

- [64] L. E. Guselnikov u. M. C. Flowers, *J. Chem. Soc. B* 1968, 419.
- [65] J. N. Butler, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 1393 (1962).
- [66] a) D. N. Roark u. L. H. Sommer, *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 167; b) C. M. Golino, R. D. Bush, D. N. Roark u. L. H. Sommer, *J. Organometal. Chem.* 66, 29 (1974); c) R. D. Bush, C. M. Golino u. L. H. Sommer, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 7105 (1974).
- [67] T. J. Barton u. E. Kline, *J. Organometal. Chem.* 42, C21 (1972).
- [68] T. J. Barton u. C. L. McIntosh, *J. C. S. Chem. Comm.* 1972, 861.
- [69] T. J. Barton u. C. L. McIntosh, *J. C. S. Chem. Comm.* 1972, 861.
- [70] R. P. Clifford, B. G. Gowenlock, C. A. F. Johnson u. J. Stevenson, *J. Organometal. Chem.* 34, 53 (1972).
- [71] J. M. T. Davidson u. C. A. Lambert, *J. Chem. Soc. D* 1969, 1276.
- [72] J. M. T. Davidson u. C. A. Lambert, *J. Chem. Soc. A* 1971, 882.
- [73] N. S. Namerkin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 194, 1096 (1970).
- [74] T. J. Barton, E. A. Kline u. P. M. Garvey, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 3078 (1973).
- [75] P. Boudjouk, J. R. Roberts, C. M. Golino u. L. H. Sommer, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 7926 (1972).
- [76] P. Boudjouk u. L. H. Sommer, *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 54.
- [77] R. Walsh, *J. Organometal. Chem.* 38, 245 (1972).
- [78] R. A. Jackson, *Chem. Soc. Spec. Publ.* No. 24, 299 (1970).
- [79] M. D. Curtis, *J. Organometal. Chem.* 60, 63 (1973); 3rd Int. Organosilicon Symp., Madison, Wisconsin, 1972.
- [80] E. L. Muetterties: *The Chemistry of Boron and its Compounds*. Wiley, New York 1967, S. 482-495.
- [81] R. S. Mulliken, *Chem. Rev.* 41, 207 (1947).
- [82] D. A. Brown u. C. G. McCormack, *J. Chem. Soc.* 1964, 5385.
- [83] Vergleiche die über das leere p_z -Orbital am Boratom resonanzstabilisierten π -Systeme im 9-Borafluoren [83a] und Borepin [83b, c].
a) R. Köster u. G. Benedict, *Angew. Chem.* 75, 419 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 323 (1963);
b) A. J. Leusink, W. Drenth, J. G. Noltes u. G. J. M. van der Kerk, *Tetrahedron Lett.* 1967, 1263;
c) E. E. van Tamelen, G. Brieger u. H. G. Untsch, *ibid.* 1960, 14.
- [84] P. Jutzi, *Angew. Chem.* 84, 28 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 53 (1972).
- [85] R. van Veen u. F. Bickelhaupt, *J. Organometal. Chem.* 43, 241 (1972).
- [86] a) R. van Veen u. F. Bickelhaupt, *J. Organometal. Chem.* 30, C51 (1971);
b) *J. Organometal. Chem.* 77, 153 (1974).
- [87] P. Jutzi, *Int. Symp. Chem. Nonbenzenoid Aromatic Compounds*, Sendai (Japan) 1970: Abstr. S. 147.
- [88] A. J. Ashe III, u. P. Shu, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 1804 (1971).
- [89] G. E. Herberich, G. Greiss u. H. F. Heil, *Angew. Chem.* 82, 838 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 805 (1970).
- [90] G. E. Herberich, G. Greiss, H. F. Heil u. J. Müller, *Chem. Commun.* 1971, 132.
- [91] G. E. Herberich u. G. Greiss, *Chem. Ber.* 105, 3413 (1972).
- [92] G. Huttner, B. Krieg u. W. Gartzke, *Chem. Ber.* 105, 3424 (1972).
- [93] J. Müller u. L. Dör, *J. Organometal. Chem.* 10, 313 (1967).
- [94] G. E. Herberich, *Chimia* 26, 475 (1972).
- [95] a) G. E. Herberich u. H. J. Becker, *Angew. Chem.* 85, 817 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 764 (1973);
b) G. E. Herberich, H. J. Becker u. G. Greiss, *Chem. Ber.* 107, 3780 (1974);
c) G. Huttner u. W. Gartzke, *Chem. Ber.* 107, 3786 (1974).
- [96] W. E. Dasent: *Non existent Compounds*. Dekker, New York 1965, Kap. 4.
- [97] B. J. Aylett, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.* 11, 249 (1968).
- [98] J. E. Huheey: *Inorganic Chemistry*. Harper-Row, New York 1972, S. 617.
- [99] L. D. Pettit, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 25, 1 (1971).
- [100] J. R. Beattie u. T. Gilson, *Nature* 193, 1041 (1962).
- [101] L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*. Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [102] *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 2. Pergamon-Press, London 1973, S. 795, 935.
- [103] M. D. Curtis, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 6011 (1969).
- [104] W. G. Schneider, H. J. Bernstein u. J. A. Pople, *Can. J. Chem.* 35, 1487 (1957).
- [105] A. J. Ashe III, persönliche Mitteilung.
- [106] N. P. Ignatova, N. N. Mel'nikov u. N. J. Shvetsov-Shilovskii, *Geterotsikl. Soedin.* 4, 753 (1967).
- [107] A. F. Vasilev, L. V. Vilkov, N. P. Ignatova, N. N. Mel'nikov, V. V. Negrebetskii, N. J. Shvetsov-Shilovskii u. L. S. Khaikin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 183, 95 (1968).
- [108] G. Becker u. H. P. Beck, 2nd Symp. Inorg. Phosphorus Comp. Prag 1974, Abstr. S. 112.
- [109] Y. Nakadarira, S. Kanouchi u. H. Sakurai, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 5621 (1974).
- [110] I. Slutsky u. H. Kwart, *J. Org. Chem.* 38, 3658 (1973).

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse, von denen anzunehmen ist, daß sie aufgrund ihrer Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden werden. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

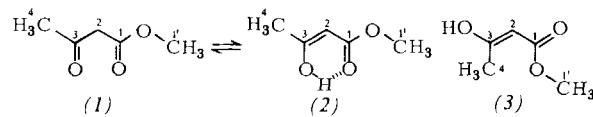
¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischer Nachweis des trans-Enols im Acetessigester

Von Rudolf Matusch^[*]

Die Keto-Enol-Tautomerie des Acetessigesters (1) \rightleftharpoons (2) ist genau untersucht und ihre Gleichgewichtslage auf mannigfalti-

[*] Dr. R. Matusch
Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität
355 Marburg, Marbacher Weg 6

ge Weise^[1] ermittelt worden. Unentdeckt blieb bisher die *trans*-Enolform (3), die neben der Ketoform (1) und der wasserstoffverbrückten *cis*-Enolform (2) existent sein sollte. Da für die Wasserstoffbrücke in (2) Werte bis 10 kcal/mol^[2] angegeben werden, scheint (3) energetisch stark benachteiligt.



Dennoch läßt sich (3) sehr einfach durch Destillation^[3] von Acetessigester unter Normaldruck in Ausbeuten bis zu 15% anreichern; der Rest des Destillates besteht aus (1) und (2). Destilliert man hingegen unter vermindertem Druck, so kann kein *trans*-Enol (3) nachgewiesen werden. Photochemische Versuche zur *cis-trans*-Isomerisierung von (2) nach (3) schlagen fehl.

Der Nachweis von (3) gelingt weder UV- noch IR-spektroskopisch^[4]. Selbst durch ¹H-NMR-Spektroskopie erkennt man (3) erst bei Anwendung anisotroper Lösungsmittel (Tabelle 1).

Gestützt wird die für (3) vorgeschlagene Konformation durch Vergleich der Kopplungskonstanten in (2) und (3). Die Abnahme der Allylkopplung kann als Hinweis für die Isomerisierung um die Doppelbindung gewertet werden; die Zunahme der Kopplung der Estermethygruppe mit dem Vinylproton von einem nicht messbaren Wert auf 0.46 Hz erklärt sich aus der in (3) W-förmigen Anordnung der die Kopplung übertragenden Bindungen.

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten (δ (TMS)=0 ppm, Kopplungskonstanten in Hz) [5] und ^{13}C -NMR-Daten (TMS=0 ppm) [7] von Acetessigester (1), der cis-Enolform (2) und der trans-Enolform (3).

	^1H -NMR				
	CH ₃	CH ₂	OCH ₃	Vinyl-H	OH
(1)	1.93 t J=0.50	3.16 m	3.46 t J=0.18		
(2)	1.69 d J=0.74		3.49 s	4.91 q J=0.74	12.60 s
(3)	2.28 d J=0.60		3.26 d J=0.46	4.99 qq J=0.60, J=0.46	

	^{13}C -NMR				
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-1'
(1)	167.89	49.72	200.25	29.70	51.91
(2)	173.19	89.73	176.33	20.89	55.29
(3)	168.11	91.03	173.46	18.78	50.52

Eine eindeutige Bestätigung für die Existenz der Formen (1), (2) und (3)^[6] ergibt sich zusätzlich aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum^[7] (Tabelle 1).

Da Änderungen der Ladungsdichten am Kohlenstoff erfahrungsgemäß eine starke Verschiebung der ^{13}C -Resonanzfrequenzen zur Folge haben, lässt sich der Unterschied des elektronenziehenden Effektes der Hydroxygruppe zum einen ohne [(3)] und zum anderen mit der Wasserstoffbrücke [(2)] hier besonders eindrucksvoll verfolgen.

Eingegangen am 9. Januar 1975 [Z 167]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 105-45-3 / (2): 4525-25-1 / (3): 4525-24-0.

[1] a) H. Grossmann, Z. Phys. Chem. 109, 305 (1924); b) C. Giessner-Prettre, C. R. Acad. Sci. 250, 2547 (1960); c) J. L. Burdett u. M. T. Rogers, J. Amer. Chem. Soc. 86, 2105 (1964).

[2] M. A. Dollivier, T. L. Gresham, G. B. Kistiakowsky, E. A. Smith u. W. E. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc. 60, 440 (1938).

[3] Ringspaltkolonne HMS 500 der Fa. Fischer, Bonn-Bad Godesberg.

[4] Diese Aussage gilt für das IR-Spektrum als Film. Eine Verdünnungsreihe wurde noch nicht vermessen.

[5] 60-MHz-Spektrum, Varian A-60A, 30 % in D₈-Toluol; δ (TMS intern)=0.00 ppm, Meßtemperatur 40°C.

[6] Hier wird absichtlich der Ausdruck „tautomere Formen“ vermieden, da nur (1) und (2) Tautomere im herkömmlichen Sinne sind; R. Matusch, noch unveröffentlicht.

[7] 20-MHz-Spektrum, breitbandentkoppelt; Varian CFT-20, 30 % in D₆-Benzol.

Phosphor(V) mit trigonal-planarer Koordination

Von Siegfried Pohl, Edgar Niecke und Bernt Krebs^[*]

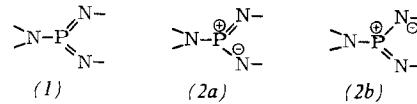
Die σ -Bindungsgerüste von vier- bis sechsfach koordiniertem Phosphor lassen sich im allgemeinen durch Tetraeder, trigonale Bipyramide und Oktaeder beschreiben^[1]. Die Besetzung von nur drei Koordinationsstellen unter Ausbildung einer planaren Konfiguration ist bisher aufgrund stereochemischer und kinetischer Untersuchungen nur für instabile Zwischenstufen postuliert worden^[2].

[*] Prof. Dr. B. Krebs und Dr. S. Pohl

Fakultät für Chemie der Universität
48 Bielefeld, Universitätsstraße

Dr. E. Niecke
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Tammannstraße 4

Die Synthese^[3] eines durch p_{π} - p_{π} -Bindungen stabilisierten Phosphor(V)-Derivats der Zusammensetzung $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{NP}(\text{NSiR}_3)_2$ mit $\text{R}=\text{CH}_3$ bot nunmehr die Möglichkeit, durch vollständige Röntgen-Strukturanalyse zu klären, ob trigonal-planare Koordination des Phosphors in einer stabilen Verbindung existiert. Zugleich sollte überprüft werden, in welchem Ausmaß für das Aminodiiminophosphoran neben (1) Anteile der polaren Grenzstrukturen (2a) und (2b) bei der Beschreibung der Bindungsverhältnisse zu berücksichtigen sind.



Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilylimino)phosphoran^[3], $\text{Fp}=46^\circ\text{C}$, kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c mit den Gitterkonstanten (bei 18°C) $a=17.905$, $b=10.654$, $c=13.236\text{ \AA}$; $\beta=109.27^\circ$; $V=2383\text{ \AA}^3$; $Z=4$.

Die Struktur wurde mit Diffraktometerdaten nach der direkten Methode der symbolischen Addition gelöst. Die Verfeinerung mit den Strukturfaktoren von 1045 bei 18°C beobachteten Reflexen nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate konvergierte zum R-Wert 4.3 %.

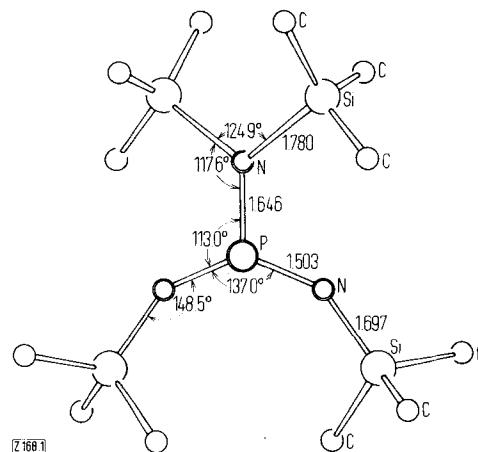


Abb. 1. Molekülstruktur von Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilylimino)phosphoran im Kristall (Bindungslängen in Å).

Das Molekül besitzt im Festkörper C2-Symmetrie. Das zentrale Phosphoratom weist eine planare, dreifache Koordination von Stickstoffatomen auf. Die unkorrigierten P—N-Bindungslängen betragen 1.503 und 1.646 Å (Abb. 1). Die formal Doppelbindungen entsprechenden P—N_{lmin}-Abstände lassen sich an der unteren Grenze aller bekannten Werte für PN-Bindungen^[4] einordnen. Offensichtlich ermöglicht die Planarität besonders starke π -Bindungen, die wahrscheinlich auch zur Stabilisierung des koordinativ ungesättigten Phosphors beitragen. Somit ist jedoch ein wesentlicher Anteil der polaren Grenzstrukturen (2) auszuschließen.

Die P—N_{Amin}-Bindung ist gegenüber einer Einfachbindung (1.77 Å in $\text{NaPO}_3\text{NH}_3^{[5]}$) signifikant verkürzt. Diese Bindungsverstärkung kann durch $d_{\pi}\text{-}p_{\pi}$ -Wechselwirkung zwischen Phosphor und Amin-Stickstoff erklärt werden. Obwohl die $\text{N}(\text{SiR}_3)_2$ -Gruppe um ca. 32° aus der PN₃-Ebene herausgedreht ist, ermöglicht die Beteiligung von d-Orbitalen noch eine solche Überlappung. Ähnliche Einflüsse bewirken wahrscheinlich die Verkürzung der Si—N_{lmin}-Bindungen (1.697 Å), während der Amin-Stickstoff durch eine normale Einfachbindung (1.780 Å) mit Silicium verknüpft ist. Die Si—N_{lmin}- π -Bindungsverstärkung ist in Einklang mit der Aufweitung des PNSi-Winkels auf 148.5°.