

## Zur Elektronenstruktur von Phosphor(III)-p- $\pi$ -Bindungssystemen: UV- und PE-spektroskopische Untersuchungen an Methylenphosphanen vom Typ R–P=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

D. GUDAT, E. NIECKE\*, W. SACHS

Bielefeld, Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld

P. RADEMACHER

Essen, Fachbereich Chemie, Universität Essen-GHS

**Inhaltsübersicht.** Die UV- und die He-I-Photoelektronenspektren der Methylenphosphate R–P=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **3** (R = Cl, F, OBU<sup>t</sup>, NHBu<sup>t</sup>, SBu<sup>t</sup>, NHSiMe<sub>3</sub>, NEt<sub>2</sub>, NPr<sub>2</sub><sup>i</sup>, 2,2,6,6-Me<sub>4</sub>C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N, N(Bu<sup>t</sup>)SiMe<sub>3</sub>, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Me, Bu<sup>t</sup>) werden diskutiert. Die Zuordnung der Ionisationspotentiale zu  $\pi$ (P=C)- bzw. n(P)-Orbitalen ist konsistent mit den UV-Daten sowie semiempirischen MNDO-Rechnungen. Die  $\pi$ -Akzeptorwirkung der Silylsubstituenten bewirkt bei den alkylsubstituierten Verbindungen **3l, m** eine Umkehr der Abfolge der  $\pi$ (P=C)- und n(P)-I.P.'s im Vergleich zu bisher untersuchten Phosphaalkenen sowie theoretischen Vorhersagen. Einführung von RO- bzw. RS-Substituenten in **3e, d** führt zur Ausbildung eines mesomeriestabilisierten 3-Zentren-4-Elektronen- $\pi$ -Bindungssystems. Bei den Aminomethylenphosphanen **3e–k** können in Abhängigkeit von der Raumerfüllung der Substituenten zwei unterschiedliche Konformere unterschieden werden, die sich durch die Stellung des Aminrestes bezüglich der Molekülsymmetrieebene unterscheiden. Die Koexistenz beider Konformere kann am Beispiel von **3h** durch temperaturabhängige UV-Untersuchungen belegt werden. Die bemerkenswerten Unterschiede der <sup>31</sup>P- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten von **3e–k** können im Zusammenhang mit der beobachteten Konformationsisomerie erklärt werden.

### On the Electronic Structure of Phosphorus(III)-p- $\pi$ -Bonded Systems: UV and PE Spectroscopic Investigation of Phosphaalkenes R–P=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

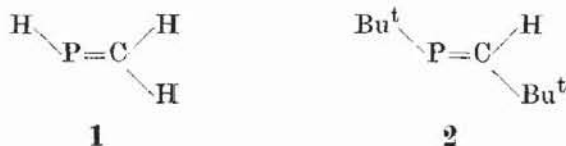
**Abstract.** UV and He-I-p.e. spectra of phosphaalkenes R–P=C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **3** (R = Cl, F, OBU<sup>t</sup>, SBu<sup>t</sup>, NHBu<sup>t</sup>, NHSiMe<sub>3</sub>, NEt<sub>2</sub>, NPr<sub>2</sub><sup>i</sup>, 2,2,6,6-Me<sub>4</sub>C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N, N(Bu<sup>t</sup>)SiMe<sub>3</sub>, N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Me, Bu<sup>t</sup>) are discussed. Assignment of  $\pi$ (P=C)- and n(P) ionization potentials agrees with UV data as well as semiempirical MNDO calculations. The alkyl-substituted species **3l, m** exhibit an inverse sequence of  $\pi$ (P=C) and n(P)-i.p.'s compared to theoretical predictions and recent spectroscopic studies, due to the  $\pi$ -electron accepting effect of the silyl substituents. Introduction of RO and RS substituents results in formation of a mesomeric 3-center-4-electron- $\pi$ -system. Two different conformers of amino-phosphaalkenes can be distinguished which depend on the steric demand of the substituent, and differ in the orientation of the amine ligand in relation to the plane of molecular symmetry. Coexistence of both isomers is proved in case of **3h** by temperature dependant UV studies. The existence of conformational isomerism provides an explanation for the remarkable differences in n.m.r. data of **3e–k**.

\* jeweils Korrespondenzautor

## Einführung

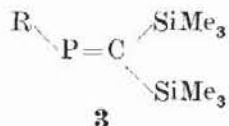
Phosphor(III)- $\pi$ -Systeme sind Gegenstand eines aktuellen Forschungsgebietes in der Hauptgruppenelementchemie [1]. Einen Schwerpunkt der diesbezüglichen Forschungsaktivitäten bilden Phosphaalkene und -alkine, Verbindungen mit  $p$ - $\pi$ -Bindungen zwischen Phosphor und Kohlenstoff, deren chemische Eigenschaften weitgehend durch eine enge Verwandtschaft mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen geprägt werden [1, 2]. Im Gegensatz zu den zahlreichen Untersuchungen zum Reaktionsverhalten dieser Verbindungsklassen [1–3] wurden systematische spektroskopische Studien zur Elektronenstruktur bisher lediglich für Phosphaalkine durchgeführt [4]. Entsprechende Daten für Methylene phosphane, die für ein systematisches Verständnis der Chemie dieser Verbindungsklasse von großem Interesse wären, sind bisher nur in Einzelfällen bekannt geworden [5, 6].

Theoretische Berechnungen an dem bislang unbekanntem Methylene phosphan **1** haben gezeigt, daß Verbindungen dieses Typs zwei energetisch benachbarte hochliegende Orbitale besitzen, die einen dominierenden Einfluß auf die Reaktivität besitzen: das  $\pi$ -Orbital der Doppelbindung und das  $n$ -Orbital am Phosphoratom [7], wobei in **1** das  $\pi$ -Orbital energetisch über dem  $n$ -Orbital liegt [7, 8]. Hiermit in Übereinstimmung sind die Ergebnisse von elektronenspektroskopischen Untersuchungen an dem 1,2-Di-tert.-butylmethylene phosphan **2** [9], das in seinen elektronischen Eigenschaften ein zutreffendes Modell der Stammverbindung **1** darstellen sollte.



Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses von Substituenten auf die Elektronenstruktur von Methylene phosphanen mittels elektronenspektroskopischer Methoden und die Diskussion im Rahmen eines einfachen Orbitalmodells. Neben einer Vertiefung des allgemeinen Verständnisses von Phosphor(III)- $p$ - $\pi$ -Bindungssystemen sind solche Studien insbesondere von Interesse im Hinblick auf das Reaktionsverhalten [5].

Als geeignetes Modellsystem für eine entsprechende spektroskopische Studie an Phosphaalkenen erschien uns die Reihe der Bis-(trimethylsilyl)-methylene phosphane **3**.



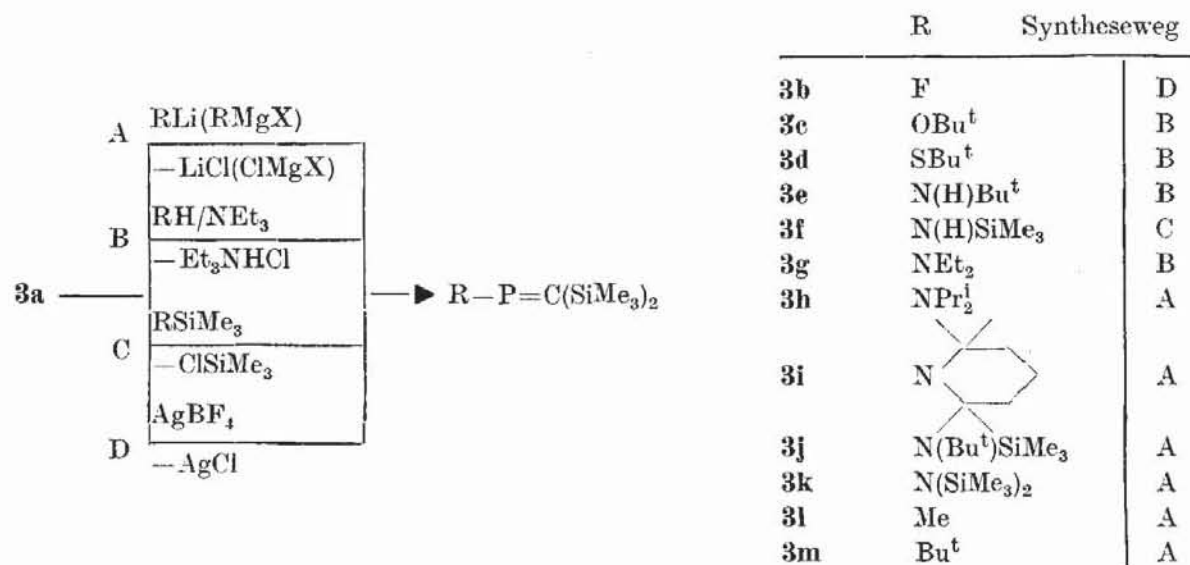
Ihre große Stabilität sowie das Fehlen der Möglichkeit von geometrischen Isomeren macht diese Verbindungen zu geeigneten Objekten für die beabsichtigte Untersuchung. Darüber hinaus ist zu erwarten, daß die  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit der Silylsubstituenten analog wie im Iminophosphansystem [5] eine Stabilisierung



des  $\pi$ -Orbitals bewirkt. Da nur eine geringe Energiedifferenz zum nächstniedrigeren  $n(\text{P})$ -Niveau besteht, kann ein solcher Effekt zu einer Orbitalkreuzung und damit zu einer Änderung des Typs des HOMO führen, womit unter Umständen eine Änderung der chemischen Reaktivität Hand in Hand geht („carben-analoges Reaktionsverhalten“).

### Zur Darstellung der Verbindungen $\text{R}-\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

Die Phosphaalkene **3b–m** können nach einem gängigen Syntheseprinzip [10] durch nucleophile Substitution aus dem Chlor-bis-(trimethylsilyl)-methylphosphan **3a** [11] erzeugt werden. Neben bereits bekannten Varianten, wobei als nucleophile Agentien entweder Lithiumorganyle [10, 12], Lithiumamide [13], oder Alkohole, Thiole bzw. Amine in Gegenwart einer Hilfsbase [10] verwendet werden, ist die Einführung von Aminsubstituenten auch durch Umsetzung von **3a** mit Silylaminen in Gegenwart einer Base unter Abspaltung von Chlorsilan möglich:




Die Verbindungen **3b–m** lassen sich nach Filtration der Reaktionslösung und Abziehen der Lösungsmittel durch Hochvakuumdestillation rein in Form farbloser bis gelber Festkörper (**3d, h, i**) bzw. Flüssigkeiten (**3b, c, e–g, j–m**) isolieren und können anhand ihrer analytischen und spektroskopischen Daten identifiziert werden. **3b** [14], **3i–k** [12, 15] und **3m** [16] konnten bereits auf anderen Wegen synthetisiert werden; die hier erhaltenen Produkte sind nach Maßgabe der analytischen und spektroskopischen Daten mit den beschriebenen Produkten identisch.

### UV-Spektren

Die Extinktionsmaxima sowie die zugehörigen Extinktionskoeffizienten sind in Tab.1 zusammengefaßt. In den Spektren der Verbindungen **3a, b, l, m**, in denen eine isolierte Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung vorliegt, sind jeweils zwei Banden zu beobachten, die den für den Chromophor zu erwartenden und als  $\pi-\pi^*$ - bzw.  $n-\pi^*$ -Anregung zu klassifizierenden Elektronenübergängen ent-

Tabelle 1 UV- und He-I-PE-Daten der Methylenphosphane **3a–m**

	R	$\lambda_{\max}/\text{nm}$ ( $\epsilon_{\max} 1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 10^{-3}$ ) <sup>a)</sup>			$I_V/\text{eV}$			
<b>3a</b>	Cl	306(sch, n- $\pi^*$ )	262(2.7, $\pi-\pi^*$ )		9.22( $\pi, n$ )	9.94	—	11.9( $n_{(1)}$ )
<b>3b</b>	F	270(sch, n- $\pi^*$ )	245(9.5, $\pi-\pi^*$ )		9.28( $\pi$ )	9.61(n)	10.17	
<b>3c</b>	OBu <sup>†</sup>	292(sch, n- $\pi^*$ )	268(14., $\pi-\pi^*$ )		8.36( $\pi_2$ )	8.76(n) <sup>b)</sup>	9.75( $\pi_1$ )	
<b>3d</b>	SBu <sup>†</sup>	329(sch, n- $\pi^*$ )	310(8.7, $\pi-\pi^*$ )	225(sch)	7.94( $\pi_2$ ) <sup>c)</sup>	8.47(n) <sup>b)</sup>	9.70( $\pi_1$ )	
<b>3e</b>	N(H)Bu <sup>†</sup>		301(17., $\pi-\pi^*$ )	268(6.2)	7.74( $\pi_2$ )	8.80(n)	9.68(sch, $\pi_1$ )	
<b>3f</b>	N(H)SiMe <sub>3</sub>		291(18., $\pi-\pi^*$ )	273(sch)	7.94( $\pi_2$ )	8.81(n)	9.72(sch, $\pi_1$ )	
<b>3g</b>	NEt <sub>2</sub>		321(6.0, $\pi-\pi^*$ )	263(7.5, $\pi-\pi^*$ ) <sup>d)</sup>	7.55( $\pi_2$ )	8.84(n) <sup>e)</sup> f)		
<b>3h</b>	NPr <sub>2</sub> <sup>†</sup>		307(6.2, $\pi-\pi^*$ )	268(4.9, $\pi-\pi^*$ ) <sup>d)</sup>	7.47( $\pi_2$ )	8.7 (n)	9.52( $\pi_1$ ) <sup>e)</sup>	
<b>3i</b>		432(.36, n- $\pi^*$ )	258(11., $\pi-\pi^*$ )	233(4.8)		7.26(n) <sup>g)</sup>	8.56( $\pi$ )	8.97(n+ $\sigma$ )
<b>3j</b>	N(SiMe <sub>3</sub> )Bu <sup>†</sup>	387(1.0, n- $\pi^*$ )	261(11., $\pi-\pi^*$ )	219(5.4)		7.47(n) <sup>g)</sup>	8.54( $\pi$ )	8.94(n+ $\sigma$ )
<b>3k</b>	N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	365(.30, n- $\pi^*$ )	259(5.4, $\pi-\pi^*$ )			7.83(n) <sup>g)</sup>	8.60( $\pi$ )	9.14(n+ $\sigma$ )
<b>3l</b>	Me	350(.31, n- $\pi^*$ )	258(5.0, $\pi-\pi^*$ )			8.57(n)	9.03( $\pi$ )	9.89
<b>3m</b>	Bu <sup>†</sup>	374(.26, n- $\pi^*$ )	257(8.9, $\pi-\pi^*$ )			8.10(n)	8.85( $\pi$ )	9.63

<sup>a)</sup> sch = Schulter <sup>b)</sup> dominanter n(S)-Anteil <sup>c)</sup> Kombination aus n(P) und n(S, O) <sup>d)</sup> bei 20°C <sup>e)</sup> unter der Annahme eines konjugierten Doppelbindungssystems, s. Text <sup>f)</sup> schlecht reproduzierbar <sup>g)</sup> Kombination aus n(P) und n(N)



sprechen. Die Zuordnung kann eindeutig anhand der signifikant unterschiedlichen Intensitäten erfolgen. Die kurzwellige Bande zeigt einen für  $\pi-\pi^*$ -Übergänge typischen hohen Extinktionskoeffizienten ( $\epsilon = 10^3-10^4$ ) und wird durch induktive Substituenteneinflüsse wenig beeinflusst; lediglich der Übergang im Spektrum von **3b** ist gegenüber der ansonsten konstanten Lage der Absorptionsmaxima ( $\lambda_{\max} = 257-262$  nm) deutlich hypsochrom verschoben. Im Gegensatz dazu zeigt die zweite Bande, die stets bei größeren Wellenlängen auftritt und der  $n-\pi^*$ -Elektronenanregung zugeschrieben wird ( $\epsilon = 10^2-5 \cdot 10^2$ ), eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Elektronegativität der Substituenten am Phosphor, wobei elektronenziehende Reste (Cl, F) eine Blauverschiebung verursachen. Die bathochrome Verschiebung beider beobachteter Übergänge in den Spektren der Alkyl-methylenphosphane **3l, m** gegenüber den entsprechenden Absorptionen des 1,2-Bis-tert.-butyl-methylenphosphans **2** kann, ebenso wie im Iminophosphansystem [5], als Folge der  $\pi$ -Akzeptoreigenschaft der Trimethylsilylsubstituenten angesehen werden, die eine effektive Absenkung des  $\pi$ -Orbitals bewirkt.

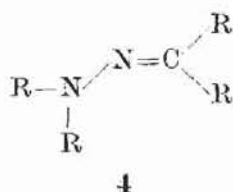
Bei Phosphaalkenen mit Heterosubstituenten, die polarisierbare Donorelektronenpaare besitzen, kann eine Konjugation unter Ausbildung eines 3-Zentren-4-Elektronen- $\pi$ -Systems vom Typ eines Allylanions erwartet werden. In der Tat wird in den UV-Spektren von **3e-f** eine entsprechende, mit einer Intensitätserhöhung verbundene, Rotverschiebung der  $\pi-\pi^*$ -Absorption beobachtet, deren Größe als Anhaltspunkt für das Ausmaß der Elektronendelokalisation angesehen werden kann. Dieses ist im Alkoxy-methylenphosphan **3c** weitaus geringer als in den Stickstoff- bzw. Schwefel-substituierten Spezies **3d-f** und korreliert mit der unterschiedlichen Polarisierbarkeit der Donorelektronen der einzelnen Heteroatome. Die durch Ersatz eines Alkylrestes durch eine Aminogruppe bewirkte Verringerung der  $\pi-\pi^*$ -Anregungsenergie ist größenordnungsmäßig vergleichbar mit dem entsprechenden Effekt, der beim Übergang von Alkyl- zu Amino-iminophosphanen beobachtet wurde [5], was auf eine enge Verwandtschaft der Elektronenstruktur von Phosphor-Kohlenstoff- bzw. Phosphor-Stickstoff-Doppelbindungen schließen läßt.

Eine der  $n-\pi^*$ -Anregung zuzuschreibende Bande ist bei **3c, d** als Schulter auf der langwelligen Seite der intensiven  $\pi-\pi^*$ -Absorption zu erkennen. Die Blauverschiebung, die dieser Übergang gegenüber der entsprechenden Absorption der ungestörten Systeme **3l, m** erfährt, ist im Einklang mit einer Anhebung des  $\pi^*$ -Orbitals infolge der Ausbildung des 4-Elektronensystems und somit ein weiteres Indiz für das Vorliegen eines konjugierten Doppelbindungssystems. Bei den Aminomethylenphosphanen **3e, f** ist die beschriebene entgegengesetzte Verlagerung der beiden Banden bereits so ausgeprägt, daß die  $n-\pi^*$ -Absorption vollständig durch die intensivere Bande maskiert wird, die hier als langwelligste Bande des UV-Spektrums auftritt. Die in den Spektren von **3e, f** auf der kurzwelligen Seite der  $\pi-\pi^*$ -Bande auftretenden weiteren Absorptionen können nicht mit Sicherheit einem bestimmten Übergang zugeordnet werden; die Intensität erscheint aber zu hoch für einen  $n-\pi^*$ -Übergang.



Im Unterschied zu **3e, f** liegt das Maximum der als  $\pi-\pi^*$ -Übergang zu klassifizierenden Bande bei den Aminomethylenphosphanen **3i–k**, deren Aminliganden äußerst sperrige organische Reste besitzen, bei Wellenlängen, die für eine isolierte Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung charakteristisch sind ( $\lambda_{\max} = 258-261$  nm, Tab. 1). Weiterhin ist eine  $n-\pi^*$ -Bande zu beobachten, die im Vergleich zu Systemen mit einer isolierten Doppelbindung stark bathochrom verschoben ist. Es wird angenommen, daß aufgrund der sterischen Hinderung zwischen den Aminliganden und den Z-ständigen Trimethylsilylgruppen in **3i–k** eine Konformation vorliegt, in der der Aminligand senkrecht bezüglich der Molekülsymmetrieebene orientiert ist und keine Konjugation möglich ist. Die bathochrome Verlagerung der  $n-\pi^*$ -Bande ist konsistent mit einer Abstoßung der nunmehr koplanaren „lone pairs“ am Stickstoff- und Phosphoratom und einer daraus resultierenden Destabilisierung des oberen der beiden  $n$ -Orbitale. Die zusätzlich auftretende kurzwellige Bande ( $\lambda_{\max} = 233$  nm (**3i**), 219 nm (**3j**)) kann möglicherweise dem zweiten  $n-\pi^*$ -Übergang zugeschrieben werden, der für ein solches System theoretisch zu erwarten ist.

Eine analoge Abhängigkeit der Konformation von der räumlichen Größe der Substituenten ist für Hydrazone **4**, die eine den Aminophosphaalkenen äquivalente Valenzstruktur besitzen, durch spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen worden [17]; insbesondere zeigen die UV-Spektren dieser Verbindungsklasse dieselbe Abhängigkeit der Lage des  $n-\pi$ -Übergangs von der Stellung der Aminogruppe.



Im Gegensatz zu den bisher diskutierten UV-Spektren, die jeweils durch eine intensitätsstarke  $\pi-\pi^*$ -Absorption dominiert wurden, besitzen die Spektren der Aminomethylenphosphane **3g, h** einen völlig anderen Habitus. Hier werden zwei Banden vergleichbarer Intensität beobachtet (Tab. 1), die aufgrund ihrer hohen Extinktionskoeffizienten beide symmetrieerlaubten Elektronenübergängen zugeschrieben werden müssen. Die langwellige Absorption zeigt weiterhin einen langwelligen Ausläufer, der eine Asymmetrie sowie eine effektive Verbreiterung der Bande bewirkt (vgl. Abb. 1). Die Bandenmaxima liegen in Spektralbereichen, die für Chromophore charakteristisch sind, die eine isolierte bzw. aminkonjugierte Doppelbindung aufweisen. Die Spektren von **3g, h** lassen sich so als Superposition der Absorptionen zweier Aminomethylenphosphane auffassen, deren Aminsubstituenten jeweils orthogonal bzw. koplanar bezüglich der Molekülsymmetrieebene eingestellt sind.

Diese Befunde legen die Annahme nahe, daß sich die beobachteten Banden verschiedenen Rotationsisomeren mit unterschiedlicher Orientierung des Aminrestes gegenüber dem  $\pi$ -Elektronensystem zuschreiben lassen. Die beiden intensiven Maxima können als die beiden zu erwartenden  $\pi-\pi$ -Übergänge interpretiert

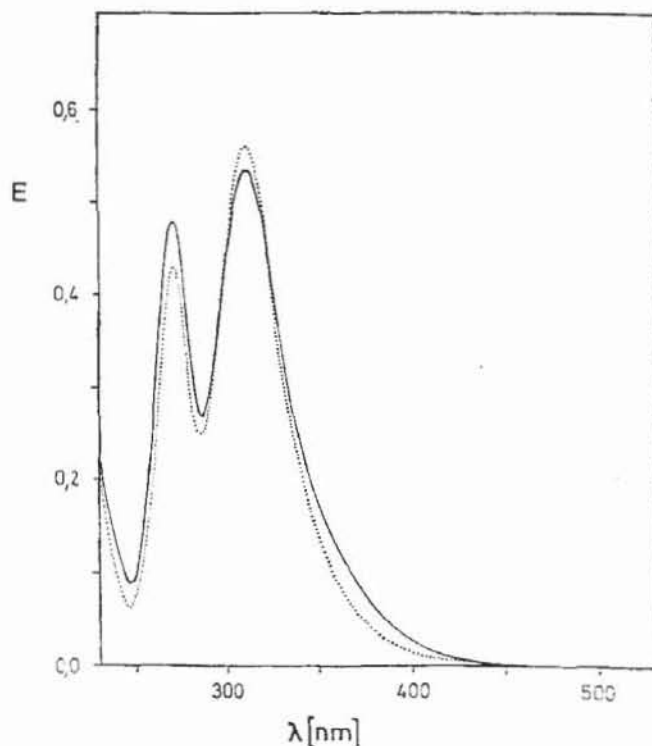


Abb. 1 Temperaturabhängigkeit des UV-Spektrums von **3h**: (—) 59°C; (·····) 10°C

tiert werden, während die für das eine Rotamere zu erwartende langwellige  $n-\pi^*$ -Absorption durch eine intensitätsstärkere  $\pi$ -Bande überlagert ist und als Ursache für die Asymmetrie dieser Absorption angesehen werden kann.

In der Tat kann diese Hypothese durch weitere spektroskopische Befunde erhärtet werden. So zeigen die UV-Spektren von **3g**, **h**, im Gegensatz zu den übrigen untersuchten Aminomethylenphosphanen, eine reversible Temperaturabhängigkeit. Mit zunehmender Temperatur steigt die relative Intensität der kurzwelligen Bande. Die langwellige Absorption verliert im Bereich des Maximums an Intensität, während bei größeren Wellenlängen wiederum eine Zunahme auftritt, so daß die Asymmetrie dieser Bande stärker in Erscheinung tritt (Abb. 1). Die reversible Intensitätsänderung ist im Fall von **3g** schwächer ausgeprägt als bei **3h**, und bei höheren Temperaturen durch eine langsame Intensitätsabnahme beider Banden infolge von Zersetzung der Probe überlagert. Eine Schwingungsverbreiterung kann als Ursache für die reversiblen Intensitätsverschiebungen ausgeschlossen werden, da bei anderen Aminomethylenphosphanen weder eine Änderung der relativen Bandenintensität, noch eine Bandenverbreiterung in Abhängigkeit von der Temperatur auftritt; die Effekte sind jedoch im Einklang mit einer Zunahme der relativen Population desjenigen Rotameren, das eine zum  $\pi$ -System orthogonale Aminogruppe aufweist<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Bestimmung der Energiedifferenz der beiden unterschiedlichen Konformeren gelang nicht, da eine quantitative Auswertung der bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen UV-Spektren wegen der starken Bandenüberlagerung nicht möglich war.

## Photoelektronenspektren

Die aus den He-I-PE-Spektren der Methylene phosphane **3a–m** bestimmten vertikalen Ionisationspotentiale (I.P.'s) sind in Tab. 1 aufgeführt. Die gemessenen I.P.'s können unter Verwendung des Koopmans Theorems [18] als Ionisation aus unterschiedlichen SCF-MO's interpretiert werden. Die Zuordnung der der Ionisation des  $\pi(\text{P}=\text{C})$  bzw. jeweils höchstliegenden der Heteroatom(P,N,O,S)-

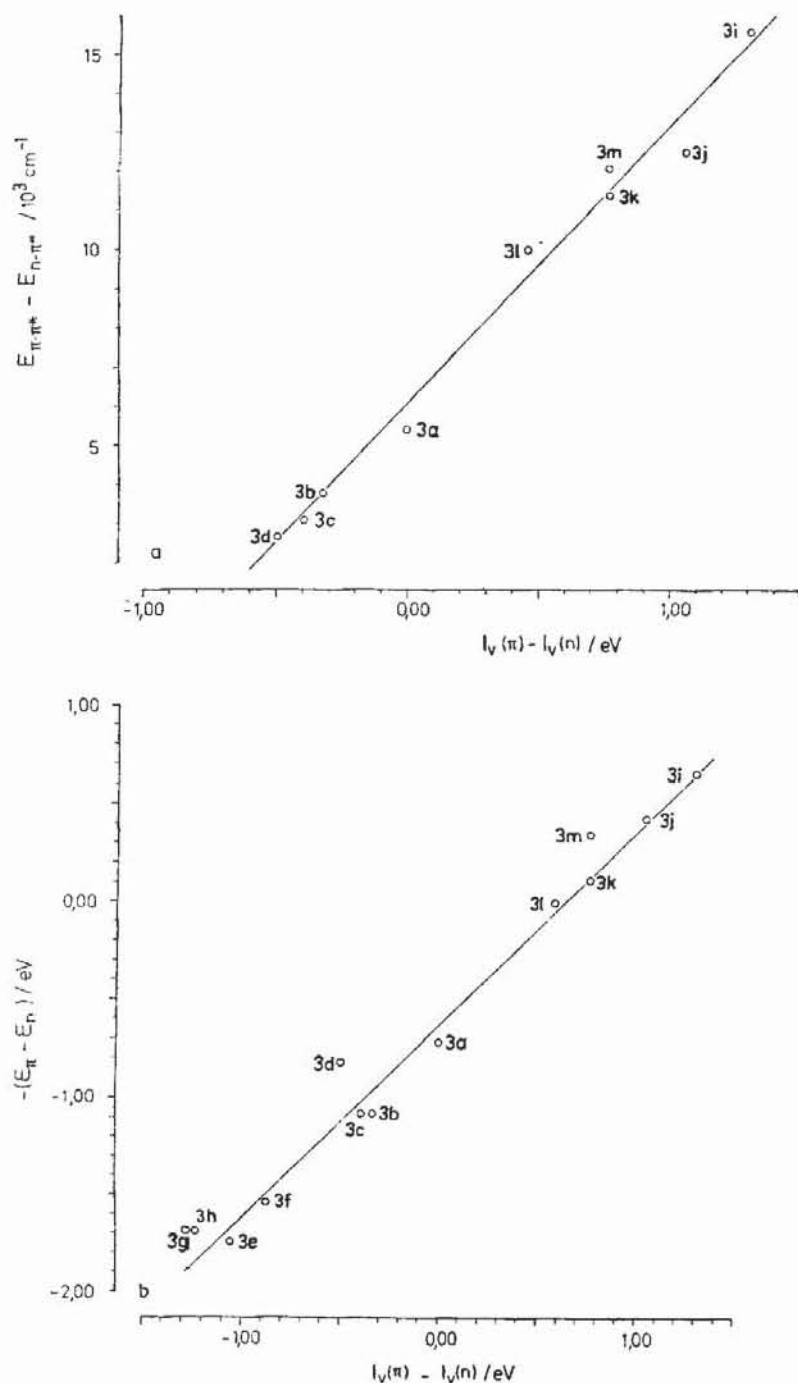


Abb. 2 Korrelation der Differenz der  $n$ - bzw.  $\pi$ -Ionisationspotentiale mit der Differenz der entsprechenden Elektronenanregungsenergien (Abb. 2a) bzw. der berechneten MNDO-Orbitalenergien (Abb. 2b)



Tabelle 2 Negative berechnete MNDO-Orbitalenergien  $-\varepsilon_i$  (in eV) der Modellverbindungen  $R-P=C(SiH_3)_2$ 

R	$-\varepsilon_i/eV$ HOMO	HOMO-1	HOMO-2	HOMO-3
Cl	10,52( $\pi_{P=C}$ )	10,30( $n_P$ ) <sup>a)</sup>	11,76	12,17
F	10,30( $\pi_{P=C}$ )	11,37( $n_P$ )	11,88	12,37
OCH <sub>3</sub>	9,71( $\pi_2$ )	10,78( $n_P$ )	11,60	12,33( $\pi_1$ )
SCH <sub>3</sub>	9,72( $\pi_2$ ) <sup>b)</sup>	10,54( $n_P+n_S$ )	11,54( $\pi_1$ )	11,86
N(H)CH <sub>3</sub> <sup>c)</sup>	9,09( $\pi_2$ )	10,83( $n_P$ )	11,53	11,68( $\pi_1$ )
N(H)SiH <sub>3</sub> <sup>c)</sup>	9,07( $\pi_2$ )	10,71( $n_P$ )	11,41	11,70( $\pi_1$ )
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>c)</sup>	9,02( $\pi_2$ )	10,71( $n_P$ )	11,37( $\pi_1$ )	11,42
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>d)</sup>	9,48( $n_P+n_N$ )	10,14( $\pi_{P=C}$ )	10,15	11,86
N(CH <sub>3</sub> )SiH <sub>3</sub> <sup>d)</sup>	9,53( $n_P+n_N$ )	9,96( $\pi_{P=C}$ )	10,96	11,81
N(SiH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>d)</sup>	9,69( $n_P+n_N$ )	9,81( $\pi_{P=C}$ )	10,93	11,82

<sup>a)</sup> jeweils das höchste Orbital mit signifikantem  $n_P$ -Anteil; <sup>b)</sup> dominanter  $n(S)$ -Anteil; <sup>c)</sup> Aminsubstituent koplunar bezüglich der Molekülsymmetrieebene; <sup>d)</sup> Aminsubstituent orthogonal bezüglich der Molekülsymmetrieebene

$n$ -Orbitale entsprechenden Banden ist ebenfalls in Tab. 1 aufgenommen. Grundlage dieser Zuordnung ist die lineare Korrelation zwischen der Differenz der  $\pi(P=C)$ - bzw.  $n(P)$ -Ionisationspotentiale und der Differenz der entsprechenden  $\pi-\pi^*$ - und  $n-\pi^*$ -Elektronenanregungsenergien [5, 19] (Abb. 2a) sowie der Vergleich mit den Ergebnissen von MNDO-Modellrechnungen (Tab. 2). Die Rechnungen wurden aufgrund der Komplexität der untersuchten Verbindungen an vereinfachten Modellsystemen durchgeführt (s. exp. Teil). Da in erster Linie die relativen Orbitalenergien von Interesse sind, wurde auf einen direkten Vergleich von gemessenen I.P.'s und berechneten Energieeigenwerten verzichtet. Statt dessen wurde auch hier die Korrelation der jeweiligen Differenzen von  $n$ - bzw.  $\pi$ -I.P.'s bzw. -Orbitalenergien zugrunde gelegt (Abb. 2b). Eine weitergehende Interpretation der Spektren wird durch die extensive Überlappung der Ionisation im  $\sigma(Si-C)$ - bzw.  $\sigma(C-C/C-H)$ -Bereich (d. h. etwa 10–16 eV) verhindert. Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse der Modellrechnungen, daß bei heteroatomsubstituierten Phosphaalkenen aufgrund der niedrigen Symmetrie eine Mischung der tieferliegenden Heteroatom- $n$ -Orbitale mit bindenden  $\pi$ -Orbitalen auftritt, so daß einzelne MO's mit signifikantem  $n$ -Charakter nicht mehr zu identifizieren sind.

In den Spektren der Alkylmethylenphosphane **31, m**, in denen eine isolierte  $P-C$ -Doppelbindung vorliegt, können neben den unspezifischen  $\sigma(C-C/C-H)$ - bzw.  $\sigma(Si-C)$ -Ionisationen jeweils zwei Banden identifiziert werden, die der Ionisation von MO's mit vorwiegend  $\pi(P=C)$ - bzw.  $n(P)$ -Charakter entsprechen. Die erste Bande kann aufgrund der signifikanten Verringerung des I.P.'s infolge der Substitution der Methylgruppe in **31** durch einen elektronenreicheren tert.-Butylliganden eindeutig dem  $n(P)$ -Orbital zugeordnet werden. Die geringe Verschiebung der zweiten Bande und die Erhöhung des I.P.'s im Vergleich zu **2**, die auf die Elektronenakzeptorwirkung der Silylliganden zurückgeführt wird [5], ist



im Einklang mit der Identifikation als  $\pi$ -Ionisation. Dieser Befund, der durch die Korrelation mit UV-Daten und MO-Rechnungen bestätigt wird (Abb. 2), verdient besonderes Interesse, da **3l, m** die ersten Phosphaalkene darstellen, für die ein HOMO mit  $n(\text{P})$ -Charakter spektroskopisch nachgewiesen werden konnte<sup>2)</sup>. Eine solche „carbenanalogue Orbitalsequenz“ [7] wurde bisher nur bei Iminophosphanen bestätigt [5].

Der formale Ersatz der Alkylsubstituenten durch elektronektivere Halogenatome resultiert bei **3a, b** in einer starken Erhöhung des I.P.'s des  $n(\text{P})$ -Orbitals, während das  $\pi$ -Orbital lediglich eine geringe induktive Stabilisierung erfährt. Dies führt im Spektrum von **3a** zu einer Überlagerung beider Banden, bei **3b** im Vergleich zu **3l, m** zu einer Orbitalkreuzung, wobei in Übereinstimmung mit der für Methylenphosphane „typischen“ Situation das  $n(\text{P})$ -Ionisationspotential über der  $\pi(\text{P}=\text{C})$ -Ionisierung liegt. Die beobachtete Erhöhung der  $\pi$ -I.P.'s gegenüber **3l, m** ist konsistent mit dem Vorliegen eines isolierten Doppelbindungssystems, in dem eine nennenswerte mesomere Wechselwirkung mit Halogendonorelektronen aufgrund der großen Energiedifferenz zwischen  $\pi(\text{P}=\text{C})$ - und  $n(\text{Hal})$ -Orbitalen fehlt.

Demgegenüber ist die erste Bande in den PE-Spektren der Sauerstoff- bzw. Schwefel-substituierten Methylenphosphane **3e, d** eindeutig der Ionisation eines  $\pi$ -Orbitals aus einem konjugierten Doppelbindungssystem zuzuschreiben. Die beobachtete Destabilisierung gegenüber Systemen mit isolierten  $\pi$ -Bindungen (z. B. **3m**) ist im Fall von **3d** aufgrund des geringeren Energieunterschiedes zwischen den umgestörten  $3p(\text{S})$  und  $\pi(\text{P}=\text{C})$ -Orbitalen deutlich ausgeprägter als bei **3e**, wo eine Wechselwirkung des  $\pi$ -Orbitals mit einem  $2p(\text{O})$ -Orbital vorliegt. Der hohe  $n(\text{S})$ -Anteil der ersten Bande von **3d**, die in Form und Intensität große Ähnlichkeit mit den charakteristischen Ionisationsbanden von Schwefelverbindungen zeigt [21], wird durch die Ergebnisse der MNDO-Rechnungen bestätigt. Im Vergleich dazu ergibt sich für das HOMO von **3e** überwiegend  $\pi(\text{P}=\text{C})$ -Charakter mit einem deutlich geringeren Heteroatomanteil. Die zweite Bande in den Spektren von **3e, d** entspricht der Ionisation aus einem  $n$ -Orbital, während eine zusätzliche Ionisationsbande bei 9,75 (9,70) eV, die in den Spektren von **3l, m** fehlt, dem zweiten  $\pi$ -Orbital des delokalisierten Doppelbindungssystems zugeordnet wird.

In den Spektren der aminsubstituierten Verbindungen **3e–k** sind, mit Ausnahme von **3g**, neben den unspezifischen Banden der  $\sigma$ -Orbitale jeweils drei einzelne Ionisationen zu beobachten, die den unterschiedlichen Kombinationen der  $\pi(\text{P}=\text{C})$ -,  $n(\text{P})$ - und  $n(\text{N})$ -Orbitale entsprechen. Die Zuordnung dieser Banden erfolgt hierbei unter Zuhilfenahme der aus den UV-Daten abgeleiteten Befunde bezüglich der Orientierung des Aminliganden. Die Verbindungen **3e, f**, für die das Vorliegen eines konjugierten  $\pi$ -Systems angenommen wird, zeigen dieselbe Ab-

<sup>2)</sup> Dieselbe Orbitalsequenz wird aufgrund der für Phosphaalkene ungewöhnlichen Reaktivität für Übergangsmetall-substituierte Bis(trimethylsilyl)-Methylenphosphane angenommen [20].



folge der I.P.'s wie die Sauerstoff- bzw. Schwefelsubstituierten Methylenphosphane **3c, d**. Gegenüber **3d** wird eine weitere Zunahme der  $\pi$ -Elektronendelokalisation durch die Verringerung des 1.I.P.'s bei **3e** angezeigt, während der entsprechende Effekt bei **3f** durch den stabilisierenden Einfluß des als  $\pi$ -Akzeptor wirkenden Silylsubstituenten gerade kompensiert wird. Die Erhöhung des 2.I.P.'s von **3e, f** kann im Wesentlichen auf den Wegfall der Abstoßung der „lone pairs“ der benachbarten Heteroatome in **3c, d** zurückgeführt werden. Die zunehmende Absenkung des n-Orbitals beim Übergang von Alkyl- (**3l, m**) über Amino- (**3e, f**) zu Halogensubstitution (**3a, b**) entspricht dem mit der Elektronegativität der Substituenten zunehmenden negativen induktiven Effekt. Die Lage des 3.I.P.'s, das in den Spektren als Schulter bei 9.68 eV (**3e**) bzw. 9.72 eV (**3f**) hervortritt, ist gegenüber der  $\pi_1$ -Ionisation in **3c, d** nahezu unverändert.

In den Aminomethylenphosphanen **3i–k** kann in Übereinstimmung mit den UV-Daten und den MNDO-Ergebnissen (Tab. 2) die zweite Ionisationsbande dem  $\pi$ -Orbital einer isolierten Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung zugeordnet werden. Das 1.I.P. ist hier — wie auch in den alkylsubstituierten Verbindungen **3l, m** — der Ionisation eines n-Orbitals zuzuschreiben. Im Gegensatz zu **3l, m** resultiert die Anhebung des n-Orbitals bei den Aminoverbindungen **3i–k** jedoch nicht aus einer induktiven Destabilisierung des Phosphor-n-Orbitals, sondern, wie im Fall von **3c, d**, aus einer gegenseitigen Abstoßung der nichtbindenden Elektronenpaare benachbarter Heteroatome. Damit kann das HOMO nicht mehr als ein wesentlich am Phosphoratom lokalisiertes n-Orbital aufgefaßt werden, sondern entspricht einer Linearkombination aus Stickstoff- und Phosphor-n-Orbitalen, wobei nach den Ergebnissen der MNDO-Rechnungen der Beitrag des Stickstoff-Orbitals dominiert. Das dritte I.P. in den Spektren von **3i–k** kann gemäß den MNDO-Rechnungen der Ionisation eines MO's zugeordnet werden, das einer Kombination des zweiten n(P,N)-Orbitals mit bindenden  $\sigma$ -Niveaus entspricht.

Die Interpretation der Spektren von **3g, h** ist in Relation zu den übrigen Systemen problematischer, da aus den UV-Daten die Existenz von zwei Konformeren nachgewiesen wurde, für die auch unterschiedliche PE-Spektren erwartet werden können. Eine entsprechende Erhöhung der Zahl der Ionisationsbanden ist jedoch nicht zu beobachten, so daß angenommen werden kann, daß das gemessene Spektrum durch das in größerer Population vorhandene Konformere dominiert wird. Da die UV- und NMR-Daten mit einem konjugiertem Doppelbindungssystem im Grundzustand konsistent sind, kann das 1.I.P. somit der Ionisation des Allyl- $\pi_2$ -Orbitals zugeordnet werden, wobei die Einführung eines zusätzlichen Alkylsubstituenten im Vergleich zu **3e** zu einer zusätzlichen Destabilisierung führt. Die zweite Bande, deren Lage gegenüber **3e, f** nahezu unverändert bleibt, ist dann der Ionisation des Phosphor-n-Orbitals zuzuschreiben. Das 3.I.P. im Spektrum von **3h** kann der Ionisation des  $\pi_1$ -Orbitals zugeordnet werden, während die entsprechende Bande im Fall von **3g** von den unspezifischen  $\sigma$ -Ionisationsbanden überlagert ist und nicht mehr identifiziert werden kann.



## NMR-Spektren

Der Unterschied zwischen den beiden möglichen Konformationen von Aminomethylenphosphanen dokumentiert sich über die UV-Spektren hinaus auch in den NMR-Daten für diese Systeme. Verbindungen mit einem konjugierten 4-Elektronen-3-Zentren- $\pi$ -Bindungssystem zeigen gegenüber Spezies mit einer isolierten Doppelbindung eine Hochfeldverschiebung sowohl des  $^{31}\text{P}$ - als auch des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signals um 70–130 ppm (Tab. 3; vgl. auch [1]). Die mit Hilfe des MNDO-Formalismus berechneten Ladungsdichten an den Phosphor- bzw. Kohlenstoffatomen (Tab. 3) zeigen eine deutliche Polarisierung der Doppelbindung als Folge einer konjugierten Aminogruppe. Die dadurch resultierende Erhöhung der Elektronendichte am Methylenkohlenstoff kann als wesentliche Ursache für die beobachtete zusätzliche Abschirmung des  $^{13}\text{C}$ -Signals bei **3e, f** angesehen werden. Eine entsprechende Entschirmung des  $^{31}\text{P}$ -Signals wird nicht beobachtet, allerdings sind hier möglicherweise Änderungen der Anisotropieeffekte als Folge der Ausbildung eines delokalisierten Elektronensystems zu berücksichtigen.

Tabelle 3 NMR-Daten und berechnete Ladungsdichten der Aminomethylenphosphane **3e–k**

	$\delta^{31}\text{P}/\text{ppm}^{\text{a)}$	$\delta^{13}\text{C}/\text{ppm}^{\text{a)}$	Konf. $^{\text{b)}$	$q_{\text{ber}}(\text{P})$	$q_{\text{ber}}(\text{C})$	$\frac{\Delta\delta}{\Delta T} / \frac{\text{ppm}}{^{\circ}\text{C}}^{\text{c)}$
<b>3e</b>	306,7	129,1	p	0,565	–0,791	$21 \cdot 10^{-3}$
<b>3f</b>	322,8	139,9	p	0,519	–0,775	$^{\text{d)}$
<b>3g</b>	328,8	129,0	p	0,543	–0,769	$34 \cdot 10^{-3}$
<b>3h</b>	309,4	122,5	p	0,543	–0,769	$88 \cdot 10^{-3}$
<b>3i</b>	406,2	195,1	o	0,520	–0,697	$4 \cdot 10^{-3}$
<b>3j</b>	391,3	182,8	o	0,495	–0,697	$^{\text{d)}$
<b>3k</b>	384,0	187,5	o	0,484	–0,704	$10 \cdot 10^{-3}$

$^{\text{a)}$  28°C in  $\text{C}_6\text{D}_6$   $^{\text{b)}$  p = Aminsubstituent koplanar bezügl. Doppelbindung; o = Aminsubstituent orthogonal zur Doppelbindung  $^{\text{c)}$  lineare Interpolation für Temperaturbereich von –80 bis +50°C; Lsgm.  $\text{C}_7\text{D}_8$ ; Ref. =  $\text{P}(\text{OMe})_3$  int.  $^{\text{d)}$  nicht bestimmt

Die  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **3g, h** sind konsistent mit einer konjugierten Doppelbindung im Grundzustand. Die gegenüber **3e, i–k** signifikant höhere Temperaturabhängigkeit der  $^{31}\text{P}$ -Verschiebung von **3h** – in geringerem Ausmaß auch von **3g** – kann im Zusammenhang mit der thermischen Änderung des Rotamerengleichgewichts interpretiert werden. Das Vorhandensein eines konjugierten Systems im Grundzustand geht auch aus dem Tieftemperatur- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3h** hervor. Bei –90°C sind die getrennten Signale zweier unterschiedlicher Isopropylliganden zu erkennen (Abb. 3a), die für eine koplanare Einstellung des Liganden zu erwarten sind. Die Signale koaleszieren bei Temperaturerhöhung und liefern schließlich bei Raumtemperatur jeweils ein scharfes Mittelwertsignal (Abb. 3b). Anzeichen für das Vorhandensein eines zweiten Konformeren bei –90°C sind nicht erkennbar, jedoch kann dessen Existenz aufgrund der relativen Breite der Resonanzsignale nicht vollständig ausgeschlossen werden. Die Auswertung der Linienhalbweitsbreiten [22] ergibt für die Aktivierungsenthalpie der Rotation um die P–N-Bindung einen Wert von  $25 \pm 8$  kJ/mol.



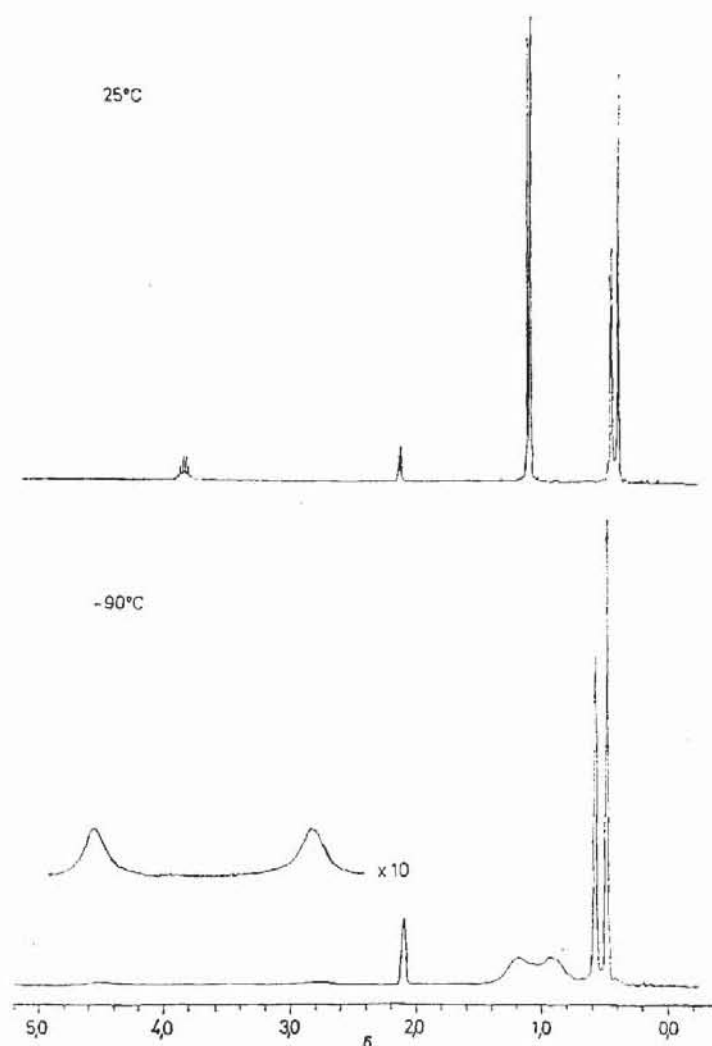


Abb. 3 Temperaturabhängigkeit des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **3h** (300 MHz, in Toluol- $d_8$ )

### Abschließende Bemerkungen

Im Rahmen der Grenzorbitaltheorie [23] bestimmt die HOMO/LUMO-Wechselwirkung zwischen zwei Reaktionspartnern die Art der gebildeten Reaktionsprodukte. Da bei den untersuchten Bis-(trimethylsilyl)-methylenphosphanen in Abhängigkeit von der Substitution am Phosphor das HOMO entweder  $n(\text{P})$ - oder  $\pi(\text{P}=\text{C})$ -Charakter besitzt, können bei der Reaktion solcher formal „Carben-“ bzw. „Olefin“-analoger Systeme theoretisch unterschiedliche Reaktionsprodukte erwartet werden [5, 7], falls die energetisch dominante Wechselwirkung [23] zwischen dem HOMO des Phosphaalkens und dem LUMO des Substrats stattfindet. Die starke Rotverschiebung der  $\pi-\pi^*$ -Banden von **3a–m** verglichen mit dem Bis-(tert.-butyl)-methylenphosphan **2** [5] deutet auf eine starke Absenkung der Energie des LUMO's und damit auf die Zunahme des elektrophilen Charakters der vorliegenden Doppelbindungssysteme hin. Es sollte somit eine Erhöhung der Reaktivität gegenüber nucleophilen Reaktionspartnern zu erwarten sein, wobei die Wechselwirkung zwischen dem  $\pi^*$ -Orbital und dem HOMO des Substratmoleküls dominiert und der unterschiedliche Charakter des Phosphaalken-

HOMO's lediglich von untergeordneter Bedeutung ist. In der Tat können die beobachteten Cycloadditionen des Chlor-bis-(trimethylsilyl)-methylenphosphans **3a** mit 2,3-Dimethylbutadien [2, 3] sowie Aziden und Diazoalkanen [3] zwanglos als Reaktionen eines elektrophilen Olefinanalogons interpretiert werden.

Die Existenz des tiefliegenden  $\pi^*$ -Orbitals ist weiterhin von Interesse für die Koordinationschemie der untersuchten Phosphaalkene. Während für komplexgebundene Methylenphosphane sowohl  $\sigma$ - als auch  $\pi$ -Koordination möglich ist [24], sollte die hohe  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit der Bis-(trimethylsilyl)-methylenphosphane **3** eine Stärkung einer Metall-Ligand- $\pi$ -Rückbindung bewirken und die Ausbildung von Phosphaalken- $\pi$ -Komplexen begünstigen. Die kürzlich gelungene Synthese eines Komplexes, in dem zwei Moleküle **3a** als  $\pi$ -gebundene Liganden an einem Nickelzentrum vorliegen [25], kann als erste Bestätigung der getroffenen Hypothese angesehen werden.

## Experimenteller Teil

Die UV-VIS-Spektren der Verbindungen **3a–m** wurden in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel bei Temperaturen zwischen 20 und 25°C auf einem Beckman Acta M IV Spektralphotometer aufgenommen. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vorher sorgfältig getrocknet und entgast. Um eine Zersetzung der hochreaktiven Proben zu vermeiden, erfolgte die Probenvorbereitung unter Schutzgasatmosphäre ( $N_2$ ) in einer Glove-Box. Spektren bei Temperaturen zwischen 10 und 60°C wurden auf einem Cary 219 Spektralphotometer mit temperierbarer Küvettenhalterung aufgenommen. Die Temperatur wurde vor und nach jeder Messung mit einem Pt 100-Widerstandsthermometer auf der Außenseite der Küvette gemessen. Alle Spektren wurden im Bereich zwischen 600 und 210 nm in Quarzküvetten aufgenommen.

Photoelektronenspektren wurden auf einem Leybold-Heraeus UPG 200-Spektrometer mit He-I-Anregung (21,21 eV) registriert. Die Probenzufuhr erfolgte bei flüssigen Substanzen über ein Gaseinlaßsystem, bei Festkörpern über eine heizbare Schubstange. Die Kalibrierung wurde vor und nach jeder Messung mit einem Ar/Xe-Gasgemisch vorgenommen. Die Auflösung betrug während der Messungen etwa 50 meV. Vertikale Ionisationspotentiale wurden als Mittelwert mehrerer Messungen bestimmt, wobei die Werte infolge des Fehlens einer Schwingungsstruktur auf die jeweiligen Bandenmaxima bezogen sind.

Molekülorbitalrechnungen wurden mit Hilfe eines MNDO-Rechenprogramms [26] unter Geometricoptimierung durchgeführt, wobei im Rahmen der gegebenen  $C_s$ -Symmetrie alle unabhängigen Parameter optimiert wurden. Aminsubstituierte Verbindungen wurden in zwei Konformationen untersucht, wobei die Aminogruppe entweder koplanar oder orthogonal bezüglich der Molekülsymmetrieebene angeordnet ist. In Anlehnung an Strukturuntersuchungen von Verbindungen mit zweifach koordiniertem,  $sp^2$ -hybridisiertem Phosphor [27] wurde jeweils eine planare Konfiguration des N-Atoms angenommen. Um einen noch vertretbaren Rechenaufwand zu gewährleisten, wurden sämtliche Alkylreste, die an den Heteroatomen der Amino-, Alkylthio- und Alkoxy substituenten lokalisiert sind, durch Methylgruppen, sowie alle Trimethylsilylliganden durch  $SiH_3$ -Reste simuliert.

Sämtliche Synthesen erfolgten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden getrocknet. NMR-Spektren:  $^{31}P$ -NMR: Varian FT 80A, 85%  $H_3PO_4$  ext.;  $^{13}C$ -NMR: Bruker AM 300, Varian FT 80A;  $^1H$ -NMR: Bruker AM 300, TMS int.; sofern nicht anders angegeben in Benzol- $d_6$  bei 28°C. Massenspektren: Varian MAT 311A, 70 eV, Direkteinlaß. IR-Spektren: Perkin Elmer PE 190, als kapillarer Film bzw. Nujolverreibung. Elementaranalysen: Perkin Elmer 240 A.



## Arbeitsvorschriften:

**Fluor- $\{$ bis(trimethylsilyl)methylen $\}$ phosphan 3b.** Zu einer heftig gerührten Suspension von 4,87 g (25 mmol) Silbertetrafluoroborat in 50 ml Dichlormethan werden unter Eiskühlung 5,60 g (25 mmol) **3a** in 10 ml Dichlormethan getropft. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels wird über eine 15 cm Vigreuxkolonne fraktioniert destilliert. Ausb. 1,99 g (38%), Sdp. 24–25°C/3 mBar.  $C_7H_{18}FPSi_2$  (208,4), ber. C 40,35, H 8,71, gef. C 39,71, H 9,02.

**3b** polymerisiert bei RT langsam unter Abspaltung von Trimethylfluorsilan.

**tert-Butoxy- $\{$ bis(trimethylsilyl)methylen $\}$ phosphan 3c, tert-Butyl-Thio- $\{$ bis(trimethylsilyl)methylen $\}$ phosphan 3d, tert-Butylamino- $\{$ Bis(trimethylsilyl)methylen $\}$ phosphan 3e und Diethylamino- $\{$ bis(trimethylsilyl)methylen $\}$ phosphan 3g.** Zu einer Lösung von 5,60 g (25 mmol) **3a** und 2,60 g (26 mmol) Triethylamin in 50 ml Hexan werden bei –40°C unter Rühren 25 mmol tert.-Butanol (tert.-Butylthiol, Diethylamin, tert.-Butylamin) in 10 ml Hexan zutropft. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, 12 h nachgerührt und vom ausgefallenen Ammoniumsalz abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird fraktioniert destilliert.

**3c:** Ausb. 3,37 g (50%), Sdp. 40–42°C/0,1 mBar.  $C_{11}H_{27}OPSi_2$  (262,5) ber. C 50,34, H 10,37, gef. C 50,12, H 10,42.  $^{31}P\{^1H\}NMR$ : 354,0 (s). —  $^{13}C\{^1H\}NMR$ : 2,4 (d, 1,35 Hz) und 2,8 (d, 3,4 Hz)  $PC(SiC_3)_2$ , 30,8 (d, 8,6 Hz)  $POCC_3$ , 77,7 (d, 4,6 Hz)  $POC$ , 153,7 (d, 71,3 Hz)  $P=C$ . —  $^1H-NMR$ : 0,28 (d, 2,2 Hz) und 0,33 (s)  $PC(SiMe_3)_2$ , 1,17 (d, 0,9 Hz)  $POCMe_3$ . MS: 262 (7%,  $M^+$ ), 147 (100%,  $C_4H_9OSiMe_3H^+$ ), 73 (79%,  $SiMe_3^+$ ), und weitere Bruchstücke, — IR: 1095  $cm^{-1}$  (st,  $\nu_{P=C}$ ).

**3d:** Ausb. 4,38 g (64%), Sdp. 54–56°C/0,1 mBar, Schmp. 33–34°C.  $C_{11}H_{27}PSSi_2$  (278,5) ber. C 47,43, H 9,77, gef. C 47,07, H 9,67.  $^{31}P\{^1H\}NMR$ : 364,6 (s). —  $^{13}C\{^1H\}NMR$ : 2,1 (d, 2,9 Hz) und 2,2 (d, 16,3 Hz)  $PC(SiC_3)_2$ , 33,4 (d, 6,9 Hz)  $PSCC_3$ , 47,2 (d, 9,2 Hz)  $PSC$ , 176,5 (d, 85,0 Hz)  $PC$ . —  $^1H-NMR$ : 0,27 (d, 2,5 Hz) und 0,48 (s)  $PC(SiMe_3)_2$ , 1,39 (s)  $PSCMe_3$ . — MS: 278 (10%,  $M^+$ ), 73 (100%,  $Me_3Si^+$ ), und weitere Bruchstücke. — IR: 1065  $cm^{-1}$  (st,  $\nu_{P=C}$ ).

**3e:** Ausb. 3,78 g (58%), Sdp. 47–49°C/0,1 mBar,  $C_{11}H_{28}NPSi_2$  (261,5), ber. C 50,52, H 10,79, N 5,36, gef. C 50,50, H 11,00, N 5,70. —  $^{31}P\{^1H\}NMR$ : 307,5 (s). —  $^{13}C\{^1H\}NMR$ : 4,7 (d, 14,4 Hz) und 4,9 (d, 5,2 Hz)  $PC(SiC_3)_2$ , 34,2 (d, 8,3 Hz)  $PNCC_3$ , 54,6 (d, 10,1 Hz)  $PNC$ , 128,8 (d, 70,6 Hz)  $P=C$ . —  $^1H-NMR$ : 0,13 (d, 2,2 Hz) und 0,19 (s)  $PC(SiMe_3)_2$ , 1,03 (d, 1,3 Hz)  $PNCMe_3$ , 5,13 (d, 8,5 Hz)  $PNH$ . — MS: 261 (26%,  $M^+$ ), 130 (100%,  $M^+ - Me$ ,  $PCSiMe_3$ ), 73 (88%,  $SiMe_3^+$ ), und weitere Bruchstücke. IR: 3380  $cm^{-1}$  (m,  $\nu_{NH}$ ), 1078  $cm^{-1}$  (st,  $\nu_{P=C}$ ).

**3g:** Ausb. 3,60 g (55%), Sdp. 50–52°C/0,1 mBar,  $C_{11}H_{28}NPSi_2$  (261,5), ber. C 50,52, H 10,79, N 5,36, gef. C 50,57, H 10,95, N 5,38. —  $^{31}P\{^1H\}NMR$ : 329,5 (s). —  $^{13}C\{^1H\}NMR$ : 3,7 (s) und 4,1 (d, 13,4 Hz)  $PC(SiC_3)_2$ , 14,9 (d, 2,0 Hz)  $PNCC$ , 44,3 (d, 13,5 Hz)  $PNC$ , 129,0 (d, 79,9 Hz)  $P=C$ . —  $^1H-NMR$ : 0,34 (s) und 0,42 (d, 2,6 Hz)  $PC(SiMe_3)_2$ , 0,79 (t,  $^3J_{HH} = 7,0$  Hz)  $PNCMe$ , 3,16 (m,  $^3J_{HH} = ^3J_{PH} = 7,0$  Hz)  $PNCH_2$ . — MS: 261 (15%,  $M^+$ ), 73 (100%,  $SiMe_3^+$ ), und weitere Bruchstücke. — IR: 1085  $cm^{-1}$  (st,  $\nu_{P=C}$ ).

**Trimethylsilylamino- $\{$ bis(trimethylsilyl)methylen $\}$ phosphan 3f.** 5,60 g (25 mmol) **3a** und 4,04 g (25 mmol) Hexamethyldisilazan werden in einer Mischung aus 10 ml Triethylamin und 40 ml Dichlormethan 24 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert. Die leichtflüchtigen Bestandteile werden bei Raumtemperatur abgezogen und der Rückstand fraktioniert destilliert. Ausb. 3,38 g (49%), Sdp. 61°C/0,1 mBar. —  $C_{10}H_{28}NPSi_3$  (277,6), ber. C 43,27, H 10,17, N 5,05, gef. C 42,98, H 9,85, N 5,13. —  $^{31}P\{^1H\}NMR$ : 322,8 (s). —  $^{13}C\{^1H\}NMR$ : 1,1 (d, 5,5 Hz)  $PNSiC_3$ , 2,9 (d, 14,2 Hz) und 3,1 (d, 3,8 Hz)  $PC(SiC_3)_2$ , 139,9 (d, 75,5 Hz)  $P=C$ . —  $^1H-NMR$ : 0,09 (d, 0,8 Hz)  $PNSiMe_3$ , 0,28 (s) und 0,34 (d, 2,2 Hz)  $PC(SiMe_3)_2$ , 4,87 (s)  $PNH$ . — MS: 277 (8%,  $M^+$ ), 146 (100%,  $Me_2SiNHSiMe_3^+$ ), 73 (20%,  $SiMe_3^+$ ), und weitere Bruchstücke. — IR: 3360  $cm^{-1}$  (st,  $\nu_{NH}$ ), 1089  $cm^{-1}$  (st,  $\nu_{P=C}$ ).



**Diisopropylamino- $\{$ bis(trimethylsilyl)methylen $\}$ phosphan 3h, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino- $\{$ bis(trimethylsilyl)methylen $\}$ phosphan 3i, Bis(trimethylsilyl)amino- $\{$ bis(trimethylsilyl)methylen $\}$ phosphan 3k und  $\{$ tert-Butyl-(trimethylsilyl)amino $\}$ - $\{$ bis(trimethylsilyl)methylen $\}$ -phosphan 3j.** Zu einer Lösung von 5,60 g (25 mmol) **3a** in 50 ml Hexan werden bei  $-10^{\circ}\text{C}$  unter starkem Rühren 25 mmol der entsprechenden Aminolithiumverbindung (frisch bereitet aus 25 mmol n-BuLi/Hexan und 25 mmol des jeweiligen Amins), gelöst in 30 ml Hexan, getropft. Es wird 1 h bei  $-10^{\circ}\text{C}$  nachgerührt, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 h gerührt. Anschließend wird vom ausgefallenen Salz abfiltriert und nach Abziehen des Lösungsmittels fraktioniert destilliert.

**3h:** Ausb. 2,99 g (41%, nach Umkristallisation aus Methylcyclohexan), Sdp.  $51-53^{\circ}\text{C}/0,1$  mBar, Schmp.  $41^{\circ}\text{C}$ .  $\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{NPSi}_2$  (289,6), ber. C 53,93, H 11,14, N 4,84, gef. C 54,05, H 10,90, N 4,91. —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR: 309,6 (s). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: 4,2 (s) und 4,6 (d, 16,6 Hz)  $\text{PC}(\text{SiMe}_3)_2$ , 24,5 (d, 8,3 Hz)  $\text{PNCC}$ , 49,5 (d, 4,6 Hz)  $\text{PNC}$ , 122,5 (d, 83,1 Hz)  $\text{P}=\text{C}$ . —  $^1\text{H}$ -NMR ( $25^{\circ}\text{C}$ ): 0,34 (s) und 0,40 (d, 2,4 Hz)  $\text{PC}(\text{SiMe}_3)_2$ , 1,07 (d,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6,8$  Hz)  $\text{PNCMe}$ , 3,82 (m,  $^3\text{J}_{\text{HH}} = ^3\text{J}_{\text{PH}} = 6,8$  Hz)  $\text{PNCH}$ ; ( $-90^{\circ}\text{C}$ , Toluol- $\text{d}_8$ ): 0,48 (s) und 0,57 (s)  $\text{PC}(\text{SiMe}_3)_2$ , 0,93 (br) und 1,18 (br)  $\text{PNCMe}$ , 2,83 (br) und 4,56 (br)  $\text{PNCH}$ . — MS: 289 (10%,  $\text{M}^+$ ), 72 (100%,  $\text{SiMe}_3^+$ ), und weitere Bruchstücke. — IR:  $1085\text{ cm}^{-1}$  (st,  $\nu_{\text{P}=\text{C}}$ ).

**3i:** Ausb. 4,29 g (52%), Sdp.  $75-78^{\circ}\text{C}/0,1$  mBar, Schmp.  $55-58^{\circ}\text{C}$ . —  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NPSi}_2$  (329,6), ber. C 58,29, H 11,01, N 4,26, gef. C 57,89, H 11,54, N 4,11.

**3j:** Ausb. 6,02 g (73%), Sdp.  $63-66^{\circ}\text{C}/0,1$  mBar. —  $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{NPSi}_3$  (333,7), ber. C 50,39, H 10,88, N 4,20, gef. C 49,99, H 11,76, N 4,15.

**3k:** Ausb. 4,56 g (53%), Sdp.  $79-81^{\circ}\text{C}/0,1$  mBar. —  $\text{C}_{13}\text{H}_{36}\text{NPSi}_4$  (349,8), ber. C 44,64, H 10,38, N 4,00, gef. C 44,72, H 11,00, N 4,00.

**Methyl- $\{$ bis(trimethylsilyl)methylen $\}$ phosphan 3l und tert-Butyl- $\{$ bis(trimethylsilyl)methylen $\}$ phosphan 3m.** Zu einer gekühlten Lösung (**3l**:  $-80^{\circ}\text{C}$ , **3m**:  $-10^{\circ}\text{C}$ ) von 5,60 g (25 mmol) **3a** in 50 ml Hexan werden unter Rühren 25 mmol der entsprechenden, frisch zubereiteten Grignardverbindung, gelöst in 30 ml Ether, getropft. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, noch 1 h nachgerührt und vom ausgefallenen Magnesiumsalz abfiltriert. Nach Abziehen der Lösungsmittel wird fraktioniert destilliert.

**3l:** Ausb. 1,27 g (25%), Sdp.  $30-33^{\circ}\text{C}/0,1$  mBar. —  $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{PSi}_2$  (204,4), ber. C 47,01, H 10,36, gef. C 45,98, H 10,12. —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR: 388,9 (s). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR: 1,9 (d, 14,2 Hz) und 3,0 (d, 3,0 Hz)  $\text{PC}(\text{SiMe}_3)_2$ , 23,9 (d, 56,7 Hz)  $\text{P}-\text{C}$ , 202,7 (d, 82,9 Hz)  $\text{P}=\text{C}$ . —  $^1\text{H}$ -NMR: 0,19 (s) und 0,31 (d, 2,1 Hz)  $\text{PC}(\text{SiMe}_3)_2$ , 1,62 (d, 1,1 Hz)  $\text{PMe}$ . — MS: 204 (10%,  $\text{M}^+$ ), 73 (100%,  $\text{Me}_3\text{Si}^+$ ), und weitere Bruchstücke. — IR:  $1072\text{ cm}^{-1}$  (st,  $\nu_{\text{P}=\text{C}}$ ).

**3m:** Ausb. 3,17 g (51%), Sdp.  $40-43^{\circ}\text{C}/0,1$  mBar. —  $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{PSi}_1$  (246,4), ber. C 53,62, H 11,04, gef. C 53,25, H 10,91.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie unterstützt. Die Autoren danken weiterhin Herrn Prof. Dr. W. W. SCHOELLER, Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, für die Überlassung einer lauffähigen Version des MNDO-Programms sowie für wertvolle Diskussionen.

## Literatur

- [1] APPEL, R.; KNOLL, F.; RUPPERT, I.: *Angew. Chem.* **93** (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 731.
- [2] APPEL, R.; KNOCH, F.; ZIMMERMANN, R.: *Chem. Ber.* **118** (1985) 814; GROBE, J.; LE VAN, D.: *Angew. Chem.* **96** (1984) 715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 710.



- [3] CARRIÉ, R.; KO, Y.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1640; ZURMÜHLEN, F.; RÖSCH, W.; REGITZ, M.: *Z. Naturforsch.* **40b** (1985) 1077.
- [4] BURCKETT-ST. LAURENT, J. C. T. R.; KING, M. A.; KROTO, H. W.; NIXON, J. F.; SUFFOLK, R. J.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 755.
- [5] NIECKE, E.; GUDAT, D.; SCHOELLER, W. W.; RADEMACHER, P.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1050.
- [6] BOCK, H.; BANKMANN, M.: *Angew. Chem.* **98** (1986) 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 265.
- [7] SCHOELLER, W. W.; NIECKE, E.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 569.
- [8] BRUNA, P. J.; KRUMBACH, V.; PEYERIMHOFF, S. D.: *Can. J. Chem.* **6** (1985) 1594.
- [9] NIECKE, E.; SYMALLA, E.: *Chimia* **39** (1985) 320.
- [10] APPEL, R.; KÜNDGEN, U.: *Angew. Chem.* **84** (1982) 227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 219; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 54.
- [11] APPEL, R.; WESTERHAUS, A.: *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 2159.
- [12] COWLEY, A. H.; JONES, R. A.; LASCH, J. G.; NORMAN, N. C.; STEWART, C. A.; STUART, A. L.; ATWOOD, J. L.; HUNTER, W. E.; ZHANG, H. M.: *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7015.
- [13] NEILSON, R. H.; THOMA, R. J.; VICKOVIC, I.; WATSON, W. H.: *Organometallics* **3** (1984) 1132.
- [14] MARKOVSKII, L. N.; ROMANENKO, V. D.; KACHKOVSKAJA, L. S.: *Zh. Obshch. Khim.* **55** (1985) 2800.
- [15] ROMANENKO, V. D.; POLYACHENKO, L. K.; MARKOVSKII, L. N.: *Phosph. Sulfur* **19** (1984) 189.
- [16] ISSLEIB, K.; SCHMIDT, H.; WIRKNER, CHR.: *Z. anorg. allg. Chem.* **473** (1981) 85.
- [17] RADEMACHER, P.; PFEFFER, H. U.; ENDERS, D.; EICHENAUER, H.; WEUSTER, P.: *J. Chem. Res.* **1979**, 250. ZVEREV, V. V.; VOVNA, V. I.; EL'MAN, M. S.; KITAEV, Y. P.; VITESOV, F. I.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **213** (1973) 1319. KARABATSOS, G. S.; TALLER, R. A.: *Tetrahedron* **24** (1968) 3957.
- [18] KOOPMANS, T.: *Physica* **1** (1934) 104.
- [19] HASELBACH, E.; SCHMELZER, W.: *Helv. Chim. Acta* **54** (1971) 1575.
- [20] GUDAT, D.; NIECKE, E.; MALISCH, W.; HOFMOCKEL, U.; QUASHIE, S.; COWLEY, A. H.; ARIF, A. M.; KREBS, B.; DARTMANN, M.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1687.
- [21] SWEIGART, D. A.; DAINITH, J.: *Sci. Prog. Oxf.* **59** (1971) 325.
- [22] Zur Methode vgl. SANDSTRÖM, J.: *Dynamic NMR-Spectroscopy*, Academic Press, New York 1982, S. 77ff.
- [23] FLEMING, I.: *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley & Sons 1976.
- [24] Vgl. z. B.: KROTO, H. W.; KLEIN, S. I.; MEIDINE, M. F.; NIXON, J. F.; HARRIS, R. K.; PACKER, K. J.; REAMS, P.: *J. Organomet. Chem.* **280** (1985) 281. AL-RESAYES, S. I.; KLEIN, S. I.; KROTO, H. W.; MEIDINE, M. F.; NIXON, J. F.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 930. VAN DER KNAAP, T. A.; JENNESKENS, L. W.; MEENVISSEN, H. J.; BICKELHAUPT, F.; WALTER, D.; DINJUS, E.; UHLIG, E.; SPEK, A. L.: *J. Organomet. Chem.* **254** (1983) C33.
- [25] APPEL, R.; CASSER, C.; KNOCH, F.: *J. Organomet. Chem.* **297** (1985) 21.
- [26] DEWAR, M. J. S.; MCKEE, M. L.; RZEPA, H. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3607.
- [27] POHL, S.: *Chem. Ber.* **112** (1979) 3159; COWLEY, A. H.; CUSHNER, M. C.; SZOBOTA, J. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 7784.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. April 1986.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. E. NIECKE, D. GUDAT, W. SACHS, Fakultät für Chemie der Universität, Universitätsstr. 25, D-4800 Bielefeld

Prof. Dr. P. RADEMACHER, Fachbereich Chemie der Universität-GHS, Universitätsstr. 5-7, D-4300 Essen