

# LADUNGSVERTEILUNG UND REAKTIVITÄT PHOSPHORORGANISCHER VERBINDUNGEN—XV<sup>1a</sup> EINE MODELLVORSTELLUNG ÜBER DIE $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -KONJUGATION IN PHOSPHOR(V)-VERBINDUNGEN<sup>1b</sup>

H. GOETZ und F. MARSCHNER<sup>2</sup>

Ordinariat für Theoretische Organische Chemie der Technischen Universität Berlin

(Received in Germany 17 October 1970; Received in the UK for publication 5 November 1970)

**Zusammenfassung**—Innerhalb der HMO-Theorie wird ein Modell entwickelt, das zur Beschreibung der Beteiligung der  $d$ -AOs des Phosphors an der  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Konjugation zweier Liganden mit  $\pi$ -MOs geeignet ist. Für dieses HMO- $d_{\pi}$ ,  $d_{\pi}$ -Modell ist spezifisch, dass (1) zwei verschiedene  $d$ -AOs berücksichtigt werden, (2) ein besonderes Minimierungsprinzip angewendet wird, (3) die Rechnung zu selbstkonsistenten Resonanz-Integralen der Dreizentren-Bindung am Phosphor führt und damit (4) nur noch das Coulomb-Integral am Phosphor frei wählbar ist. Das Modell erlaubt Aussagen über Stärke und Mechanismus des Substituenten-Einflusses auf ein  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Dreizentren-System. Es zeigt, dass für das Auftreten einer  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Konjugation die Energie-Differenz zwischen den höchsten bindenden Liganden-MOs und zwischen diesen MOs und den  $d$ -AOs entscheidend ist.

**Abstract**—Based on HMO theory a model has been developed, in accordance with the participation of  $d$ -AOs on phosphorus at the  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -conjugation of two ligands with  $\pi$ -MOs. Specific for this HMO- $d_{\pi}$ ,  $d_{\pi}$ -model: (1) two differently  $d$ -AOs are considered, (2) a special principle of minimisation is employed, (3) the calculation furnishes self-consistent resonance integrals for the three center bonds on phosphorus, and therefore (4) only the Coulomb integral on phosphorus is free to choose. The model permits assertions about the strength and the mechanism of the influence of substituents on a  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$  three center system. It shows, that for the appearance of a  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -conjugation the energy difference between the highest occupied MOs of the ligands, and between these MOs and the  $d$ -AOs is important.

## A. Ausgangspunkt

PHOSPHOR(V) der Koordinationszahl 4 sollte mit seinen  $d$ -AOs mesomere Wechselwirkungen zwischen seinen Liganden vermitteln können, wenn diese geeignete Orbitale zur  $\pi$ -Bindungsbildung besitzen. Jaffé<sup>3a</sup> diskutierte dafür allgemein folgende Möglichkeiten: (1) Die Bildung von  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Bindungen hängt ab von Art und Anzahl der  $\pi$ -elektronenliefernden Liganden. (2) Zwei  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Bindungen des gleichen  $d$ -AOs konkurrieren in ihrer Bindungsstärke, auftretende Konjugationseffekte müssen daher grundsätzlich schwach sein. Als  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Konjugation wäre daher eine sich von der Isokonjugation\* prinzipiell unterscheidende, quasi-mesomere Wechselwirkung von Liganden über ein Atom hinweg zu definieren, das sich mit seinen  $d$ -AOs an den  $\pi$ -Elektronen-Systemen seiner Liganden beteiligt.

Aussagen über eine mögliche  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Konjugation des Phosphors (V) sollten sich dann in geeigneten Verbindungsreihen aus der Untersuchung des Substituenten-Einflusses auf die Ladungsverteilung gewinnen lassen. Unsere bisherigen "einfachen"

\* Der Begriff *Isokonjugation* wurde eingeführt und definiert in Ref 4

HMO-Berechnungen an *p*-Y-Phenylphosphin-[*p*-nitrophenyl]-iminen<sup>1c</sup> (1), *p*-Y-Phenylphosphin-fluorenylidene<sup>1d</sup> (2) und Fluorenon-(9)-[*p*-Y-phenyl]-phosphazinen<sup>1e</sup> (3) (Y = verschiedene Substituenten mit +M-Effekten) zeigten, dass eine direkte Berechnung des Einflusses von Y nur bei gleichzeitiger Variation der Bindungsparameter der Dreizentren-Bindung am Phosphor sinnvoll erscheint, weil sonst die Rechenergebnisse teilweise den experimentellen Befunden widersprechen.<sup>1d, e</sup> Zusätzlich musste in ihnen die Abhängigkeit der  $\pi$ -Elektronen-Struktur von den Resonanz-Integralen  $\beta_{ij}$  der Dreizentren-Bindung und dem Coulomb-Integral  $\alpha_p$  (am Phosphor) für jede einzelne Verbindung einzeln untersucht werden, die Anzahl der zu bestimmenden Parameter war also gross.

Die Entwicklung einer neuen Modellkonzeption erschien uns daher notwendig. Auch bei ihr sind wir bewusst innerhalb der leicht überschaubaren HMO-Theorie geblieben, weil von ihr erwartet werden darf, dass sie für verschiedene Verbindungsklassen vergleichbare Resultate liefert, sofern die Bindungslängen nicht zu stark variieren, die Elektronegativitäten der beteiligten Atome annähernd konstant bleiben und keine partiellen Ladungstrennungen auftreten. Da wir das Modell an den experimentellen Befunden<sup>1d, e, f</sup> von 1, 2 und 3 prüfen wollen,<sup>1e</sup> haben wir auch nur Substituenten mit +M-Effekten behandelt. An speziellen Abänderungen an der "einfachen" HMO-Theorie wurden eingeführt: (1) Nur  $\alpha_p$  soll frei wählbar und damit an experimentellen Befunden justierbar sein. (2) Die  $\beta_{ij}$  der Dreizentren-Bindung sollen durch selbstkonsistente Rechenverfahren bestimmt werden. Auch mit diesen Abänderungen muss das Modell auf Verbindungen mit zwei  $\pi$ -Elektronen-Systemen am Phosphor beschränkt werden, weil bei vier Liganden mit  $\pi$ -Elektronen die  $\sigma/\pi$ -Separierung und damit die Grundlage der HMO-Theorie fragwürdig wird.<sup>5, 6a</sup>

### B. Modellkonzeption einer Dreizentren-Bindung am Phosphor

Die Einwirkung unterschiedlicher +M-Effekte auf das Zentrum *T* eines Hetero-Dreizentren-Systems *T-R(R')-S* (*T, S* = Zentren mit  $2p$ -, *R(R')* = Zentrum mit  $3d$ -AOs) sollte primär die  $\beta_{ij}$  ( $i = t, s; j = r, r'$ ; *s* hierzu die Bezeichnungen in Abb. 1) verändern (vgl. Abschnitt A). Ist *T* dabei ein Zentrum eines Phenyl- $\pi$ -Systems mit *p*-ständigem Y, so entspricht der tatsächlichen Änderung des +M-Effektes von Y eine zusätzliche Variation von  $\alpha_Y$  und  $\beta_{YC}$  (*C* = zu Y benachbartes Kohlenstoff-Zentrum des Phenyl-Ringes). Sie erscheint uns aber wegen der allgemeinen Vereinfachungen der HMO-Theorie nicht sinnvoll, weshalb wir diese Parameter aus der Literatur<sup>6b, 7</sup> übernommen haben. Auch eine zusätzliche Variation der  $\alpha_k$  ( $k = t, s, r, r'$ ; vgl. Abb. (1)) mit der  $\omega$ -Methode<sup>6a, c</sup> ist wegen der bei  $\omega$  auftretenden Abhängigkeit von der Atomart in Systemen mit Heteroatom-Anteil unsicher. Deshalb haben wir den Einfluss von Y nur durch die iterative Variation der  $\beta_{ij}$  erfasst, wobei deren Grösse durch das  $\pi$ -Elektronen-System der Gesamt-Molekülstruktur festgelegt wird. Diese Iteration der  $\beta_{ij}$  erfolgt dann zweckmässig über die Überlappungs-Integrale  $S_{ij}$ , die wir funktionell sowohl mit den Ladungsordnungen  $q_k$  und effektiven Kernladungszahlen  $Z'_{\text{eff}, k}$  (definiert mit Gleichung 7), als auch mit den Bindungsordnungen  $p_{ij}$  und den Bindungslängen  $R'_{ij}$  (definiert mit Gleichung 6) verknüpft haben. Sie wird mit gegebenen  $\alpha_Y$ ,  $\alpha_p$  und  $\beta_{YC}$  bis zur Invarianz aller  $\beta_{ij}$  durchgeführt.

Die in Abb. 1 dargestellte Beteiligung des  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -AOs am Dreizentren-System *T - R(R') - S* beruht auf folgenden Überlegungen: (1) Diese beiden AOs besitzen  $\pi$ -Symmetrie bezüglich der Molekülebene, das ebenfalls zu diskutierende

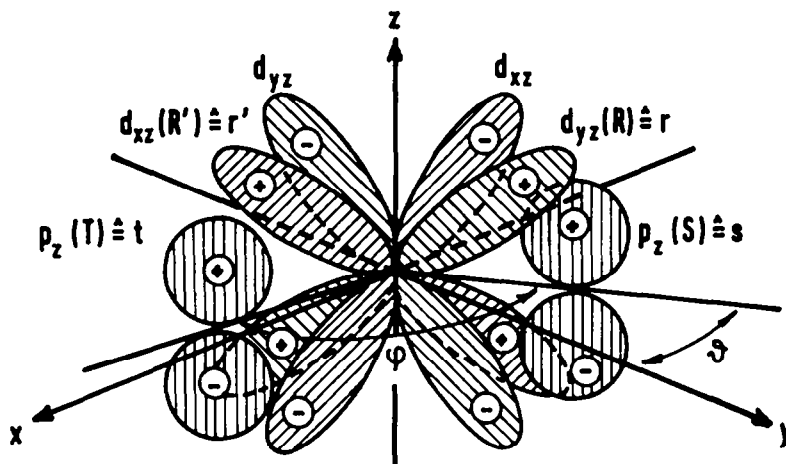


Abb 1. Schematische Darstellung des Modells einer Dreizentren-Bindung am Phosphor mit Beteiligung des  $d_{xz}$ - und des  $d_{yz}$ -AOs.

$d_{yz}$ -AO zeigt dagegen keine für die  $\pi$ -Bindungsbildung korrekte Symmetrie. (2) Qualitative Symmetriebetrachtungen lassen erkennen, dass die Entartung der 3d-AOs des Phosphors bei tetraedrischer Liganden-Anordnung so aufgehoben wird, dass das  $d_{xz}$ - und das  $d_{yz}$ -AO die niedrigsten Eigenwerte besitzen.<sup>8</sup>

Zusätzlich berücksichtigt diese Modellkonzeption, dass die  $S_{ij}$  auch eine Funktion des Winkels  $\vartheta$  sind, den die  $x$ -Koordinate der  $d$ -AOs mit der  $\sigma$ -Bindungsrichtung  $R$ - $S$  einschliesst (Abb. 1). Für zwei der insgesamt vier  $S_{ij}$  ergibt sich bei einem Valenzwinkel von  $\varphi = 110^\circ$  am Phosphor diese Abhängigkeit zu:

$$S_{sr} = S_{sr(\max)} \cos \vartheta \quad (1)$$

$$S_{rr'} = S_{rr'(\max)} \cos (20^\circ - \vartheta) \quad (2)$$

(Analoge Beziehungen gelten für  $S_{sr'}$  und  $S_{rr}$ ). Es ist zu erwarten, dass dieser Winkel  $\vartheta$ , der gewissermassen die Verdrillung des  $\sigma$ -Bindungs-Gerüsts gegenüber den als fest angesehenen Koordinaten der  $d$ -AOs beschreibt, seinen Wert mit der "Art" der Verbindung ändert und seine Grösse daher für jeden Einzelfall bestimmt werden muss. Die maximalen Überlappungs-Integrale  $S_{ij(\max)}$  in (1) und (2) lassen sich als Funktion

$$S_{ij(\max)} = S(\rho, \tau) \quad (3)$$

darstellen,<sup>3b</sup> wobei die Variablen  $\rho$  und  $\tau$  zur Lösung von Integralen<sup>3b</sup> sich zu

$$\rho = \left[ \frac{Z_{\text{eff},i}}{2} + \frac{Z_{\text{eff},j}}{3} \right] \frac{R_{ij}}{2a_0} \quad (4)$$

$$\tau = \left[ \frac{Z_{\text{eff},i}}{2} - \frac{Z_{\text{eff},j}}{3} \right] \left/ \left[ \frac{Z_{\text{eff},i}}{2} + \frac{Z_{\text{eff},j}}{3} \right] \right. \quad (5)$$

( $a_0$  = Bohrscher Atomradius) ergeben, und wir ausserdem fanden, dass im Intervall  $-0.04 \leq \tau \leq 0.04$  keine exakten  $S_{ij(\max)}$ -Werte berechnet werden können, weil hier in (3) eine Unstetigkeitsstelle auftritt und daher nur als Näherung

$$S_{ij(\max)} = S'(\rho)$$

angesetzt werden kann. In (4) ist  $R_{ij}$  eine linear von  $p_{ij}$  abhängige Bindungslänge, die durch

$$R_{ij} = f(p_{ij}) = R'_{ij} - f_{ij}p_{ij} \quad (6)$$

definiert wird.\*  $R'_{ij}$  muss dann die für die "Einfachbindung"  $I - J$  (mit  $I = T, S$  und  $J = R, R'$ ; vgl. Abb. 1) nach halbempirischen Regeln aus den kovalenten Radien ermittelte<sup>10</sup> Bindungslänge sein, und  $f_{ij}$  ist ein Summand, der für  $p_{ij} = 1$  von  $R'_{ij}$  subtrahiert werden muss, um die Bindungslänge der "Doppelbindung"  $I = J$  zu erhalten. In Analogie zu (6) postulieren wir auch folgende lineare Abhängigkeit der effektiven Kernladungszahl am Zentrum  $K$  ( $K = T, S, R, R'$ ) von der Ladungsordnung:

$$Z_{\text{eff},k} = f(q_k) = Z'_{\text{eff},k} - f_k q_k \quad (7)$$

In ihr lässt sich  $Z'_{\text{eff},k}$  nach den Slaterschen Regeln<sup>11</sup> bestimmen, und  $f_k$  ist der Summand, der von diesen (für  $q_k = 0$ ) berechneten Werten subtrahiert werden muss, wenn man den Fall  $q_k = 1$  betrachtet. Diese durch (7) definierten  $Z_{\text{eff},k}$ -Werte werden (für  $k = i$  oder  $j$ , mit  $i = t, s$  und  $j = r, r'$ ) in (4) und (5) verwendet.

TABELLE 1. IN DEN BERECHNUNGEN DER DREIZENTREN-SYSTEME "C-P-C" UND "C-P-N" VERWENDETE WERTE  $Z'_{\text{eff},k}$ ,  $R'_{ij}$ ,  $f_k$  UND  $f_{ij}$

Atom $K$	$Z'_{\text{eff},k}$	$f_k$	Bindung		
			$I-J$	$R'_{ij}$	$f_{ij}$
P	2.00	1.00	P-C	1.87	0.21
C	3.60	0.35	P-N	1.84	0.23
N	3.95	0.35			

### C. HMO- $d_{xz}, d_{yz}$ -Modell-Determinierung

Die HMO-Theorie haben wir in unser Modell der Dreizentren-Bindung primär durch die Verknüpfung der  $S_{ij}$  mit den  $\beta_{ij}$  über die von Mulliken<sup>12</sup> vorgeschlagene, sogenannte magische Formel<sup>13</sup>

$$\frac{\beta_{ij}}{\beta_0} = \frac{S_{ij}/(1 + S_{ij})}{S_0/(1 + S_0)} \quad (8)$$

( $S_0 = 0.24$ : Überlappungs-Integral für eine C=C-Bindung von 1.4 Å Bindungslänge, auf die ebenfalls  $\beta_0$  bezogen wird) eingeführt. Die nach (8) erhaltenen  $\beta_{ij}$  müssen dann aber ebenfalls funktionell von  $\vartheta$  abhängig sein, wofür sich folgende Beziehungen finden lassen:

$$\begin{aligned} \beta_{sr} &= -\beta'_{sr} \sin \vartheta \\ \beta_{sr} &= \beta'_{sr} \cos \vartheta \\ \beta_{tr} &= \beta'_{tr} \cos (20^\circ - \vartheta) \\ \beta_{tr} &= -\beta'_{tr} \sin (20^\circ - \vartheta) \end{aligned} \quad (9)$$

\* Ähnliche lineare Abhängigkeiten der Bindungslängen  $R_{ij}$  von den Bindungsordnungen  $p_{ij}$  werden z.B. definiert in Ref 9

(Wegen der Orthogonalität der beiden d-AOs muss ausserdem  $\beta_{rr'} = 0$  sein). In (9) werden die  $\beta'_{ij}$  dann mit der eigentlichen HMO-Energiegrösse  $\beta_0$  über die Resonanz-Parameter  $k_{ij}$  nach<sup>6b</sup>

$$\beta'_{ij} = k_{ij}\beta_0 \quad (10)$$

verbunden. Zu (10) analoge Beziehungen werden auch für die  $\beta_{\mu\nu}$  der nicht zum Dreizentren-System gehörenden Bindungen des Rest-Moleküls verwendet, wenn eines oder beide Zentren  $\mu$  und  $\nu$  durch Heteroatome gebildet werden. Auch das Coulomb-Integral an einem Hetero-Zentrum  $\mu$  wird in üblicher Weise<sup>6b</sup> durch die Beziehung

$$\alpha_\mu = \alpha_0 + h_\mu\beta_0$$

( $\alpha_0$  = Coulomb-Integral an einem 2p-C-Zentrum) gebildet, die ebenfalls für  $\alpha_s$  (und gegebenenfalls  $\alpha_t$ ) verwendet wird.

Mit dieser Determinierung ergibt sich dann im HMO-Formalismus mit (9) und (10) die Gesamt- $\pi$ -Elektronenenergie  $E_\pi$  zu:

$$\begin{aligned} E_\pi = & q_r\alpha_r + q_r'\alpha_{r'} + q_t\alpha_t + q_s\alpha_s + \sum_\mu q_\mu\alpha_\mu + 2p_{sr}k_{sr}\beta_0 \cos \vartheta - \\ & \dots - 2p_{sr'}k_{sr'}\beta_0 \sin \vartheta + 2p_{tr}k_{tr}\beta_0 \cos (20^\circ - \vartheta) - \\ & \dots - 2p_{tr'}k_{tr'}\beta_0 \sin (20^\circ - \vartheta) + 2 \sum_{\mu < \nu} p_{\mu\nu}\beta_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (11)$$

Sie muss als Funktion von  $\vartheta$  ein Minimum erreichen, also der Extremwertbedingung

$$\frac{dE_\pi}{d\vartheta} = 0 \quad (12)$$

gehörchen, wobei sich zeigt, dass  $d^2E_\pi/d\vartheta^2$  für  $180^\circ \leq \vartheta \leq 270^\circ$ , bzw. mit  $\beta_0 < 0$  für  $0^\circ \leq \vartheta \leq 90^\circ$  die Minimum-Bedingung hinreichend erfüllt. Nach (12) folgt schliesslich aus (11)

$$\operatorname{tg} \vartheta = \frac{(p_{sr'}k_{sr'} - 0.342p_{tr}k_{tr'} - 0.940p_{tr}k_{tr})}{(-p_{sr}k_{sr} - 0.940p_{tr'}k_{tr'} + 0.342p_{tr}k_{tr})} \quad (13)$$

womit  $\vartheta$  berechenbar wird.

Im Verlauf einer Iteration  $n$  werden die Werte  $p_{sr'}$  und  $p_{sr}$ ,  $p_{tr}$  und  $p_{tr'}$  sowie  $q_r$  und  $q_r'$  jeweils paarweise addiert und liefern nach (6) und (7)  $R_{ij}$  und  $Z_{\text{eff},k}$ , mit denen über (4) und (5) die  $S_{ij(\text{max})}$  gemäss (3) erhalten werden. Mit ihnen und den in der Iteration ( $n-1$ ) bestimmten Werten  $k_{ij}$  und  $\vartheta$  werden die  $S_{ij}$  gemäss (1) und (2) berechnet, mit diesen über (8), (9) und (10) neue  $k_{ij}$  und nach (13) ein neuer  $\vartheta$ -Wert. Die einzige nicht determinierte Grösse ist dann der Coulomb-Parameter  $h_p$  (am Phosphor), der zweckmässig z.B. an den Maxima langwelliger UV-Banden justiert werden kann.

#### D. Diskussion

Ergebnisse der Modell-Berechnungen über die Stärke der  $d_\pi$ - $p_\pi$ -Konjugation und die des Substituenten-Einflusses von Y werden wir im Zusammenhang mit der Modell-Anwendung auf die experimentellen Befunde verschiedener Verbindungs-

klassen in Kürze beschreiben.<sup>13</sup> Einige allgemeine Aspekte über den Mechanismus des Einflusses von Y und über die Bedingungen des Auftretens einer  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Konjugation in dem System  $T$ - $R$ ( $R'$ )- $S$  können aber vorab diskutiert werden.

Durch einen Substituenten Y mit +M-Effekt an  $T$  werden nach den Ergebnissen der "einfachen" HMO-Theorie primär die  $p_{\pi}$ -MOs dieses Liganden destabilisiert.<sup>1c, d, e</sup> In unserem Modell steigen mit steigendem +M-Effekt von Y  $q_t$ ,  $q_r(q_{r'})$  und  $p_{t'}$ , während  $p_{sr}$  sinkt. Die hier nur betrachtete gegenläufige Veränderung von  $p_{t'}$  und  $p_{sr}$  (nur diese beiden Bindungsordnungen sind über (9) und (10) mit den Resonanz-Parametern  $k_{t'}$  und  $k_{sr}$  der positiven Resonanz-Integrale verknüpft, die Aussagen über die Bindungsstärke der  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Bindungen gestatten) bewirkt nach (13) eine Vergrößerung von  $\vartheta$ , was nach (9)  $k_{sr}$  verkleinert. Nach der von Jaffé<sup>3a</sup> postulierten  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Bindungs-Konkurrenz sollte damit eine Vergrößerung von  $k_{t'}$  verbunden sein. Tatsächlich sinkt aber mit steigendem  $\vartheta$  (bei kleinen Winkel-Änderungen) auch  $k_{t'}$ . Diese "Eigentümlichkeit" des Modells wird methodisch durch die Bestimmung der  $\beta_{ij}$  über die  $S_{ij}$  verursacht und hat folgenden Grund: Eine Vergrößerung der  $q_k$  des Dreizentren-Systems bedingt nach (7) eine Verkleinerung der  $Z_{\text{eff},k}$ -Werte, wobei am Phosphor dieser Wert am stärksten sinkt. Gerade deshalb aber steigt  $\tau$  und sinkt  $\rho$ , was gemäss (3) eine Verkleinerung aller  $S_{ij}$  bewirkt. Der mit steigendem +M-Effekt steigende  $\vartheta$ -Wert verursacht eine zusätzliche Verringerung von  $S_{sr}$ , ist aber dagegen der Verringerung von  $S_{t'}$  entgegengerichtet. Es folgt daher aus (8), (9) und (10), dass absolut die Änderung von  $k_{sr}$  grösser ist als die von  $k_{t'}$ , wobei speziell bei kleinen  $\vartheta$ -Änderungen die durch den Anstieg der Ladungsordnung am Phosphor verursachte Abnahme von  $S_{t'}$  nicht mehr kompensiert wird. Daher sinkt dann trotz steigender  $p_{t'}$ -Werte auch der Resonanz-Parameter  $k_{t'}$ . Es lässt sich daher verallgemeinernd sagen, dass nach unserem Modell ein Substituent Y (mit +M-Effekt) an  $T$  primär den  $Z_{\text{eff}}$ -Wert am Phosphor verändert und erst sekundär die Resonanz-Integrale  $\beta_{t'}$  und  $\beta_{sr}$  beeinflusst.

Das Auftreten einer  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Konjugation der Liganden  $T$  und  $S$  über das Zentralatom  $R$  ist abhängig von folgenden drei allgemeinen Bedingungen für die tatsächliche Ausbildung der von  $R$  getätigten  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Bindungen: (1) Die 3d-AOs müssen  $\pi$ -Symmetrie bezüglich der Liganden-2p-AOs besitzen, (2) 3d- und 2p-AOs müssen genügend überlappen und (3) ihre Eigenwerte dürfen nicht zu unterschiedlich sein. Bedingung (1) ist in unserem Modell generell (bei Beschränkung auf zwei Liganden mit  $\pi$ -MOs) und (2) im allgemeinen bei geeigneten Verbindungen erfüllt.<sup>14</sup> Die Erfüllung der Bedingung (3) ist dagegen von der Elektronegativität der jeweiligen Liganden abhängig; sie bezieht sich in unserem Modell speziell auf die Energie-Differenz der beiden höchsten bindenden  $p_{\pi}$ -MOs der Liganden  $T$  und  $S$ . Im einzelnen zeigt sich, dass durch die mit steigendem +M-Effekt von Y (bei kleinen  $\vartheta$ -Änderungen) verbundene Verkleinerung von  $k_{t'}$ , das hauptsächlich vom  $d_{xz}$ -AO gebildete  $d_{\pi}$ -MO und die antibindenden  $p_{\pi}^*$ -MOs von  $S$  stabilisiert, das höchste bindende  $p_{\pi}$ -MO von  $S$  und die  $p_{\pi}$ -MOs von  $T$  dagegen destabilisiert werden. Die durch  $R$  (Phosphor) verursachte Störung der Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen-Systeme von  $T$  und  $S$  wird dadurch verkleinert, was sich im Auftreten einer  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Konjugation und einer Verringerung von  $\alpha_p$  ausdrücken sollte.

Wahrscheinlich lässt sich als Regel postulieren, dass der Phosphor in einem Dreizentren-System sich dann am stärksten mit seinen  $d$ -AOs an den  $\pi$ -Elektronen-Systemen seiner (zwei) Liganden beteiligt, wenn (1) die höchsten bindenden  $p_{\pi}$ -MOs

der Liganden gleiche Eigenwerte besitzen und (2) so auf den Phosphor wirken, dass dessen  $d$ -AOs ausreichend kontrahiert werden. Die 2. Bedingung folgt dabei aus dem Modell-Befund, dass die Energie-Differenz zwischen dem  $d_{\pi}$ -MO und den höchsten bindenden  $p_{\pi}$ -MOs der Liganden besonders auch von  $\alpha_p$  bestimmt wird.

*Danksagung*—Dem ERP-Sondervermögen sowie der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin sind wir für die Förderung und Unterstützung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet. Es ist uns ein Bedürfnis, an dieser Stelle auch dem Fonds der Chemischen Industrie für die stete Unterstützung unserer Arbeiten zu danken.

## ANMERKUNGEN UND LITERATUR

- <sup>1</sup> <sup>a</sup> XIV. Mitt.: H. Goetz, H. Hadamik und H. Juds, *Liebigs Ann.* im Druck;
- <sup>b</sup> H. Goetz und F. Marschner: *Teil eines Vortrags auf der Chemiedozententagung*. Köln. April (1970);
- <sup>c</sup> H. Goetz und B. Klabuhn, *Liebigs Ann.* **724**, 18 (1969);
- <sup>d</sup> *Ibid.* **724**, 1 (1969);
- <sup>e</sup> H. Goetz, B. Klabuhn und H. Juds, *Ibid.* **735**, 88 (1970);
- <sup>f</sup> H. Goetz und D. Probst, *Ibid.* **715**, 1 (1968);
- <sup>g</sup> H. Goetz und F. Marschner, in Vorbereitung; s. a. Lit <sup>1b, 2</sup>
- <sup>2</sup> F. Marschner, *Diss. Techn. Univ. Berlin* (1970)
- <sup>3</sup> <sup>a</sup> H. H. Jaffé, *J. Phys. Chem.* **58**, 185 (1954);
- <sup>b</sup> *J. Chem. Phys.* **21**, 258 (1953)
- <sup>4</sup> M. G. Evans, *Trans. Faraday Soc.* **35**, 824 (1939), und von M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry* S. 319 McGraw-Hill, New York (1969); vgl. auch I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel und P. Gillespie, *Angew. Chem.* **82**, 741 (1970)
- <sup>5</sup> M. Wolfsberg und L. Helmholz, *J. Chem. Phys.* **20**, 837 (1952)
- <sup>6</sup> <sup>a</sup> A. Streitwieser, jr., *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4123 (1960);
- <sup>b</sup> *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists* S. 117 f. Wiley, New York (1961);
- <sup>c</sup> *Ibid.* S. 115 f
- <sup>7</sup> E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung* Bd. I, S. 153 f. Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr (1968)
- <sup>8</sup> F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory* 6. Aufl. S. 190, 197. Wiley, New York (1967)
- <sup>9</sup> H. C. Longuet-Higgins und L. Salem, *Proc. Roy. Soc. A* **251**, 172 (1959); M. J. S. Dewar und H. N. Schmeising, *Tetrahedron* **11**, 96 (1960), und C. A. Coulson und A. Golebiewski, *Proc. Phys. Soc.* **78**, 1310 (1961)
- <sup>10</sup> H. W. Preuss, *Quantentheoretische Chemie* Bd. I, S. 75. Bibliograph. Inst., Mannheim (1963)
- <sup>11</sup> C. A. Coulson, *Die Chemische Bindung* S. 37, S. Hirzel-Verlag, Stuttgart (1969)
- <sup>12</sup> R. S. Mulliken, *J. Chim. phys.* **46**, 497 (1949)
- <sup>13</sup> Dieser Name wurde geprägt von M. Simonetta und S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 18 (1954) sowie von M. M. Kreevay, *Ibid.* **80**, 5543 (1958)
- <sup>14</sup> D. P. Craig, A. Maccoll, R. S. Nyholm, L. E. Orgel und L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.* 332 (1954)