

von **1** entsprechender Zugang zu **2** durch KOH- oder  $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{F}$ -katalysierte Eliminierung von Hexamethyldisiloxan aus den Arsaalkenen  $\text{Me}_3\text{Si} \sim \text{As}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{R}$  war deshalb bisher nicht möglich.

Wir konnten kürzlich zeigen<sup>[4]</sup>, daß 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzoylchlorid **5** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan in siedendem Dimethoxyethan direkt zum Phosphaethin **1d** [neben 1,4-Bis(trimethylsiloxy)-1,4-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-2,3-diphosphabutadien und Spuren der Phosphaalkenvorstufe von **1d**] reagiert. Bei der entsprechenden Umsetzung von **5** mit Tris(trimethylsilyl)arsan **3**<sup>[7]</sup> kommt es im wesentlichen nur zur Abscheidung der braunen, arsenhaltigen Zersetzungsprodukte.

Wir fanden nun, daß beim Zutropfen des Säurechlorids **5** zur Lösung von Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid·2 THF in Tetrahydrofuran (THF) [aus Tris(trimethylsilyl)phosphan und *n*BuLi in THF<sup>[8]</sup>] bereits bei Raumtemperatur nach 48 h im Gegensatz zur Umsetzung mit  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  ausschließlich das Phosphaethin **1d** (Ausbeute 12–20%) isoliert werden kann.

Das aus Tris(trimethylsilyl)arsan **3** und Methylolithium erhaltliche Lithium-bis(trimethylsilyl)arsenid·2 THF **4** (siehe <sup>[7a]</sup>) in wasserfreiem THF reagiert ebenfalls bereits bei Raumtemperatur mit dem Säurechlorid **5**. Nach 20 h unter Reinststickstoff und Lichtausschluß liefert die Chromatographie der in *n*-Pentan löslichen Anteile des Reaktionsgemisches an ausgeheiztem Kieselgel 60 eine schwach gelbe, kristalline Verbindung,  $\text{Fp} = 114\text{--}116^\circ\text{C}$ , bei der es sich nach den spektroskopischen und analytischen Daten

um 2-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1-arsaethin **2a** handelt, die erste stabile Verbindung mit einer Arsen-Kohlenstoff-Dreifachbindung.

Im hochauflösten Massenspektrum von **2a** (Tabelle 1) bestätigt die Molekül-Massenlinie die Elementarzusammensetzung; das Fragmentierungsschema stimmt mit dem des Phosphaethins **1d** weitgehend überein. Das 250 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Tabelle 1) ist in Einklang mit der Struktur. Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum tritt das Signal des sp-C-Atoms bei  $\delta = 191.86$  auf; einen Vergleich mit den Spektren der Phosphaethine **1** ermöglicht Tabelle 1.

Eingegangen am 2. Dezember 1985 [Z 1563]

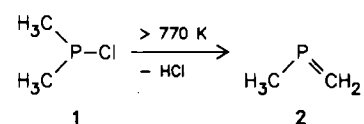
- [1] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16.  
 [2] G. Märkl, H. Sejpka, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 5507.  
 [3] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* 1986, 31.  
 [4] G. Märkl, H. Sejpka, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 171.  
 [5] Siehe z. B. G. Märkl, R. Liebl, H. Baier, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1610; R. Liebl, *Dissertation*, Universität Regensburg 1980.  
 [6] G. Becker, G. Gutekunst, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 470 (1980) 144.  
 [7] a) G. Becker, G. Gutekunst, H. J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 462 (1980) 113; b) siehe auch G. Märkl, F. Lieb, *Tetrahedron Lett.* 1967, 3489.  
 [8] G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 422 (1976) 104.

### H<sub>3</sub>C–P=CH<sub>2</sub>: Ein Ylid mit zweifach koordiniertem Phosphor?\*

Von Hans Bock\* und Martin Bankmann

Professor Rolf Appel zum 65. Geburtstag gewidmet

Immer mehr X–P=Y-Verbindungen mit Phosphor der Koordinationszahl 2 und 18 Valenzelektronen werden synthetisiert: Beispiele sind  $\text{Cl}=\text{P}=\text{O}$ <sup>[1]</sup>,  $\text{Cl}=\text{P}=\text{S}$ <sup>[1]</sup>,  $\text{H}_3\text{C}=\text{P}=\text{S}$ <sup>[2]</sup> und  $\text{Cl}=\text{P}=\text{CH}_2$ <sup>[3]</sup>. Alle sind entsprechend den Walsh-Regeln<sup>[4]</sup> gewinkelt und können innerhalb der „united atom“-Näherung<sup>[5]</sup> als Propen-Analoga aufgefaßt werden. Wir berichten hier über 2-Phospha-propen **2**, das sich durch Gasphasen-Pyrolyse von Chlordimethylphosphan **1** erzeugen und anhand seiner Photoelektronen(PE)- und Massenspektren (Abb. 1) identifizieren läßt.



Für Moleküle der Zusammensetzung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}$ , welche sieben  $n\text{p}_{\text{Element}}$ - und fünf  $\text{ls}_{\text{H}}$ -Valenzelektronen enthalten, werden nach der nützlichen Faustregel  $(\sum n\text{p}_{\text{El}} + \sum \text{ls}_{\text{H}})/2 = n\text{IE}_n^{(7)}$  im He(I)-PES-Meßbereich sechs intensive Ionisierungsbanden erwartet und sowohl für 2-Phospha-propen **2** (Abb. 1) wie auch für das isomere Phosphiran  $(\text{H}_2\text{C})_2\text{PH}$ <sup>[8]</sup> beobachtet. Die erste Bande im PE-Spektrum von **2** stammt von zwei Ionisierungen, bei denen es sich nach MNDO-Rechnungen um die Elektronenentnahme aus der  $\pi_{\text{P}=\text{C}}$ -Bindung (Bildung des Radikalkations im Grundzustand  $\tilde{\text{X}}(^2\text{A}')$ ) und dem einsamen Elektronenpaar am P-Atom (Bildung des Kations im ersten angeregten Zu-

[\*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. M. Bankmann  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[\*\*] Gasphasen-Reaktionen, 54. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Land Hessen, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Hoechst AG unterstützt. – 53. Mitteilung: H. Bock, R. Dammel, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4427.

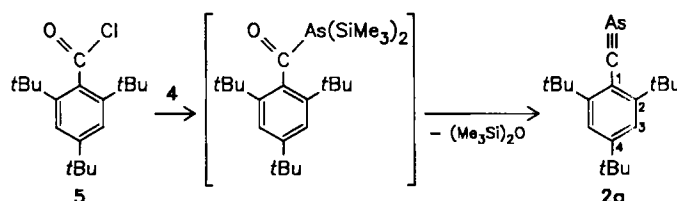


Tabelle 1. Einige spektroskopische Daten des Arsaethins **2a** und <sup>13</sup>C-NMR-Vergleich mit dem Phosphaethin **1d**.

MS (70 eV, *m/z* (rel. Int.)):  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 333 (5%);  $\text{M}^+$ , 332 (26%);  $[\text{M} - ^\circ\text{CH}_3]^+$ , 317 (4%);  $[\text{M} - ^\circ\text{C}_4\text{H}_9]^+$ , 256 (16%);  $[\text{M} - ^\circ\text{AsH}_2]^+$ , 255 (28%);  $[\text{M} - ^\circ\text{AsH} - ^\circ\text{CH}_3]^+$ , 241 (25%);  $[256 - \text{C}_4\text{H}_9]^+$ , 200 (30%);  $[255 - \text{C}_4\text{H}_9]^+$ , 144 (33%);  $[199 - \text{C}_4\text{H}_9]^+$ , 143 (22%);  $[144 - ^\circ\text{CH}_3]^+$ , 129 (14%);  $\text{C}_4\text{H}_9^+$ , 57 (100%)

Hochauflösung (MS):  $\text{M}^+$ , gef. 332.14795, ber. 332.14853,  $\Delta m\text{m}$  0.8, 1.70 ppm,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{As}$ ;  $[\text{M} - ^\circ\text{AsH} - ^\circ\text{CH}_3]^+$ , gef. 241.19573, ber. 241.19563,  $\Delta m\text{m}$  0.10, 0.40 ppm,  $\text{C}_{10}\text{H}_{25}$ ;  $[\text{M} - ^\circ\text{AsH}_2]^+$ , gef. 255.21156, ber. 255.21118,  $\Delta m\text{m}$  0.28; 1.00 ppm,  $\text{C}_{10}\text{H}_{27}$

<sup>1</sup>H-NMR (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte):  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ : 1.29 (s, 9H);  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ : 1.70 (s, 18H); Phenyl-H: 7.28 (s, 2H)

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (62.89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

	<b>2a</b>	<b>1d</b> [a]	<i>J</i> (PC) [Hz]
C1	131.70 (s)	124.78 (d)	22.0
C2	157.01 (s)	156.89 (d)	5.79
C3	121.10 (s)	121.07 (d)	1.48
C4	150.96 (s)	151.40 (d)	6.33
<i>o</i> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	37.10 (s)	37.03 (s)	1.77
<i>o</i> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	31.20 (s)	30.92 (s)	
<i>p</i> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	35.49 (s)	35.45 (s)	
<i>p</i> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	31.07 (s)	31.14 (s)	
C=As	191.86 (s)		
C≡P [b]		168.87 (d)	53.22

[a] Zum direkten Vergleich. [b] **1a**,  $\delta = 184.8$  (d, *J*(PC) = 38.5 Hz); **1b**,  $\delta = 163.3\text{--}165.1$  (d, *J*(PC) = 46.4–46.7 Hz); **1c**,  $\delta = 184.7$  (d, *J*(PC) = 39.0 Hz).

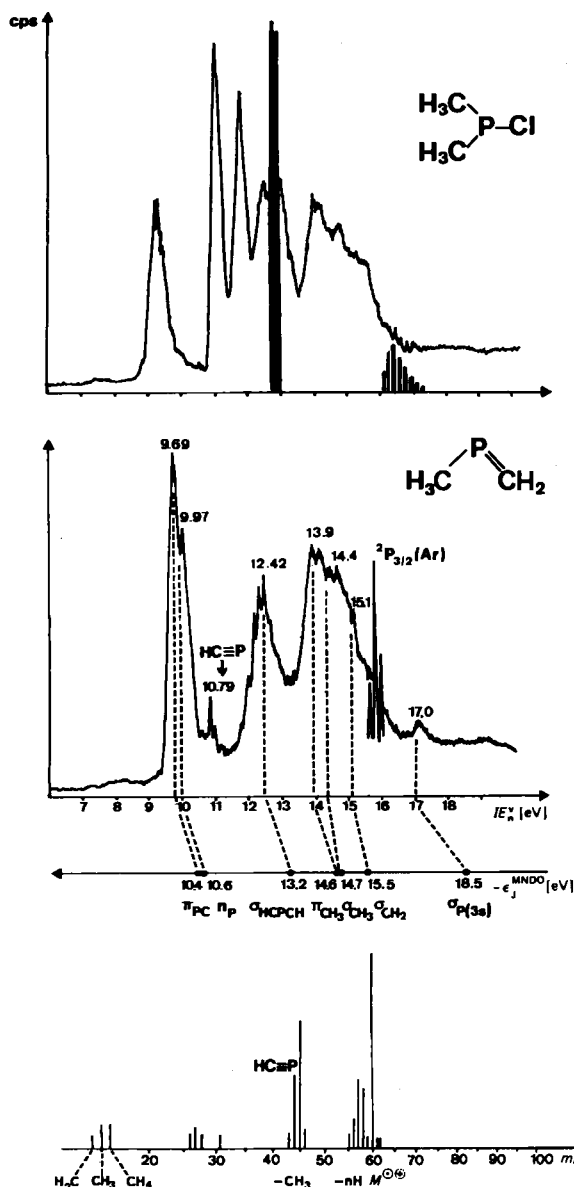
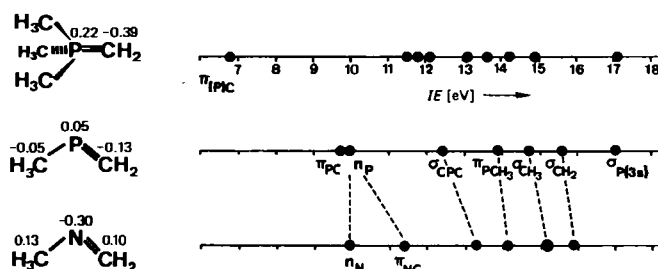


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren der Ausgangsverbindung  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{PCl}$  1, die Spuren HCl (schwarz) enthält (oben), sowie ihres 820 K-Pyrolyseproduktes  $\text{H}_3\text{C}-\text{P}=\text{CH}_2$  2 (Mitte). Überschüssiges Edukt und das Spaltprodukt HCl werden in einer Intensiv-Kühlfalle auskondensiert, die zwischen Ofen (Quarzrohr: 30 cm  $\times$  2 cm, leer) und Spektrometer eingebaut und mit Ethanol/ $\text{N}_2$  auf 170 K gekühlt ist. Das PE-Spektrum von 2 kann unter anderem (vgl. Text) via Koopmans' Theorem,  $IE_n^* = -\epsilon_j^{\text{MNDO}}$ , anhand von MNDO-Eigenwerten zugeordnet werden. Unter den PE-spektroskopisch optimierten Pyrolyse-Bedingungen läßt sich auch ein Massenspektrum (unten) registrieren. PE- und Massenspektren belegen das Entstehen von  $\text{HC}\equiv\text{P}$ , das vermutlich bei höherer Temperatur nach  $\text{H}_3\text{C}-\text{P}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HC}\equiv\text{P}$  [6] gebildet wird.

stand  $\tilde{\text{A}}(^2\text{A}')$  handelt. Zwischen 12 eV und 16 eV folgen vier Ionisierungen aus dem Molekülgerüst, die sich als  $\sigma_{\text{HCPCH}}(\text{a}')$ ,  $\pi_{\text{CH}_3}(\text{a}'')$ ,  $\sigma_{\text{CH}_3}(\text{a}')$  und  $\sigma_{\text{CH}_2}(\text{a}')$  kennzeichnen lassen. Die intensitätsschwache Bande bei 17.0 eV ist nach MNDO-Rechnungen einem  $\pi$ -Radikalkation-Zustand mit dominantem Phosphor-3s-Beitrag zuzuweisen<sup>[9]</sup>.

Von besonderem Interesse ist ein Vergleich der Elektronenverteilung (MNDO-Rechnungen) und der PE-spektroskopischen Daten von  $\text{H}_3\text{C}-\text{P}=\text{CH}_2$  2, Trimethyl(methylen)phosphoran  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}=\text{CH}_2$ <sup>[10]</sup>, dem einfachsten bekannten Phosphor-Ylid, sowie dem isosteren Methyl(methylen)amin  $\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{CH}_2$ <sup>[11]</sup> (siehe Schema 1).

In den PE-Spektren aller P-Ylide tritt bei niedrigen Ionisierungsenergien zwischen 5.95 und 6.85 eV<sup>[10]</sup> eine Bande auf, die von der Elektronenentnahme aus der polaren



Schema 1. MNDO-Ladungsverteilung (links) und PE-spektroskopische Ionisierungsenergien (rechts) von  $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ ,  $\text{H}_3\text{CPCCH}_2$  und  $\text{H}_3\text{CNCH}_2$ .

$\text{p}\delta + \pi\text{C}^{\text{S-}}$ -Bindung mit hoher Ladungsdichte am C-Atom herrührt. Demgegenüber erfolgt die erste Ionisierung von  $\text{H}_3\text{C}-\text{P}=\text{CH}_2$  2 erst bei 9.69 eV, und sein PE-Spektrum gleicht weitgehend dem von  $\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{CH}_2$ <sup>[11]</sup>; der Sequenz-Wechsel  $\pi_{\text{PC}} < \pi_{\text{P}} < \pi_{\text{NC}}$  läßt sich auf die höhere effektive Kernladung des Stickstoffs und den größeren Winkel CNC (im Vergleich zu CPC in 2) zurückführen. Die berechneten Ladungsdichten (Schema 1) zeigen, daß der vierfach koordinierte Ylid-Phosphor weit weniger zur  $\pi$ -Delokalisation beiträgt als der zweifach koordinierte Phosphor in 2<sup>[12]</sup>. Das neue Molekül  $\text{H}_3\text{C}-\text{P}=\text{CH}_2$  2 ist somit kein Ylid, sondern ein 2-Phospha-propen.

Eingegangen am 3. Dezember 1985 [Z 1564]

- [1] M. Binnewies, B. Solouki, H. Bock, R. Becherer, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* 96 (1984) 704; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 731. Für  $\text{F}-\text{P}=\text{O}$  und  $\text{Br}-\text{P}=\text{O}$  vgl. zit. Lit.
- [2] Vgl. hierzu die Zusammenfassung von O. J. Scherer über „Niederkoordinierte Phosphor-, Arsen-, Antimon- und Bismut-Mehrfachbindungssysteme als Komplexliganden“ (*Angew. Chem.* 97 (1985) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 924) und zit. Lit.
- [3] M. J. Hopkinson, H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 513. Struktur in der Gasphase: B. Bak, N. S. Kristiansen, H. Svanholt, *Acta Chem. Scand. Ser. A* 36 (1982) 1. Unter dessen gelang die Darstellung auch durch Umsetzung von gasförmigem  $\text{H}_3\text{CPCl}_2$  mit festem KOR, und die isolierte Verbindung konnte bei 260 K NMR-spektroskopisch charakterisiert werden: R. Carrie (Universität Rennes), *Abstr. CNRS Colloquium la Tour de Carol*, Mai 1985. Über Alkylidenphosphane, welche durch raumerfüllende Substituenten kinetisch stabilisiert sind, wurde zusammenfassend berichtet: G. Becker, W. Becker, O. Mundt, *Phosphorus Sulfur* 14 (1983) 267.
- [4] A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.* 1953, 2266. Vgl. auch: R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Rev.* 74 (1974) 127, zit. Lit.
- [5] Vgl. beispielsweise E. Heilbronner, H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. 1, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1978, S. 60f.
- [6] Bei der Methylazid-Pyrolyse werden nacheinander Methanimin  $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$  und Blausäure  $\text{HC}\equiv\text{N}$  gebildet: H. Bock, R. Dammel, L. Horner, *Chem. Ber.* 114 (1981) 220.
- [7] Vgl. beispielsweise H. Bock, B. G. Ramsey, *Angew. Chem.* 85 (1973) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 734.
- [8] D. H. Aue, H. M. Webb, W. R. Davidson, M. Vidal, M. T. Bowers, H. Goldwhite, L. E. Vertal, J. E. Douglas, P. A. Kollmann, G. L. Kenyon, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5151.
- [9] Vgl. hierzu die Zusammenfassung von H. Bock über „Photoelectron Spectra and Bonding in Phosphorus Compounds“ (*Pure Appl. Chem.* 44 (1975) 343).
- [10] K. A. Ostoj-Starzewski, H. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 8486.
- [11] R. Dammel, *Dissertation*, Universität Frankfurt 1985. Vgl. hierzu auch: D. C. Frost, B. MacDonald, C. A. McDowell, N. P. C. Westwood, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 14 (1978) 379; K. V. L. N. Sustr, R. F. Curl, Jr., *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 77.
- [12] Das PE-Spektrum von  $\text{H}_3\text{C}-\text{P}=\text{CH}_2$  kann durch MNDO-Rechnungen ohne Berücksichtigung von Phosphor-d-Orbitalen zufriedenstellend zugeordnet werden (Abb. 1); die „Hamlet“-Frage für Phosphor-Bindungen „to d or not to d“ ist daher zu verneinen, sofern nicht eine hochkorrelierte Eigenfunktion mit Polarisationsanteilen angestrebt wird.