

Phosphinalkylene, 47<sup>1)</sup>

## Heterosubstituenteneinflüsse auf die Stabilität von Phosphoniumyliden. Eine ab-initio-MO-Studie

Hans Jürgen Bestmann\*<sup>a</sup>, Alexander J. Kos<sup>b</sup>, Konrad Witzgall<sup>a</sup> und Paul von Ragué Schleyer<sup>a</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg<sup>a</sup>,  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen, und  
Molecular Design MDL AG<sup>b</sup>,  
Wallstraße 8, CH-4002 Basel

Eingegangen am 16. September 1985

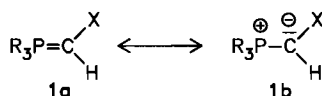
Ab-initio-Berechnungen unter Heranziehung isodesmischer Reaktionen zeigen, daß  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptorgruppen X in  $\text{H}_3\text{P}=\text{CHX}$  wie z. B. X = Li, BeH und  $\text{BH}_2$  Phosphoniumylide stabilisieren. Der anionische Charakter ( $\pi$ -Elektronendichte) des ylidischen C-Atoms liegt zwischen dem von Olefinen und substituierten Carbanionen.  $\pi$ -Akzeptoren delokalisieren die Ladung. Die Polarisation durch die  $\text{PH}_3$ -Gruppe ermöglicht eine Stabilisierung des Anions  $\text{H}_3\text{P}=\text{CH}^-$  und von Yliden mit elektropositiven Gruppen X wie z. B. Li, die ein planares ylidisches C-Atom bevorzugen, während die Stammverbindung (X = H) nicht planar ist, jedoch eine kleine Inversionsbarriere von 0.8 kcal/mol besitzt. Letztere wird in  $\text{H}_3\text{P}=\text{CHF}$  auf 2.8 kcal/mol erhöht. Gute  $\pi$ -Donatoren wie OH und  $\text{NH}_2$ , die Singulett-Carbene stabilisieren, destabilisieren Phosphoniumylide, die dadurch eine erhöhte Dissoziationstendenz zeigen. Solche Ylide können als Komplexe zwischen Phosphanen und Carbenen aufgefaßt werden. Es wird zwischen Onium- und At-Yliden unterschieden. In letzteren sind die aufgeführten Stabilitätseinflüsse durch Heterosubstituenten invers.

Phosphine Alkylenes, 47<sup>1)</sup>

### Heterosubstituent Influence on Phosphonium Ylides. An ab-initio MO Study

Ab-initio calculations, evaluated by means of isodesmic equations, show that  $\sigma$ -donor and  $\pi$ -acceptor groups, e. g. X = Li, BeH, and  $\text{BH}_2$ , in  $\text{H}_3\text{P}=\text{CHX}$  stabilize phosphonium ylides. The anionic character ( $\pi$ -density) of the ylidic carbon is intermediate between that of olefins and of substituted carbanions, and  $\pi$ -delocalization by  $\pi$ -acceptor substituents is effective. Polarization of the  $\text{PH}_3$  group also leads to stabilization of the anion  $\text{H}_3\text{P}=\text{CH}^-$  and of corresponding ylides with electropositive substituents, e. g. Li. These favor planar carbon centers; the parent ylide has a nonplanar  $\text{PCH}_2$  group with a small (0.8 kcal/mol) inversion barrier. This barrier is enhanced somewhat (to ca. 2.8 kcal/mol) in  $\text{H}_3\text{PCHF}$ . Since good  $\pi$  donor substituents like OH and  $\text{NH}_2$ , stabilize singlet carbenes but not the ylides, such ylides have an enhanced tendency to dissociate, in agreement with experimental observations. Indeed, such phosphonium ylides can be considered to be carbene complexes of  $\text{PR}_3$ . One can differentiate between onium and ate ylides; the latter are characterized by inverted substituent stabilization effects.

Phosphoniumylide **1** werden durch Borsubstituenten (**1**, X = BR<sub>2</sub>) stabilisiert<sup>2</sup> und durch Fluor (**1**, X = F) destabilisiert<sup>3</sup>.

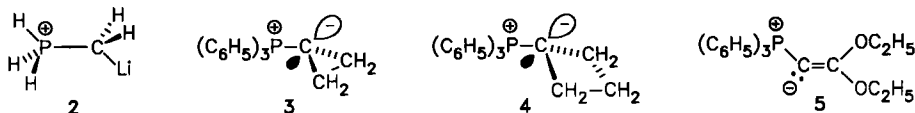


Die Analogie der Resonanzstruktur **1a** mit Ethylen und **1b** mit Carbanionen ließ erwarten, daß Substituenten, die entweder Carbanionen oder/und Ethylene stabilisieren, auch Ylide energetisch begünstigen. Umfangreiche Arbeiten über Carbanionen, insbesondere des substituierten Methyl-<sup>4</sup>) und Ethyl-Anions<sup>5</sup>), deuten darauf hin, daß die elektropositiven Gruppen BeH und besonders BH<sub>2</sub> eine  $\pi$ -Akzeptor-stabilisierende Wirkung auf Anionen haben. Theoretische<sup>6</sup>) und experimentelle<sup>7</sup>) Studien zeigen, daß Fluor als Substituent sowohl Carbanionen als auch Ethylene stabilisieren kann. Diese Effekte kommen jedoch offensichtlich bei Yliden nicht zur Wirkung. Eine abstoßende Wechselwirkung zwischen Carbanion und den p-Orbitalen des Fluors könnte dafür verantwortlich sein<sup>4</sup>). Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zum theoretischen Verständnis des Einflusses von Heterosubstituenten auf Phosphoniumylide liefern.

Die Stammverbindung Methylene phosphoran (**1**, R = X = H) wurde besonders in den Arbeiten von Lischka<sup>8</sup>), Wolfe<sup>9</sup>) und Dixon<sup>10</sup>) sorgfältig berechnet. Aus Elektronendichtediagrammen und Populationsanalysen kann man in Übereinstimmung mit NMR-Daten<sup>11</sup>) anionischen Charakter für die CH<sub>2</sub>-Gruppe ableiten. Die Elektronendichte dieser Gruppe ist nicht nur um das Kohlenstoffatom konzentriert, sondern reicht weit in die Kohlenstoff-Phosphor-Bindung hinein. Basis-Sätze mit d-Funktionen sind notwendig, diese Polarisation der Elektronendichte zu beschreiben. Die genannten und weitere Arbeiten<sup>12</sup>) sowie Berechnungen des Moleküls H<sub>3</sub>PO<sup>13</sup>) zeigen deutlich, daß die d-Funktionen am Phosphor hauptsächlich zur Beschreibung von Polarisierungseffekten erforderlich sind, die Bedeutung von Valenzenerweiterung ist gering<sup>13</sup>). Die „Rückkopplung“ durch Ausbildung einer d<sub>π</sub>-p<sub>π</sub>-PC-Bindung ist relativ gering. Diese Bindung hat einen großen semipolaren Charakter, der u. a. darauf zurückzuführen ist, daß der Phosphor eine geringere Elektronegativität als Kohlenstoff besitzt<sup>9</sup>).

Ob die Geometrie am ylidischen Kohlenstoff nicht stabilisierter Phosphoniumylide planar oder pyramidal ist, konnte bisher experimentell nicht geklärt werden. Ab-initio-Berechnungen, die Basissätze mit d-Funktionen verwenden, ergeben ein nahezu planares Kohlenstoffzentrum und eine kleine Inversionsbarriere<sup>9,10</sup>). Durch Elektronenbeugung an Methylentriphenylphosphoran<sup>14</sup>) konnte die Lage der Wasserstoffe nicht bestimmt werden. Ebenso scheint die Planarität der Methylengruppe in der Röntgenstrukturanalyse des Methylentriphenylphosphorans nicht ganz eindeutig zu sein<sup>15</sup>).

Die <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten wurden als Maß für die Hybridisierung der Methylengruppe in Phosphoniumyliden verwendet. Die Werte von 150 Hz (30% s-Charakter) in lithiumsalfreien Yliden deuten auf ein fast planares Kohlenstoffzentrum hin<sup>11,16</sup>). In Gegenwart von Lithium-Ionen bildet sich ein Addukt, für das eine nichtplanare Struktur **2** berechnet wurde<sup>17</sup>).



Einen pyramidalen ylidischen Kohlenstoff findet man in den Röntgenstrukturanalysen von Cyclopropylidetriphenylphosphoran (3)<sup>18a)</sup> und Cyclobutylidetriphenylphosphoran (4)<sup>18b)</sup>. Dabei ist jedoch darauf hinzuweisen, daß bei kleinen Ringen eine erhöhte Pyramidalisierung zu erwarten ist.

In diesem Zusammenhang sei auf die nicht-lineare Struktur des (Diethoxyvinyliden)triphenylphosphorans (5)<sup>19)</sup> hingewiesen. Bei den Phosphorallylidenen ist eine sp- oder sp<sup>2</sup>-Hybridisierung des carbanionischen C-Atoms möglich. Röntgenstrukturanalysen zeigen das Vorliegen einer gewinkelten Struktur und damit die sp<sup>2</sup>-Hybridisierung. In Lösung wird für 3 eine Äquivalenz der H-Atome und für 5 eine solche der beiden Ethylgruppen beobachtet, was auf ein schnelles Durchschwingen der Triphenylphosphoniumgruppe hindeutet<sup>18a,20)</sup>.

Mit Ausnahme von Beryllium (BeR) und Stickstoff (NR<sub>2</sub>, R = aliphatisch)<sup>21)</sup> sind bisher alle Phosphoniumylide 1 mit den Substituenten der ersten Achterperiode Li<sup>22)</sup>, BR<sub>2</sub><sup>2)</sup>, CR<sub>3</sub><sup>23)</sup>, OR<sup>24)</sup> und F<sup>3)</sup> experimentell dargestellt, jedoch zum Teil nicht in Substanz isoliert worden<sup>3,22,24)</sup>.

Im folgenden wird über ab-initio-Berechnungen an Modell-Yliden 1 mit R = H, in denen X die genannten Elementgruppierungen sowie Wasserstoff darstellt, berichtet.

## A. Rechenmethoden

Ab-initio-Rechnungen wurden mit dem Gaussian 82 Programm<sup>25)</sup> unter Verwendung der 3-21 + G(\*<sup>26)</sup>) und 6-31 + G\*<sup>26,27)</sup>-Basissätze durchgeführt.

Bedeutung der Abkürzungen 3-21 + G(\*) und 6-31 + G\*: Die verwendeten Basis-Funktionen sind kontrahiert, d. h. sie werden aus einer Linearkombination einer Reihe von einfacheren Gauss-Funktionen gebildet. Die Zahlen K-LM geben die Anzahl dieser Gauss-Funktionen an. Im ersteren Fall ist K = 3, d. h. drei Gauss-Funktionen beschreiben die kernnahen Orbitale. 21 (sprich: 2 1) bedeutet, daß die Valenzorbitale in ein äußeres und inneres Orbital aufgespalten wurden („split-valence“). Zwei Gauss-Funktionen werden für einen Satz innerer s- und p-Funktionen benutzt. Eine Gauss-Funktion beschreibt einen s-Satz äußerer Valenzorbitale. „+“ steht für ein s- und drei p-Orbitale sehr großer räumlicher Ausdehnung (diffuse orbitals) an allen Atomen außer Wasserstoff<sup>26)</sup>. „(\*)“ bedeutet hier d-Orbitale nur am Phosphor, im Falle 6-31 + G\* d-Orbitale an allen Schweratomen. Die Schreibweise 6-31 + G\*/3-21 + G(\*) zeigt an, daß eine Einzelrechnung mit dem Basissatz 6-31 + G\* durchgeführt und daß die Geometrie mit dem 3-21 + G(\*) Basissatz optimiert wurde. Für 1 (X = R = H) erfolgte die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation auf dem MP2-Niveau<sup>25)</sup>.

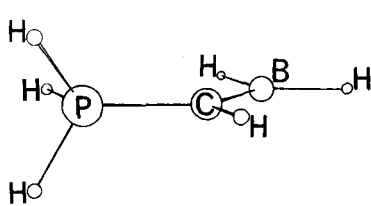
d-Orbitale am Phosphor sind notwendig zur Beschreibung der genannten Polarisations- und Rückbindungseffekte. Diffuse Funktionen dienen der Beschreibung des carbanionischen Charakters des ylidischen Kohlenstoffatoms. Alle Molekülgeometrien wurden einheitlich und vollständig ohne Symmetrierestriktion (Ausnahmen siehe folgender Absatz) mit dem 3-21 + G(\*)-Basissatz optimiert. Die Berechnung von H<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub> (1) erfolgte zusätzlich unter Verwendung des 6-31 + G\*-Basissatzes. Für die Substituenten der Ylide 1 erfolgten — ausgehend von einem mittleren Interplanarwinkel (vgl. die beiden Strukturen 6 und 7) — ohne a priori festgelegte Symmetrie entsprechende Berechnungen, indem H durch die verschiedenen Gruppen (Tab. 2) substituiert wurde. Andere untersuchte Geometrien erwiesen sich als weniger stabil.

## B. Verwendete Konformationen

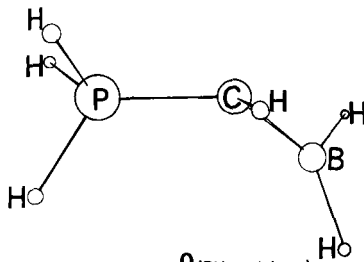
Für Methylenphosphoran 1 ( $R = X = H$ ) wurden zwei Konformationen, die gestaffelte 6 und die ekliptische 7 (beide mit  $C_s$ -Symmetrie), berechnet. Für die substituierten Ylide 1 wurde als Ausgangsgeometrie eine Konformation zwischen 6 und 7 gewählt und H durch die verschiedenen Gruppen ersetzt. Optimierungen ohne Symmetrieregungen ergaben die weiter unten diskutierten Konformationen. Man prüfte zwar auch andere Geometrien, jedoch ohne eine ausführliche Analyse aller möglichen Konformationen durchzuführen.



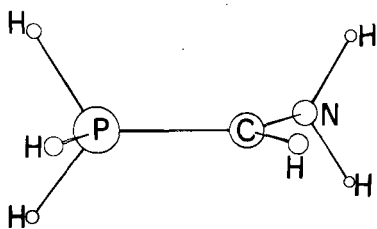
Die Größe des  $\pi$ -Effektes kann an den planaren und senkrechten Konformationen der  $\text{BH}_2$ - und  $\text{NH}_2$ -Gruppe getestet werden. In der Konformation 8 stehen das freie Elektronenpaar am Kohlenstoff und das leere p-Orbital am Bor koplplanar, in 9 senkrecht (periplanar) zueinander. Die  $\text{BH}_2$ -Gruppe ist jeweils trigonalplanar.



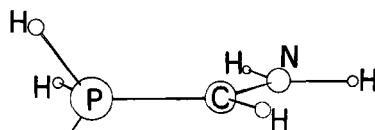
**8** ( $\text{BH}_2$  coplanar)



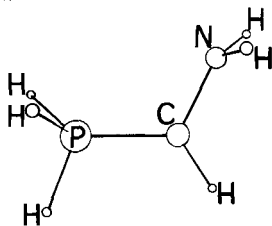
**9** ( $\text{BH}_2$  periplanar)



**10** ( $\text{NH}_2$  periplanar)



**11** ( $\text{NH}_2$  planar)



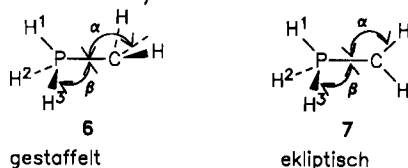
**12**

Für  $X = \text{NH}_2$  wurden zwei Konformationen, **10** und **11**, mit planaren  $\text{NH}_2$ -Gruppen berechnet, wobei in **10** die freien Elektronenpaare am Kohlenstoff und Stickstoff senkrecht und in **11** koplplanar zueinander stehen. Vollständige Optimierung ergab die  $C_s$ -symmetrische Struktur **12**.

### C. Geometrien

$H_3P=CH_2$ : Die Geometrien gestaffelter (**6**) und ekliptischer (**7**) Konformerer des Methylenphosphorans sind in Tab. 1 angegeben.

Tab. 1. Vergleich der berechneten Geometrie von Methylenphosphoran **1** ( $R = X = H$ ); Abstände in Å, Winkel in Grad



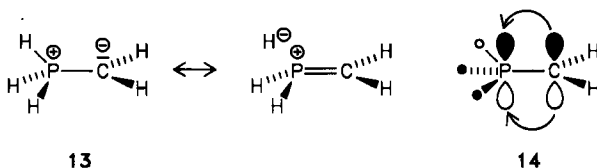
Parameter	3-21 G	4-31 G <sup>a)</sup>	Basissatz		
			3-21 + G <sup>*</sup>	6-31 + G <sup>*</sup> gestaffelt ( <b>6</b> )	6-31 + G <sup>*</sup> ekliptisch ( <b>7</b> )
$r(\text{CP})^b)$	1.733	1.652	1.658	1.672	1.662
$r(\text{CH})$	1.072	1.074	1.074	1.075	1.073 <sup>c)</sup> 1.072 <sup>d)</sup>
$r(\text{PH}^1)$	1.438	1.428	1.410	1.414	1.385
$r(\text{PH}^{2,3})$	1.405	1.394	1.390	1.389	1.403
$\alpha$		$\approx 180.0$		156.7	118.2
HCH		$\approx 123.0$	125.5	117.5	119.7
H <sup>1</sup> PC		128.8		127.5	110.3
$\beta$		—		128.5	141.4
H <sup>2</sup> PH <sup>3</sup>		—		105.1	97.2

<sup>a)</sup> Lit.<sup>9)</sup>. — <sup>b)</sup> Experimentelle CP Abstände:  $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ , 1.640(6)<sup>14)</sup>;  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ , 1.661(8)<sup>15)</sup>. — <sup>c)</sup>  $r(\text{C}-\text{H}_s)$ . — <sup>d)</sup>  $r(\text{C}-\text{H}_a)$ .

Die Geometrieparameter, die man für das Methylenphosphoran mit verschiedenen Basissätzen erhält, zeigt Tab. 1. Wie schon bekannt<sup>9)</sup>, ergibt das Weglassen der d-Funktionen am Phosphor zu lange P–C-Abstände, wie ein Vergleich des 3-21 G-Wertes von 1.733 Å mit den experimentell ermittelten von 1.661 Å in Methyltriphenylphosphoran<sup>15)</sup> und 1.640 Å in Methyltrimethylphosphoran<sup>14)</sup> zeigt. Die Ergebnisse des von uns benutzten 3-21 + G<sup>\*</sup>-Basissatzes entsprechen den Experimenten und sind den 4-31 G<sup>\*</sup>-Werten von Wolfe<sup>9)</sup> sehr ähnlich. Berechnungen mit dem wesentlich größeren 6-31 + G<sup>\*</sup>-Basissatz zeigen keine deutlichen Unterschiede: der P–C-Abstand wird mit 1.672 Å für die gestaffelte Form (**6**) und 1.662 Å für **7** berechnet. Ähnliche Werte haben Dixon et al.<sup>10)</sup> mit einem vergleichbaren Basissatz gefunden. Als Maß für die sterischen Verhältnisse am carbanionischen C-Atom verwendeten wir den Winkel  $\alpha$  zwischen der P–C-Bin-

dung und der Halbierenden des HCH-Winkels in der gestaffelten Konformation, der mit  $156.7^\circ$  auf eine deutliche Pyramidalität der  $\text{CH}_2$ -Gruppe hinweist. Die Inversionsbarriere,  $0.82 \text{ kcal/mol}$  ( $6$  vs  $7$  Energieunterschied),  $6\text{-}31 + \text{G}^*/6\text{-}31 + \text{G}^*$ , ist niedrig.

Der starke, hyperkonjugative anionstabilisierende Effekt der  $\text{PH}_3$ -Gruppe wird durch die verschiedenen P–H-Bindungslängen deutlich. Die P–H<sup>1</sup>-Bindung, antiplanar zum freien Elektronenpaar am Kohlenstoff, und damit bevorzugt zur Hyperkonjugation fähig, ist um  $0.0255 \text{ \AA}$  länger (Tab. 1) als die anderen beiden P–H-Bindungen<sup>28)</sup>. Negative Hyperkonjugation wird oft vereinfacht mit dem „double bond-no bond“-Resonanzbild **13** dargestellt<sup>29)</sup>, was nichts anderes symbolisiert, als die Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Kohlenstoff mit dem  $\pi^*(\text{PH}_3)$ -Orbital (**14**). Das  $\text{H}_2\text{C}^-$ - $\text{PH}_2$ -Anion wird in ähnlicher Weise stabilisiert<sup>30a)</sup>.



Man darf erwarten, daß sich der Anteil der hyperkonjugierten Stabilisierung der  $\text{PH}_3$ -Gruppe auf den carbanionischen Teil des Ylids sowohl in den P–H- als auch in den P–C-Bindungslängen widerspiegelt. Letztere sollten umso kürzer werden, je dominierender der Effekt der  $\text{PH}_3$ -Gruppe ist. Abweichung der  $\text{CH}_2$ -Gruppe von der Planarität und/oder gute Stabilisierung des Carbanions durch Substituenten sollte zu langen P–C-Bindungen führen. Populationsanalysen ( $6\text{-}31\text{G}^*/6\text{-}31\text{G}^*$ ), die wir unter Verwendung von „natural localized“ Molekülorbitalen<sup>30b)</sup> durchführten, stützen diese und frühere Schlußfolgerungen<sup>12)</sup> bezüglich der Bindung quantitativ. Die gesamte Nettodelokalisierung von der formalen  $\text{CH}_2$ -Gruppe in  $\text{PH}_3^+ - \text{CH}_2^-$  (**6**) zur  $\text{PH}_3^+$ -Gruppe ist  $0.20e$ . Es besteht ein  $\sigma$ -Transfer von  $0.12e$  in die entgegengesetzte Richtung aufgrund der Polarität der  $\text{P}^+ - \text{C}^-$ - $\sigma$ -Bindung, jedoch wird dies durch  $\pi$ -Donatorwirkung ( $0.32e$ ) mehr als kompensiert. Das lokalisierte lone-pair MO (das dem a' HOMO sehr ähnlich ist) bewirkt hauptsächlich eine Ladungsverschiebung in die  $\sigma^*(\text{PH})$ -Orbitale, nur  $0.025e$  besetzen d-Orbitale am Phosphor. Die  $(\text{d-P})_\pi$ -Bindung ist daher nur minimal und macht weniger als 10% der Delokalisierung durch Hyperkonjugation aus.

## D. Substituierte Ylide 1

### a) Bindungslängen

Die Länge der P–C-Bindungen aus Röntgenstrukturdaten substituierter Ylide ist in der Größenordnung von  $1.70 \text{ \AA}$ <sup>31)</sup>. Von den hier berechneten Yliden **1** haben, wie Tab. 2 zeigt, nur das  $\text{BH}_2$ (koplanar)-substituierte Ylid (**8**,  $1.695 \text{ \AA}$ ) und das  $\text{NH}_2$ -Derivat in periplanarer Konformation (**12**,  $1.709 \text{ \AA}$ ) ähnlich lange PC-Bin-

dungen, was auf einen stabilisierenden Einfluß der  $\text{BH}_2$ -Gruppe zurückzuführen ist. Die meisten substituierten Ylide zeigen nur geringfügige ( $\pm 0.02 \text{ \AA}$ ) Abweichungen von  $1.658 \text{ \AA}$ , dem Wert der Stammverbindung. Da die Bindungslängen stark von der Pyramidalität der CHX-Bindungsgruppe abhängen, kann man bei den Yliden mit pyramidalen CHX-Gruppe keine gute Korrelation zwischen P—C-Bindungslänge und Stabilität erwarten.

Für die P—H-Bindungslänge zeigt Tab. 2 folgenden Befund: je länger der P—C-Abstand, desto geringer ist der Unterschied zwischen der Länge der P—H-Bindung, die bevorzugt hyperkonjugativ mit dem freien Elektronenpaar am Kohlenstoff wechselwirken kann, und den anderen P—H-Bindungen. Eine Ausnahme bildet das Beispiel  $\text{H}_3\text{PCHF}$ .

Tab. 2. Berechnete ( $3-21 + \text{G}^*$ ) P—C- und P—H-Bindungslängen substituierter Phosphoniumylide 1 (R = H)

X	P—C	P—H <sup>1</sup>	PH <sup>2,3</sup>	Geometrie der CHX-Gruppe
H (gestaffelt)	1.658	1.410	1.390	pyramidal
Li	1.658	1.413	1.390	planar
BeH	1.671	1.399	1.386	planar
$\text{BH}_2$ (plan, 8)	1.695	1.394	1.382	planar
$\text{BH}_2$ (perp, 9)	1.669	1.407	1.389	pyramidal
$\text{CH}_3$	1.658	1.415	1.387, 1.395	pyramidal
$\text{NH}_2$ (perp, 10)	1.660	1.400	1.386	planar, $\text{NH}_2$ planar (fixiert)
$\text{NH}_2$ (plan, 10)	1.648	1.387	1.411	planar (fixiert)
$\text{NH}_2$ (perp, 12)	1.709	1.401	1.436	planar, $\text{NH}_2$ pyramidal
OH	1.678	1.384	1.387, 1.410	pyramidal
F	1.678	1.410	1.385, 1.383	pyramidal
CN	1.678			planar

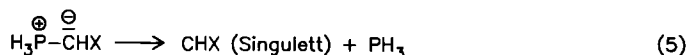
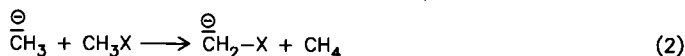
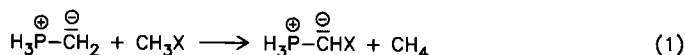
### b) Konfiguration der CHX-Gruppe

Eine planare CHX-Gruppe ist zu erwarten für Substituenten, die stark elektropositiv sind (z. B. Li, BeH,  $\text{BH}_2(\text{perp})$ ) und/oder die  $\pi$ -Akzeptor-Orbitale besitzen (BeH,  $\text{BH}_2$  (plan), CN). Die Berechnungen für die Phosphoniumylide 1, X = Li, BeH und  $\text{BH}_2$ , bestätigen dies (Tab. 2). Falls keine wirksame Stabilisierung der negativen Ladung am Carbanionzentrum durch Substituenten möglich ist, kann sich das freie Elektronenpaar nur durch Hybridisierung stabilisieren. Für  $\text{CH}_3$  und die elektronegativen Substituenten OH und F (Inversionsbarriere  $2.8 \text{ kcal/mol}$ ) berechnet sich eine pyramidale CHX-Gruppe. Eine Ausnahmestellung nimmt die  $\text{NH}_2$ -Gruppe ein. Um eine 4-Elektronenwechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar am Stickstoff und dem des ylidischen C-Atoms zu vermeiden, stehen die beiden Orbitale senkrecht aufeinander. Weiterhin wird der Energieunterschied dadurch erhöht und die Wechselwirkung verringert, daß das Kohlenstofforbital reinen p-Charakter hat und das Stickstofforbital  $\text{sp}^2$ -hybridisiert ist.

## c) Stabilitäten

Eine qualitative Beziehung zwischen den relativen Stabilitäten von Verbindungen einer Stoffklasse erhält man durch Berechnungen geeigneter isodesmischer Reaktionen, d. h. solcher, bei denen auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung dieselbe Anzahl und dieselbe Art der Bindungen erhalten bleibt. Dadurch vermeidet man vor allem Elektron-Korrelationsverursachte Effekte. Relativ kleine Basissätze ergeben nach diesem Verfahren ausgezeichnete Ergebnisse<sup>32)</sup>.

Die relativen Stabilitäten der Phosphoniumylide wurden mit Gleichung (1) quantifiziert.



Durch Gleichung (2) läßt sich der Einfluß der Substituenten X auf  $\alpha$ -substituierte Carbanionen vergleichen. Legt man die Ylidenstruktur  $\text{PH}_3=\text{CHX}$  zugrunde, bietet sich der Vergleich mit substituierten Ethylenen an (Gleichung 3). Gleichung (4) gibt Aufschluß über den Einfluß von X auf Singulettcarbene.

Die berechneten Reaktionsenergien der Gleichungen (1) bis (4) sind in Tab. 3 wiedergegeben. Negative Energien bedeuten Stabilisierung durch den Substituenten.

Tab. 3. Reaktionsenergien (kcal/mol) der Gleichungen (1) bis (5)

X	Gl. (1) <sup>a)</sup>	Gl. (2) <sup>b)</sup>	Gl. (3) <sup>c)</sup>	Gl. (4) <sup>e)</sup>	Gl. (5) <sup>d)</sup>
- (Anion)	-15.6	0.0	-9.7		
Li	-15.6	-2.4	-6.3 (-5.8)	-9.2	74.8 (48.0) <sup>g)</sup>
BeH	-19.5	-31.8	-3.6	+1.6	89.6 (59.4) <sup>g)</sup>
BH <sub>2</sub> (plan)	-31.4	-54.7	-7.8	-36.8	63.1
BH <sub>2</sub> (perp)	-2.8		-0.5		
CH <sub>3</sub>	+3.3	+5.6	-3.7 (-3.9)	-12.0	53.2 (49.7) <sup>g)</sup>
NH <sub>2</sub> (perp)	-1.1	+1.9	-5.7 <sup>d)</sup>	-61.5	8.1
OH	+4.3	-7.7	-7.7 <sup>d)</sup>	-51.2	13.0 [+11.4 direkt MP2/6-31 G*] <sup>h)</sup>
F	+9.8	-15.6	-9.1 (-6.8)	-35.0	23.7
CN	-12.8	-47.6			

a) 3-21+G(\*). — b) 3-21+G (6-31+G\*). — c) 3-21 G (6-31 G\*). — d) Größere Stabilisierungsenergien sind für andere Konformationen der Substituenten berechnet worden. — e) MP4SDTQ/6-31 G\*/3-21 G<sup>33)</sup>. — f) Gleichung (5) = 68.4 kcal/mol — (Gleichung (1) — Gleichung (4)); siehe Text. — g) Triplett, nur wenn dieses stabiler ist als das Singulett.



ten. Die absoluten Energien substituierter Ylide finden sich in Tab. 4, die Energiewerte der Referenzmoleküle sind Lit.<sup>34)</sup> entnommen.

Tab. 4. Absolute Energien substituierter Phosphoniumylide  $H_3P=CHX$  (relative Energien) in kcal/mol

X	3-21 + G(*)//3-21 + G(*)	6-31 G*	6-31 + G*
H (gestaffelt) (ekliptisch)	-379.56078	-381.39234	-381.39749 (0.0) -381.39619 (0.82)
Li	-386.36518		
BeH	-394.13283		
BH <sub>2</sub> (plan, 8)	-404.71415 (0.0)		
(perp, 9)	-404.66853 (28.6)		
CH <sub>3</sub>	-418.37418		
NH <sub>2</sub> (plan, 10)	-434.28311 (0.0)		
(plan, 11)	-434.24963 (21.0)		
OH	-454.00130	-456.22426	
F (C <sub>1</sub> )	-477.88767		-480.22897 (0.0)
(planar, C <sub>s</sub> )			-480.22452 (2.79)
CN	-470.80982		

Abb. 1 zeigt Elektronegativitäts-Diagramme, in denen die Reaktionsenergien gegen die Elektronegativitäten der Elemente aufgetragen sind. Wir benutzen hier die Allred-Rochow-Skala<sup>35)</sup>, da die Elektronegativitäten der Elemente denen der Substituentengruppen recht gut entsprechen<sup>36)</sup>.

Abb. 1a zeigt, daß es eine lineare Korrelation zwischen der Elektronegativität von X und der Carbanionstabilisierung gibt, die bei den elektropositiven  $\pi$ -Akzeptor-Gruppierungen von Lithium über BeH- zur BH<sub>2</sub>-Gruppe ansteigt<sup>4)</sup>. Zu BH<sub>2</sub>-perp und CH<sub>3</sub> tritt dann erwartungsgemäß ein Abfall ein, dem erneut ein linearer Anstieg bei den elektronegativen Gruppierungen folgt.

Bei den Ethylenen (Abb. 1b) fällt der stabilisierende Einfluß von Lithium über BeH zu BH<sub>2</sub>(perp) (mit periplanarer Anordnung der p-Orbitale) ab, bei planarer Stellung erfolgt dagegen eine Stabilisierung. Von Kohlenstoff über NH<sub>2</sub>(perp), OH(perp) zu F ergibt sich wieder ein linearer Stabilitätsanstieg.  $\pi$ -Effekte bei OH(plan) und NH<sub>2</sub>(plan) liefern zusätzliche Stabilisierung.

Für Ylide 1 ist eine lineare Korrelation zwischen der Elektronegativität und Stabilität bezüglich X zu erwarten (die abfallende Gerade in Abb. 1c), solange  $\pi$ -Effekte „abgeschaltet“ sind. Bei BeH und BH<sub>2</sub>(plan) findet man wieder den Einfluß der  $\pi$ -Stabilisierungseffekte, die aber nicht so stark sind wie beim Carbanion (Abb. 1a). Für NH<sub>2</sub>(perp) ist kein bemerkenswerter Effekt erkennbar. Dagegen erfolgt eine erhebliche Destabilisierung für NH<sub>2</sub>(plan). Die OH-Gruppe und Fluor zeigen ebenfalls eine destabilisierende Wirkung.

Die Auswirkung der Substituenten auf die Stabilität von Yliden beruht sowohl auf  $\pi$ - als auch auf  $\sigma$ -Wechselwirkungen. Die  $\pi$ -Wirkung liegt bei den Phosphoranen zwischen derjenigen in Ethylen (1  $\pi$ -Elektron/C-Atom) und der bei Carbanionen, bei denen sich in der idealen planaren Form zwei p-Elektronen am

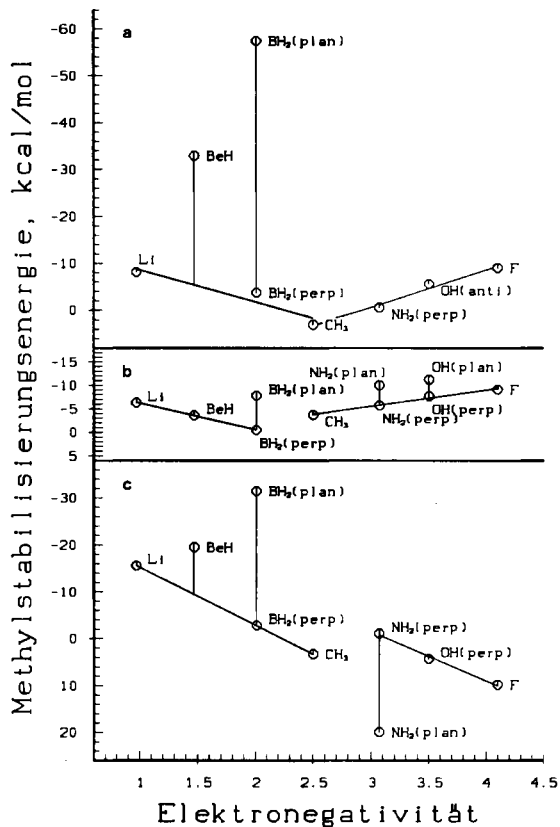


Abb. 1. Vergleich der Stabilisierungsenergie relativ zu  $X = H$  für a) Carbanionen,  $XCH_2^-$  (Gleichung 2), b) substituierte Olefine  $H_2C=CHX$  (Gleichung 3), und c) substituierte Ylide  $H_3P=CHX$  (Gleichung 1). Die relativen Energien aus Tab. 3 sind gegen die Allred-Rochow-Elektronegativitätsskala der Elemente aufgetragen. Negative Energien haben eine Stabilisierung, positive eine Destabilisierung zur Folge. Zur Vereinheitlichung wurden die antiplanaren Konformationen der  $NH_2$ - und  $OH$ -Gruppe für die ausgezogenen Korrelationslinien herangezogen

C-Atom befinden.  $\pi$ -Akzeptorsubstituenten stabilisieren alle drei Spezies in der erwarteten Reihenfolge. Dies zeigen klar die Energiedifferenzen zwischen planarer und senkrecht stehender  $BH_2$ -Gruppe, die für Carbanionen 53,7, für Ylide 28,6 und 7,3 kcal/mol für Olefine betragen.

$\pi$ -Donatoren destabilisieren dagegen Ylide durch repulsive 4-Elektron-Wechselwirkungen. Dieser repulsive Effekt ist am größten, wenn die  $P-CH-X$ -Gruppierung planar ist und die besetzten p-Orbitale am Kohlenstoff und an X parallel zueinander stehen. Die Anordnung des  $NH_2$ -Substituenten in der Geometrie von 12 illustriert dies. Die Konformation ist um 21 kcal/mol weniger stabil als diejenige in 10, in der durch Rotation der  $NH_2$ -Gruppe eine nicht planare (senkrechte) Anordnung der freien Elektronenpaare und damit eine Verminderung der repulsiven  $\pi$ -Wechselwirkung erreicht wird.

Die destabilisierend wirkenden  $\pi$ -Donorsubstituenten erhöhen die Inversionsbarriere am carbanionischen C-Atom, die für Methylene phosphoran (**1**,  $R = X = H$ ) zu 0.82 kcal/mol ( $6-31+G^*/6-31+G^*$ ) und für die fluorsubstituierten Verbindungen (**1**,  $R = H$ ,  $X = F$ ) zu 2.3 kcal/mol berechnet wurde. Den gleichen Effekt findet man für Carbanionen, bei denen sich unter Verwendung des  $6-31+G^*$ -Basissatzes für  $CH_3^-$  eine Inversionsbarriere von 1.8 kcal/mol und für  $CH_2F^-$  eine solche von 13.8 kcal/mol ergibt.

Die induktiven  $\sigma$ -Substituenteneffekte sind gleichermaßen wichtig. Die Linie des linken Teils der Abb. 1c zeigt deutlich, daß die elektropositiven Gruppen Li, BeH und  $BH_2$  auch ohne das Vorhandensein von  $\pi$ -Effekten Ylide stabilisieren. Wir erklären dies damit, daß mit Abnahme der Elektronegativität die Elektronendichte am ylidischen C-Atom größer wird und in immer stärkerem Maße zur Ausbildung einer weiteren anionischen Ladung tendiert, die vom Phosphor durch Polarisierungseffekte stabilisiert werden kann<sup>30a</sup>). Dies läßt sich einfach an zwei extremen Modellen verständlich machen. Das Anion  $H_3P=CH^-$  wird durch den  $PH_3$ -Substituenten ebenfalls stabilisiert<sup>37</sup>). Die Stabilisierung, erhalten durch den Vergleich von  $H_3PCH^-$  gegen  $CH_3^-$  (Gleichung (1), Tab. 3) ist mit 15.6 kcal/mol die gleiche wie in  $H_3PCHLi$  (vgl. mit  $CH_3Li$ ). Man kann sie hauptsächlich auf die Polarisierung durch die Phosphoniogruppe und eine negative Hyperkonjugation<sup>28</sup>) (anomerer Effekt) zurückführen. Letztere zeigt sich durch eine Verlängerung der beiden nicht in der gleichen Ebene des Anionenorbitals liegenden P–H-Bindungen (Torsionswinkel ca.  $120^\circ$ ) auf 1.457 Å. Die andere in der Ebene liegende *syn*-ständige P–H-Bindungslänge beträgt 1.391 Å.

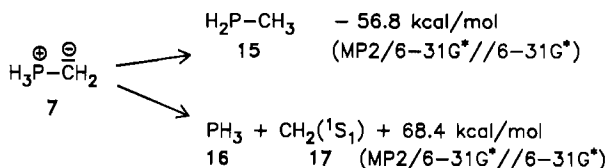
Ganz allgemein stabilisieren  $\sigma$ -Donatoren das  $H_3PCHX$ -System. Dieser Effekt nimmt jedoch mit steigender Elektronegativität von X ab. Die linke Seite der Abbildung 1c demonstriert dies. Die Punkte für Li bzw.  $BH_2$  (perp, **9**), H und  $CH_3$  liegen auf einer Linie, die den  $\sigma$ -Effekt kennzeichnet. Die nach oben abweichenden Werte für BeH und  $BH_2$  (plan, **8**) sind auf die  $\pi$ -Effekte zurückzuführen.

Das andere Extremmodell ist das hypothetische  $H_3P=CH^+$ -Kation, das durch den Abzug der beiden  $\sigma$ -Elektronen einer Bindung resultiert. Diese Spezies kann als wenig stabilisiertes Carben,  $H_3P^+ - \bar{C}H$ , betrachtet werden, das die energetisch ungünstigen Eigenschaften unterstreicht.

Als  $\pi$ -Akzeptoren können auch Gruppierungen mit Heteroatomen am Kohlenstoff fungieren, wie  $C \equiv N$  und COR. Um dies zu belegen, wurden die berechneten Werte für  $H_3P=CH-CN$  in den Tabellen 2 und 3 aufgenommen. Sie bestätigen die Stabilisierung, die dem Experimentator lange bekannt ist<sup>37</sup>).

Phosphoniumylide bilden sich unter anderem aus Carbenen und Phosphanen und können als Komplexe zwischen beiden aufgefaßt werden<sup>23,38</sup>). Von diesem Standpunkt aus ist es interessant, das Ylid  $H_3P-CH_2$  (**7 = 1**,  $R = X = H$ ) mit seinem Isomeren  $CH_3PH_2$  (**15**) zu vergleichen. Die P–C-Bindung in letzterem (1.860 Å bei Verwendung des Basissatzes  $(6-31+G^*)$ ) ist beträchtlich länger als in **7** (1.662 Å bei gleichem Basissatz), dessen Wert weitgehend gleich demjenigen ist, der für die P=C-Doppelbindung in Verbindungen vom Typ  $R^1P=CR^2R^3$  (1.665 Å) gefunden<sup>39</sup>) oder (1.645,  $3-21G^*/3-21G^*$ ) berechnet<sup>34</sup>) wurde. Dieser Befund scheint das oft gebrauchte Bild von Yliden mit einer P=C-Doppelbin-

dungsschreibweise zu rechtfertigen. Berechnungen (6-31 + G\*\*/6-31 + G\*) zeigen jedoch, daß das Ylid **7** wesentlich weniger stabil (56.8 kcal/mol) ist als sein Isomeres<sup>8-10,33</sup>.

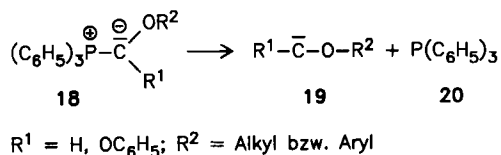


Die Dissoziationsenergie für das Ylid **7** in  $\text{PH}_3$  (**16**) und das Singulett-Carben **17** ist mit 68.4 kcal/mol (MP2/6-31 G\*\*/6-31 G\*) ähnlich der, die für die Spaltung der P–C-Einfach-Bindung in Methylphosphan (**15**) benötigt wird (63 kcal/mol<sup>40</sup>), wobei letzterer Wert als noch nicht voll gesichert zu betrachten ist. Eine Dissoziation in den Triplett-Carben Grundzustand würde, obwohl sie formal verboten ist, um 9 kcal/mol günstiger sein.

Die Betrachtung der Phosphoniumylide als Phosphan-Carben-Komplexe läßt erwarten, daß Ylide **1** mit Substituenten X, die  $\pi$ -Elektronendonatoren sind, instabil werden, da Donorgruppen (z. B.  $\text{NR}_2$ , OR, F) durch Delokalisierung eines freien Elektronenpaares Singulett-Carbene CX stabilisieren. Dies hat zur Folge, daß in Carben-Phosphan-Komplexen, den Yliden, die Dissoziationsenergie erniedrigt wird. Gleichung (5) und Tab. 3 zeigen diese Stabilisierung deutlich. Die Werte für Gleichung (5) erhielten wir indirekt folgendermaßen:

Gleichung (5) = 68.4 kcal/mol (i.e. Gleichung (5), X = H) – (Gleichung (1) – Gleichung (4)).

Für Ylide vom Typ **18** wurde die Instabilität experimentell bestätigt<sup>24,41</sup>. Sie zerfallen in das Carben **19** und Triphenylphosphan (**20**).



Der Zerfall von (Difluormethylen)triphenylphosphan in Difluorcarben und Triphenylphosphan<sup>30</sup> steht ebenfalls in bester Übereinstimmung mit unseren Vorstellungen und Berechnungen.

Auch qualitative MO-Betrachtungen auf der Basis der Annahme von Carben-Phosphan-Komplexen lassen den Einfluß von Heterosubstituenten auf Phosphoniumylide erkennen.

Betrachtet man zwei Klassen von Phosphor-Yliden, diejenigen mit weitgehend planaren  $\text{CH}_2$ -Gruppen und die mit einer starken Winkelung am Kohlenstoff-Atom, so entstehen zwei verschiedene Orbitalwechselwirkungsbilder. Ein „planares“ Ylid läßt sich durch die Orbitalwechselwirkungen in Abb. 2 verstehen. Ähnlich der Addition eines Carbens an eine Doppelbindung ist der direkte Angriff

des Carbens auf das Phosphan in dieser planaren Anordnung verboten. Die zwei C–P bindenden Orbitale entstehen aus bindenden Kombinationen der  $n(\text{CH}_2)$ - und  $n(\text{PH}_3)$ -Orbitale (die in den Grundzustandsmolekülen beide besetzt sind) und der  $p(\text{CH}_2)$ - und  $\pi^*(\text{PH}_3)$ -Orbitale. Diese letzte Kombination stärkt die C–P-Bindung durch den anomeren Effekt, ist jedoch nicht ihr Hauptbestandteil.

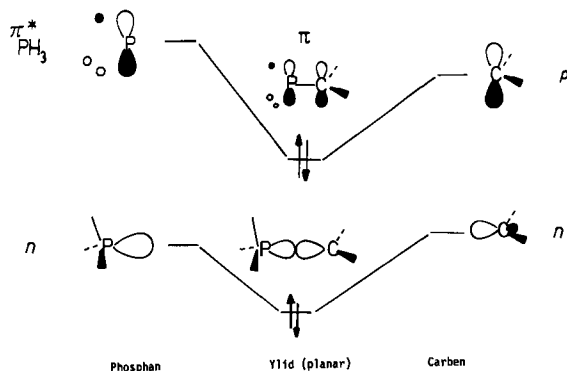


Abb. 2. Orbitalwechselwirkungsdiagramm: Carben + Phosphan  $\rightarrow$  planares Phosphoniumylid

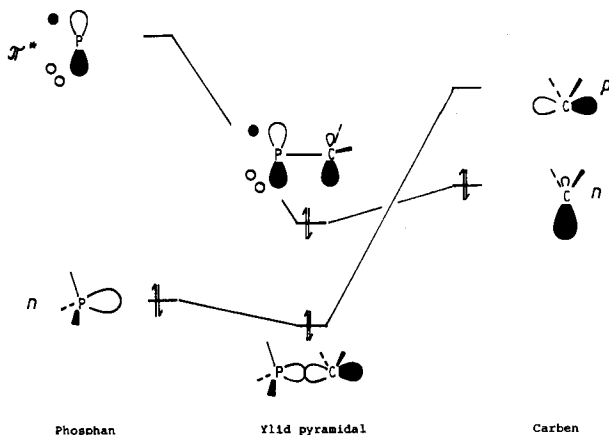
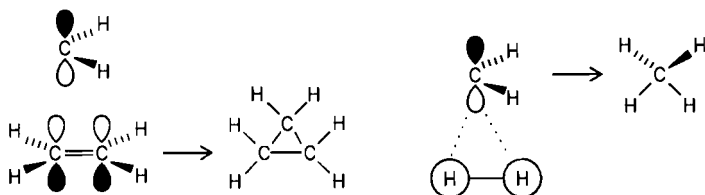


Abb. 3. Bildung von pyramidalem Phosphoniumylid aus Phosphan und Carben

Die stark gewinkelten Ylide zeigen ein anderes Bild. Das  $n(\text{PH}_3)$ -Orbital steht in Wechselwirkung mit dem  $p(\text{CH}_2)$ -LUMO des Carbens, um eine  $\sigma_{\text{CP}}$ -Kombination zu bilden. Das  $n(\text{CH}_2)$ -Donor-Orbital steht in Wechselwirkung mit dem antibindenden LUMO des Phosphan. Diese Wechselwirkungen entsprechen einem erlaubten „non-least-motion“ Angriff des Carbens auf das Phosphan.  $\pi$ -Elektronendonatoren heben das Niveau von  $p\text{CH}_2$  an und verringern damit die Wechselwirkung mit  $n\text{PH}_3$ , d. h. sie destabilisieren das Ylid. Umgekehrtes gilt für  $\pi$ -Akzeptoren.  $\sigma$ -Donatoren heben  $n\text{CH}_2$  an und erhöhen die Wechselwirkung mit  $\pi^*\text{PH}_3$ . Das Ylid wird stabilisiert. Entgegengesetzt wirken  $\sigma$ -Akzeptoren.

Ein Vergleich von Abb. 2 und 3 läßt folgendes erkennen: Die wechselwirkenden Orbitale liegen näher zusammen im planaren Ylid, so daß die Stabilisierung größer ist als im trigonalen Zustand. Um die  $\pi$ -Bindung zu erreichen, muß man formal zwei Elektronen in das unbesetzte p-Niveau heben. Im „gewinkelten“ Ylid dagegen ist keine formale Anregung des Carbens notwendig.

Die Situation beim Angriff eines Singulettcarbens auf ein Phosphan gleicht derjenigen der gleichen Spezies auf Olefine (Cyclopropanbildung) und der der  $\text{CH}_2$ -Insertion in  $\text{H}_2$  (Methanbildung), wie dies das Formelbild demonstriert.

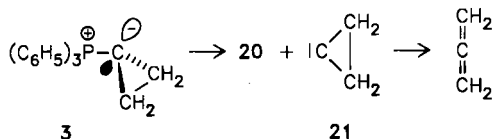


Der detaillierte Mechanismus der Dissoziation des Modellylids  $\text{H}_3\text{PCHOH}$  in  $\text{PH}_3$  und das Carben  $\text{HCOH}$  wird in der nachfolgenden Arbeit von *Anders, Clark* und *Gaßner* beschrieben<sup>41)</sup>. Ihre Interpretationen stehen mit unserem qualitativen Modell in guter Übereinstimmung und zeigen die für Carbenreaktionen typische geringe Aktivierungsenergie. Das bedeutet, daß die Stabilität eines substituierten Phosphorylids weitgehend von thermodynamischen und nicht von kinetischen Faktoren bestimmt wird.

Unsere Berechnungen und parallel gehende experimentelle Befunde führen damit zu folgender Regel:  $\pi$ -Akzeptoren und  $\sigma$ -Donatoren, also u. a. elektropositive Elemente, erhöhen die Stabilität der Phosphoniumylide.  $\pi$ -Donatoren und  $\sigma$ -Akzeptoren, wie sie in elektronegativen Elementgruppen vorliegen, erniedrigen sie. Die  $\pi$ -Wechselwirkung ist in ihrer Auswirkung auf pyramidale Ylide stärker als die  $\sigma$ -Wirkung. Infolge des zunehmenden  $\pi$ -Akzeptorcharakters von Lithium zu Bor bei gleichzeitigem Abnehmen des  $\sigma$ -Donorcharakters steigt die Stabilität der Phosphorane an (vgl. Abb. 1c). In planaren Yliden dominiert der delocalisierende Einfluß von  $\pi$ -Akzeptoren auf die negative Ladung über die destabilisierende auf die  $p$ - $\pi^*(\text{PH}_3)$ -Überlappung.

Die bemerkenswerte Stabilität  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -substituierter Phosphoniumylide<sup>42)</sup> wird durch den bekannten  $\sigma$ -Donoreffekt der Si-Gruppierung mit der obigen Regel einfach erklärbar. Weitere Element-organische Reste X in **1**<sup>43)</sup> reihen sich zwanglos ein.

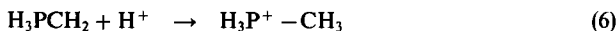
Daß es statthaft ist, pyramidale Phosphoniumylide als Phosphan-Carben-Komplexe aufzufassen, wird weiterhin durch den Zerfall von **3** in Allen und **20** bestätigt, der über das Carben **21** (oder konzertiert) erfolgen dürfte<sup>44)</sup>.



## E. Lithium-Ion-Affinität und Basizität

Phosphorylide zeigen neben ihrer u. a. hohen Basizität<sup>45)</sup> bekanntlich eine ausgeprägte Lithium-Ion-Affinität. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten von lithiumsalfreien und „lithiumkomplexierten“ Yliden ist seit langem bekannt und läßt sich experimentell nutzen<sup>23)</sup>.

Die sehr große Protonenaffinität (*PA*-Wert, kcal/mol, interpretierbar als Maß der Basizität in der Gasphase) von  $\text{H}_3\text{PCH}_2$  (Gl. 6)



wurde bereits von *Lischka* mit Hilfe der ab-initio-Methoden untersucht<sup>46)</sup>, der von ihm berechnete *PA*-Wert ( $-269.7$  kcal/mol) zeigt – in Übereinstimmung mit unseren Resultaten (Tab. 5) – eine nur sehr geringe Abhängigkeit vom Niveau der angewandten theoretischen Methode.

Die folgenden *PA*-Werte (kcal/mol)<sup>47)</sup> ermöglichen einen Vergleich:  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$  (162.6),  $\text{HP}=\text{CH}_2$  (184.0)<sup>48)</sup>,  $\text{PH}_3$  (188.6),  $\text{H}_2\text{P}-\text{CH}_3$  (204.1),  $\text{CH}_3^-$  (416.6). Die Protonenaffinität von  $\text{H}_3\text{PCH}_2$  liegt demzufolge zwischen derjenigen des Ethens und des Methyl-Anions und übertrifft die des Phosphans ( $\text{PH}_3$ ), Methylphosphans ( $\text{H}_2\text{PCH}_3$ ) und Phosphens ( $\text{HP}=\text{CH}_2$ ). Die Protonierung von  $\text{H}_2\text{P}-\text{CH}_3$  mit  $\text{H}_3\text{PCH}_2$  führt zu demselben Produkt ( $\text{H}_3\text{P}^+ - \text{CH}_3$ ), der Unterschied in den *PA*-Werten reflektiert somit die relative Stabilität dieser beiden Isomeren.

Nachdem zwischen der Protonenaffinität und der Lithium-Ion-Affinität (*LIA*) eine allgemeine Parallele existiert, sollten Phosphorylid-Lithium-Komplexe ungewöhnlich stabil sein. Wir haben *Albright* und *Schweizers*<sup>17)</sup> frühe CNDO-Berechnungen von  $\text{H}_3\text{P}^+ \text{CH}_2\text{Li}$  (**2**) auf dem 3-21 G(\*)-Niveau wiederholt (Tab. 5). Ihre Lithium-überbrückte Struktur<sup>17)</sup> konnte zugunsten einer eher klassischen Geometrie nicht bestätigt werden: In Formelbild **2** beträgt der  $\text{LiCP}$ -Winkel  $122.0^\circ$ , im Vergleich zu **1** ( $\text{R} = \text{X} = \text{H}$ ) (Tab. 1) resultiert eine verlängerte  $\text{PC}$ -Bindung (1.732 Å), der  $\text{C}-\text{Li}$ -Abstand (2.077 Å) ist größer als der entsprechende in  $\text{CH}_3\text{Li}$  (2.00 Å).



Aufgrund des relativ großen Dipolmoments von  $\text{H}_3\text{PCH}_2$  und der Fähigkeit der  $\text{PH}_3$ -Gruppe, positive Ladungen stabilisieren zu können (Polarisierbarkeit), ist die  $\text{H}_3\text{P}^+ \text{CH}_2^- \text{Li}^+$ -Wechselwirkung energetisch besonders begünstigt, so daß schließlich ein ungewöhnlich hoher *LIA*-Wert ( $-58.6$  kcal/mol, 3-21 G//3-21 G, Gl. 7) resultiert. Typische Werte für Amine und Ether liegen im Bereich zwischen  $-35$  und  $-45$  kcal/mol, Olefine sind u. a. wesentlich schwächere Lithiumakzeptoren (z. B.  $\text{H}_2\text{CCH}_2$ ; *LIA* =  $-23.2$  kcal/mol)<sup>49)</sup>. Insgesamt ist somit die Übereinstimmung mit experimentellen Befunden erklärbar, daß Lithiumsalze in etherischer Lösung bevorzugt am Phosphorylid gebunden sind. Wegen der geringen Größe des  $\text{Li}^+$ -Ions sollte dieser Effekt im Vergleich zur entsprechenden Wechselwirkung der anderen Alkali-Ionen besonders ausgeprägt sein.

## F. At-Ylide

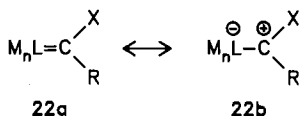
Formal kann man Metallcarbenkomplexe **22** durch die Mesomerie  $22\text{a} \leftrightarrow 22\text{b}$  beschreiben und dabei **22a** als ein Ylid mit inverser Elektronenverteilung betrachten<sup>50)</sup>.

Tab. 5. Absolute und relative (kcal/mol) Energien der  $\text{CH}_3\text{P}$ -Isomeren,  $\text{CH}_3\text{PH}_2^+$ ,  $\text{LiCH}_2\text{PH}_2^+$ , und von Referenzmolekülen

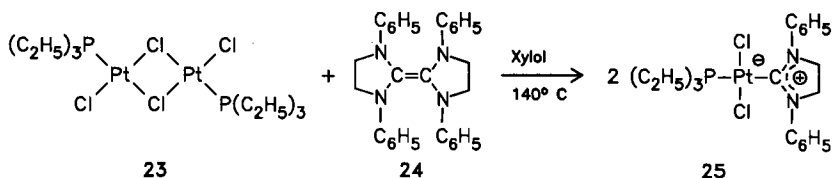
Spezies	3-21 G(*)//3-21 G(*)	3-21 + G(*)//3-21 + G(*)	6-31 G*//6-31 G*	6-31 + G*//6-31 G*	MP2/6-31 G*//6-31 G*
$\text{CH}_3\text{PH}_2$ gestaffelt	-379.64109 (-57.9)	-379.64599 (-53.4)	-381.48625 (-58.9)	-381.48744 (-56.4)	-381.72090 (-56.8)
$\text{PH}_3\text{CH}_2$ gestaffelt	-379.54937 <sup>a)</sup> (0.0)	-379.56078 (0.0)	-381.39239 (0.0)	-381.39749 (0.0)	-381.63044 (0.0)
$\text{PH}_3\text{CH}_2$ ekliptisch	-379.54880 <sup>b)</sup> (0.36)		-381.39075 (1.00)	-381.39619 (0.82)	
$\text{CH}_3\text{PH}_2^+$ gestaffelt			-381.82538 (-271.7) <sup>d)</sup>		
$\text{LiCH}_2\text{PH}_2^+$ gestaffelt	-386.82978 (-58.6) <sup>e)</sup>				
$\text{PH}_3$	-340.81399 (0.0)		-342.44796 (0.0)	-342.44875 (0.0)	
$\text{PH}_4^+$			-342.76158 (-196.8) <sup>e)</sup>	-342.76196 (-196.5) <sup>e)</sup>	

a) Imaginäre Frequenzen (IF) = 0, Nullpunkt-Energie (ZPE) = 35.1 kcal/mol. — b) IF = 1; ZPE = 34.8 kcal/mol. — c) Lithium-Ion-Affinität. — d) Protonen-Affinität, relativ zu  $\text{PH}_2\text{CH}_2$  gestaffelt. Der Wert relativ zu  $\text{CH}_3\text{PH}_2$  beträgt 212.8 kcal/mol bzw. 205.0 kcal/mol mit Nullpunkt-Energie-Korrektur (Expt. 204.1 kcal/mol<sup>47)</sup>. — e) Protonen-Affinität. Bei Anwendung einer Nullpunkt-Energie-Korrektur (7.1 kcal/mol) erhält man sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert, -188.6 kcal/mol<sup>48)</sup>.





Wir möchten vorschlagen, solche Verbindungen, in denen ein Heteroatom eine negative Ladung und ein benachbartes C-Atom eine positive Ladung trägt, als At-Ylide, gegenüber den Onium-Yliden, zu bezeichnen. In At-Yliden sollte die Stabilisierungstendenz durch Substituenten X genau entgegengesetzt zu denen in Onium-Yliden verlaufen, d. h.  $\pi$ -Donatoren und  $\sigma$ -Akzeptorgruppierungen sollten die Stabilität erhöhen und  $\pi$ -Akzeptoren und  $\sigma$ -Donatoren diese erniedrigen. Die bisherigen experimentellen Befunde an Carbenkomplexen bestätigen dies insbesondere für  $\pi$ -Donatoren deutlich<sup>50,51</sup>.



Während destabilisierte Onium-Ylide, wie oben gezeigt, in Phosphan und nucleophile Carbene zerfallen, sollten letztere direkt mit Metallkomplexen zu **22** reagieren. Die Reaktion des Komplexes **23** mit dem Dimeren von *Wanzlicks* Carben **24** zu **25** deutet in diese Richtung<sup>52</sup>, ist jedoch nicht sicher beweisend für die Beteiligung eines freien Carbens.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung unserer Arbeiten und *E. Anders* und *T. Clark* für die Zurverfügungstellung ihrer Rechenergebnisse.

#### CAS-Registry-Nummern

**1a** (R = H, X = H): 36429-11-5 / **1a** (R = H, X = Li): 90791-24-5 / **1a** (R = H, X = BeH): 99808-78-3 / **1a** (R = H, X = BH<sub>2</sub>): 99808-80-7 / **1a** (R = H, X = CH<sub>3</sub>): 31918-07-7 / **1a** (R = H, X = NH<sub>2</sub>): 99808-83-0 / **1a** (R = H, X = OH): 99808-85-2 / **1a** (R = H, X = F): 81938-16-1 / **1a** (R = H, X = CN): 20342-71-6 / **1b** (R = H, X = H): 59301-39-2 / **1b** (R = H, X = Li): 99808-77-2 / **1b** (R = H, X = BeH): 99808-79-4 / **1b** (R = H, X = BH<sub>2</sub>): 99808-81-8 / **1b** (R = H, X = CH<sub>3</sub>): 99808-82-9 / **1b** (R = H, X = NH<sub>2</sub>): 99808-84-1 / **1b** (R = H, X = OH): 99808-86-3 / **1b** (R = H, X = F): 99808-87-4 / **1b** (R = H, X = CN): 99808-88-5

<sup>1)</sup> 46. Mitteil.: *H. J. Bestmann* und *H. Frey*, *Synthesis* **1984**, 243.

<sup>2)</sup> *H. J. Bestmann* und *Th. Arenz*, *Angew. Chem.* **96**, 363 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 381 (1984).

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> *M. Schlosser* und *M. Zimmermann*, *Synthesis* **1964**, 75. — <sup>3b)</sup> *F. E. Herkas* und *O. J. Burton*, *J. Org. Chem.* **32**, 1311 (1967). — <sup>3c)</sup> *D. J. Burton*, *P. G. Naae*, *R. M. Flynn*, *B. E. Smart* und *D. R. Brittelli*, *J. Org. Chem.* **48**, 3616 (1983).

<sup>4)</sup> *G. W. Spitznagel*, *T. Clark*, *J. Chandrasekhar* und *P. v. R. Schleyer*, *J. Comput. Chem.* **3**, 363 (1982).

<sup>5)</sup> *A. J. Kos*, *P. v. R. Schleyer*, *C. Heathcock*, *S. C. Graham*, *J. Apeloig* und *K. N. Houk*, unveröffentlicht.

<sup>6)</sup> *J. D. Dill*, *A. Greenberg* und *J. F. Liebmann*, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 6814 (1979); *A. J. Kos*, unpublizierte Berechnungen; *C. Schade*, Diplomarbeit, Univ. Erlangen 1985.

- <sup>7)</sup> A. Streitwieser jr. und D. Holtz, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 692 (1967).
- <sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> H. Lischka, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 353 (1977); R. Höller und H. Lischka, ebenda **102**, 4632 (1980); J. Absar und J. R. Van Wazer, ebenda **94**, 2382 (1972); A. Strich, *Nouv. J. Chim.* **3**, 105 (1979). — <sup>8b)</sup> G. Trinquier und J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7169 (1979).
- <sup>9)</sup> D. J. Mitchell, S. Wolfe und H. B. Schlegel, *Can. J. Chem.* **59**, 3280 (1981).
- <sup>10)</sup> D. A. Dixon, T. H. Dunning, R. E. Eades und P. G. Gassmann, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7011 (1983); R. A. Eades, P. G. Gassman und D. A. Dixon, ebenda **103**, 1066 (1981).
- <sup>11)</sup> H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.* **101**, 604 (1968).
- <sup>12)</sup> F. Bernardi, I. G. Csizmadia, A. Pangini, H. B. Schlegel, M.-H. Whangbo und S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2209 (1975); C. A. Coulson, *Nature* **221**, 1186 (1969); M. A. Ratner und J. R. Saloin, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3935 (1977); E. F. Base, M. A. Ratner und J. R. Sarbin, *Chem. Scripta* **12**, 128 (1977); R. Hoffmann, D. B. Boyd und S. Z. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3929 (1970).
- <sup>13)</sup> W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **96**, 262 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 272 (1984).
- <sup>14)</sup> E. A. V. Ebsworth, T. E. Frazer und D. W. H. Raokin, *Chem. Ber.* **110**, 3494 (1977).
- <sup>15)</sup> J. C. Bart, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 350.
- <sup>16)</sup> K. A. O. Starzewski und M. Feigel, *J. Organomet. Chem.* **93**, 620 (1975).
- <sup>17)</sup> T. A. Albright, W. J. Freeman und E. E. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 940 (1975); T. A. Albright und E. E. Schweizer, *J. Org. Chem.* **41**, 1168 (1976).
- <sup>18)</sup> <sup>18a)</sup> H. Schmidbaur, A. Scheir, W. B. Milewski-Mahrla und U. Schubert, *Chem. Ber.* **115**, 722 (1982). — <sup>18b)</sup> H. Schmidbaur, A. Schier und D. Neugebauer, *Chem. Ber.* **116**, 2173 (1983).
- <sup>19)</sup> H. Burzlaff, U. Voll und H. J. Bestmann, *Chem. Ber.* **107**, 1949 (1974).
- <sup>20)</sup> H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **89**, 361 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 349 (1977). Berechnungen an Phosphacumulenyliiden vgl. T. Albright, P. Hofmann und A. R. Rossi, *Z. Naturforsch., Teil B* **35**, 343 (1980).
- <sup>21)</sup> Vgl. dazu jedoch R. Koter und W. Steglich, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 599, die das Ylid  $\text{RCONHC}(\text{CO}_2\text{CH}_3)=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  erzeugten, das instabil ist.
- <sup>22)</sup> E. D. Corey und D. Kang, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 4724 (1982); vgl. dazu auch die Berechnungen von A. S. McDowell und A. Streitwieser, ebenda **106**, 4047 (1984).
- <sup>23)</sup> H. J. Bestmann und R. Zimmermann in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Band E 1, S. 616, Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York 1982.
- <sup>24)</sup> G. Wittig, W. Böll und K. H. Krüick, *Chem. Ber.* **95**, 2514 (1962); G. Wittig und W. Böll, ebenda **95**, 2526 (1962); E. Anders und Th. Gassner, *Angew. Chem.* **95**, 635 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 619 (1983).
- <sup>25)</sup> Gaussian 82: J. S. Binkley, M. Frisch, K. Raghavachari, D. J. DeFrees, H. B. Schlegel, R. Whiteside, E. Fluder, R. Seeger und J. A. Pople, Carnegie-Mellon University. Das Programm wurde von Dr. A. Sawaryn für einen CDC-Computer modifiziert.
- <sup>26)</sup> 3-21 G(\*): W. J. Pietro, M. M. Francl, W. J. Hehre, D. J. DeFrees, J. A. Pople und J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5039 (1983). 3-21 + G, 6-31 + G\*: G. W. Spitznagel, T. Clark, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **4**, 294 (1983).
- <sup>27)</sup> 6-31 G\*: P. C. Hariharan und J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **28**, 213 (1973).
- <sup>28)</sup> P. v. R. Schleyer und A. J. Kos, *Tetrahedron* **7**, 1141 (1983).
- <sup>29)</sup> J. D. Roberts, R. L. Webb und E. A. McGill, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 405 (1950).
- <sup>30)</sup> <sup>30a)</sup> P. v. R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk und N. C. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6467 (1984). — <sup>30b)</sup> A. F. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **83**, 735 (1985); A. F. Reed, F. Weinhold, *ibid.* **83**, 1736 (1985).
- <sup>31)</sup> P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. London* **1965**, 5785; S. S. Stephens, ebenda **1965**, 5640, 5658; A. J. Speziale und K. W. Ratts, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5603 (1965); T. C. W. Malx und J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **18**, 81 (1965).
- <sup>32)</sup> W. J. Hehre, R. Ditchfield, L. Radom und J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4796 (1970); W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer und J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1986.
- <sup>33)</sup> B. T. Luke, J. A. Pople, M. B. Krogh-Jespersen, Y. Apeloig, M. Karni, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 270 (1986).
- <sup>34)</sup> Die Energien der Referenzmoleküle wurden dem Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Archive, 3rd Ed., R. A. Whiteside, M. J. Frisch und J. A. Pople, Eds., Carnegie-Mellon University, 1983, sowie dem Quantum Chemie Archiv der Univ. Erlangen, entnommen.
- <sup>35)</sup> A. C. Allred und E. Rochow, *Inorg. Nucl. Chem.* **5**, 264 (1958).

- <sup>36)</sup> J. Mullan, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 5842 (1984); S. Marriott, W. F. Reynolds, R. W. Taft und R. R. Topsom, *J. Org. Chem.* **49**, 959 (1984).
- <sup>37)</sup> Vgl. dazu auch die Umylidierungsreaktion, H. J. Bestmann, *Chem. Ber.* **95**, 58 (1962).
- <sup>38)</sup> H. J. Bestmann und R. Zimmermann in G. M. Kosolopoff und G. Maier, *Organophosphorus Compounds*, Band 3., S. 1, Wiley-Interscience, New York; H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **95**, 980 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 907 (1983).
- <sup>39)</sup> A. H. Cowley, R. A. Jones, J. A. Lasch, N. C. Norman, C. A. Steward, A. L. Stuart, J. L. Atwood, W. E. Hunter und H. M. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7015 (1984).
- <sup>40)</sup> J. H. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3rd. edition, Table E.1., p. A-37, Harper and Row, New York 1983.
- <sup>41)</sup> Vgl. dazu insbesondere die nachstehende Arbeit: E. Anders, T. Clark und Th. Gaßner, *Chem. Ber.* **119**, 1350 (1986).
- <sup>42)</sup> <sup>42a)</sup> D. Seyferth und G. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4156 (1965). — <sup>42b)</sup> H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.* **100**, 1036 (1967). — <sup>42c)</sup> H. J. Bestmann und A. Bomhard, *Angew. Chem.* **94**, 562 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 545 (1982).
- <sup>43)</sup> H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **8**, 62 (1975).
- <sup>44)</sup> H. J. Bestmann und Th. Denzel, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3591.
- <sup>45)</sup> Vgl. hierzu z. B. H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* **77**, 609 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 583 (1965), sowie Lit.<sup>37)</sup>.
- <sup>46)</sup> H. Lischka, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 353 (1977).
- <sup>47)</sup> PA-Werte: S. G. Lias, J. F. Liebman und R. D. Levin, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **13**, 695 (1984).
- <sup>48)</sup> Vgl. hierzu z. B. L. L. Lohr, H. B. Schlegel und K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **88**, 1981 (1984).
- <sup>49)</sup> J. E. DelBene, M. J. Frisch, K. Raghavachari, J. A. Pople und P. v. R. Schleyer, *J. Phys. Chem.* **87**, 73 (1983).
- <sup>50)</sup> D. J. Cardin, B. Cetinkaja und M. F. Lappert, *Chem. Rev.* **72**, 545 (1972).
- <sup>51)</sup> E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **86**, 651 (1974).
- <sup>52)</sup> D. J. Cardin, D. Cetinkaja, M. F. Lappert, L. Manajlowic-Muir und K. W. Muir, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 400.

[210/85]