

Die ^{13}C -NMR-Spektren einiger Ylide des Phosphors und Arsens und ihrer Silylderivate¹⁾

Hubert Schmidbaur*, Wolfgang Richter, Walter Wolf und Frank H. Köhler

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstr. 21

Eingegangen am 4. Februar 1975

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Phosphor- und Arsen-ylide $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CH}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ werden diskutiert und für $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CH}_2$ auf der Basis der Kopplungskonstanten eine nicht-planare Geometrie des ylidischen Carbanions vorhergesagt. Die Einführung von Silylgruppen bewirkt jedoch vermutlich eine Einebnung dieser Struktur, wie es für Phosphor-ylide generell typisch ist.

The ^{13}C N. M. R. Spectra of Some Ylides of Phosphorus and Arsenic and of Their Silyl Derivatives¹⁾

The ^{13}C n.m.r. spectra of the phosphorus and arsenic ylides $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCH}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CH}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$, and $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ are discussed. On the basis of the coupling constants a nonplanar geometry of the ylidic carbanion in the arsenic ylide $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CH}_2$ is predicted. Introduction of silyl substituents, however, probably causes flattening of this pyramidal structure. The planar arrangement is generally typical for the carbanions of phosphorus ylides.

Zur Untersuchung des Bindungszustands von Yliden²⁾ ist neben den strukturbestimmenden Methoden und der Photoelektronenspektroskopie³⁾ vor allem die NMR-Spektroskopie von Bedeutung. Nach umfangreichen Studien der ^1H - und (bei Phosphor-yliden) ^{31}P -Spektren wurden in den letzten Jahren zusätzlich die ^{13}C -Spektren herangezogen, die eine direkte Erfassung der ylidischen Carbanionen erlauben. Während über Phosphor-ylide bereits eine ganze Reihe von Daten vorliegen⁴⁻⁶⁾, wurden Arsen-ylide bisher u. W. überhaupt noch nicht mit dieser Methode untersucht.

In Fortführung unserer einschlägigen Arbeiten⁴⁾ galt unser Interesse deshalb jetzt vor allem dem besonders übersichtlich gebauten Grundglied dieser Reihe, dem erst vor einigen Jahren erstmals dargestellten *Trimethylmethylenarsoran*⁷⁾. Daneben sollte auch der Einfluß von *Silyl*-Substituenten am Carbanion⁸⁾ nochmals überprüft werden.

¹⁾ Die Organosilicium-Chemie der Phosphor-ylide, 20. Mitteil.; 19. Mitteil.: W. Malisch und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **86**, 554 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 540 (1974).

²⁾ H. J. Bestmann und R. Zimmermann in G. M. Kosolapoff und L. Maier, *Organic Phosphorus Chemistry*, Vol. III, Wiley-Interscience, New York 1972.

³⁾ K. H. Ostoja Starzewski, H. tom Dieck und H. Bock, *J. Organomet. Chem.* **65**, 311 (1974).

⁴⁾ H. Schmidbaur, W. Buchner und D. Scheutzw, *Chem. Ber.* **106**, 1251 (1973).

⁵⁾ K. Hildenbrand und H. Dreeskamp, *Z. Naturforsch.* **28 B**, 226 (1973).

⁶⁾ G. A. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 7736 (1973).

⁷⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, *Inorg. Chem.* **7**, 168 (1968).

⁸⁾ H. Schmidbaur und W. Malisch, *Chem. Ber.* **103**, 3007 (1970), und frühere Arbeiten dieser Reihe¹⁾.

Die ^{13}C -Spektren von Methylen- und Äthyliden-triäthylphosphoran dienen zur Ergänzung der Daten des Methyl-Analogen⁴⁾ und waren geeignet, den Effekt von Alkyl-Substituenten festzustellen.

I. Methylen- und Äthyliden-triäthylphosphoran

Das protonenkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum des $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ weist zwar scharfe Dublettsignale für die C-Atome der Äthylgruppen auf, doch bedarf es zur verlässlichen Registrierung des ylidischen C-Atoms eines Zusatzes von Chrom(III)-tris(acetylacetonat) als Relaxationsvermittler. Erst dann tritt auch das Dublett dieses Kohlenstoffs mit ausreichender Intensität auf.

Zur Festlegung der ^1H - ^{13}C -Wechselwirkungen wurde von diesem Ylid zusätzlich auch das voll ^1H -gekoppelte Spektrum aufgenommen, und die erhaltenen Daten sind in Tab. 1 denen des $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ gegenübergestellt.

Wichtigstes Ergebnis dieses Vergleichs ist die Feststellung, daß der Bindungszustand der ylidischen Struktureinheit in den beiden Homologen weitgehend übereinstimmt. Sowohl $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ als auch $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ sind nur wenig verschieden, obwohl die Abschirmung des C-Atoms in $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ größer ist. Der induktive Effekt der Äthylgruppen macht dies verständlich.

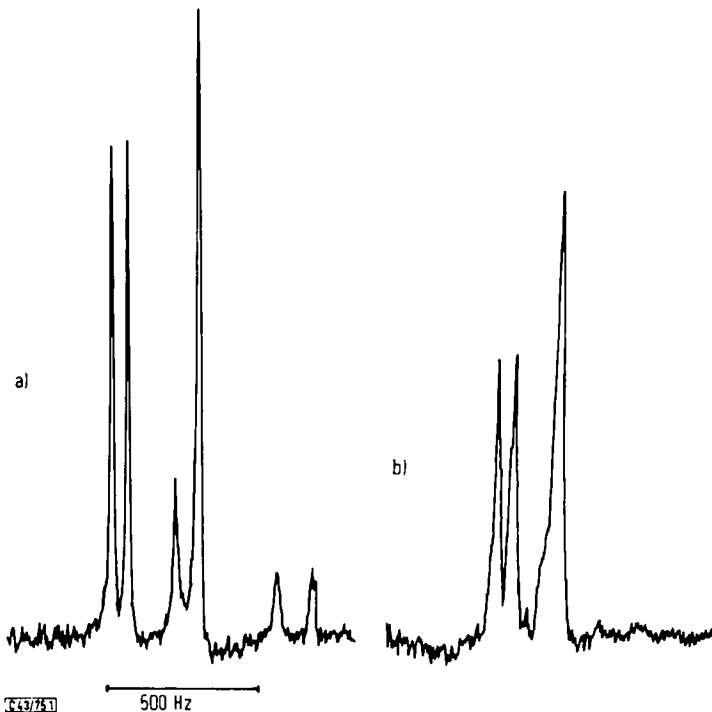


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektrum von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCH}_3$ in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ bei 30°C . $\{^1\text{H}\}$ -entkoppelt. a) Unter Ausschluß und b) bei Zugabe protonischer Katalysatoren (Spur Methanol oder Wasser; es genügt der mehrminütige Zutritt von Luftfeuchtigkeit)

Tab. 1. ¹³C-NMR-Spektren von (CH₃)₃P=CH₂, (C₂H₅)₃P=CH₂ und (C₂H₅)₃P=CHCH₃^{a)}

	¹ J(PC)	¹ J(HC)	CH ₃ -C δ	² J(PCC)	¹ J(HC)	CH ₃ (₂)P δ	¹ J(PC)	¹ J(HC)
(CH ₃) ₃ P=CH ₂	90.5	149.0	-	-	-	18.9	56.0	127
(C ₂ H ₅) ₃ P=CH ₂	86.8	147.5 ^{a)}	6.6	2.9	129.5	20.3	55.9	125
(C ₂ H ₅) ₃ P=CHCH ₃	113.2	- ^{b)}	6.0 (C ₂ H ₅) 9.5 (C ₂ H ₄)	-	- ^{b)}	27.6	54.4	- ^{b)}

^{a)} δ-Werte in ppm, gemessen rel. C₆D₆ (δ = 128.0) und umgerechnet rel. TMS; J in Hz. Digitale Genauigkeiten ± 0.1 ppm bzw. ± 1.5 Hz.

^{a)} Wegen Signalverbreiterung ± 3 Hz.

^{b)} Nicht gemessen. Gekoppelte Spektren besitzen zu schlechte Auflösung. Durch Off-Resonanz-Experimente wurde lediglich die Multiplizität bestätigt.

Tab. 2. ¹³C-NMR-Spektren von (CH₃)₃P=CH₂ und (CH₃)₃As=CH₂ und ihrer Silylivate^{a)}

	¹ J(PC)	¹ J(HC)	CH ₃ P(As) δ	¹ J(PC)	¹ J(HC)	CH ₃ Si δ	³ J(PC)	¹ J(HC)
(CH ₃) ₃ P=CH ₂	90.5	149	18.9	56.0	127	-	-	-
(CH ₃) ₃ P=CHSi(CH ₃) ₃	88.2	134.6	20.0	57.3	128	+4.8	4.4	117.7
(CH ₃) ₃ P=C[Si(CH ₃) ₃] ₂	63.3	-	21.4	57.3	127	+6.7	4.4	118
(CH ₃) ₃ As=CH ₂	-	130.9	15.6	-	133.8	-	-	-
(CH ₃) ₃ As=CHSi(CH ₃) ₃	-	141.2	17.1	-	133.0	+5.0	-	116.2
(CH ₃) ₃ As=C[Si(CH ₃) ₃] ₂	-	-	19.1	-	134	+6.9	-	118

^{a)} In Benzol oder Toluol als Lösungsmittel. δ und J wie in Tab. 1, Toluol-C-1: δ = 137 ppm. Zur Schonung der Substanzen wurden die Arsen-ylyde bei -10 bis -15°C vermessen. Dadurch ergaben sich keine signifikanten Signalverschiebungen.

Die Methylierung am Carbanion, also der Übergang zum Triäthyläthylidenphosphoran bringt dann aber deutlich veränderte Verhältnisse. Zwar decken sich die Werte für die Äthylgruppen gut mit denen des *Methylen*-Homologen (Tab. 1), das ylidische C-Atom ist aber jetzt, bei geringerer Abschirmung, viel stärker an das P-Atom gekoppelt: $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ ist mit 113.2 Hz um ca. 24 Hz größer als in $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ oder $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$, wofür 90.5 bzw. 86.8 Hz gemessen wurden. Eine Interpretation dieser Konstanten ist jedoch schwierig, da neben elektronischen auch strukturelle Parameter, z. B. durch Winkelveränderung $\text{P}=\text{C}-\text{C}$ bzw. $\text{P}=\text{C}-\text{H}$, hier eine Rolle spielen können. Bezeichnenderweise sind die Effekte bei der Silylierung denen bei der Alkylierung entgegengerichtet, was einschlägigen Erfahrungen entspricht (s. u.).

Bei Gegenwart katalytischer Mengen protonenaktiver Substanzen (Feuchtigkeit, Alkohole) werden durch den einsetzenden Protonenaustausch im ^{13}C -Spektrum nur noch gemeinsame Signale für α - und β -ständige C-Atome beobachtet, deren δ - und J -Werte dem gewichteten arithmetischen Mittel der Einzelsignale entsprechen. Dieser Effekt wurde für $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ schon früher demonstriert⁴⁾ und hierdurch lediglich bestätigt (Abb. 1a, b).

II. Trimethylmethylenarsoran und -phosphoran

Das außerordentlich empfindliche und thermolabile $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CH}_2$ mußte bei tiefen Temperaturen in $[\text{D}_8]$ Toluol untersucht werden. Um auch einen Zugang zu den ^1H - ^{13}C -Kopplungskonstanten zu erhalten, waren Aufnahmen mit und ohne Protonenentkopplung notwendig. Bei ausreichenden Konzentrationen konnten für beide Fälle Spektren guter Qualität registriert werden (Abb. 2a, b). Die diesen Spektren entnommenen Daten sind in Tab. 2 denen des $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ -Analogons gegenübergestellt.

Der Vergleich zeigt sofort einige überraschende Relationen:

1. Die auf Änderungen des Bindungszustandes eines C-Atoms besonders empfindlich reagierende Kopplungskonstante $^1J(\text{HC})$ des ylidischen Carbanions sinkt beim Übergang von der Phosphor- zur Arsenverbindung von 149 auf 130.9 Hz ab. War der erstere Wert charakteristisch für trigonal-eben konfigurierte sp^2 -C-Atome^{4,5)}, so entspricht der des Arsen-ylids eher dem eines tetraedrischen sp^3 -C-Atoms. In der Tat unterscheidet er sich auch nicht wesentlich von dem Betrag, der für die arsenständigen CH_3 -Gruppen gefunden wird (133.8 Hz).

2. Die Unterschiede in den Chemischen Verschiebungen der C-Atome in CH_3 - und CH_2 -Gruppen sind beim Phosphor-ylid deutlich größer (21.2 ppm) als beim Arsen-ylid (8.0 ppm). Dieses Ergebnis deutet eine veränderte Carbanion-Natur an, da die Lage der Methylresonanzen von denen anderer Arsoniumverbindungen nicht signifikant verschieden ist.

Wir schließen daraus, daß in Lösung das ylidische C-Atom in $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CH}_2$ im Gegensatz zu dem der Phosphor-ylide *tetraedrisch* konfiguriert ist. Während die planare Konfiguration der ylidischen C-Atome in Phosphor-yliden an mehreren Beispielen röntgenstrukturanalytisch nachgewiesen ist⁹⁻¹²⁾, fehlt für Arsen-ylide bisher jede Struk-

⁹⁾ J. C. J. Bart, J. Chem. Soc. **B** 1969, 350.

¹⁰⁾ A. J. Speziale und K. W. Ratts, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 5603 (1965).

¹¹⁾ F. S. Stephens, J. Chem. Soc. **1965**, 5640 und 5658.

¹²⁾ P. J. Wheatley, J. Chem. Soc. **1965**, 5785.

turbestimmung^{13, 14)}, so daß eine Bestätigung obiger Annahme abzuwarten ist. (Bereits die NMR-Befunde bei den Silylderivaten stützen jedoch unsere Vorstellung (s. u.)

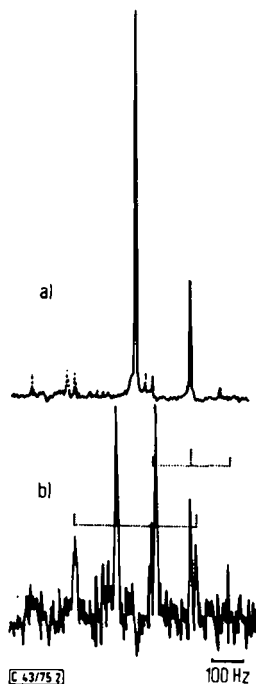
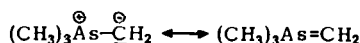


Abb. 2. ^{13}C -NMR-Spektrum von $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CH}_2$ in $[\text{D}_8]$ -Toluol bei -15°C (22.63 MHz). a) $\{^1\text{H}\}$ -entkoppelt. (Die punktierten kleinen Signale gehen auf Verunreinigungen zurück). b) Ohne Entkopplung

Die Befunde sind durch eine beim Arsen stark eingeschränkte Stabilisierung des Ylids durch „Rückbindung“ erklärbar^{8, 13, 14)}. Im VB-Formalismus bedeutet dies, daß die Ylen-Form wesentlich weniger als beim Phosphor zum Grundzustand beitragen kann:



Die stark verringerte thermische Stabilität der Arsen-ylide und ihre hohe chemische Reaktivität⁷⁾ stützen dieses Argument. Im übrigen sind auch für einige spezielle Phosphor-ylide schon früher tetraedrisch konfigurierte Ylid-C-Atome postuliert worden, zuletzt vor allem von Schlosser et al.¹⁵⁾

III. [Mono- und Bis(trimethylsilyl)methylen]trimethylarsoran und -phosphoran

Den schon vor längerer Zeit beschriebenen einfach und doppelt silylierten Phosphor-yliden^{16, 17)} können jetzt das bisher nur unvollständig untersuchte monosilylierte Arsen-

¹³⁾ A. W. Johnson, Ylid Chemistry, Academic Press, New York 1966.

¹⁴⁾ G. O. Doak und Freedman, Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth, Wiley-Interscience, New York 1970.

¹⁵⁾ A. Piskala, M. Zimmermann, G. Fouquet und M. Schlosser, Collect. Czech. Chem. Commun. **36**, 1482 (1971).

¹⁶⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **100**, 1032 (1967).

¹⁷⁾ N. E. Miller, Inorg. Chem. **4**, 1458 (1965).

ylid¹⁷⁾ und ein erstmals dargestelltes [Bis(trimethylsilyl)methylen]trimethylarsoran gegenübergestellt werden.

Deren ¹³C-Spektren sind ebenfalls in der Tab. 2 zusammengefaßt. (Die ¹H-Spektren gibt der Experimentaltteil.)

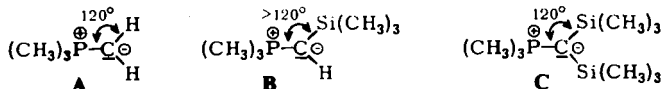
Bei der Einführung der Silylgruppen am Carbanion ändert sich offenbar der Bindungszustand der P/As-ständigen CH₃-Gruppen nur wenig, wie aus den minimalen Schwankungen bei δCH₃ und ¹J(H₃C) ablesbar ist.

Die Änderungen am Carbanion selbst sind dagegen drastisch und, was besonders auffällt, beim Phosphor- und beim Arsen-ylid *gegenläufig*. So sinkt ¹J(H₁₂C) bei der Silylierung von (CH₃)₃P=CH₂ von 149 auf 134.6 Hz, während es beim (CH₃)₃As=CH₂ von 130.9 auf 141.2 Hz ansteigt! δ(=C<) wird entsprechend im ersten Fall stark verringert, im letzteren geringfügig angehoben. Die Silylgruppen selbst zeigen ihrerseits keine divergierenden Daten.

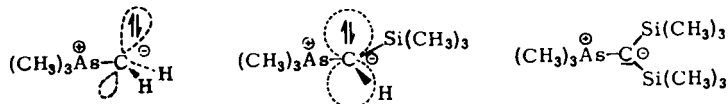
Die zunächst verwirrenden Ergebnisse können wie folgt gedeutet werden:

1. Bei der Silylierung des *planar* konfigurierten (CH₃)₃P=CH₂ (A) bleibt dessen Planarität erhalten, da sie auch für eine (p → d)-Rückbindung zum Silicium optimal ist. Der Valenzwinkel P=C-H wird jedoch wegen der Größe der Silylgruppe und zur weiteren Verbesserung der Rückbindung etwas verkleinert, woraus sich für ¹J(HC) eine Verringerung ergibt. (Steigende p-Anteile in dem auf das H-Atom gerichteten C-Orbital: B; ¹J(P=C) verändert sich insgesamt nur geringfügig, da induktiver Effekt und geometrische Ursachen *gegenläufig* wirken.)

2. Bei der zweifachen Silylierung erzwingt die vergleichbare Raumerfüllung der Gruppen (CH₃)₃P und (zweimal) (CH₃)₃Si die Wiedereinstellung der trigonalen Geometrie (C), so daß relativ zu (CH₃)₃P=CH₂ nur der induktive Effekt verbleibt und sich ¹J(P=C) daher stark verringert:



3. Die Silylierung von (CH₃)₃As=CH₂ verursacht zur Verbesserung der Rückbindung zum *Siliciumatom* eine Verflachung oder Einebnung der hier ursprünglich *pyramidalen* Geometrie am Carbanion. Diese Umhybridisierung sp³ → sp² läßt ¹J(CH) stark ansteigen. δ(=C<) ändert sich nur wenig, da der Elektronenverlust aus der Rückbindung zum Silicium durch die stärkere Abschirmung in der planaren Anordnung ausgeglichen wird:



In diesem Sinne ergibt sich also für die Spektren der betrachteten Ylide ein konsistentes Bild, das auf andere Weise im Augenblick nicht zu erhalten ist. Es sei hier aber nochmals auf ein mehr elektrostatisches Bild verwiesen, das schon früher für die Rolle des Siliciums bei Yliden entwickelt wurde und das ohne d-Orbitale auszukommen versucht⁹⁾. Es ist auch hier anwendbar, bringt aber keine offensichtlichen Vorteile. Erst photoelektronenspektroskopische Untersuchungen sollten hier möglicherweise weiterhelfen¹⁸⁾.

¹⁸⁾ K. A. Ostoja-Starzewski, W. Richter und H. Schmidbaur, in Vorbereitung.

Unsere Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Verband der Chemischen Industrie*. Fräulein G. Freitag danken wir für die Ausführung von NMR-Messungen.

Experimenteller Teil

Substanzen: Die Ylide $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ ¹⁹⁾, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ ¹⁹⁾, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCH}_3$ ¹⁹⁾, $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CH}_2$ ⁷⁾, $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ ^{16,17)}, $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ ^{16,17)} und $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ ¹⁷⁾ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

[Bis(trimethylsilyl)methylen]trimethylarsoran: 4.85 g (23.5 mmol) Trimethyl[(trimethylsilyl)methylen]arsoran werden in 50 ml Diäthyläther gelöst und mit (einem Überschuß von) 5 ml Trimethylchlorsilan versetzt (ca. 41 mmol). Es bildet sich in exothermer Reaktion ein farbloser Niederschlag. Man läßt über Nacht rühren, filtriert, wäscht mit 2mal 5 ml Äther nach, und trocknet i. Vak. Das Salz besteht aus $[(\text{CH}_3)_3\text{AsCH}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_2]\text{Cl}$, Ausb. 5.80 g (78.5%). – ^1H -NMR (CDCl_3 , TMS int): $\delta_{\text{H}_3\text{CAs}}$ 2.32 ppm, s, 9H; $\delta_{\text{H}_3\text{CSi}}$ 0.33, s, 18H; δ_{HC} 2.20, s, 1H.

5.60 g dieses Salzes (17.7 mmol) werden in 50 ml Äther suspendiert und unter Rühren eine äquimolare Menge einer $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Lösung in n -Hexan zugetropft (8.3 ml bei der Konz. 2.13 mol/Liter). Die Temperatur des Kolbeninhalts soll -30°C betragen. Nach 2 h läßt man auf Raumtemp. kommen, zieht den Äther i. Vak. ab und destilliert das Ylid vom LiCl ab. Nach Redestillation beim Sdp. $65^\circ\text{C}/0.1$ Torr Ausb. 2.73 g (55.5%). Schmp. 10°C .

^1H -NMR (C_6D_6 , TMS int.): $\delta_{\text{H}_3\text{CAs}}$ 0.98, s, 9H; $\delta_{\text{H}_3\text{CSi}}$ 0.27, s, 18H. – IR (Kap. zwischen KBr): $\nu(\text{As}=\text{C})$ 942 cm^{-1} sst, br.

$\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{AsSi}_2$ (278.4) Ber. C 43.14 H 9.77 Gef. C 43.11 H 9.32

Spektren: ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren der obengenannten Ylide sind bereits beschrieben worden^{4, 5, 7, 16, 17, 19, 20)}. Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden am Gerät Bruker HX 90 aufgenommen.

¹⁹⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 595 und 604 (1968).

²⁰⁾ R. Köster, M. A. Graßberger und D. Simić, Liebigs Ann. Chem. **739**, 211 (1970).