

NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ALKYL-VERBINDUNGEN III*. ZUR FRAGE VON $p_{\pi}-d_{\pi}$ -BINDUNGEN IN METHYLDERIVATEN DER ALANE, SILANE UND PHOSPHINE

H. VAHRENKAMP** UND H. NÖTH

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Marburg/Lahn (Deutschland)

(Eingegangen den 20. November 1967)

SUMMARY

^1H NMR spectra of third row methyl compounds $(\text{CH}_3)_m\text{EX}_n$ ($\text{E} = \text{Al, Si, P}$; $\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{OCH}_3, \text{F, Cl}$; $m+n = 3$ or 4) are reported and discussed in comparison with corresponding methyl compounds of the second row elements ($\text{E} = \text{B, C, N}$). They indicate for the methylsilanes moderately strong and for the methylphosphines weak $p_{\pi}-d_{\pi}$ -bonding between the substituents $\text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{OCH}_3, \text{F}$ and the central atom. In chlorine containing compounds the neighbouring group anisotropy effect determines the chemical shifts preferentially.

ZUSAMMENFASSUNG

Die ^1H -NMR-Spektren von Methylverbindungen der zweiten Achterperiode $(\text{CH}_3)_m\text{EX}_n$ ($\text{E} = \text{Al, Si, P}$; $\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{OCH}_3, \text{F, Cl}$; $m+n = 3$ oder 4) werden beschrieben und vergleichend mit den homologen Methylverbindungen der ersten Achterperiode ($\text{E} = \text{B, C, N}$) diskutiert. Sie zeigen, daß in den Methylsilanen stärkere $p_{\pi}-d_{\pi}$ -Bindungen als in den Methylphosphinen zwischen den Substituenten $\text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{OCH}_3, \text{F}$ und dem Zentralatom anzunehmen sind. Bei den Verbindungen mit $\text{X} = \text{Cl}$ bestimmt vor allem der Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt die chemischen Verschiebungen.

EINLEITUNG

Die chemischen Verschiebungen in der Protonen-Kernresonanz organometallischer Verbindungen, die weitgehend zu deren analytischer Charakterisierung herangezogen werden^{3,4}, sind bisher erst in wenigen Fällen einer eingehenderen Analyse unterworfen worden⁵. So berechneten Kern und Lipscomb⁶ die Lage des Protonenresonanzsignals $(\text{H})_m$ einfacher Element-Hydride $\text{X}_{n-m}\text{E}(\text{H})_m$. Die nächst den Hydriden einfachsten Verbindungen für ^1H -NMR-Messungen (PMR-Messungen) sind die Methyl-Verbindungen $\text{X}_{n-m}\text{E}(\text{CH}_3)_m$. Der von den Methyl-PMR-Signalen überstrichene Bereich beträgt im Gegensatz zu den Hydriden nur knapp

* Für Teil I siehe Ref. 1; für Teil II siehe Ref. 2.

** Gegenwärtige Anschrift: Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, USA.

10 ppm; zur Deutung der chemischen Verschiebungen ist man weitgehend auf empirische Methoden angewiesen.

Es ist schon lange bekannt, daß hauptsächlich die Elektronegativität des Substituenten X die chemische Verschiebung δ in den Verbindungen $\text{CH}_3\text{-X}$ bzw. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-X}$ bestimmt^{7,8}. Gleichungen^{9,10}, die die Elektronegativität von X mit den chemischen Verschiebungen $\delta(\text{CH}_3)$ bzw. $\delta(\text{CH}_2\text{-CH}_3)$ verknüpfen, gelten jeweils nur für begrenzte Verbindungsreihen. Der Grund dafür liegt in dem Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt der Substituenten X, der besonders bei Atomen mit vielen Außenelektronen wirksam wird. Ausführliche Untersuchungen an Alkylboranen² und Alkylstannanen¹ zeigen, daß dieser Effekt in der Reihenfolge $\text{SR} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$ zunimmt. Er steigt bei den Halogenen mit abnehmender Elektronegativität an und übertrifft den induktiven Einfluß von X in Verbindungen $(\text{CH}_3)_m\text{EX}_{n-m}$ bei weitem. So liegen von allen bisher vermessenen Methylboranen bzw. -stannanen die PMR-Signale für CH_3BJ_2 und CH_3SnJ_3 jeweils bei niedrigstem Feld.

Außer diesen Effekten bewirken π -Bindungseffekte zwischen E und X eine Verschiebung der Lage des Methyl-PMR-Signals in $(\text{CH}_3)_m\text{EX}_{n-m}$. Die π -Bindung bewirkt eine Erhöhung der Elektronendichte an E. Diese hat eine chemische Verschiebung des PMR-Signals zu höherem Feld im Vergleich zu Verbindungen, in denen keine π -Bindungen vorliegen, zur Folge. Diese π -Bindungseffekte könnten beträchtlich sein, wie besonders die Beispiele bei den Alkylboranen demonstrieren². Insgesamt bewirken also der Elektronegativitäts- und der Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt von X negative und π -Bindungseffekte zwischen E und X positive chemische Verschiebungen des Methylgruppensignals in $(\text{CH}_3)_m\text{EX}_{n-m}$.

Der Nachbargruppen-Anisotropie-Einfluß ist bei den Substituenten mit Elementen aus der ersten Achterperiode, nämlich CH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, OCH_3 und F vernachlässigbar¹⁰. Mit diesen Substituenten läßt sich also vornehmlich das Wechselspiel von induktivem und π -Bindungs-Einfluß studieren, da die Elemente Stickstoff, Sauerstoff und Fluor sowohl stark elektronegativ als auch bevorzugt $p_\pi\text{-}d_\pi$ -Bindungen eingehen. Der homologe Halogen-Substituent Chlor übt dagegen (neben einem geringeren induktiven) bereits den Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt aus, da das Chlor im allgemeinen wenig zur $p_\pi\text{-}d_\pi$ -Bindung neigt. Will man ausschließlich den Elektronegativitätseinfluß von $\text{X}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$, OCH_3 und F studieren, muß man diese Substituenten mit einem Zentralatom E verknüpfen, das mit ihnen keine π -Bindungen eingehen kann. Als solche bieten sich von den Elementen der ersten Achterperiode Bor und Kohlenstoff der Koordinationszahl vier sowie dreifach koordinierter Stickstoff an. Hier sollten die PMR-Spektren der Methylverbindungen $[(\text{CH}_3)_{4-n}\text{BX}_n]^-$, $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{CX}_n$ und $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{NX}_n$ durch den induktiven Einfluß von $\text{X}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$, OCH_3 und F bestimmt werden.

Im Gegensatz zu den Elementen der ersten Achterperiode verfügen die der zweiten Achterperiode über leere d -Orbitale geeigneter Symmetrie, die mit freien Elektronenpaaren der Substituenten X $p_\pi\text{-}d_\pi$ -Bindungen eingehen können. Durch diese Wechselwirkung wird die Bindungsordnung der formalen E-X-Einfachbindung erhöht und die Energie des Gesamtsystems erniedrigt. Auch auf diese, durch eine solche Oktettüberschreitung bewirkte Erhöhung der Elektronendichte am Zentralatom, müßten die PMR-Spektren der betreffenden Verbindungen ansprechen.

In der vorliegenden Arbeit wird deshalb an Methylderivaten von Alan, Silan und Phosphin untersucht, inwieweit die drei Effekte Elektronegativität, $p_\pi\text{-}d_\pi$ -

Bindung und Nachbargruppen-Anisotropie sich aus den PMR-Spektren ablesen lassen. Dazu wurden die Spektren der Verbindungen $(\text{CH}_3)_m\text{EX}_n$ ($\text{E} = \text{Al}, \text{Si}, \text{P}$; $\text{X} = \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{OCH}_3, \text{F}, \text{Cl}$; $n+m=3$ bzw. 4) aufgenommen, wobei zum Vergleich aus den vorher erwähnten Gründen die homologen Methylverbindungen des Bors, Kohlenstoffs und Stickstoffs dienen.

MESSERGEBNISSE

PMR-Daten von Methylverbindungen des Aluminiums^{11,12}, Phosphors¹³⁻¹⁵ und vor allem des Siliciums¹⁶⁻²¹ liegen in der Literatur recht verstreut vor. Die Messungen sind, soweit es bestimmte Verbindungsreihen $\text{R}_{4-n}\text{EX}_n$ betrifft, meist unvollständig und bei recht verschiedenen Konzentrationen oder in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt worden. Daher sind die Literaturwerte nur sehr bedingt untereinander und miteinander vergleichbar. Wir haben deshalb die für unsere Fragestellung erforderlichen Verbindungen erneut vermessen und zwar unter gleichen Bedingungen ausnahmslos in verdünnten ($< 5\%$) Lösungen*. In den meisten Fällen diente CCl_4 als Lösungsmittel. Die mit CCl_4 reagierenden Alane konnten nur in Cyclohexan, die Aminophosphine in Tetramethylsilan** gelöst vermessen werden. Benzol, das keine der untersuchten Verbindungen zerstört und im ganzen Meßbereich auch keine störenden Signale liefert, ist als Lösungsmittel ungeeignet, da es mindestens mit CH_3AlCl_2 ($\delta = +0.39$ ppm) und CH_3PCl_2 ($\delta = -1.47$ ppm) Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen aufzeigt und damit das übliche Maß der Proton-Lösungsmittel-Wechselwirkung überschreitet. Bezüglich der Literaturwerte ergab sich bei Messungen im gleichen Lösungsmittel und großer Verdünnung gute Übereinstimmung mit unseren Meßwerten; stark abweichende Ergebnisse fanden wir nur bei den Fluorsilanen²⁰. Die Werte der Methylfluorophosphine haben wir aus der Literatur übernommen; sie können nur unter dem Vorbehalt diskutiert werden, der immer beim Vergleich von Messungen in Reinsubstanz und Lösung bzw. mit äußerem und innerem TMS-Standard angebracht ist.

Unsere Meßergebnisse sind in den Tabellen 1-3 zusammengefaßt.

DISKUSSION

(a) Aluminium-Verbindungen

In substituierten Boranen wird dem Elektronenmangel des Zentralatoms zumeist durch $p_\pi-d_\pi$ -Bindung zwischen dem B-Atom und dem Substituenten X begegnet. Nur bei einer geringen Zahl von Verbindungstypen R_2BX und RBX_2 tritt Dimerisation ein, wodurch ein Bor-Substituent X durch eine koordinative σ -Bindung die Elektronenlücke am zweiten Boratom schließt. In den monomeren Amino- und Alkoxymethylboranen zeigen die PMR-Spektren die $p_\pi-d_\pi$ -Bindung an². Das B- CH_3 -Signal wird relativ zu $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ stark positiv, das N- CH_3 - bzw. O- CH_3 -Signal

* Die Spektren wurden auf einem Varian A 60-A NMR-Spektrometer aufgenommen. Als Standard diente in allen Fällen internes TMS. Der Meßfehler bei chemischen Verschiebungen beträgt maximal ± 0.02 ppm, bei Kopplungskonstanten ± 0.2 Hz.

** Durch Probemessungen wurde festgestellt, daß die chemischen Verschiebungen von Methylphosphinen in diesem Lösungsmittel denen in CCl_4 praktisch gleich sind.

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON METHYLVERBINDUNGEN DES BORS UND ALUMINIUMS (in ppm gegen i. TMS)

Verbindung	$\delta(\text{E-CH}_3)$ (ppm)	$\delta(\text{X-CH}_3)$ (ppm)
$\text{Me}_{3-n}\text{EX}_n^a$		
Me_3B	-0.76	
$\text{Me}_2\text{B-NMe}_2$	-0.25	-2.75
$\text{Me}_2\text{B-OMe}$	-0.32	-3.63
$\text{Me}_2\text{B-Cl}$	-1.00	
$\text{Me}_3\text{Al (terminal)}$	+0.65	
$\text{Me}_2\text{Al-NMe}_2$	+0.77	-2.38
$\text{Me}_2\text{Al-OMe}$	+0.77	-3.52
$\text{Me}_2\text{Al-Cl}$	+0.32	
$\text{MeAl(NMe}_2)_2$	+0.71	-2.55
MeAl(OMe)_2	^b	^b
MeAlCl_2	+0.06	

^a Me = CH₃. ^b Zu schwer löslich.

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON METHYLVERBINDUNGEN DES KOHLENSTOFFS UND SILICIUMS (in ppm gegen i. TMS)

Verbindung	$\delta(\text{E-CH}_3)$ (ppm)	$\delta(\text{X-CH}_3)$ (ppm)
$\text{Me}_{4-n}\text{EX}_n^a$		
Me_4C	-0.93	
$\text{Me}_3\text{C-NMe}_2$	-1.02	-2.16
$\text{Me}_3\text{C-OMe}$	-1.13	-3.13
$\text{Me}_3\text{C-F}$	-1.34 ^b	
$\text{Me}_3\text{C-Cl}$	-1.61	
Me_4Si	0.00	
$\text{Me}_3\text{Si-NMe}_2$	0.00	-2.40
$\text{Me}_3\text{Si-OMe}$	-0.07	-3.35
$\text{Me}_3\text{Si-F}$	-0.20 ^c	
$\text{Me}_3\text{Si-Cl}$	-0.42	
$\text{Me}_2\text{Si(NMe}_2)_2$	+0.02	-2.42
$\text{Me}_2\text{Si(OMe)}_2$	-0.05	-3.45
Me_2SiF_2	-0.32 ^d	
Me_2SiCl_2	-0.80	
$\text{MeSi(NMe}_2)_3$	+0.04	-2.34
MeSi(OMe)_3	-0.02	-3.49
MeSiF_3	-0.53 ^e	
MeSiCl_3	-1.14	

^a Me = CH₃. ^b $J(\text{H-C-C-F}) = 20.5 \text{ Hz}$ ^c $J(\text{H-C-Si-F}) = 7.3 \text{ Hz}$ ^d $J(\text{H-C-Si-F}) = 6.3 \text{ Hz}$ ^e $J(\text{H-C-Si-F}) = 4.2 \text{ Hz}$

relativ zu $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ bzw. $\text{O}(\text{CH}_3)_2$ stark negativ verschoben. Nur geringfügig überlagert sich dem π -Bindungseffekt der induktive Einfluß, wie man dem Gang der B-CH₃-Signale entnehmen kann. Beim Dimethylborchlorid dominiert der Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt.

In der zweiten Achterperiode sind p_π - p_π -Bindungen energetisch ungünstig

TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON METHYLVERBINDUNGEN DES STICKSTOFFS UND PHOSPHORS (in ppm gegen i. TMS)

Verbindung	$\delta(\text{E-CH}_3)$ (ppm)	$\delta(\text{X-CH}_3)$ (ppm)
$\text{Me}_3\text{-}_n\text{EX}_n^a$		
Me_3N	-2.13	
$\text{Me}_2\text{N-NH}_2$	-2.35	
$\text{Me}_2\text{N-OMe}$	-2.48	-3.41
$\text{Me}_2\text{N-Cl}$	-2.87	
Me_3P	-0.92	
$\text{Me}_2\text{P-NMe}_2$	-0.98	-2.50
$\text{Me}_2\text{P-F}$	-1.45	
$\text{Me}_2\text{P-Cl}$	-1.62	
$\text{MeP(NMe}_2)_2$	-1.12	-2.62
MeP(OMe)_2	-1.14	-3.53
MePF_2	-1.41	
MePCl_2	-2.22	

^a Me = CH₃.

im Vergleich zu koordinativen Bindungen. Deshalb sind praktisch alle substituierten Alane assoziiert, dimer, trimer bzw. oligomer. Da durch diese Assoziation der Elektronenmangel des Aluminiums weitgehend behoben wird, können die PMR-Spektren der substituierten Methylalane nur noch sekundäre Effekte anzeigen. Deshalb liegen die Al-CH₃-Signale der Methoxy- und Amino-methylalane sehr nahe beieinander und sind gegenüber dem terminalen Methylsignal von $[(\text{CH}_3)_2\text{AlCH}_3]_2$ geringfügig positiv verschoben. Daraus kann man in erster Näherung auf eine im Vergleich zu $[\text{Al}(\text{CH}_3)_3]_2$ größere Elektronendichte am Aluminium in $[(\text{CH}_3)_2\text{AlX}]_2$ schließen, welche jedoch wiederum geringer zu sein scheint als in Trimethylalan-Ätheraten²². Über $p_\pi-d_\pi$ -Bindungen sind damit keine Aussagen möglich.

Die Methylaluminiumchloride $[(\text{CH}_3)_{3-n}\text{AlCl}_n]_2$ zeigen mit steigendem Halogengehalt zunehmende negative chemische Verschiebungen des PMR-Signals. Der $\Delta\delta$ -Wert ist pro Halogenatom etwa gleich und etwa ebenso groß wie bei den entsprechenden Bor-Verbindungen. Danach ist der Nachbargruppen-Anisotropie-Effekt bei den vierbindigen Verbindungen der dritten Hauptgruppe in dem gleichen Maße wirksam wie bei den dreibindigen.

(b) Silicium-Verbindungen

Die untersuchten Kohlenstoff- und Silicium-Verbindungen (vgl. Tab. 2) besitzen wohl analoge Strukturen. Deshalb ist zwischen ihnen ein wesentlich besserer Vergleich möglich als zwischen den Verbindungen des Aluminiums und Bors. Weiterhin sind die PMR-Spektren der vierbindigen Kohlenstoff-Verbindungen einfacher zu interpretieren, da π -Bindungen außer Acht gelassen werden können. So läßt sich aus den chemischen Verschiebungen der tert-Butylverbindungen direkt der induktive Einfluß von X = N(CH₃)₂, OCH₃ und F ablesen, der für X = Cl wieder von dem Nachbargruppen-Anisotropie-Einfluß übertroffen wird. Die chemischen Verschiebungen gegenüber der Referenzverbindung (CH₃)₄C haben die gleiche Größe wie für andere Verbindungen (CH₃)₃EX aus der vierten Hauptgruppe gegenüber (CH₃)₄E (E = Ge,

Sn, Pb). Dies bedeutet wohl, daß in diesen Verbindungen keine π -Bindungen vorliegen¹. Werden am Kohlenstoff mehrere Methylgruppen gegen X ersetzt, so wird das C-CH₃-Signal in etwa gleich großen Schritten weiter negativ verschoben. wie die PMR-Werte für CH₃-C(OCH₃)₃ ($\delta = -1.35$ ppm), CH₃-CF₃ ($\delta = -1.74$ ppm²³) und CH₃-CCl₃ ($\delta = -2.74$ ppm²¹) verdeutlichen.

In den Amino- und Alkoxy-methylsilanen treten dagegen mit zunehmender Substitution keine negativen, sondern positive chemische Verschiebungen für die CH₃-Si-Gruppe auf; in den Fluorsilanen sind die negativen Verschiebungen wesentlich und in den Chlorsilanen deutlich kleiner als in den entsprechenden Kohlenstoff-Verbindungen. Die naheliegende Erklärung dafür ist ein p_{π} - d_{π} -Anteil in der Si-X-Bindung.

Mehrfachbindungsanteile in der Si-F²⁴, Si-O^{25,26} und Si-N-Bindung²⁶ wurden durch Kraftkonstanten- und Strukturuntersuchungen nachgewiesen, neuerdings für den Fall der Si-N-Bindung allerdings auch bestritten²⁷. Anhand von PMR-Spektren wurden sie ausführlich diskutiert bei den Alkoxysilanen^{17,18} und Siloxanen^{19,28}. So konnten die aus den chemischen Verschiebungen der Si-CH₃-Gruppe gewonnenen Aussagen in überzeugender Weise durch ²⁹Si-NMR-Messungen¹⁷ und ¹³C-H-Kopplungskonstanten²⁹ belegt werden. Die Daten der Tabelle 2 verdeutlichen, daß auch die PMR-Spektren der Si-N- und Si-F- und ebenfalls der Si-Cl-Verbindungen p_{π} - d_{π} -Bindungseffekte anzeigen. Die Annahme, daß chemische Verschiebungen in Methylsilanen generell kleiner seien als in Methylkohlenstoff-Verbindungen³⁰, wird durch den Vergleich mit Germanium- und Zinn-Verbindungen¹ wenig wahrscheinlich.

Aussagen über die Größe der π -Bindungseffekte lassen sich ebenfalls durch Vergleiche gewinnen: Die Veränderung der chemischen Verschiebung des CH₃-Signals in der Reihe (CH₃)₃SiX, (CH₃)₂SiX₂, CH₃SiX₃ ist angenähert linear. Das könnte bedeuten, daß der π -Anteil für jede weitere Si-X-Bindung etwa gleich groß ist. Im Gegensatz dazu ist bei Methylboranen² die Veränderung der chemischen Verschiebung beim Übergang von (CH₃)₃B nach (CH₃)₂BX wesentlich größer als beim Übergang von (CH₃)₂BX nach CH₃BX₂. Außerdem sind die positiven chemischen Verschiebungen in den Methylsilanen sehr viel kleiner als in den Methylboranen, was man als einen wesentlich kleineren Beitrag der p_{π} - d_{π} -Bindungen in Silanen im Vergleich zu dem der p_{π} - p_{π} -Bindungen in Boranen zur Gesamtbindungsordnung werten kann. Zur gleichen Aussage führen die chemischen Verschiebungen der N(CH₃)₂- bzw. OCH₃-Gruppen, die in den Boranen stets eine wesentlich stärker negative Verschiebung als in den Silanen erfahren. Dies bedeutet, daß die freien Elektronenpaare der Substituenten vom Bor stärker beansprucht werden als vom Silicium. Genauere Angaben über die relative Größe der Si-N-, Si-O- und Si-F- π -Wechselwirkung sind zunächst nicht möglich, da sich kaum Aussagen über die Veränderung des induktiven Effektes des Siliciums bei verschiedenem Substitutionsgrad n in (CH₃)_{4-n}SiX_n machen lassen.

Ebenso erscheint es uns zu gewagt, genauere Angaben über die p_{π} - d_{π} -Bindungen in den Methyl-halogen-silanen zu machen^{19,31}, weil der Nachbargruppen-Anisotropie-Einfluß des Halogens andere Effekte zu leicht überdeckt.

(c) Phosphor-Verbindungen

Wie bei den vierbindigen Methanabkömmlingen können auch bei den Am-

moniakderivaten der ersten Achterperiode (außer Aminoboranen) π -Bindungen unberücksichtigt bleiben. Die Amin-Derivate eignen sich damit zum Vergleich mit Phosphin-Derivaten, um eventuelle Doppelbindungsanteile in letzteren aufzuzeigen. Über $p_\pi-d_\pi$ -Bindungen in Phosphinen liegt noch wenig Material vor. So wurden aus IR- und ^{31}P -NMR-Daten in den Fluorophosphinen auf erhöhte P-F-Bindungsgrade geschlossen. In Aminophosphinen legen die erhöhte Basizität des Phosphors^{33,34} und die $J(\text{P-H})$ -Kopplungskonstanten³⁵ π -Wechselwirkungen in der formalen P-N-Einfachbindung nahe, die bei Phosphor(V)-Verbindungen³⁶ umstritten sind.

Die PMR-Spektren der von uns vermessenen Methylphosphine (Tabelle 3) zeigen mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten eine entsprechende Schwächung der Abschirmung der Protonen im Vergleich zu $\text{P}(\text{CH}_3)_3$. Doch mit Ausnahme der Chlorverbindungen sind diese Verschiebungen kleiner als bei den entsprechenden Methyaminen im Vergleich zu $\text{N}(\text{CH}_3)_3$. Es erscheint also wiederum der Schluß gerechtfertigt, daß die NMR-Spektren der Amino-, Alkoxy- und Fluormethylphosphine $p_\pi-d_\pi$ -Bindungen der Substituenten zum Phosphor anzeigen. Die Stärke dieser π -Bindungen muß wesentlich geringer sein als in den entsprechenden Silanen, denn im Gegensatz zu den Amino- und Alkoxy-methylsilanen sind bei den Phosphinderivaten die chemischen Verschiebungen bezogen auf $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ stets deutlich negativ.

Bei den NMR-Kopplungskonstanten in Methylphosphinen, die in Tabelle 4

TABELLE 4

 ^{31}P -H-KOPPLUNGSKONSTANTEN IN METHYLPHOSPHINEN

Verbindung ^a	$J(\text{P-C-H})$ (Hz)	$J(\text{P-X-C-H})$ (Hz)
Me_3P	2.8	
$\text{Me}_2\text{P-NMe}_2$	5.7	9.6
$\text{Me}_2\text{P-F}$	5.9	
$\text{Me}_2\text{P-Cl}$	9.0	
$\text{MeP}(\text{NMe}_2)_2$	7.7	8.9
$\text{MeP}(\text{OMe})_2$	8.3	11.1
MePF_2	10.2	
MePCl_2	17.9	

^a $\text{Me}=\text{CH}_3$.

eingetragen sind, fällt zunächst auf, daß $J(\text{P-X-C-H})$ jeweils größer ist als $J(\text{P-C-H})$. Dieser Effekt wurde von Cowley und Pinnell³⁵ auf die mit der $p_\pi-d_\pi$ -Bindung verbundene Umhybridisierung am Phosphor und Substituenten X zurückgeführt. Die Tatsache, daß $J(\text{P-C-H})$ mit der Elektronegativität und Zahl der Substituenten am Phosphor steigt, läßt sich mit den Argumenten der isovalenten Hybridisierung^{37,38} deuten. Da die Kopplungskonstante in CH_3PF_2 kleiner ist als in CH_3PCl_2 , ist anzunehmen, daß diese Argumente, die auf eine Verknüpfung mit dem s-Charakter der betreffenden Bindungen hinauslaufen, auch in diesem Falle zu stark vereinfacht sind, wie das bereits für Sn-C-H-Kopplungen¹ diskutiert wurde.

EXPERIMENTELLES

Die Darstellung der Borane ist an anderer Stelle beschrieben². Die Methoxy-³⁹ und Chlor-³⁹ sowie die Aminoalane^{40,41} entstanden bei der Komproportionierung von $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ mit der entsprechenden Menge AlX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2$). Die tert-Butylverbindungen⁴²⁻⁴⁴, Amino-methylsilane^{45,46}, Alkoxyasilane⁴⁷ und Fluorsilane⁴⁸ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Die Methylchlorasilane verdanken wir einer Spende der Bayerwerke Leverkusen. Die Dimethylamin-Derivate $(\text{CH}_3)_2\text{NX}$ ^{49,50} sowie Aminophosphine^{33,51}, Alkoxyphosphine⁵² und Chlorphosphine^{53,54} erhielten wir nach bekannten Verfahren.

DANK

Wir danken der Fraunhofer Gesellschaft e.V. für die Überlassung eines A 60-A NMR-Spektrometers der Fa. Varian, der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG für die Förderung unserer Arbeit und den Farbwerken Hoechst AG und Bayer-Leverkusen für großzügige Chemikalienspenden. Einige der untersuchten Verbindungen stellten uns die Herren Dipl. Chem. P. KONRAD und R. SCHROEN zur Verfügung, und Mr. J. DONALDSON half bei den präparativen Arbeiten. Ihnen allen sei auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

LITERATUR

- 1 J. LORBERTH UND H. VAHRENKAMP, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 111.
- 2 H. NÖTH UND H. VAHRENKAMP, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 23.
- 3 M. L. MADDOX, S. L. STAFFORD UND H. D. KAESZ, in F. G. A. STONE UND R. WEST (Ed.), *Advan. Organometal. Chem.*, Vol. 3, Academic Press, New York, 1965, p. 1.
- 4 M. L. GREEN UND D. J. JONES, in H. J. EMELEUS UND A. G. SHARPE (Ed.), *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 7, Academic Press, New York, 1965, p. 115.
- 5 J. W. EMSLEY, J. FEENEY UND L. H. SUTCLIFFE, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1965, p. 120 ff.
- 6 C. W. KERN UND W. N. LIPSCOMB, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 275; L. L. LOHR UND W. N. LIPSCOMB, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 22.
- 7 B. P. DAILEY UND J. N. SHOOLERY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3977.
- 8 I. R. CAVANAUGH UND B. P. DAILEY, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 1099; A. L. ALLRED UND E. G. ROCHOW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5361.
- 9 P. T. NARASIMHAN UND M. T. ROGERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5983.
- 10 H. SPIESECKE UND W. G. SCHNEIDER, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 722, 731.
- 11 Y. SAKURADA, M. L. HUGGINS UND W. R. ANDERSON, JR., *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 1934.
- 12 M. P. GROENEWEGHE, J. SMIDT UND H. DE VRIES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4425.
- 13 R. R. HOLMES UND R. P. CARTER, JR., *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1146.
- 14 J. F. NIXON UND R. SCHMUTZLER, *Spectrochim. Acta*, 22 (1966) 565.
- 15 F. SEEL, K. RUDOLPH UND W. GOMBLER, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 686.
- 16 J. R. VAN WAZER UND K. MOEDRITZER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 737.
- 17 T. OSTDICK UND P. A. MCCUSKER, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 98.
- 18 C. W. N. CUMPER, A. MELNIKOFF, E. F. MOONEY UND A. I. VOGEL, *J. Chem. Soc., B*, (1966) 874.
- 19 H. SCHMIDBAUR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2336.
- 20 E. SCHNELL UND E. G. ROCHOW, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 6 (1958) 303.
- 21 M. P. BROWN UND D. E. WEBSTER, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 698.
- 22 T. MOLE, *Aust. J. Chem.*, 17 (1964) 1050.
- 23 D. D. ELLEMAN, L. C. BROWN UND D. WILLIAMS, *J. Mol. Spectrosc.*, 7 (1961) 307.
- 24 J. GOUBEAU, *Angew. Chem.*, 69 (1957) 77.

- 25 H. KRIEGSMANN, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 61 (1957) 1088.
- 26 K. HEDBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 6491.
- 27 E. W. RANDALL UND J. J. ZUCKERMANN, *Chem. Commun.*, (1966) 732.
- 28 H. SCHMIDBAUR UND F. SCHINDLER, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 466.
- 29 G. ENGELHARDT, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 29.
- 30 E. A. V. EBSWORTH UND S. G. FRANKISS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3516.
- 31 H. SCHMIDBAUR UND M. SCHMIDT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 1069.
- 32 A. MÜLLER, O. GLEMSER UND E. NIECKE, *Z. Naturforsch., B*, 21 (1966) 732.
- 33 A. B. BURG UND P. J. SLOTA, JR., *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1107.
- 34 W. A. HART UND H. H. SISLER, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 617.
- 34 A. H. COWLEY UND R. P. PINNELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4454.
- 36 H. BOCK UND W. WIEGRÄBE, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1068.
- 37 H. A. BENT, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 19 (1961) 43.
- 38 R. S. DRAGO UND N. A. MATWIYOFF, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 62.
- 39 A. VON GROSSE UND J. M. MAVITY, *J. Org. Chem.*, 5 (1940) 106.
- 40 H. NÖTH UND P. KONRAD, unveröffentlichte Versuche.
- 41 P. KONRAD, Dissertation, Univ. Marburg/Lahn, 1968.
- 42 *Org. Syn.*, 25 (1949) 89.
- 43 J. F. NORRIS UND E. W. RIGBY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54 (1932) 2088.
- 44 K. A. COOPER UND E. D. HUGHES, *J. Chem. Soc.*, (1937) 1183.
- 45 H. H. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 1421.
- 46 E. A. V. EBSWORTH UND H. J. EMELEUS, *J. Chem. Soc.*, (1958) 2150.
- 47 C. W. N. CUMPER, A. MELNIKOFF UND A. I. VOGEL, *J. Chem. Soc., A*, (1966) 346.
- 48 R. MÜLLER UND C. DATHE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 330 (1964) 195.
- 49 L. W. JONES UND L. T. MAJOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50 (1928) 2740.
- 50 H. BOCK UND K. L. KOMPA, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1347.
- 51 R. R. HOLMES UND R. P. WAGNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 357.
- 52 L. MAIER, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 2667.
- 53 K. ISSLEIB UND W. SEIDEL, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 2681.
- 54 HOUBEN-WEYL, *Präparative Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 12/1, Thieme, Stuttgart, 1963, p. 304.

J. Organometal. Chem., 12 (1968) 281–289