

Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Jeol C-60 HL) finden sich in Aceton- d_6 drei Signale im Intensitätsverhältnis 5:6:9, welche den Phenyl-, den η -Benzol- und den *P*-Methylprotonen zuzuordnen sind. [$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.78 und 7.00 ppm, $\delta(\text{C}_6\text{H}_6)$ 6.43 ppm, $\delta(\text{PCH}_3)$ 2.25 ppm relat. Aceton- d_6 2.1 ppm]. Das Signal der *P*-Methylgruppen wird mit einer für ein vierfach gebundenes Phosphoratom positiver Aufladung charakteristischen Kopplung ($^2J(\text{PCH})$ 13.5 Hz) in ein Dublett aufgespalten [6,7].

Die Addition von II an den Carbinkohlenstoff in I bewirkt eine deutliche Verschiebung von dessen $^{13}\text{C-NMR-Signal}$ nach höheren Feldstärken, wie sie bereits bei der Addition von II an *trans*-Bromotetracarboxylphenylcarbinchrom beobachtet wurde [3] (Tabelle 1). Zusätzlich erfährt dieses Signal durch Kopplung mit dem Phosphor eine Aufspaltung in ein Dublett. Die Resonanzen der Carbonyl-Kohlenstoffatome, der Phenylgruppe und des η -Benzolringes ändern sich weniger stark und erscheinen teilweise infolge einer Wechselwirkung mit dem $^{31}\text{P-Kern}$ als Dubletts. Eine sehr wichtige Information für die Struktur von III liefern die Chemische Verschiebung und die Phosphor-Methylkohlenstoff-Kopplungskonstante der *P*-Methylgruppen (J 53.7 Hz), welche eindeutig die Vierbindigkeit und die positive Aufladung des Phosphoratoms beweisen [8].

TABELLE 1

$^{13}\text{C-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON I UND III IN ACETON-}d_6$ (Chem. Verschiebungen relat. Aceton- d_6 206.5 ppm, Bruker Multikern Spektrometer HFX-90)

Verbindung	Cr—C	CO	C ₁ (C ₆ H ₅)	C _{O,m,p} (C ₆ H ₅)	C ₂ H ₆	PCH ₃
I	349.11	224.94	146.83	135.07 132.80 129.68	111.12	
III	307.32 (7.3) ^a	249.33 (4.9) ^c	162.65 (7.3) ^b	127.42 125.91 122.30 (7.3) ^c	110.59	11.55 (53.7) ^c

^a $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$, ^b $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$, ^c $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$.

Experimentelles

Alle Reaktionen müssen unter Schutzgas (N_2) und in N_2 -gesättigten, getrockneten (Na , P_4O_{10}) Lösungsmitteln durchgeführt werden. In einem 100 ml Rundkolben mit Stickstoffansatz, Tropfrichter und Magnetprüher wird bei -50°C eine Lösung von 0.2 g (2.6 mmol) Trimethylphosphan in 5 ml Äther langsam zu einer Lösung von 0.86 g (2 mmol) Dicarboxyl- η -benzolphenylcarbinchrom-tetrachloroborat in 20 ml Äther und 20 ml CH_2Cl_2 getropft. Die Farbe der Reaktionsmischung schlägt rasch von gelb nach grün um, und ein Niederschlag scheidet sich aus. Man rührt noch 3 Std. bei -50°C , dekantiert und wäscht den Niederschlag 3 mal mit 50 ml Pentan. Das grüne Produkt wird zuletzt 15 Std. bei -50°C im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute ca. 0.87 g (86 % bez. auf I). (Gef.: C, 42.87; H, 4.16; Cr, 10.49. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{BCl}_4\text{O}_2\text{PCr}$ ber.: C, 42.90; H, 4.00; Cr, 10.32; Mol.-Gew. 503.4).

Dank

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. E.O. Fischer sei für die Überlassung wertvoller Institutsmittel und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für die Bereitstellung des ^{13}C -Kernresonanzgerätes herzlich gedankt.

Literatur

- 1 F.R. Kreissl, C.G. Kreiter und E.O. Fischer, *Angew. Chem.* 84 (1972) 679; *Angew. Chem. Int. Edit.*, 11 (1972) 643.
- 2 F.R. Kreissl, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und H. Fischer, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 1262.
- 3 F.R. Kreissl, *J. Organometal. Chem.*, 99 (1975) 305.
- 4 E.O. Fischer, P. Stückler, H.-J. Beck und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 5 F.R. Kreissl und P. Stückler, unveröffentl. Ergebnisse.
- 6 C.E. Griffin und M. Gordon, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 414.
- 7 H. Dreeskamp, H. Elser und C. Schumann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 70 (1969) 751.
- 8 F.J. Weigert und J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4940.