

Photoelektronenspektren und Struktur von Arsen-yliden. P versus As: Ein Beitrag zur Problematik der ylidischen Bindung¹⁾

Karl-Heinz Alexander Ostoja Starzewski**, Wolfgang Richter* und
Hubert Schmidbaur*

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München*,
D-8000 München 2, Arcisstr. 21, und
Institut für Anorganische Chemie II der Universität Frankfurt/Main**

Eingegangen am 9. Juni 1975

Die He(I)-Photoelektronenspektren des Arsen-ylids $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CH}_2$ und seiner beiden Trimethylsilylderivate $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ wurden mit den für die analogen Phosphorverbindungen existierenden Daten vergleichend diskutiert. Zusammen mit semiempirischen MO-Rechnungen (CNDO, EHMO) und bekannten ^{13}C -NMR-Daten ergibt sich ein konsistentes Modell zur Elektronenstruktur. Dieses gestattet die Rationalisierung der bemerkenswerten Unterschiede zwischen Arsen- und Phosphor-ylid-Grundkörper und deren Mono- und Bis-silylierungsprodukten. Ionisierungspotentiale und berechnete Gesamtenergien weisen auf mögliche Geometrieänderung am „ylidischen Methylanion“ bei P/As-Austausch hin.

Photoelectron Spectra and Structure of Arsenic Ylides.

P Versus As: A Contribution to the Problem of Ylide Bonding

The He(I) photoelectron spectra of the arsenic ylide $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CH}_2$ and its two trimethylsilyl derivatives $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ and $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{C}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ have been discussed and compared with the data existing for analogous phosphorus compounds. Using semiempirical MO calculations (CNDO, EHMO) and literature ^{13}C data, a consistent model of the electronic structure has been obtained, which permitted a rationalization of the remarkable differences between the parent arsenic and phosphorus ylides and their mono- and bis-silyl derivatives. The ionisation potentials and the calculated total energies point to possible changes in the structure at the ylidic methyl anion upon a P/As substitution.

Einfache Arsen-ylide sind thermisch wenig beständig und chemisch außerordentlich reaktionsfähig²⁾, und sie unterscheiden sich darin und in ihren spektroskopischen Daten deutlich von den analogen Phosphor-yliden³⁾. Ihre Molekülstruktur wurde bisher röntgenographisch nicht untersucht, und somit kommt Vorhersagen über die Struktur- und Bindungsverhältnisse aus anderen Methoden erhebliche Bedeutung zu.

¹⁾ Elektronenstruktur und Reaktivität, IV; III. Mittell.: K. A. Ostoja Starzewski, H. Bock und H. tom Dieck, *Angew. Chem.* 87, 197 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 14, 173 (1975); teilweise zit. in *Nachr. Chem. Techn.* 22, 390 (1974).

²⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, *Inorg. Chem.* 7, 168 (1968).

³⁾ H. Schmidbaur, W. Richter, W. Wolf und F. H. Köhler, *Chem. Ber.* 108, 2649 (1975). Y. Yamamoto und H. Schmidbaur, *J. C. S. Chem. Commun.* 1975, 668.

Aus NMR-Daten war kürzlich geschlossen worden³⁾, daß das carbanionische Zentrum des Trimethylmethylenarsorans, $(\text{CH}_3)_3\text{AsCH}_2$, im Gegensatz zu dem des Trimethylmethylenphosphorans, $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$, pyramidal gebaut ist:



Um weitere Hinweise über die Elektronenverteilung in diesen Verbindungen zu erhalten, wurden jetzt auch die He(I)-Photoelektronenspektren des Arsen-ylids und seines einfach und zweifach silylierten Derivates studiert und die Ergebnisse mit den für die Phosphor-Analoga erhaltenen verglichen. Letztere waren vor kurzem zusammen mit den bis zu diesem Zeitpunkt vorliegenden Berechnungen diskutiert und gedeutet worden⁴⁾. Diese Berechnungen wurden jetzt ergänzt und erweitert.

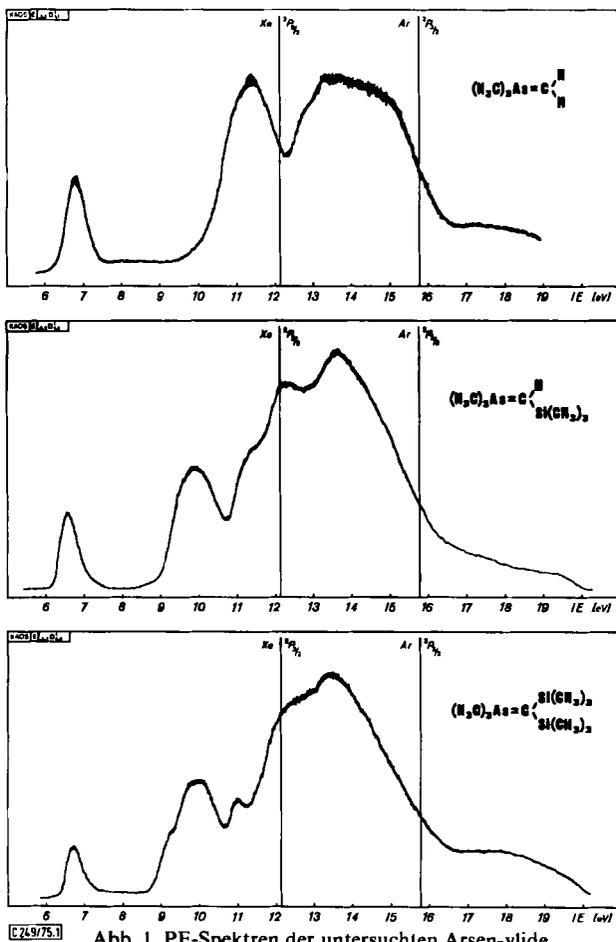


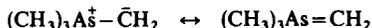
Abb. 1. PE-Spektren der untersuchten Arsen-ylide

⁴⁾ K. A. Ostoja Starzewski, H. tom Dieck und H. Bock, *J. Organomet. Chem.* **65**, 311 (1974).

1. Die He(I)-Photoelektronenspektren

PE-Spektroskopisch bestimmte Ionisierungsenergien liefern die Energiedifferenzen zwischen dem Grundzustand des Moleküls und den Grund- bzw. angeregten Zuständen des Molekül-Kations. Sie entsprechen unter Verwendung von Koopmans' Theorem den negativen Werten der SCF-Orbitalenergien (SCF = Self Consistent Field); $IE = -\epsilon_j^{SCF}$ ⁵⁾.

Auffallendstes Charakteristikum der PE-Spektren der drei hier untersuchten Trimethylarsonium-methylide (Abb. 1) ist ohne Zweifel die völlig freistehende Bande bei ca. 6.6 eV – im Photoelektronenexperiment die Antwort auf ein (stabilisiertes) Kohlenstoff-Elektronen-paar bzw. eine außergewöhnliche Heterodoppelbindung:



Alle drei Spektren gleichen im Gesamtbild im übrigen weitestgehend denen der entsprechenden Phosphorverbindungen, so daß die Zuordnung unmittelbar übernommen werden kann ⁴⁾ und ein direkter numerischer Vergleich nach Tab. 1 gerechtfertigt ist. Es ergeben sich folgende Zusammenhänge:

Tab. 1. Vertikale Ionisierungsenergien von Arsonium- und Phosphonium-yliden und verwandten Verbindungen [eV]

	As=C bzw. As=O	SiC	AsC	CH(Si)	CH(As)	
$(CH_3)_3As = CH_2$	6.72	—	11.4	—	13.5/14.5	
$(CH_3)_3As = CH - Si(CH_3)_3$	6.56	9.90	11.4	12.2	13.5	
$(CH_3)_3As = C[Si(CH_3)_3]_2$	6.66	9.18/9.88	10.9/→	12.5	13.6	
$(CH_3)_3As = O$	9.08	—	11.6/12.1	—	14.0/14.7	
	P=C bzw. P=O	SiC	PC	CH(Si)	CH(P)	
$(CH_3)_3P = CH_2$	6.81	—	11.8	—	13.5/14.5	
$(CH_3)_3P = CH - Si(CH_3)_3$	6.81	9.96	11.7	12.6	13.5	
$(CH_3)_3P = C[Si(CH_3)_3]_2$	6.92	9.30/10.01	11.1/→	12.6	13.6	
$(CH_3)_3P = O$	9.89	—	12.5	—	13.8/14.5	
	n_{As} n_P	SiC	AsC PC	CH(Si)	CH(As) CH(P)	Lit.
$(CH_3)_3As$	8.65	—	10.7	—	13.6	⁶⁾
$(CH_3)_3P$	8.60	—	11.3	—	13.7	⁶⁾
$(CH_3)_4Si$	—	10.57	—	13.1/14.1	—	⁷⁾

(1) Für die Arsen-ylid- $n_{C\bar{e}}$ - bzw. $-n$ -Ionisierungen findet man wieder sehr niedrige Energien, die typisch für Ylide sind. Interessanterweise unterscheidet sich der Arsen-grundkörper hierin nur um 0.1 eV vom Trimethylphosphonium-methylid. Eine Abwinke-

⁵⁾ T. Koopmans, *Physica* 1, 104 (1934).

⁶⁾ S. Elbel, H. Bergmann und W. Enßlin, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 70, 555 (1974).

⁷⁾ S. Evans, J. C. Green, P. J. Joachim, A. F. Orchard, D. W. Turner und J. P. Maier, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 68, 905 (1972); vgl. auch Dissertation W. Enßlin, Univ. Frankfurt 1974.

lung des Gerüsts aus der AsCH_2 -Ebene heraus (s-Orbital-Beimischung), die der zu erwartenden (P/As)-Destabilisierung entgegenwirkt, könnte eine solche Nivellierung erklären: $\Delta I E_{\pi} \text{As}=\text{CH}_2/\text{P}=\text{CH}_2 = 0.1 \text{ eV}$.

Diese Annahme wird besonders gerechtfertigt durch den Vergleich mit den π -Ionisierungen der isoelektronischen Oxide $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$ (Tab. 1), wo die Differenz nämlich das Achtfache beträgt (!): $\Delta I E_{\pi} \text{As}=\text{O}/\text{P}=\text{O} = 0.8 \text{ eV}$.

Auch die entsprechenden Energien der siliciumsubstituierten Ylide können als Bestätigung gewertet werden (s. u.). Wie in der Phosphoran-Reihe liegt $I E_1$ für das doppelt silylierte Arsoran etwas günstiger als für das Monosubstitutionsprodukt. Allerdings sind hier beide Werte etwas kleiner als im Grundkörper und $\approx 0.25 \text{ eV}$ niedriger als ihre Phosphoranaloge: $\Delta I E_{\pi} \text{As}=\text{C}(\text{Si})/\text{P}=\text{C}(\text{Si}) \approx 0.25 \text{ eV}$.

(2) Ausgeprägter sind die Effekte im XC- σ -Bereich ($X = \text{P}, \text{As}$), entsprechend der erheblichen P/As-Beteiligung am jeweiligen zugehörigen Orbital: $\Delta I E_{\sigma} \text{AsC}/\text{PC} \approx 0.2-0.4 \text{ eV}$.

(3) Die (SiC)-Orbitale der Trimethylsilylgruppen sind durch die Nachbarschaft des Arsen-ylid-„Carbanions“ noch etwas stärker destabilisiert als in den entsprechenden Phosphorverbindungen, wenngleich die Effekte hier wegen der vergleichsweise geringen Beteiligung des Oniumzentrums recht gering sind: $\Delta I E_{\sigma} \text{SiC} \approx 0.1 \text{ eV}$.

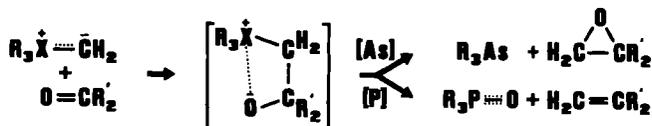
(4) Einen guten Hinweis auf das Ausmaß der zwitterionischen Ladungsverteilung bieten die PE-spektroskopisch erfaßbare Stabilisierung von (AsC)- bzw. (PC)-lokalisierten Orbitalen sowie die Destabilisierung von (SiC)-Orbitalen relativ zu denen der Vergleichsverbindungen Trimethylarsin, Trimethylphosphin und Tetramethylsilan⁸⁾:

	Arsorane	Phosphorane
Stabilisierung:	$\sigma(\text{AsC}) \rightarrow \geq 0.7 \text{ eV}$	$\sigma(\text{PC}) \rightarrow \geq 0.5 \text{ eV}$
Destabilisierung:	$\sigma(\text{SiC}) \rightarrow \geq 0.7 \text{ eV}$	$\sigma(\text{SiC}) \rightarrow \geq 0.6 \text{ eV}$

Diese Resultate sind im Einklang mit älteren experimentellen Befunden zur Reaktivität der Ylide. Niedrigere (As \equiv C) π - und σ -Ionisierungsenergien relativ zum Phosphorgrundkörper entsprechen nämlich gut der geringen thermischen Stabilität der Arsenverbindung und machen den beobachteten Carben-Transfer²⁾ verständlich:



Ebenso werden die bekannten Unterschiede⁹⁾ im Verlauf der Wittig-Reaktion¹⁰⁾ interpretierbar mit der schwächeren ($\dot{\text{A}}\text{s}=\ddot{\text{C}}$ -) und ($\dot{\text{A}}\text{s}=\ddot{\text{O}}$ -) Bindung im Ylid bzw. im Produkt, sowie schlechterer ($\dot{\text{A}}\text{s}-\ddot{\text{C}}$ -) Bindung und ($\dot{\text{A}}\text{s}-\ddot{\text{O}}$ -) Coulomb-Wechselwirkungsmöglichkeit für einen Betain-Übergangszustand:



⁸⁾ Hier tragen auch veränderte Winkel der (P/As) C_3 -Gruppen und veränderte Hyperkonjugations-Wechselwirkungen (Wechselwirkungen des Kohlenstoffelektronenpaars mit symmetriegerechten Gruppenorbitalen der R_3X -Einheiten, $\text{X} = \text{Si}, \text{P}, \text{As}$) zu den Effekten bei.

⁹⁾ A. W. Johnson, *Ylide Chemistry*, Academic Press, New York 1966.

¹⁰⁾ G. Wittig und G. Geißler, *Liebigs Ann. Chem.* **580**, 44 (1953); G. Wittig und U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **87**, 1318 (1954).

Die in der Arsoran-Reihe gemessenen 1. Ionisierungsenergien zeigen noch deutlicher als die Phosphordaten, daß die Ylid-Stabilisierung durch Siliciumsubstituenten nicht mit einem energetisch erschwerten Ionisationsprozeß für die äußersten Elektronen (HOMO) zu korrelieren ist. Andererseits ist bereits die bei Silylierung beobachtete weitgehende Konstanz der 1. IE im gewählten Modell (Tab. 2, Abb. 3) Beweis für eine konjugative Stabilisierung¹¹⁾. So führt die Vergrößerung des π -Systems zu einer Verringerung der HOMO-Koeffizienten bzw. zur Verkleinerung der π -Ladung am Ylid-Kohlenstoffatom. Die mit der Silylierung einhergehende Delokalisation resultiert in einer günstigeren Gesamtenergie.

2. Quantenchemische Rechnungen

Das zum pyramidalen NH_3 isoelektronische CH_3^- besitzt nach SCF-CI-Rechnungen (50% Korrelationsenergie) eine Inversionsbarriere von nur 2.8 kcal/mol¹²⁾.

Der Austausch eines H-Atoms durch das Phosphoniumzentrum führt zur Einebnung des Anions¹³⁾. In den bisherigen theoretischen Arbeiten über Phosphor-ylide^{4, 14, 15)} wurde den Berechnungen dementsprechend die röntgenographisch erwiesene planare Struktur^{13, 16)} des Carbanions zugrunde gelegt.

a) Ylid-Grundkörper

Vergleichende CNDO/2-Rechnungen für „freies“ und „ylidisches“ Carbanion zeigen den Einfluß von d-Orbitalen auf die verschiedenen Geometrien. Ihre Bedeutung liegt nicht so sehr in der Stabilisierung des obersten besetzten C-lokaliserten Orbitals (HOMO), welches in jedem Fall durch Abwinkelung, d. h. s-Orbital-Beimischung, stärker abgesenkt würde. Wichtiger ist offenbar die optimale Verringerung der Carbanion-Ladung.

Diese wird bei Verfügbarkeit von d-Orbitalen (s,p,d-Basis) für den ebenen, mit reiner s,p-Basis aber offenbar für den *gewinkelten* Fall gewährleistet (Tab. 2, Abb. 2).

Bei erweiterter (s,p,d) Basis wird hauptsächlich Ladung im π -System auf den Phosphor übertragen und im σ -System an den Kohlenstoff zurückgegeben, so daß dort die relativ hohe σ -Ladung eine Einebnung bewirkt. Andernfalls kompensiert der Ylid-Kohlenstoff

¹¹⁾ Der Donator-Effekt (induktive + konjugative Destabilisierung) von Trimethylsilylgruppen ist dominierend für den Grundzustand normaler π -Systeme (vgl. etwa Lit.-Zit. in l. c.⁴⁾ und ²⁵⁾.

¹²⁾ R. E. Kari und I. G. Csizmadia, J. Chem. Phys. **56**, 4337 (1972). Für das Ammoniak-Molekül wurden 6.9 kcal/mol berechnet gegenüber dem experimentellen Wert von 5.8 kcal/mol. Vgl. auch F. Driessler, R. Ahlrichs, V. Staemmler und W. Kutzelnigg, Theor. Chim. Acta **30**, 315 (1973).

¹³⁾ J. C. J. Bart, J. Chem. Soc. **B** **1969**, 350. Es liegen noch zahlreiche weitere Röntgenstrukturanalysen von Yliden vor, die eine planare Geometrie beweisen.

¹⁴⁾ R. Hoffmann, D. B. Boyd und S. Z. Goldberg, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 3929 (1970).

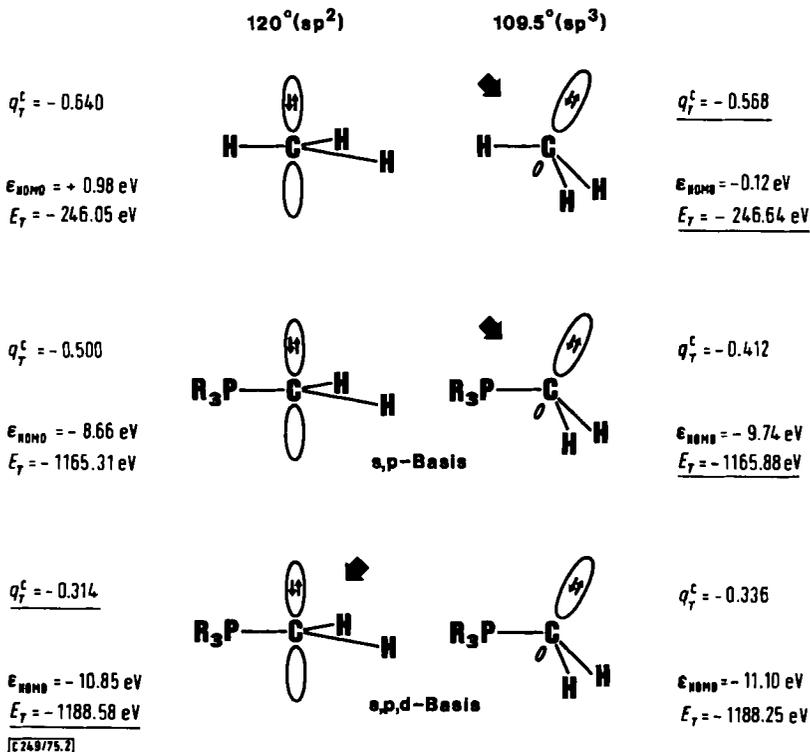
¹⁵⁾ I. Absar und J. R. Van Wazer, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 2382 (1972).

¹⁶⁾ Es gibt Hinweise aus dem Verlauf chemischer Reaktionen, daß bestimmte Ylide auch pyramidale Carbanionen besitzen können. A. Piskala, M. Zimmermann, G. Fouquet und M. Schlosser, Collect. Czech. Chem. Commun. **36**, 1407 (1972). Nur die Röntgenstrukturanalyse von Cyclopentadienylidientriphenylphosphoran zeigt darüber hinaus eine Abweichung von der Planarität des ylidischen Kohlenstoffs: H. L. Ammon, G. L. Wheeler und P. H. Watts jr., J. Amer. Chem. Soc. **95**, 6158 (1973). Die Gründe sind nicht bekannt, gehen aber evtl. auf Gittereffekte zurück.

Tab. 2. CNDO/2 HOMO-Koeffizienten und Atomladungen von Yliden und verwandten Verbindungen (s,p,d-Basis)

HOMO-Koeffizienten		P(d _{xy})	C(p _y)	Si(d _{yz})	
(CH ₃) ₃ P=CH ₂		0.46	0.79	—	
(CH ₃) ₃ P=CH—Si(CH ₃) ₃		0.38	0.68	0.32	
(CH ₃) ₃ P=C[Si(CH ₃) ₃] ₂		0.29	0.56	0.29/0.29	

Atomladungen	$\bar{q}_T C(P)$	$q_T P$	$\frac{q_T C}{(q_x/q_y)}$	$q_T Si$	$\bar{q}_T C(Si)$
(CH ₃) ₃ P=CH ₂	-0.133	+0.188	-0.314 (-0.405/+0.091)	—	—
(CH ₃) ₃ P=CH—Si(CH ₃) ₃	-0.134	+0.230	-0.317 (-0.275/-0.042)	+0.138	-0.202
(CH ₃) ₃ P=C[Si(CH ₃) ₃] ₂	-0.130	+0.255	-0.261 (-0.171/-0.090)	+0.139	-0.198
(CH ₃) ₃ P	-0.137	+0.078	—	—	—
(CH ₃) ₄ Si	—	—	—	+0.163	-0.195



[269/75.2]

Abb. 2. CNDO/2-Ergebnisse (Gesamtatomladung, HOMO-Eigenwert, Gesamtenergie) für verschiedene Geometrien von „freiem“ und „ylidischem Carbanion“ mit und ohne Phosphor-d-Orbitale

seine hohe negative Ladung teilweise durch Positivierung¹⁷⁾ im σ -Gerüst, wodurch die Winkelung vorteilhaft wird.

Oniumzentren ohne (bzw. mit energetisch und räumlich ungünstigen) d-Orbitale(n) können deshalb zu einer Geometrie führen, die von der des Phosphor-ylids abweicht.

Beim Arsen als Oniumzentrum sollte man wegen der geringeren effektiven Kernladung bzw. „schlechterer“ Basisfunktionen (relative Lage der Energieniveaus, Radialabhängigkeit von 4d-Funktionen) demnach eine solche Veränderung erwarten. Entsprechend würde ein Bindungssystem entstehen, das dem des P-Ylids mit s,p-Basis nahekäme.

Eine CNDO/2-Rechnung der Arsen-ylide ist derzeit wegen der Unsicherheit bei der Parametrisierung nicht möglich, so daß sich eine direkte Probe verbietet. Die genannte Extrapolation sollte jedoch den Trend richtig wiedergeben, was wir auch mittels EHMO-Rechnungen (EHMO-Extended Hückel MO) bestätigen konnten:

Zwar sind die absoluten Unterschiede der Gesamtenergien für je zwei Geometrien von geringem Wert, da in dieser Näherung die planare Konformation selbst für das Methyl-Anion CH_3^- energetisch bevorzugt ist ($\Delta E_T(\text{CH}_3^-) \approx 3$ kcal). In einer gerechneten Verbindungsreihe ist jedoch das Arsen „weniger planar“ als das Phosphoran. Der Austausch von Phosphor gegen Arsen bewirkt eine Anhebung des HOMO-Eigenwerts, Verringerung der d-Population und ($\text{As} \equiv \text{C}$)-Bindungsordnung (Mullikan overlap population) sowie eine weitere Erhöhung der Ylidkohlenstoff-Überschußladung. Dasselbe resultiert aus energetisch ungünstigeren VSIPs (Valence State Ionization Potentials²⁰⁾) und größerer Bindungslänge $d(\text{AsC})$ relativ zu $d(\text{PC})$.

Diese gefundenen Unterschiede sind im übrigen im Einklang mit dem wesentlich höheren Dipolmoment²¹⁾ des zum Ylid isoelektronischen Trimethylarsinoxids im Vergleich zu dem der Phosphorverbindung sowie mit den PES- und NMR-Daten und der chemischen Reaktivität dieser Verbindungen: $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$ 5.12 D, $(\text{CH}_3)_3\text{PO}$ 4.29 D.

b) Die Silylverbindungen

Die beobachtete weitgehende Unempfindlichkeit der ersten Ionisierungsenergie auf Silylsubstitution versteht sich im MO-Modell in der Kompensation von konjugativer Stabilisierung (\rightarrow verminderter HOMO- p_π -Koeffizient) und induktiver sowie hyperkonjugativer Destabilisierung (Abb. 3) (\rightarrow ähnliche Gesamt-Atomladung am Ylidkohlenstoff). Eine solche Begründung im Orbitalbild ist nur gerechtfertigt, soweit die durch Relaxation und Korrelation hervorgerufenen Abweichungen²²⁾ von Koopmans' Theorem⁵⁾

¹⁷⁾ Die trotz höherer π -Elektronendichte^{18,19)} am Ylidkohlenstoff in Arsen-yliden beobachtete Tieffeldverschiebung relativ zu den Phosphoranaloga mag ein experimenteller Beleg für verstärkte Positivierung (Entschirmung!) im σ -Gerüst sein, wie man sie als Folge des „schlechten“ Oniumzentrums nach Rechnung erwarten würde.

¹⁸⁾ Chemische Verschiebungen reagieren ebenso wie Ionisierungsenergien empfindlich auf den Ladungszustand und sind entsprechend mit SCF-Rechnungen korrelierbar. Für eine größere Anzahl von Phosphor-yliden wurden diese Zusammenhänge untersucht und erfolgreich ¹³C-chemische Verschiebungen und CNDO-Atomladungen in Beziehung gesetzt¹⁹⁾.

¹⁹⁾ K. A. Ostoja Starzewski und H. tom Dieck, in Vorbereitung, über die Theorie der Abschirmungsterme siehe bei M. Karplus und J. A. Pople, J. Chem. Phys. **38**, 2803 (1963). Vgl. J. B. Stothers, Carbon-13 NMR-Spectroscopy, Academic Press, New York 1972.

²⁰⁾ E. Clementi und D. L. Raimondi, J. Chem. Phys. **38**, 2686 (1963).

²¹⁾ R. R. Carlson und D. W. Meek, Inorg. Chem. **13**, 1741 (1974). Dort weitere Literatur.

²²⁾ W. G. Richards, Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys. **2**, 419 (1969).

für Grundkörper und Substitutionsprodukte in vergleichbarer Größenordnung liegen. Daß dies der Fall ist, ergibt eine Abschätzung der Koopmans-Korrektur²³⁾ für

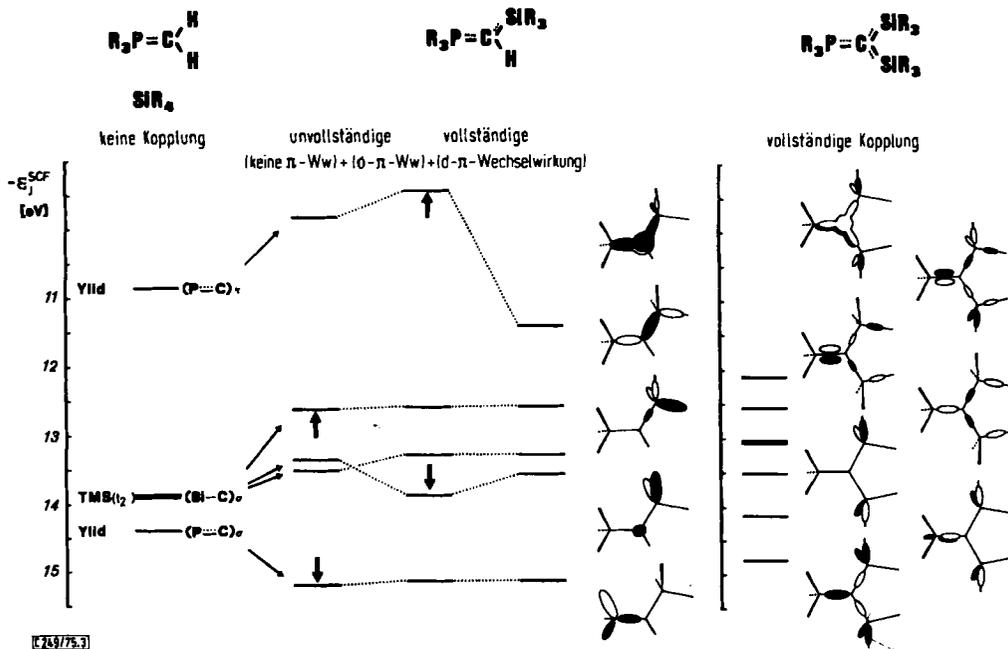
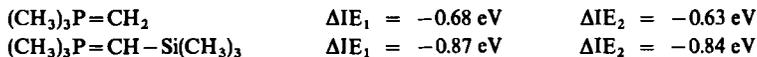


Abb. 3. CNDO/2-Schema (s,p,d-Basis) der oberen Energieniveaus und qualitative Orbitaldiagramme für $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$ und zwei Trimethylsilylderivate mit Modellrechnungen für sukzessive Kopplung²³⁾ der Teilsysteme von $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHSiMe}_3$

Der $(\text{H} \leftrightarrow \text{SiMe}_3)$ -Austausch führt mithin zu einer neuen Ladungsverteilung, wie sie in Tab. 2 deutlich wird. Besonders hingewiesen sei auf die veränderte π - σ -Population am Ylidkohlenstoff, dessen Gesamtladung erst bei Zweitsubstitution absinkt. Die Abnahme von Ylid-C-HOMO-Koeffizient und $-\pi$ -Ladung korreliert mit sinkender Reaktivität bei steigender Zahl von Siliciumzentren, wie sie sich in Umylidierungsreaktionen manifestiert.

Entsprechend einer prozentual geringeren Beteiligung von Phosphor-Basisfunktionen, reagieren solche Molekülstrukturen in ihrer Stabilität deutlich unempfindlicher auf verschiedene Oniumzentren als das zugehörige Muttermolekül.

So sind die silylierten Arsorane thermisch weniger empfindlich als der Grundkörper, und auch über die Darstellung von $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ wurde berichtet²⁴⁾, während das zugehörige unsubstituierte Schwefel-ylid bisher nicht isoliert werden konnte.

²³⁾ Dissertation K. Wittel, Univ. Frankfurt 1974. Siehe auch bei B. T. Pickup und O. Goscinski, Mol. Phys. 26, 1013 (1973); B. Kellerer, L. S. Cederbaum und G. Hohlneicher, J. Electron Spectrosc. 3, 107 (1974).

²⁴⁾ N. E. Miller, Inorg. Chem. 4, 1458 (1965).

²⁵⁾ C. G. Pitt, J. Organomet. Chem. 61, 49 (1973); W. Enßlin, H. Bock und G. Becker, J. Amer. Chem. Soc. 96, 2757 (1974); vgl. auch l. c.¹¹⁾

Innerhalb der beiden hier verglichenen Verbindungsreihen weisen die recht geringfügigen Differenzen der chemischen Verschiebung auf ähnlich hohe negative Gesamt-Atomladungen.

Die mit Silylsubstitution zu beobachtende schwache Verschiebung des ^{13}C -NMR-Signals des Ylidkohlensoffs nach tieferem Feld ist mit verringerter π -Ladung und erhöhtem σ -Bindungsordnungsanteil im paramagnetischen Abschirmterm vereinbar.

Bei den Arsenverbindungen, deren direkte Berechnung aus den genannten Gründen entfällt, kann entsprechend die Silylierung mit elektronischen zugleich strukturelle Konsequenzen haben, da die Erhöhung der σ -Elektronendichte einer etwaigen Abwinklung im Grundkörper entgegenwirken muß. In Übereinstimmung hiermit lassen NMR-Daten³⁾ für die silylierten Arsorane wieder eine planare Carbaniongeometrie vermuten.

Für anregende, kritische Diskussionen und für die Förderung dieser Arbeiten (K. A. O. St.) gilt Dank Prof. Dr. H. tom Dieck und Prof. Dr. H. Bock, Frankfurt.

Experimenteller Teil

Quantenchemische Rechnungen: CNDO/2- und EHMO-Rechnungen (QCPE-Versionen) wurden auf einer UNIVAC 1108 am Hessischen Rechenzentrum der Universität Frankfurt durchgeführt. Für das doppelt silylierte Phosphoran war eine Neu-Dimensionierung der CNDO-Matrizen nötig (40 Atome/94 Basisfunktionen!).

Helium(I)-Photoelektronenspektren registrierte bei Raumtemp. ein Spektrometer Perkin Elmer PS 16. Während der Messung von Trimethylarsonium-methylid wurde wegen der hohen thermischen Empfindlichkeit das Vorratsgefäß mit Eis gekühlt.

Xenon (12.13 eV/13.43 eV) und Argon (15.76 eV/15.94 eV) dienten als Eichgase. Die erreichte Auflösung war stets besser als 0.040 eV.

Darstellung und Reaktionen der Ylide sind bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben^{2, 3, 24, 26).}

²⁶⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. 100, 1032 (1967), und 101, 595 (1968).