

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten ($\delta(\text{TMS})=0$ ppm, Kopplungskonstanten in Hz) [5] und ^{13}C -NMR-Daten ($\text{TMS}=0$ 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. Dolliver, 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 D_8 -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, breitbandenkoppelt; Varian CFT-20, 30% in D_6 -Benzol.

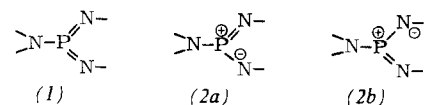
Phosphor(V) mit trigonal-planarer Koordination

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 $p\pi$ - $p\pi$ -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) $a=17.905$, $b=10.654$, $c=13.236$ Å; $\beta=109.27^\circ$; $V=2383$ Å³; $Z=4$.

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

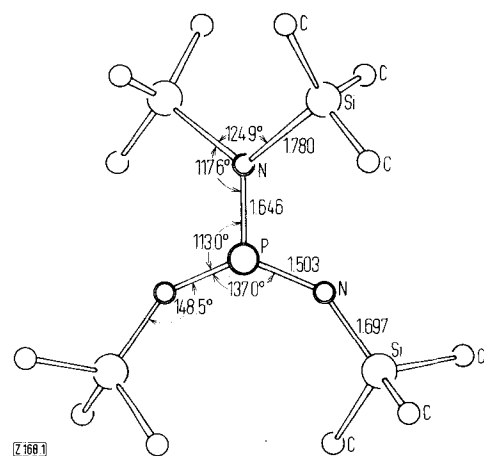


Abb. 1. Molekülstruktur von Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilylimino)phosphoran im Kristall (Bindungslängen in Å).

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_{imin}-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 NaPO_3NH_3 ^[5]) signifikant verkürzt. Diese Bindungsverstärkung kann durch d_π - p_π -Wechselwirkung zwischen Phosphor und Amin-Stickstoff erklärt werden. Obwohl die $\text{N}(\text{SiR}_3)_2$ -Gruppe um ca. 32° aus der PN_3 -Ebene herausgedreht ist, ermöglicht die Beteiligung von d-Orbitalen noch eine solche Überlappung. Ähnliche Einflüsse bewirken wahrscheinlich die Verkürzung der Si—N_{imin}-Bindungen (1.697 Å), während der Amin-Stickstoff durch eine normale Einfachbindung (1.780 Å) mit Silicium verknüpft ist. Die Si—N_{imin}- π -Bindungsverstärkung ist in Einklang mit der Aufweitung des PNSi-Winkels auf 148.5° .

Die Si—C-Abstände betragen im Mittel 1.871 Å. Die erfolgreiche Lokalisierung aller H-Atome zeigt, daß die Methylgruppen sterisch fixiert sind.

Eine ergänzende Tieftemperaturuntersuchung ist im Gange.

Eingegangen am 27. November 1974 [Z 168]

CAS-Registry-Nummern:

Bis(trimethylsilyl)amino-bis(trimethylsilylimino)phosphoran: 52111-28-1.

[1] Für pentakoordinierten Phosphor mit spirocyclischer Konstitution wurde auch eine quadratisch-pyramidale Geometrie beobachtet: J. A. Howard, D. R. Russell u. S. Trippett, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 856.

[2] J. Wiseman u. F. H. Westheimer, J. Amer. Chem. Soc. 96, 4262 (1974); zit. Lit.

[3] E. Niecke u. W. Flick, Angew. Chem. 86, 128 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 134 (1974); O. J. Scherer u. N. Kuhn, Chem. Ber. 107, 2123 (1974).

[4] H. R. Allcock: Phosphorus-Nitrogen Compounds. Academic Press, New York 1972.

[5] D. W. J. Cruickshank, Acta Crystallogr. 17, 671 (1964).

Konformation sterisch behinderter Benzyl-Radikale und -Kationen; ESR-Befunde im Vergleich zu Schlüssen aus Kalottenmodellen^[1]

Von Kurt Schreiner und Armin Berndt^[*]

Zur Deutung unerwarteter Solvolysengeschwindigkeiten der *p*-Nitrobenzoate von α,α -Dialkylbenzylalkoholen wurde – gestützt auf Betrachtungen an Stuart-Briegleb-Modellen – angenommen, daß in den entstehenden Benzyl-Kationen (1a)–(1d) die Ebenen des aromatischen Rings und des sp^2 -Zentrums infolge sterischer Hinderung „in eine orthogonale Anordnung gezwungen“ werden, „so daß die Mesomerie völlig unterdrückt ist“^[2]. Sterische Hinderung der Mesomerie soll auch die Geschwindigkeit der Bildung der α,α -Dialkylbenzyl-Radikale (2e) und (2f) durch Azoalkan-Thermolyse wesentlich beeinflussen^[2].

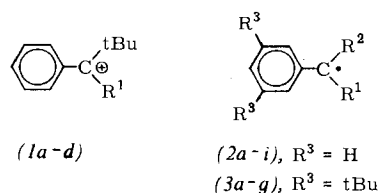


Tabelle 1. ESR-Kopplungskonstanten von Benzyl-Radikalen [G].

Radikal	R ¹	R ²	$a_{H_1}^H$	$a_{H_2}^H$	a_o^H	a_p^H	Verdrillungs- winkel [°] [a]	T [°C]
(2i) [b]	H	H	16.5	16.5	5.2	6.0	0	–70
(2h) [b]	Me	Me	16.5	16.5	5.2	6.0	0	–70
(3g)	H	t-Bu	16.35	0.26	4.93	5.75	0–10	–55
(3e)	Me	i-Pr	16.2 [c]	4.9 [c, d]	4.9 [c]	4.9 [c]	0–10	–45
(3f)	i-Pr	i-Pr	2.30, 0.36 [e]	2.30, 0.36 [e]	4.56	4.87	25	+20
(3a)	Me	t-Bu	17.8	[d]	4.4 [f]	4.4 [f]	25	–45
(3b)	Et	t-Bu	8.0	0.23	4.40	5.03	25	–55 [g]
(3c)	i-Pr	t-Bu	4.30, 0.46 [e]	0.46	1.95	2.18	55	+20
(2d)	t-Bu	t-Bu	0.47	0.47	0.91	0.31	90	+20

[a] $\pm 5^\circ$; [b] Lit. [3]; [c] ± 0.9 G, Linienbreite 2–3.5 G; [d] Feinstruktur der γ -Protonen nicht aufgelöst; [e] γ -Protonen; [f] ± 0.4 G, Linienbreite 1.6 G; [g] bis +20°C nachweisbar.

[*] Prof. Dr. A. Berndt und Dr. K. Schreiner
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

Diese Annahmen lassen sich im Falle der Radikale (2e) und (2f) direkt, im Falle der Kationen (1a)–(1d) anhand der entsprechenden Benzyl-Radikale, die nach Kalottenmodellen die gleiche Konformation haben wie die Kationen, ESR-spektroskopisch überprüfen, da ESR-Kopplungskonstanten ein direktes Maß für die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons, also die Mesomerie, sind.

Die für das α,α -Dimethylbenzylkation aus Kalottenmodellen abgelesene ebene Konformation^[2] wird durch die ESR-Kopplungskonstanten des α,α -Dimethylbenzylradikals (2h), die mit denen des unsubstituierten ebenen Benzylradikals (2i) übereinstimmen^[3], bestätigt. Für das α,α -Di-tert.-butylbenzylradikal (2d) haben wir kürzlich die orthogonale Konformation bewiesen^[4]. Zur Konformationsbestimmung der in ihrer sterischen Behinderung zwischen diesen beiden Extremen liegenden Radikale haben wir jetzt die Radikale (3a)–(3c) und (3e)–(3g) hergestellt (vgl. Tabelle 1).

Die tert.-Butylsubstituenten in *meta*-Stellung dienen der Vereinfachung der ESR-Spektren, sie haben keinen Einfluß auf die Konformation^[5]. Die kurzlebigen Radikale (3a), (3b), (3e) und (3g) wurden mit photochemisch erzeugten Triäthylsilyl-Radikalen^[6] bei den in Tabelle 1 angegebenen Temperaturen aus den zugehörigen Bromiden erhalten, die mehrere Tage bzw. mehrere Stunden beständigen Radikale (3c) bzw. (3f) durch reduktive Spaltung der Oxalsäurediester^[4] der zugehörigen Benzylalkohole. Die ESR-Kopplungskonstanten aller genannten Radikale sind in der Tabelle zusammengestellt.

ESR-Kopplungskonstanten von Protonen, die direkt an ein C-Atom der Spindichte p_i gebunden sind, und von Protonen von Methylgruppen an einem C-Atom der Spindichte p_i sind dieser Spindichte, d. h. praktisch der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons an diesem C-Atom, direkt proportional^[7, 8] (vgl. $a_p^H = 6.0$ G im ebenen (2i) und $a_p^H = 0.31$ G im orthogonalen (2d)). Ein Vergleich der Kopplungskonstanten der Ringprotonen der Radikale (3a)–(3c) mit denen des um 90° verdrehten Radikals (2d) zeigt daher unmittelbar, daß keines dieser Radikale orthogonale Konformation besitzt. Aus der mit 17.8 G gegenüber 16.5 G beim ebenen (2h) nur geringfügig erhöhten Kopplungskonstante der Methylprotonen an C₂ des Radikals (3a) folgt, daß (3a) nur schwach verdreht sein kann. (3e) muß nahezu planar sein, da $a_{CH_3}^H$ praktisch genau so groß ist wie im ebenen (2h). Sterische Hinderung der Mesomerie kann also bei der Bildung von (3e), (3f), (1a) und (1b) nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Durch Vergleich mit den für verdrehte Benzyl-Radikale nach dem INDO-Verfahren berechneten^[9] Kopplungskonstanten lassen sich für die Radikale (3a)–(3c), (3e) und (3f) die in Tabelle 1 aufgeführten Verdrillungswinkel abschätzen.

Die Diskrepanz zwischen den experimentell ermittelten und den anhand von Kalottenmodellen hergeleiteten Verdrillungswinkeln, die wir inzwischen auch bei sterisch behinderten