

zwischen dem einer PP-Einfach- und -Doppelbindung (220–225 bzw. 200–205 pm), der PPP-Winkel ist klein^[4]; für das homologe Ion (Ph₃P)₂N⁺ findet man PNP-Winkel zwischen 135 und 180°.

Tabelle 1. ³¹P-NMR-Daten der Triphosphenium-Ionen der Salze 1, 3 (A₂X), 4 (ABX) und des Triphosphandiium-Ions von 2 (A₂X); O(CH₂)_nN—= Morpholino.

L	δ(³¹ P)		P _L	J [Hz]	
	P ^X	PPh ₃		P ^X PPh ₃	P ^X P _L
1	Ph ₃ P	-174	30	502	
2		-119	23	288	
3a	MePh ₂ P	-180	30	24	482
3b	Me ₂ PhP	-173	31	16	481
3c	Bu ₃ P	-199	32	32	503
3d	Et ₂ NPh ₂ P	-167	30	64	510
3e	(Et ₂ N) ₂ PhP	-170	30	77	524
3f	PhNHPh ₂ P	-178	29	49	479
3g	(Me ₂ N) ₃ P	-180	29	84	523
3h	[(CH ₂) ₅ N] ₃ P	-173	29	77	542
3i	[O(CH ₂) ₄ N] ₃ P	-181	28	76	526
3k	(EtO) ₃ P	-196	32	80	437
4a	MePh ₂ P	-176		23	464
4b	Me ₂ PhP	-159		12	451
4c	Bu ₃ P	-229		33	473
4d	Et ₂ NPh ₂ P	-164		79	508
4e	(Et ₂ N) ₂ PhP	-163		64	510
4f	PhNHPh ₂ P	-182		47	498
4g	(Me ₂ N) ₃ P	-194		85	518
4h	[(CH ₂) ₅ N] ₃ P	-193		79	560
4i	[O(CH ₂) ₄ N] ₃ P	-207		78	566
4k	(EtO) ₃ P	-218		82	508

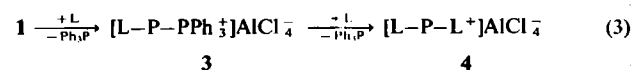
Beim Wiederauflösen in CH₂Cl₂ zerfällt 1 unter Freisetzen von Ph₃P und Bildung von weiterem Ph₃PCl⁺AlCl₄⁻. Der sich abscheidende amorphe orangegelbe Niederschlag ist ein Phosphorsubchlorid, in dem Chlor zum Teil durch Triphenylphosphonio-Reste ersetzt ist; das dabei verdrängte Cl reagiert mit AlCl₃ zu AlCl₄⁻. In der Zerfallsreaktion setzt sich also die in Gleichung (1) begonnene Redoxreaktion zwischen PCl₃ und Ph₃P fort. Auslösend sind dabei die Chlorid-Ionen; sie entstehen aus AlCl₄⁻, das mit zunehmender Verdünnung stärker dissoziiert. Der Zerfall kann daher durch Zugabe von AlCl₃ (etwa 0.3 mol/mol 1 bei einer 0.5 M 1-Lösung) unterdrückt werden.

In Gegenwart von 1.5 mol AlCl₃/mol 1 reagiert 1 nach Gleichung (2) mit HCl oder tert-Butylchlorid zum Hexaphenyl-triphosphandiium-Salz 2 (Tabelle 1). Das ³¹P-NMR-Spektrum von 2 ist gekennzeichnet durch eine hohe PH-Kopplungskonstante (J_{PH} = 235 Hz), wie sie sonst für Diacyl- oder Bis(perfluorphenyl)phosphane beobachtet wird.



Mit anderen Alkylchloriden RCl setzt sich 1 unter den gleichen Bedingungen zu den 2-Alkyl-hexaphenyl-triphosphandiium-Salzen 2, R statt H, um^[5].

Im Einklang mit der Betrachtung von 1 als Phosphan-komplex (siehe oben) läßt sich PPh₃ in 1 nach Gleichung (3) stufenweise durch stärker basische Phosphane L (Tabelle 1) verdrängen.



Die Salze der unsymmetrischen Triphosphenium-Ionen 3 bilden sich auch nach Gleichung (4) aus den Salzen der symmetrischen Ionen 1 und 4. Die Gleichgewichte (4) lie-

gen meistens deutlich auf der Seite von 3 (K > 100). Ausnahmen bilden solche Phosphane, die gegenüber P⁺ eine nur wenig höhere Basizität als Triphenylphosphan aufweisen: MePh₂P, K = 93; Et₂NPh₂P, K = 59; PhNHPh₂P, K = 1.8.



Die PP-Kopplungskonstanten der unsymmetrischen Ionen in 3 entsprechen zwar im Mittel gut dem J_{PP}-Durchschnitt von 1 und 4 (mit gleichen Phosphanliganden), können aber (wie bei 3k) einzeln stark abweichen (Tabelle 1).

Eingegangen am 16. November, in veränderter Fassung am 28. Dezember 1984 [Z 1074]

- Über ein spezielles cyclisches Triphosphenium-Ion und die Reaktion eines Hexaaminotriphosphenium-Ions mit einem elektronenreichen Olefin haben wir bereits berichtet: a) A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 94 (1982) 72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 63; bzw. b) A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, A. Willhalm, *Angew. Chem.* 95 (1983) 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 545; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 710.
- Zu 53.0 g (204 mmol) Ph₃P in 500 mL CH₂Cl₂ bei 0°C werden 22.0 g (163 mmol) AlCl₃ gegeben und sofort 6.0 mL (68 mmol) PCl₃ innerhalb 5 min unter Rühren getropft. Die Lösung wird bei 3°C aufbewahrt und innerhalb von etwa 2 Wochen allmählich auf die Hälfte eingengt. Die dabei entstandenen hellgelben würfelförmigen Kristalle von 1·1/2 CH₂Cl₂ werden durch eine Fritte abfiltriert, mit CHCl₃ gewaschen und im Vakuum getrocknet, Fp = 78°C, Ausbeute 36.1 g (69%); korrekte C,H-Analysenwerte. Bei 0°C lassen sich die Kristalle über viele Monate aufbewahren, bei Raumtemperatur zerfallen sie schon in 1–2 Wochen zu einer gelben amorphen Substanz.
- Pna2₁, a = 3369.0(7), b = 930.9(1), c = 2420.4(2) pm, Z = 8, ρ_x = 1.34 g·cm⁻³; direkte Methoden (MULTAN, P. Main), R = 0.091, R_w = 0.080 für 3222 unabhängige Reflexe (Cu_{Kα}, 2θ < 115°, F₀² > 2.5σ(F₀²), empirische Absorptionskorrektur). Aus Kapazitätsgründen konnten nur die Cl-, P- und Al-Atome anisotrop verfeinert werden. Die Positionen der H-Atome von zehn Benzolringen wurde geometrisch berechnet, die der übrigen zwei blieben unberücksichtigt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51241, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- Der PPP-Winkel ist allerdings größer als im Ion [(OPh₃P)₂P]⁺ (95°), das sich von dem Ion in 1 formal durch einen doppelten Ph/O⁻-Austausch herleitet; A. Schmidpeter, G. Burget, H. G. von Schnering, D. Weher, *Angew. Chem.* 96 (1984) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 816.
- A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, K. Karaghiosoff, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.*, im Druck.

Darstellung von [Et₂N-C≡W(CO)₂(μ-PPh₂)₂Mo(CO)₄][⊖], des ersten anionischen Carbinmetall-Komplexes; Addition von CO₂ an die W≡C-Bindung**

Von Ernst Otto Fischer, Alexander C. Filippou, Helmut G. Alt und Ulf Thewalt

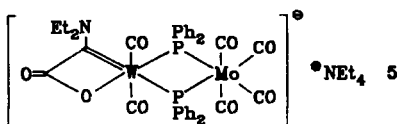
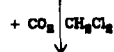
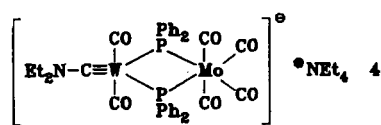
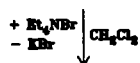
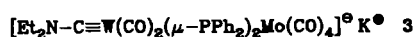
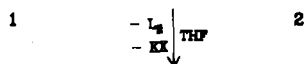
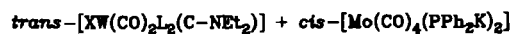
Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Neutrale und kationische Carbin(carbonyl)metall-Komplexe haben wir bei der Umsetzung von Carben-Komplexen mit Bortrihalogeniden bei tiefer Temperatur erhal-

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. A. C. Filippou
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth
Prof. Dr. U. Thewalt
Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

[**] Übergangsmetallcarbin-Komplexe, 78. Mitteilung. - 77. Mitteilung: E. O. Fischer, J. Schneider, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 814; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 820.

ten^[1,2]. Anionische Carbin-Komplexe waren bisher unbekannt. So blieb bei der Umsetzung stabiler, substituierter Carbin-Komplexe vom Typ $[\text{Br}(\text{CO})_2\text{L}_2\text{WCR}]$ ($\text{L}_2 = \text{phen}$, bpy ; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, CH_3) mit KCN ein Austausch von CO gegen CN^- unter Bildung eines anionischen Carbin-Komplexes aus. Stattdessen erhielten wir unter Einschubung von CO in die $\text{W}=\text{C}$ -Bindung die ersten anionischen Ketten-Komplexe^[3]. Es stellte sich nun die Frage, ob man bei Variation des Restes R am Carbin-Liganden (NET_2 statt C_6H_5 oder CH_3) diese Einschubungsreaktion beim Angriff von Nucleophilen unterbinden kann.



Schema 1. 1a, X = Br, $\text{L}_2 = \text{bpy}$; 1b, X = Br, $\text{L}_2 = \text{phen}$; 1c, X = I, $\text{L}_2 = \text{bpy}$; 1d, X = I, $\text{L}_2 = \text{phen}$.

In Analogie zur Darstellung anderer substituierter Carbin-Komplexe^[4] setzten wir $\text{trans-}[\text{XW}(\text{CO})_4(\text{CNEt}_2)]$ (X = Br, I)^[5] mit 2,2'-Bipyridyl (bpy) oder 1,10-Phenanthrolin (phen) in CH_2Cl_2 zu den Carbin-Komplexen 1 um. Die Komplexe 1 reagieren mit der Mo-Verbindung 2 stets zum gleichen diamagnetischen anionischen Komplex 3, der mit Et_4NBr gefällt und nach sorgfältiger Reinigung als gelbes, mikrokristallines Pulver 4 analysenrein (Totalanalyse) isoliert werden kann. Der Komplex 4 setzt sich mit CO_2 in CH_2Cl_2 zum roten Addukt 5 um, das sich aus CH_2Cl_2 als dunkelrote Kristalle $5 \cdot 1.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ isolieren läßt und dessen Struktur durch Röntgenbeugung bestimmt wurde (Abb. 1)^[6].

Der Vergleich der IR- und der ^1H -, ^{13}C - sowie ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen 4 und 5 sowie die Reaktivität sprechen für die vorgeschlagene Struktur von 4. Die IR-Spektren von 4 und 5 (Tabelle 1) sind von 4000–300 cm^{-1} sehr ähnlich, so daß auf strukturgleiche Einheiten in beiden Verbindungen geschlossen werden darf. Das Spektrum von 5 enthält eine intensive Bande bei 1645 cm^{-1} , die dem von 4 fehlt und die von der CO_2 -Einheit des Oxawolframacyclobutenons herrührt.

Die ^1H -NMR-Spektren von 4 und 5 (Tabelle 1) zeigen neben den Signalen der aromatischen Protonen das erwartete Triplet und Quartett für die Diethylaminogruppe am Carbin- bzw. Carben-Kohlenstoffatom. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von 4 beobachtet man für beide P-Atome nur ein Signal, in dem von 5 aufgrund der unterschiedlichen Umgebung zwei Signale (Tabelle 1). Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 4 erscheint das Signal des Carbin-C-Atoms

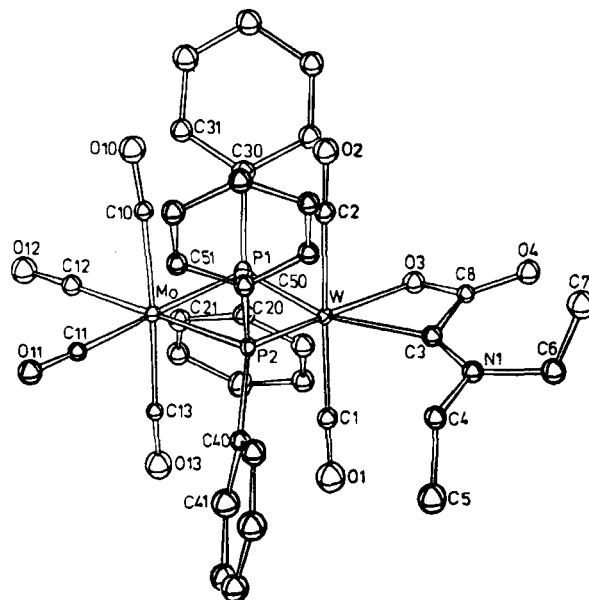


Abb. 1. Struktur des Anions von 5 im Kristall [6].

Tabelle 1. ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR- sowie ausgewählte IR-Daten (Carbonylbanden) von 4 und 5.

	4	5
^1H -NMR	1.48 (t, 6 H, CH_3 ; $^3J_{\text{HH}} = 6.7$)	1.29 (t, 6 H, CH_3 ; $^3J_{\text{HH}} = 7.1$)
$[\delta\text{-Werte}]$ [a]	3.51 (q, 4 H, CH_2 ; $^3J_{\text{HH}} = 6.7$)	3.41 (q, 4 H, CH_2 ; $^3J_{\text{HH}} = 7.1$)
	7.19, 7.27, 7.87, 7.96 (m, 20 H, Ph)	7.27, 7.33, 7.67, 8.24 (m, 20 H, Ph)
^{13}C -NMR	15.1 (CH_3), 49.6 (CH_2)	15.5 (CH_3), 48.6 (CH_2),
$[\delta\text{-Werte}]$ [b]	207.5 (Mo-CO _{is} [c]; $^2J_{\text{PC}} = 4.4$)	175.0 (W-O-C=O); $^3J_{\text{PC}} = 11.7$ [f])
	211.7 (Mo-CO _{cis/trans} [d]; $^2J_{\text{PC}} = 4.4$ und 5.5)	205.9 (Mo-CO _{is} [c]; $^2J_{\text{PC}} = 3.9$ und 4.9)
	221.0 (W-CO [e])	208.9 (Mo-CO _{cis/trans} [d]; $^2J_{\text{PC}} = 5.9$ und 2.9)
	290.8 (N-C≡W, $^2J_{\text{PC}} = 13.2$)	218.1 (W-CO [e]) 242.9 (N-C≡W; $^2J_{\text{PC}} = 4.9$ und 24.4)
^{31}P -NMR	+ 161.7 ($^1J_{\text{WP}} = 341.8$)	+ 160.0 ($^1J_{\text{WP}} = 349.1$, $^2J_{\text{PP}} = 4.9$)
$[\delta\text{-Werte}]$ [g]		+ 160.8 ($^1J_{\text{WP}} = 222.2$, $^2J_{\text{PP}} = 4.9$)
IR [cm^{-1}]	2000 (s), 1908 (st), 1881 (m), 1834 (m)	2010 (s), 1918 (st), 1900 (m), 1877 (m), 1841 (m)

[a] 90 MHz; in $[\text{D}_7]$ -Dimethylformamid (DMF), -20°C , δ -Werte bezogen auf DMF ($\delta = 2.74, 2.90, 8.04$), Kopplungskonstanten in Hz. [b] 90 MHz; in $[\text{D}_7]$ DMF, -20°C , δ -Werte bezogen auf DMF ($\delta = 30.1, 35.3, 162.7$), Kopplungskonstanten in Hz. [c] *cis* bezüglich der beiden $\mu\text{-PPh}_2$ -Brücken. [d] *cis* bezüglich der einen, *trans* bezüglich der anderen $\mu\text{-PPh}_2$ -Brücke. [e] *J* nicht feststellbar. [f] Die zweite Kopplung wird nicht beobachtet. [g] 90 MHz; in $[\text{D}_7]$ DMF, -20°C , δ -Werte bezogen auf 85proz. H_3PO_4 -Lösung (ext.); Kopplungskonstanten in Hz.

($\delta = 290.8$) als Triplet aufgrund der Kopplung mit zwei homotopen P-Atomen. Das Signal des Carben-C-Atoms von 5 ($\delta = 242.9$) ist hingegen aufgrund der Kopplung mit zwei diastereotopen P-Atomen zu einem Doppeldublett aufgespalten. Die Carbonylliganden am W-Atom in 4 und 5 geben jeweils nur ein Signal, d. h. sie sind magnetisch äquivalent (Tabelle 1).

Die Reaktion von 4 mit CO_2 zu 5 liefert nicht nur einen zusätzlichen Hinweis auf die Struktur von 4, sie eröffnet auch einen Weg zu neuen Metallacyklen. Alle Befunde sprechen dafür, daß in 4 der erste anionische Carbinme-

tall-Komplex vorliegt; anionische Alkyldinmetall-Komplexe sind hingegen seit längerem bekannt^[8,9].

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 CH_2Cl_2 gibt man bei -40°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 Et_2O vollständig aus und wäscht den Rückstand mit Et_2O 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°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 KH fällt aus. Man zieht das Lösungsmittel ab, wäscht den braunen Rückstand mit 75 mL CH_2Cl_2 und trocknet ihn im Hochvakuum. Man nimmt dann den Rückstand in 20 mL CH_2Cl_2 auf, gibt eine Lösung von 2.03 g (9.66 mmol) Et_4NBr in 80 mL CH_2Cl_2 dazu, filtriert von unlöslichem KBr ab und entfernt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird in 100 mL THF aufgenommen, unlösliches Et_4NX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) abfiltriert, das braungelbe Filtrat eingengt und 4 mit Et_2O ausgefällt. Ausbeute: 0.96 g (48%) gelbes, feinkristallines Pulver.

5: In eine Lösung von 0.5 g (0.48 mmol) **4** in 50 mL CH_2Cl_2 leitet man bei -10°C trockenes CO_2 ein bis die braungelbe Lösung dunkelrot geworden ist. Man zieht das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus CH_2Cl_2 um; Ausbeute: 0.48 g (83%) rote Kristalle, die bei Raumtemperatur langsam das Kristall- CH_2Cl_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. Kreisl, W. Kalbfus, E. Winkler, *J. Organomet. Chem.* 65 (1974) C53.
[6] Monoklin, Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$; $a = 1655.3$, $b = 1423.8$, $c = 2216.0$ 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.

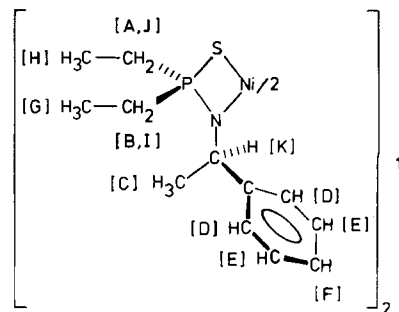
Erstmalige Anwendung der 2D-NMR-Technik zur Spektrenanalyse eines paramagnetischen Komplexes; Beispiel: Bis[R-(+)-P,P-diethylthiophosphinsäure-N- α -methylbenzylamidol]nickel(II)

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

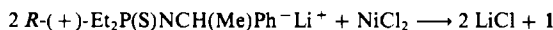
Paramagnetische Übergangsmetallkomplexe mit kurzen Elektronenspin-Gitter-Relaxationszeiten ($< 10^{-11}$ s) lassen sich NMR-spektroskopisch gut vermessen^[1]. Die Zuordnung der Resonanzen zu einzelnen Strukturelementen er-

[*] 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

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



1 entsteht nach



in Form dunkelgrüner Kristalle^[4]. 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) cm^{-1} ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$). **1** enthält demnach den pseudotetraedrischen Chromophor NiN_2S_2 ^[5]. 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 (+, Δ , +) und (+, Λ , +) entstehen sollte. Beobachtet wird in den NMR-Spektren (³¹P, ¹H) jedoch nur die einer Form entsprechende Anzahl von Resonanzen, ein Befund, der auf schnelle Δ - Λ -Isomerisierung zurückgeführt werden kann^[6]. Als Folge der Chiralität verhalten sich sowohl die beiden Ethylgruppen am Phosphor als auch die beiden Methylenprotonen einer jeden Ethylgruppe diastereotop.

Im 200 MHz-¹H-NMR-Spektrum einer 0.1 M Lösung von **1** in $[\text{D}_6]$ 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-¹H-NMR-Daten von **1**, $c = 0.1 \text{ M}$ in $[\text{D}_6]$ 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