeuchtigkeit oder Sauerstoff.

Tabelle 1. Schmelzpunkte und ²⁹Si-NMR-Daten von 1–7.

Verbindung	Fp [°C]	²⁹ Si-NMR [δ-Werte]
1 [a, b]	156–157	–28.8
2 [a]	212 (Zers.)	3.2
3 [a]	140 (Zers.)	7.0
4		–37.5
5 [b]	160–163	
6 [b]	226–227	–54.6
7 [a, b]	220–228	

[a] Korrekte C,H,N-Analyse. [b] Korrektes hochaufgelöstes Massenspektrum.

Das etherfreie Silaamidid-Salz 3 zeigt ein ²⁹Si-NMR-Signal bei $\delta = 7$, das gegenüber dem Signal von 1 ($\delta = -29$) stark tieffeldverschoben ist. 2 und 4 haben ²⁹Si-NMR-chemische Verschiebungen von $\delta = 3$ bzw. –37.5, da das Si-Atom aufgrund wirksamerer Solvatation des Li⁺-Ions und folglich größerer negativer Ladung im Allylsystem stärker abgeschirmt wird. Die Silaamidid-Salze 2, 3 und 4 zeigen in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren nur je eine Signalgruppe für die *t*Bu₃C₆H₂-Gruppen. Dies deutet darauf hin, daß die Anionen, wie die Amidide in der Organischen Chemie^[5], symmetrisch sind. Ein rasches Gleichgewicht zwischen unsymmetrischen Spezies kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Eine intensive Bande bei 1304 cm^{–1} im IR-Spektrum (Nujol-Verreibung) von 2 ordnen wir ν_{as} der [NSiN]-Einheit zu. Wie erwartet, ist diese Frequenz niedriger als die für *t*Bu₃NSi₂*t*Bu₃ berichtete (1326 cm^{–1})^[4].

Das Silaamidid-Ion von 2 reagiert rasch mit HBr und *t*BuOH. Da Silylamine durch starke Säuren gespalten werden, wurde Ph₃PHBr als HBr-Quelle verwendet^[6]. Es reagiert mit 2 bei Raumtemperatur in Lösung im Verlauf