

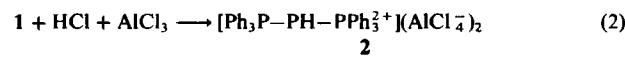
zwischen dem einer PP-Einfach- und -Doppelbindung (220–225 bzw. 200–205 pm), der PPP-Winkel ist klein^[4]; für das homologe Ion $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}^+$ findet man PNP-Winkel zwischen 135 und 180°.

Tabelle 1. ^{31}P -NMR-Daten der Triphosphonium-Ionen der Salze **1**, **3** (A_2X), **4** (ABX) und des Triphosphandium-Ions von **2** (A_2X); $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}^-$ = Morpholino.

L	P^x	$\delta^{(31)\text{P}}$ PPPh_3	P_L	$\text{P}^\text{x}\text{PPPh}_3$	J [Hz] $\text{P}^\text{x}\text{P}_\text{L}$	$\text{P}_\text{L}\text{PPPh}_3$
1	Ph_3P	–174	30		502	
2		–119	23		288	
3a	MePh_2P	–180	30	24	482	480
3b	Me_2PhP	–173	31	16	481	463
3c	Bu_2P	–199	32	32	503	458
3d	$\text{Et}_2\text{NPh}_2\text{P}$	–167	30	64	510	501
3e	$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PhP}$	–170	30	77	524	479
3f	PhNHP_2P	–178	29	49	479	524
3g	$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$	–180	29	84	523	493
3h	$[(\text{CH}_2)_3\text{N}]_3\text{P}$	–173	29	77	542	497
3i	$[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}]_3\text{P}$	–181	28	76	526	528
3k	$(\text{EtO})_3\text{P}$	–196	32	80	437	562
4a	MePh_2P	–176		23		464
4b	Me_2PhP	–159		12		451
4c	Bu_2P	–229		33		473
4d	$\text{Et}_2\text{NPh}_2\text{P}$	–164		79		508
4e	$(\text{Et}_2\text{N})_2\text{PhP}$	–163		64		510
4f	PhNHP_2P	–182		47		498
4g	$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$	–194		85		518
4h	$[(\text{CH}_2)_3\text{N}]_3\text{P}$	–193		79		560
4i	$[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}]_3\text{P}$	–207		78		566
4k	$(\text{EtO})_3\text{P}$	–218		82		508

Beim Wiederauflösen in CH_2Cl_2 zerfällt **1** unter Freisetzen von Ph_3P und Bildung von weiterem $\text{Ph}_3\text{PCl}_4^+ \text{AlCl}_4^-$. 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 AlCl_3 zu AlCl_4^- . In der Zerfallsreaktion setzt sich also die in Gleichung (1) begonnene Redoxreaktion zwischen PCl_3 und Ph_3P fort. Auslösend sind dabei die Chlorid-Ionen; sie entstehen aus AlCl_4^- , das mit zunehmender Verdünnung stärker dissoziiert. Der Zerfall kann daher durch Zugabe von AlCl_3 (etwa 0.3 mol/mol **1** bei einer 0.5 M **1**-Lösung) unterdrückt werden.

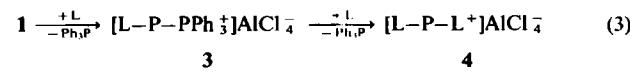
In Gegenwart von 1.5 mol AlCl_3 /mol **1** reagiert **1** nach Gleichung (2) mit HCl oder *tert*-Butylchlorid zum Hexaphenyl-triphosphandium-Salz **2** (Tabelle 1). Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **2** ist gekennzeichnet durch eine hohe PH-Kopplungskonstante ($J_{\text{PH}} = 235$ Hz), wie sie sonst für Diacyl- oder Bis(perfluorphenyl)phosphane beobachtet wird.



2

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

Im Einklang mit der Betrachtung von **1** als Phosphankomplex (siehe oben) lässt sich PPH_3 in **1** nach Gleichung (3) stufenweise durch stärker basische Phosphane L (Tabelle 1) verdrängen.



3

4

Die Salze der unsymmetrischen Triphosphonium-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: MePh_2P , $K = 93$; $\text{Et}_2\text{NPh}_2\text{P}$, $K = 59$; PhNHP_2P , $K = 1.8$.



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]

- [1] Über ein spezielles cyclisches Triphosphonium-Ion und die Reaktion eines Hexaaminotriphosphonium-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.
- [2] Zu 53.0 g (204 mmol) Ph_3P in 500 mL CH_2Cl_2 bei 0°C werden 22.0 g (163 mmol) AlCl_3 gegeben und sofort 6.0 mL (68 mmol) PCl_3 innerhalb 5 min unter Röhren getropft. Die Lösung wird bei 3°C aufbewahrt und innerhalb von etwa 2 Wochen allmählich auf die Hälfte eingeengt. Die dabei entstandenen hellgelben würfelartigen Kristalle von $\mathbf{1} \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ werden durch eine Fritte abfiltriert, mit CHCl_3 gewaschen und im Vakuum getrocknet, $F_p = 78^\circ\text{C}$, 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.
- [3] Pna_2 , $a = 3369.0(7)$, $b = 930.9(1)$, $c = 2420.4(2)$ pm, $Z = 8$, $\rho_v = 1.34$ g·cm $^{-3}$; direkte Methoden (MULTAN, P. Main), $R = 0.091$, $R_w = 0.080$ für 3222 unabhängige Reflexe ($\text{CuK}\alpha$, $2\theta \leq 115^\circ$, $F_0^2 \geq 2.5\sigma(F_0^2)$, 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 Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [4] Der PPP-Winkel ist allerdings größer als im Ion $[(\text{OPh}_2\text{P})_2\text{P}]^-$ (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.
- [5] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, K. Karaghiosoff, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.*, im Druck.

Darstellung von $[\text{Et}_2\text{N}—\text{C}\equiv\text{W}(\text{CO})_2(\mu\text{-PPH}_2)_2\text{Mo}(\text{CO})_4]^{\ominus}$, des ersten anionischen Carbinmetall-Komplexes; Addition von CO_2 an die $\text{W}\equiv\text{C}$ -Bindung**

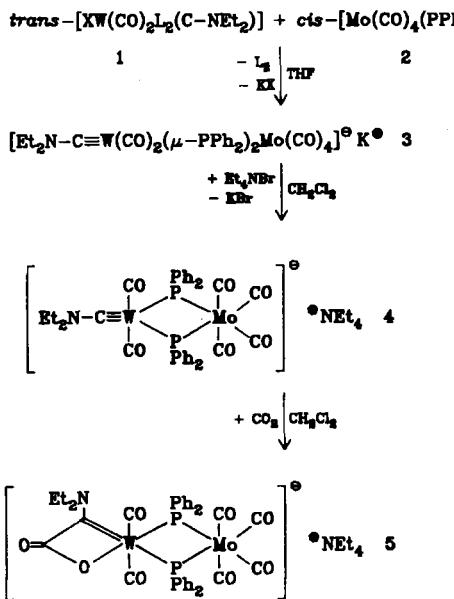
Von Ernst Otto Fischer, Alexander C. Filippou, Helmut G. Alt und Ulf Thewalt

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 erhalten

- [*] 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; R = C_6H_5 , CH_3) mit KCN ein Austausch von CO gegen CN^- unter Bildung eines anionischen Carbin-Komplexes aus. Stattdessen erhielten wir unter Einschiebung von CO in die $\text{W}\equiv\text{C}$ -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 Einschiebungsreaktion beim Angriff von Nucleophilen unterbinden kann.



Schema 1. 1a, X = Br, L₂ = bpy; 1b, X = Br, L₂ = phen; 1c, X = I, L₂ = bpy; 1d, X = I, L₂ = phen.

In Analogie zur Darstellung anderer substituierter Carbin-Komplexe^[4] setzten wir *trans*-[XW(CO)₄(CNEt₂)₂] (X = Br, I)^[5] mit 2,2'-Bipyridyl (bpy) oder 1,10-Phenanthroline (phen) in CH₂Cl₂ zu den Carbin-Komplexen **1** um. Die Komplexe **1** reagieren mit der Mo-Verbindung **2** stets zum gleichen diamagnetischen anionischen Komplex **3**, der mit Et₄NBr gefällt und nach sorgfältiger Reinigung als gelbes, mikrokristallines Pulver **4** analysenrein (Totalanalyse) isoliert werden kann. Der Komplex **4** setzt sich mit CO₂ in CH₂Cl₂ zum roten Addukt **5** um, das sich aus CH₂Cl₂ als dunkelrote Kristalle **5** · 1.5CH₂Cl₂ 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

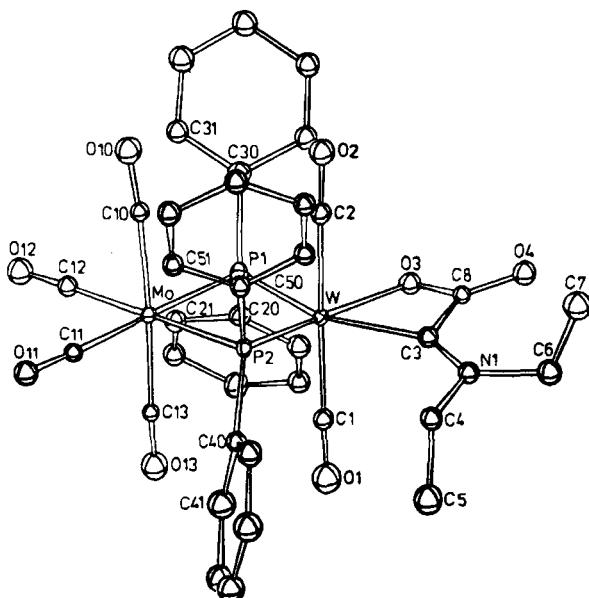


Abb. 1. Struktur des Anions von **5** im Kristall [6].

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

4	5	
¹H-NMR [δ-Werte] [a]	1.48 (t, 6 H, CH ₃ ; ³ J _{HH} = 6.7) 3.51 (q, 4 H, CH ₂ ; ³ J _{HH} = 6.7) 7.19, 7.27, 7.87, 7.96 (m, 20 H, Ph)	1.29 (t, 6 H, CH ₃ ; ³ J _{HH} = 7.1) 3.41 (q, 4 H, CH ₂ ; ³ J _{HH} = 7.1) 7.27, 7.33, 7.67, 8.24 (m, 20 H, Ph)
¹³C-NMR [δ-Werte] [b]	15.1 (CH ₃), 49.6 (CH ₂) 207.5 (Mo—CO _{cis} [c]; ² J _{PC} = 4.4) 211.7 (Mo—CO _{cis/trans} [d]; ² J _{PC} = 4.4 und 5.5) 221.0 (W—CO [e]) 290.8 (N—C≡W, ² J _{PC} = 13.2)	15.5 (CH ₃), 48.6 (CH ₂), 175.0 (W—O—C=O; ³ J _{PC} = 11.7 [f]) 205.9 (Mo—CO _{cis} [c]; ³ J _{PC} = 3.9 und 4.9) 208.9 (Mo—CO _{cis/trans} [d]; ² J _{PC} = 5.9 und 2.9) 218.1 (W—CO [e]) 242.9 (N—C≡W; ² J _{PC} = 4.9 und 24.4) + 160.0 (¹ J _{WP} = 349.1, ² J _{PP} = 4.9) + 160.8 (¹ J _{WP} = 222.2, ² J _{PP} = 4.9)
³¹P-NMR [δ-Werte] [g]	+ 161.7 (¹ J _{WP} = 341.8)	+ 160.0 (¹ J _{WP} = 349.1, ² J _{PP} = 4.9) + 160.8 (¹ J _{WP} = 222.2, ² J _{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 [D₇]-Dimethylformamid (DMF), -20°C, δ-Werte bezogen auf DMF (δ = 2.74, 2.90, 8.04), Kopplungskonstanten in Hz. [b] 90 MHz; in [D₇]DMF, -20°C, δ-Werte bezogen auf DMF (δ = 30.1, 35.3, 162.7), Kopplungskonstanten in Hz. [c] *cis* bezüglich der beiden μ -PPh₃-Brücken. [d] *cis* bezüglich der einen, *trans* bezüglich der anderen μ -PPh₃-Brücke. [e] J nicht feststellbar. [f] Die zweite Kopplung wird nicht beobachtet. [g] 90 MHz; in [D₇]DMF, -20°C, δ-Werte bezogen auf 85proz. H₃PO₄-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 Metallacyclen. Alle Befunde sprechen dafür, daß in 4 der erste anionische Carbinme-

tall-Komplex vorliegt; anionische Alkylidinmetall-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) $[\text{IW}(\text{CO})_4(\text{CNEt}_2)]$ in 100 mL CH_2Cl_2 gibt man bei -40°C 2.8 g (17.4 mmol) 2,2'-Bipyridyl und röhrt 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%) permanganatsfarbenes 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) *cis*- $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PPh}_2\text{H}_2)_2]$ ^[7] 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** (braunelbe Lösung) und KI 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 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) abfiltriert, das braunelbe Filtrat eingeegetzt 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 braunelbe 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

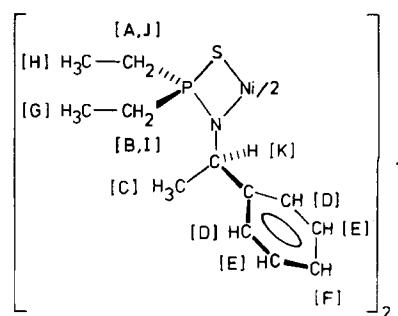
- [1] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* 85 (1973) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 564.
- [2] E. O. Fischer, K. Richter, *Angew. Chem.* 87 (1975) 359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 345.
- [3] E. O. Fischer, A. C. Filippou, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* 276 (1984) 377.
- [4] A. Filippou, E. O. Fischer, *Z. Naturforsch.* B 38 (1983) 587.
- [5] E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreissl, W. Kalbfus, E. Winkler, *J. Organomet. Chem.* 65 (1974) C 53.
- [6] Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 1655.3$, $b = 1423.8$, $c = 2216.0$ pm, $\beta = 109.18^\circ$; $Z = 4$; 5581 unabhängige Beugungsdaten; Syntex-P1-Einkristalldiffraktometer, Mo $K\alpha$ -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. Daresbourg, 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 -methylbenzylamido]nickel(II)

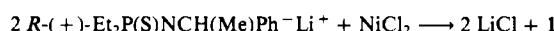
Von Wilfried Peters, Manfred Fuchs, Hermann Sicius und Wilhelm Kuchen*

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

weist sich allerdings häufig als problematisch, da als Folge der Linienverbreiterung eine Feinstruktur der Signale zumeist fehlt^[2]. Wir wollen am Beispiel des Nickelkomplexes Bis[*R*(+)-*P,P*-diethylthiophosphinsäure-*N*- α -methylbenzylamido]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: $\tilde{\nu}(\varepsilon) = 6200$ (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 tiefverschoben.

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 (^{31}P , ^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 $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ 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**, $c = 0.1$ M in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 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

[*] 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