

Neue Element-Kohlenstoff-(p-p) π -Bindungen

Von Peter Jutzi^[*]

In den letzten Jahren wurden π -Systeme dargestellt, die neuartige (p-p) π -Bindungen zwischen Kohlenstoff und Elementen aus der dritten, vierten oder fünften Hauptgruppe des Periodensystems enthalten und größtenteils nach der klassischen Doppelbindungsregel nicht existent sein sollten. Die Stabilisierung von Phosphor-, Arsen- und Antimon-Kohlenstoff-(p-p) π -Bindungen gelang in resonanzstabilisierten, farbigen Verbindungen vom Cyanin- und Triphenylmethan-Typ sowie auch in aromatischen Systemen, die sich von Benzol, Naphthalin und Anthracen ableiten. Wismut- und Bor-Kohlenstoff-(p-p) π -Bindungen konnten ebenfalls in aromatischen Systemen verifiziert werden. Silicium- und Germanium-Kohlenstoff-(p-p) π -Bindungen wurden in äußerst reaktiven Derivaten des Sila- bzw. Germaäthylens nachgewiesen. Von den neuen π -Systemen werden charakteristische Reaktionen beschrieben. Die Bindungsverhältnisse gehen aus Röntgen-Strukturanalysen, Photoelektronen-, UV- und NMR-Spektren sowie aus Molekülrechnungen hervor. Verallgemeinerungsfähige Kriterien für die Existenz von nach der klassischen Doppelbindungsregel nicht erlaubten π -Systemen werden diskutiert.

1. Einleitung

Unter den Hauptgruppenelementen nehmen Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff insofern eine Sonderstellung ein, als sie zur Bildung stabiler (p-p) π -Bindungen befähigt sind. Von allen anderen Elementen sind mit wenigen Ausnahmen derartige (p-p) π -Bindungen unbekannt. Dies zeigt sich sehr deutlich beim Vergleich von Elementmodifikationen ($C-Si$, N_2-P_4 , O_2-S^8) sowie bei der Betrachtung von Strukturen vergleichbarer Verbindungen ($NO_3^- - PO_3^-$, $CO_2 - SiO_2$ etc.).

Experimentelle Fehlschläge bei Versuchen zur Verifizierung solcher π -Bindungen und theoretische Arbeiten, die auf *Pitzer*^[1] und *Mulliken*^[2] zurückgehen, führten zur Formulierung der sogenannten „klassischen Doppelbindungsregel“, wonach Elemente mit einer Hauptquantenzahl > 2 nicht zur Ausbildung von (p-p) π -Bindungen mit sich selbst oder mit anderen Elementen fähig sein sollen. In konsequenter Befolgung dieser

daß heute schon so manche Ausnahmen der klassischen Doppelbindungsregel bekannt sind.

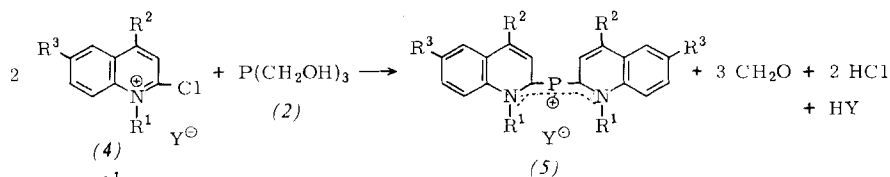
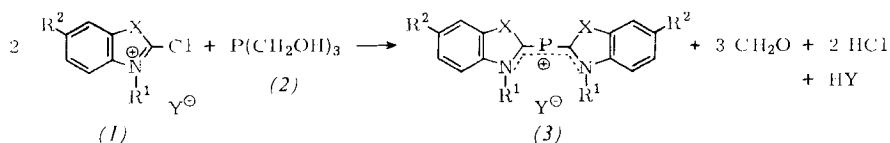
In diesem Fortschrittsbericht sollen Verbindungen vorgestellt werden, in denen erstmals (p-p) π -Bindungen zwischen P, As, Sb, Bi, Si oder Ge einerseits und Kohlenstoff andererseits verwirklicht werden konnten. Des weiteren werden auch Bindungssysteme mit $B=C$ -Doppelbindung beschrieben, welche zwar nicht der klassischen Doppelbindungsregel widersprechen, aber bis vor kurzem ebenfalls unbekannt waren.

2. P=C-, As=C-, Sb=C- und Bi=C-Bindungen

2.1. Farbstoffe mit P=C-, As=C- und Sb=C-Bindung

2.1.1. Phospha- und Arsamethincyanine

Nachdem *Gier*^[3] schon 1961 die Existenzmöglichkeit von $P \equiv C-\pi$ -Bindungen durch Nachweis des bereits bei $-130^\circ C$



X = S, NR¹

Y = BF₄, ClO₄

R¹ = CH₃, C₂H₅; R² = H, Br, OCH₃, CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂; R³ = H, Br, OCH₃

Regel wurden entsprechende Verbindungen mit El=El-Bindungen in die Reihe der „non existent compounds“ eingestuft.

Die durchaus reizvolle Aufgabe, eine Theorie durch das Experiment zu widerlegen, hat in letzter Zeit mehrere Arbeitskreise zu neuen Untersuchungen angeregt, mit dem Erfolg,

polymerisierenden $HC \equiv P$ aufgezeigt hatte, gelang 1964 im Arbeitskreis von *Dimroth* die erstmalige Darstellung einer stabilen Verbindung mit Phosphor-Kohlenstoff-3p-2p π -Bindung^[4]: Bei der Umsetzung von 2-Chlorbenzthiazolium- (1) bzw. 2-Chlorchinoliniumsalzen (4) mit Tris(hydroxymethyl)-phosphan entstehen die resonanzstabilisierten Phosphamethincyanine (3) und (5), gelbe bis tiefrote, kristalline, stabile Verbindungen.

[*] Doz. Dr. P. Jutzi
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Am Hubland

Von Märkl et al.^[5] wurde dieses Syntheseprinzip später unter Verwendung von Tris(trimethylsilyl)phosphan anstelle von (2) modifiziert.

Das Vorliegen von zweibindigem Phosphor der Koordinationszahl 3 konnte durch Kristallstrukturuntersuchungen^[6, 7] eindeutig bestätigt werden. So zeigt „Bis[*N*-äthyl-2-benzthiazol]monophosphamethincyanin-perchlorat“^{[[6]]} (Abb. 1) völlige Übereinstimmung mit der von Dimroth et al. postulierten Konstitution. Die beiden P—C-Abstände sind mit 1.76 Å deutlich kleiner als bei P—C-Einfachbindungen [zum Vergleich: (CH₃)₃P: 1.87 Å; (C₆H₅)₃P: 1.83 Å]. Der CPC-Winkel beträgt 105° [(CH₃)₃P: 100°; (C₆H₅)₃P: 103°].

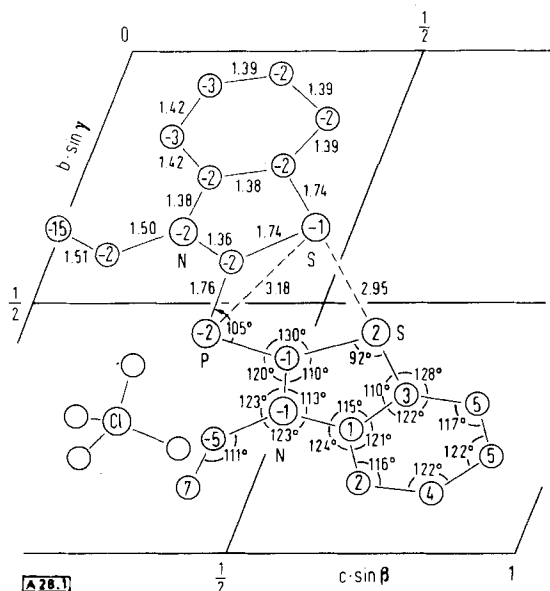
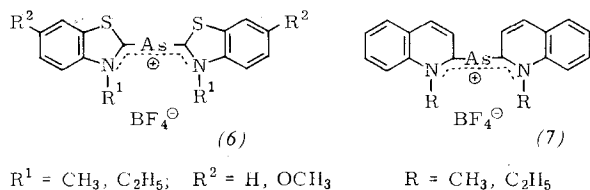


Abb. 1. y,z-Projektion eines Perchlorat-Anions und eines Phosphacyanin-Kations mit gemittelten Abständen [Å] und Winkeln. In den Kreisen sind die Abweichungen in 1/10 Å aus der Ebene $2x + y + 2z = 2$ angegeben.

Über spektroskopische und chemische Untersuchungen an Phosphamethincyaninen wurde von Dimroth^[9] vor kurzem zusammenfassend berichtet.

Den ersten Beweis für die Existenzfähigkeit stabiler Arsen-Kohlenstoff-(4p-2p)π-Bindungen erbrachte Märkl^[5] durch die Synthese von Arsamethincyaninen. In Analogie zu dem zur Synthese von Phosphamethincyaninen beschriebenen Reaktionsprinzip entstehen bei der Umsetzung mit Tris(trimethylsilyl)arsan Farbstoffe des Typs (6) und (7), die in Substanz beständig sind, sich in Lösung jedoch langsam zersetzen.



Die Elektronenanregungsspektren der Phospha- und Arsamethincyanine sind denjenigen von Methin- und Azamethincyaninen sehr ähnlich. In Übereinstimmung mit der von Kuhn^[8] diskutierten Störung des π-Elektronensystems in Cyaninen beobachtet man eine mit der abnehmenden Elektro-negativität des Heteroatoms parallele bathochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionsmaxima (Abb. 2)^[5, 9].

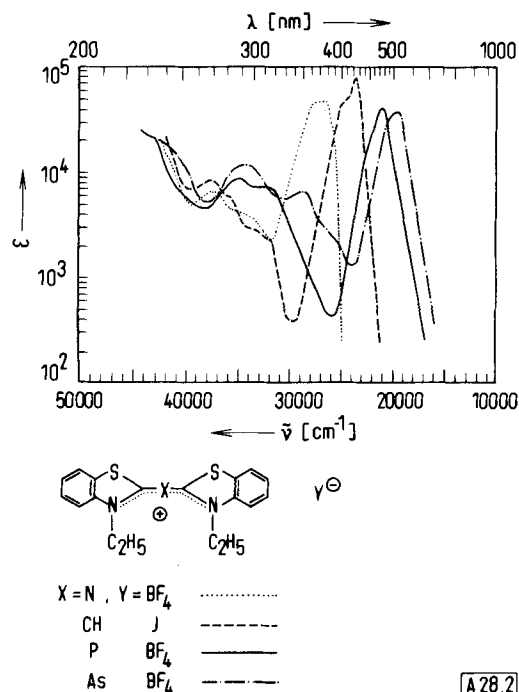
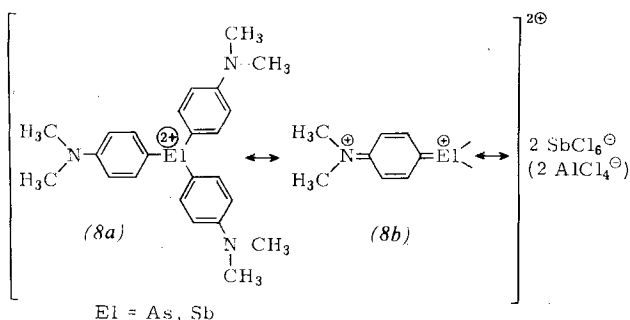


Abb. 2. Elektronenanregungsspektren von vergleichbaren Cyanin-Systemen mit zentralem N-, C-, P- oder As-Atom.

2.1.2. Resonanzstabilisierte Triarylarzen(v)- und -antimon(v)-Kationen

Bei rein organischen Triphenylmethanfarbstoffen wird eine ausgeprägte Mesomerie über das zentrale Carbenium-Ion angenommen. Die Synthese analoger Verbindungen mit zentralem Arsen- bzw. Antimonatom wurde kürzlich von Klar et al.^[10] beschrieben: Beim Erhitzen von Tris(4-dimethylamino-phenyl)arsendichlorid bzw. -antimondichlorid mit Antimon-pentachlorid bzw. Aluminiumtrichlorid bilden sich die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, äußerst schwerlöslichen Salze des Typs (8), die eine intensiv blaue Farbe aufweisen.



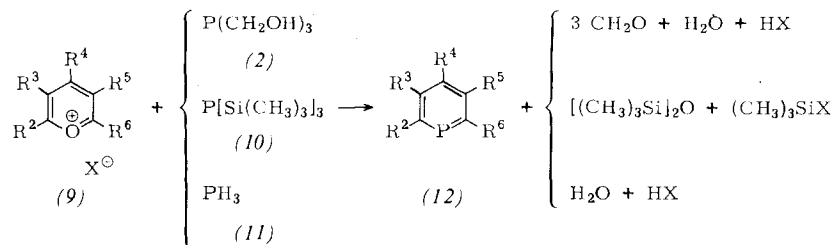
Aufgrund von Elektronen- und ¹H-NMR-Spektren erscheint eine Mesomerie (8a) ↔ (8b) und damit ein gewisser Doppelbindungscharakter der Element-Kohlenstoff-Bindungen plausibel. Eine (p-p)π-Wechselwirkung wird in diesen Systemen dadurch erleichtert, daß wegen der höheren effektiven Kernladung der Zentralatome die entsprechenden p-Orbitale weniger diffus sind und somit mit den C_{2p}-π-Orbitalen besser überlappen.

2.2. Phospha-, Arsa-, Stiba- und Bismutaarene

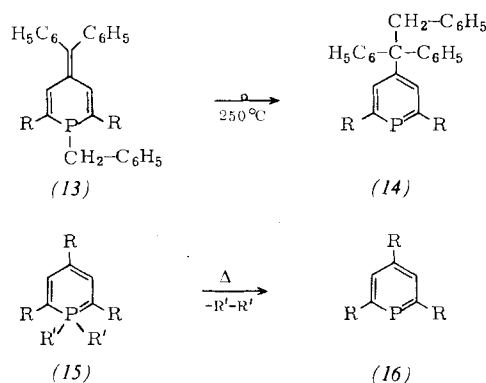
2.2.1. Darstellung und Struktur von Phosphaarenen

Die erstmalige Stabilisierung einer Phosphor-Kohlenstoff-(3p-2p)π-Bindung in einem Hückel-π-System gelang Märkl^[11]

im Jahre 1966. Umsetzung von 2,4,6-Triphenylpyranylium-tetrafluoroborat (9) mit Tris(hydroxymethyl)phosphan (2) führt zum überraschend stabilen, gelben 2,4,6-Triphenyl-1-phosphabenzol (2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin) (12), $R^{2,4,6} = C_6H_5$, $R^{3,5} = H$. Seither sind über 50 arylsubstituierte Phosphabenzole nach demselben Reaktionsprinzip^[9] unter modifizierten Bedingungen dargestellt worden. So entstehen aus (9) und Tris(trimethylsilyl)phosphan (10) ebenfalls Verbindungen des Typs (12)^[12], mit reinem Phosphan (11) konnten in einer säurekatalysierten Reaktion erstmals auch mono- und trialkylsubstituierte Phosphabenzole erhalten werden^[13].



Weitere Synthesemöglichkeiten bieten thermische Umlagerungs- und Eliminierungsreaktionen, so die intermolekulare Methylen-phosphacyclohexadien-Phosphabenzol-Umlagerung (13) \rightarrow (14)^[14] und die Überführung „nichtklassischer“ Phosphabenzolderivate (15) in „klassische“ Phosphabenzole (16)^[15].

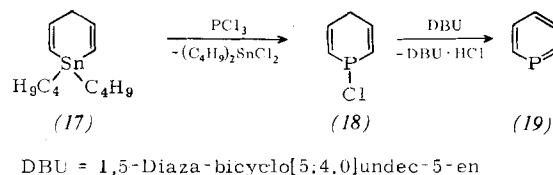


Zur Diskussion von Reaktionsmechanismen sowie für detailliertere Informationen sei auf Übersichtsartikel von Dimroth^[9] und Märkl^[16] verwiesen.

Der völlig unsubstituierte Grundkörper in der Reihe der Phosphabenzole konnte erstmals von Ashe^[17] nach einem gänzlich anderen Verfahren dargestellt werden: Aus 1-Chlor-1-phospha-2,5-cyclohexadien (18), erhältlich aus 1,1-Dibutyl-1-stanna-2,5-cyclohexadien (17) und PCl_3 , läßt sich mit Basen leicht Chlorwasserstoff abspalten, wobei in guter Ausbeute Phosphabenzol (19) entsteht.

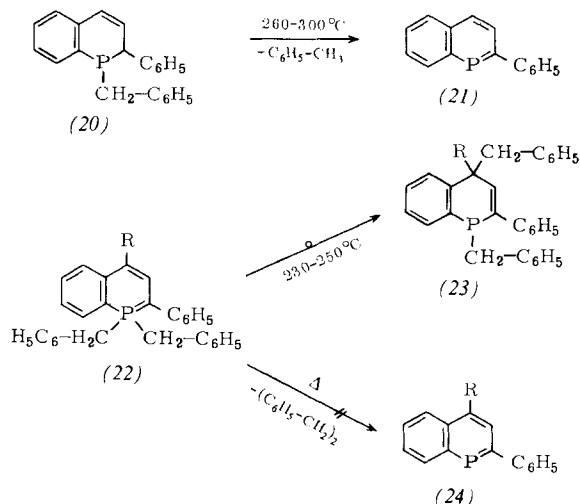
Phosphabenzol, eine farblose, flüchtige Flüssigkeit, ist im Vergleich zu substituierten Phosphabenzolen sehr reaktiv. Es erweist sich als äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich und ist nur unter Inertgas längere Zeit haltbar. Seine Struktur wird durch $^1\text{H-NMR}$ -, $^{31}\text{P-NMR}$, UV-, IR- und Massenspektren^[17] sowie Dipolmomentbestimmungen^[18] bestätigt.

Auf analoge Weise sind auch in 4-Stellung substituierte Phosphabenzol-Derivate aus entsprechenden Verbindungen des Typs (17) zugänglich^[19a, 30d].

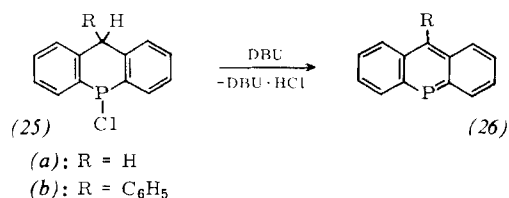


Benzanellierte Phosphabenzole haben im Vergleich zu substituierten Phosphabenzolen eine merklich geringere Bildungstendenz. So bildet sich zwar bei der Thermolyse von 1-Benzyl-2-phenyl-1,2-dihydro-1-phosphanaphthalin (20) das schwach gelbe, an der Luft beständige, kristalline 2-Phenyl-1-

phosphanaphthalin (21)^[19], 1,1-Dibenzyl-1-phosphanaphthalin (22) reagieren jedoch bereits nicht mehr analog (15) zu Phosphanaphthalinen (24), sondern lagern sich unter Benzylgruppenwanderung zu 1,4-Dibenzyl-1,4-dihydro-1-phosphanaphthalinen (23) um^[20]. Diese sind als tertiäre Phosphane gegenüber Phosphanaphthalinen energetisch begünstigt.

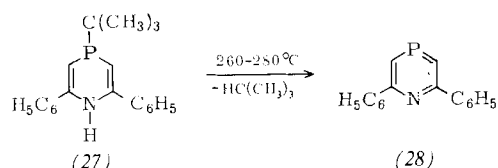


Das dibenzanellierte Derivat, 9-Phosphaanthracen (Dibenzo[*b,e*]phosphorin), ist – entsprechend der aus der π -Elektronendichteverteilung resultierenden Reaktivität der Stellungen 9 und 10 im Anthracen selbst – bereits so instabil, daß es sich nicht isolieren läßt. Das bei der Umsetzung von 9-Chlor-9,10-dihydro-9-phosphaanthracen (25a) mit Hilfsbasen ent-



stehende 9-Phosphaanthracen (26a) kann nur in Lösung UV-spektroskopisch nachgewiesen werden^[21]. Erst nach Einführung einer Phenylgruppe in 10-Stellung wird die Reaktivität durch sterische Abschirmung verringert: 10-Phenyl-9-phosphaanthracen (26b) ist eine isolierbare, kristalline, aber recht luftempfindliche Verbindung^[22].

Das Verfahren zur Darstellung des Phosphanaphthalins (21) ist auch zur Synthese von Derivaten des 1-Aza-4-phosphabenzols – eines neuen Typs von Aromaten mit P=C-Bindung – nutzbar. So entsteht bei der Thermolyse von 2,6-Diphenyl-4-tert.-butyl-1,4-dihydro-1-aza-4-phosphabenzol (27) das 2,6-Diphenyl-1-aza-4-phosphabenzol (28) als schwach gelbes, viskoses Öl^[23].



Über den aromatischen Charakter und die genauen Bindungsverhältnisse von Phosphabenzolen informieren spektroskopische und Kristallstruktur-Untersuchungen^[24, 25]. Das Ergebnis einer Röntgen-Strukturanalyse^[24] von 2,6-Dimethyl-4-phenyl-1-phosphabenzol ist in Abbildung 3 wiedergegeben. Der vor allem interessierende C—P—C-Abstand liegt mit 1.74 Å zwischen den Werten für die P—C-Bindungen in Triphenylphosphan (1.83 Å) und für die P=C-Bindung in Triphenylmethylenphosphoran (1.65 Å). Die im Vergleich zum Benzol auftretende Winkelaufweitung im Heterocyclen wird durch den relativ längeren P—C-Abstand verursacht. Der Phosphabenzolring erweist sich als nahezu eben.

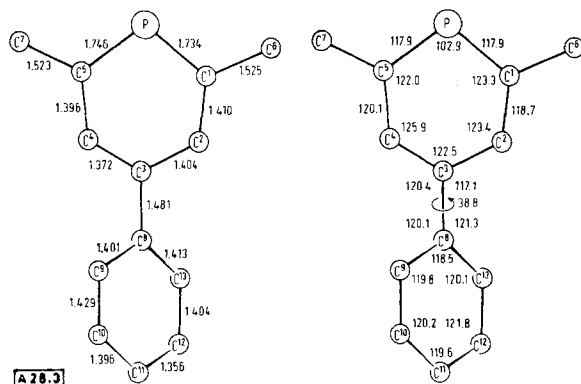


Abb. 3. Projektion eines 2,6-Dimethyl-4-phenyl-1-phosphabenzol-Moleküls entlang a. Linke Seite: Bindungslängen [Å]; maximale Standardabweichung ± 0.012 Å. Rechte Seite: Bindungswinkel [°]; maximale Standardabweichung $\pm 0.8^\circ$.

Die ^1H -NMR-Spektren aller Phosphabenzole bestätigen den aromatischen Charakter dieser Verbindungen. Die Delokalisierung der π -Elektronen im Grundzustand geht aus dem Ringstromeffekt hervor, der die Resonanz der Ringprotonen bei relativ niedrigen Feldstärken bewirkt (vgl. Abschnitt 2.2.4).

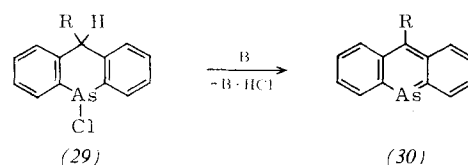
Die ungewöhnliche elektronische Situation am Phosphoratom bei Verbindungen mit dreibindigem Phosphor der Koordinationszahl 2 zeigt sich deutlich in den ^{31}P -NMR-Spektren: Der Phosphorkern erfährt in Phosphabenzolen nur eine geringe Abschirmung; die ^{31}P -Resonanzsignale erscheinen zwischen $\delta = -170$ und -180 ppm [gegen 85proz. H_3PO_4 , ext.],

in normalen tertiären Phosphanen hingegen zwischen 0 und -60 ppm^[9].

Die UV-Spektren von Phosphabenzolderivaten sind denjenigen entsprechender Pyridin- und Benzolderivate sehr ähnlich (vgl. Abschnitt 2.2.4).

2.2.2. Darstellung von Arsa-, Stiba- und Bismutaarenen

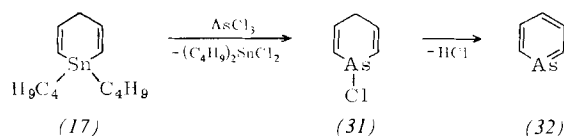
Den ersten Hinweis auf die Möglichkeit der Stabilisierung einer Arsen-Kohlenstoff-(4p-2p) π -Bindung in einem Hückel-Aromaten erhielten wir^[26] und etwa gleichzeitig auch Bickelhaupt et al.^[27] bei der Umsetzung von 9-Chlor-9,10-dihydro-9-arsaanthracen (29a) mit Basen wie DBU oder Triäthylamin. Hierbei entsteht das gelbe 9-Arsaanthracen (30a), welches allerdings nur in Lösung stabil ist und bei Isolierungsversuchen polymerisiert.



| | (a) | (b) | (c) | (d) | (e) |
|---|-----|------------------------|-----|-----|----------------|
| R | H | C_6H_5 | Cl | Br | OCH_3 |

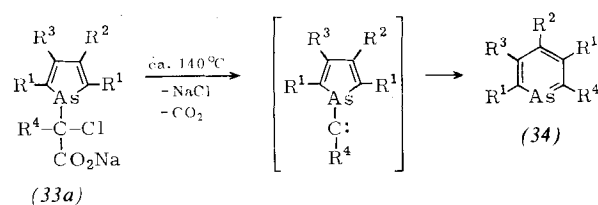
Inzwischen sind auch in 10-Stellung substituierte 9-Arsaanthracen-Derivate (30b)–(30e) dargestellt worden; die Stabilität dieser Heteroarene wird nur durch die Einführung einer Phenylgruppe merklich erhöht^[28].

Die Synthese des unsubstituierten Arsabenzols gelang Ashe nach dem schon bei der Darstellung von Phosphabenzol erfolgreichen Verfahren^[17]: Umsetzung von 1,1-Dibutyl-1-stanna-2,5-cyclohexadien (17) mit Arsenichlorid zu (31) und anschließende HCl-Eliminierung führen zum Arsabenzol (32), einer farblosen, sehr reaktiven Verbindung.



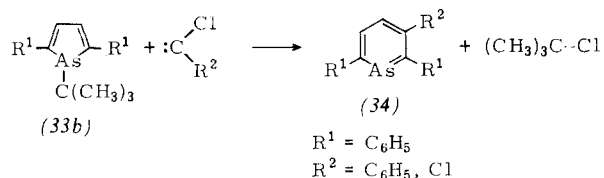
Das ^1H -NMR- sowie das UV-Spektrum von (32) sprechen für den aromatischen Charakter des Moleküls (vgl. Abschnitt 2.2.4.).

Wesentlich stabiler sind arylsubstituierte Arsabenzole (34), die bei der Thermolyse von Arsolen (33a) durch intramolekulare Carben-Einschiebung erhalten werden^[29, 30].



$\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{Naphthyl}, p\text{-Tolyl}$
 $\text{R}^{2,3} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{H}$
 $\text{R}^4 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{Cl}, \text{H}$

Substituierte Arsabenzole (34) sind auch durch Umsetzung von Arsolen des Typs (33b) mit Phenylchlorcarben oder Dichlorcarben zugänglich. Diese Synthese ist der klassischen Pyridinsynthese durch Ringerweiterung von Pyrrolen analog^[30 a, b].



Weitere Arsabenzole mit zum Teil interessanten funktionellen Substituenten in 4-Stellung ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$, $\text{t-C}_4\text{H}_9$, OCH_3 , OC_2H_5 , CHO , COOC_2H_5 , $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$) können ausgehend von entsprechenden Stannacyclohexadienen (17) hergestellt werden^[30 c, d]. Die Formylgruppe im intensiv nach Benzaldehyd riechenden „Arsabenzaldehyd“ zeigt eine ganz normale elektrophile Reaktivität (Aldolreaktion und -kondensation mit Aceton)^[30 e].

Eine Röntgen-Strukturanalyse^[31] des 2,3,6-Triphenyl-1-arsabenzols zeigt (Abb. 4), daß der Heterocyclus innerhalb der Fehlergrenzen planar ist (C_{2v} -Symmetrie). Der As—C-Abstand ist mit 1.872 Å kürzer als eine Standard-As—C-σ-Bindung mit 1.96 Å. Die Abweichungen der Winkel im Ring von 120° sind wiederum eine Folge der ungleichen As—C- und C—C-Bindungslängen.

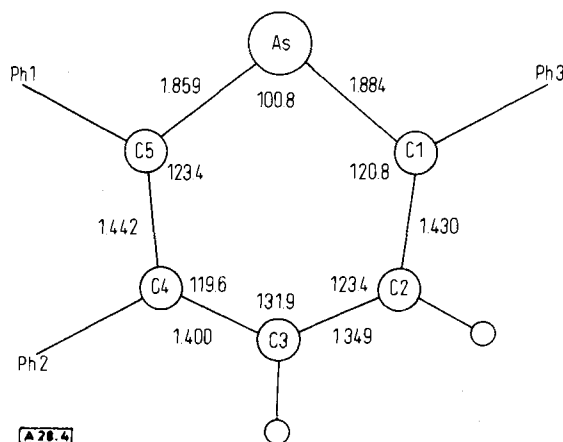
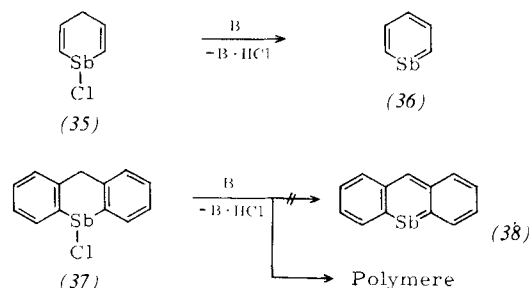


Abb. 4. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] im C_5As -Ring von 2,3,6-Triphenylarsenin. Standardabweichungen: As—C 0.014, C—C 0.02 Å; C—As—C 0.6, As—C—C 1.0, C—C—C 1.3°.

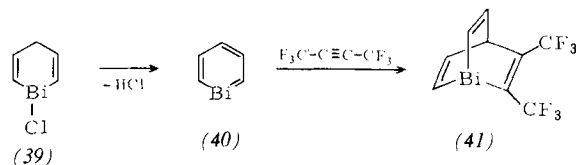
Nach aller bisher geschilderter Erfahrung mußte es als höchst überraschend angesehen werden, daß sogar Verbindungen mit (5p-2p) π -Orbitalüberlappung unter bestimmten Bedingungen stabil sind. Ashe^[32] jedoch gelang es, durch HCl-Eliminierung aus 1-Chlor-1-stiba-2,5-cyclohexadien (35) das Stibabenzol (36) herzustellen und eindeutig zu charakterisieren. Stibabenzol ist in Substanz allerdings nur bei tiefer Temperatur ($\lesssim -80^\circ\text{C}$) beständig und polymerisiert beim Erwärmen, läßt sich aber in Lösung unter Inertgas gut handhaben.

Versuche, nach dem zur Synthese von (30) bewährten Reaktionsprinzip auch 9-Stibaanthracen (38) herzustellen, schlugen fehl^[33]. Zwar kann aus 9-Chlor-9,10-dihydro-9-stibaanthracen (37) mit Hilfsbasen quantitativ HCl abgespalten werden, es entstehen jedoch auch bei tieferer Temperatur nur

polymere Produkte. Der geringere Gewinn an Resonanzenergie im Anthracen-System reicht zur Stabilisierung einer $\text{Sb}=\text{C}$ -Bindung nicht mehr aus.



Selbst eine (6p-2p) π -Bindung läßt sich durch Abfangreaktionen bei tiefer Temperatur nachweisen. Bei der HCl-Abspaltung aus 1-Chlor-1-bismuta-2,5-cyclohexadien (39) erhielt Ashe^[34] das nur in Lösung stabile Bismutabenzol (40), welches durch Umsetzung mit Hexafluor-2-buten als Diels-Alder-Addukt (41) charakterisiert wurde.



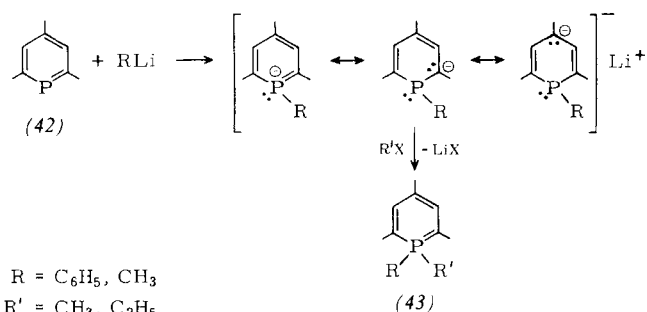
2.2.3. Reaktionen von Phospha-, Arsa-, Stiba- und Bismutaarenen

Von den neuen Heteroaromaten ist besonders die Chemie der substituierten Phosphabenzole intensiv untersucht und von Dimroth^[9] und Märkl^[16] schon in Übersichtsartikeln beschrieben worden. Die interessantesten Ergebnisse sollen hier kurz zusammengefaßt und ergänzt werden.

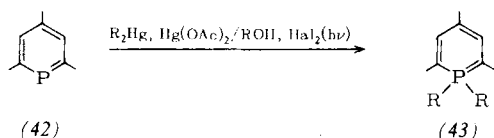
Auffallend ist die im Vergleich zu Pyridinen sehr geringe Nucleophilie von Phosphabenzolen, die nach dem Pearsonschen Säure-Base-Konzept^[35] in die Reihe der „weichen“ Basen gehören. Man beobachtet keine Reaktion mit „harten“ Säuren: Protonierungs-, Alkylierungs- sowie Acylierungsversuche verliefen negativ. Der berechnete pKs-Wert (≈ -10) von Phosphabenzolium-Salzen unterscheidet sich deutlich vom pKs-Wert (≈ 5) des Pyridinium-Ions^[36]. Reaktionen mit „weichen“ Säuren sind hingegen durchaus möglich: 2,4,6-Triphenyl-1-phosphabenzol (12) ($\text{R}^{2,4,6} = \text{C}_6\text{H}_5$) vermag mit Übergangsmetallen wie Tantal^[37], Chrom^[38], Molybdän^[38], Wolfram^[38], Ruthenium^[37], Rhodium^[37], Palladium^[37], Kupfer^[37] und Gold^[39] σ -Komplexe zu bilden. Von diesen Komplexen sind diejenigen mit Cr, Mo, W und Au durch spektroskopische und Strukturuntersuchungen eindeutig belegt. So zeigt die Kristallstruktur von Pentacarbonyl(2,4,6-triphenyl-1-phosphabenzol)chrom(0)^[40], daß im σ -Komplex alle Bindungslängen im heteroaromatischen Ring denjenigen des freien Liganden entsprechen. Die Geometrie des komplexgebundenen Phosphabenzols läßt sich am besten unter Annahme eines sp^2 -hybridisierten Phosphoratoms beschreiben.

Substituierte Phosphabenzole (42) zeigen in vielen Reaktionen ein ausgeprägt elektrophiles Verhalten: So reagieren sie mit Organolithium- oder -magnesiumverbindungen zu intensiv farbigen Anionen, die von elektrophilen Agentien entweder am P-Atom oder an den C-Atomen 2 oder 4 angegriffen

werden^[41]; bei der Umsetzung mit S_N1-reaktiven Alkylhalogeniden entstehen hierbei als thermodynamisch stabilste Produkte 1,1-disubstituierte „nichtklassische“ Phosphabenzole (43), tieffarbige, meist stark fluoreszierende Verbindungen mit Phosphor-Kohlenstoff-(p-d)π-Bindung.



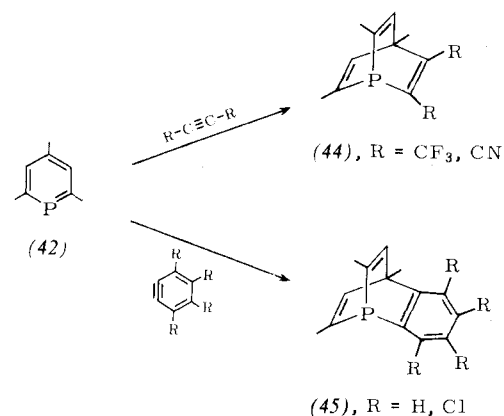
Die Oxidation von „klassischen“ zu „nichtklassischen“ Phosphabenzolen gelingt des weiteren auch durch radikalisch ablaufende Reaktionen, wie Umsetzungen mit Quecksilberverbindungen und mit Halogenen zeigen^[9].



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4, \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4, (\text{CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2, 2,2'\text{-Biphenyldiyl}, \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{Cl}, \text{Br}$

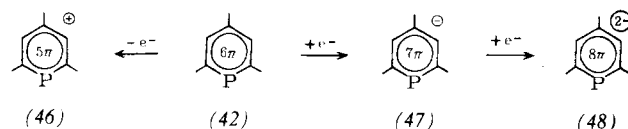
Mit Oxidantien wie Sauerstoff, Halogenen, Salpetersäure oder Wasserstoffperoxid erfolgt je nach Reaktionsführung Angriff an verschiedenen Ringpositionen, wobei entweder 1,1-disubstituierte λ⁵-Phosphabenzole oder unter Abbau des 6 π-Systems Phosphinsäurederivate und andere Oxidationsprodukte entstehen^[9].

Der Dien-Charakter von Phosphabenzolen ist nur wenig ausgeprägt. Wie beim Benzol laufen Diels-Alder-[π4_s + π2_s]-Cycloadditionen nur mit hochreaktiven Dienophilen wie Hexafluor-2-buten, Dicyanacetylen oder Arinen ab, wobei die Verbindungen (44) bzw. (45) entstehen^[42-44].



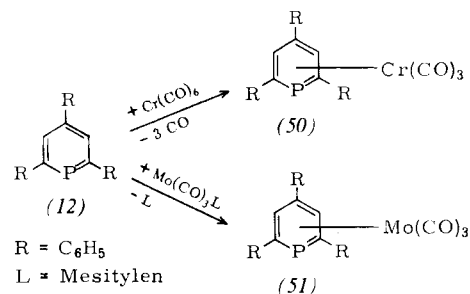
Substituierte Phosphabenzole reagieren um so leichter, je elektronenreicher sie sind. Retro-Diels-Alder-Reaktionen werden nicht beobachtet.

Elektronenübertragungsreaktionen im π-System von Phosphabenzolen haben zu interessanten Ergebnissen geführt. So können substituierte Phosphabenzole sehr leicht zu in Lösung recht beständigen, luftstabilen Radikalkationen (46) oxidiert werden. ESR-Untersuchungen zeigen, daß diese Radikale noch den intakten Phosphabenzolring enthalten. Wesentlich instabiler sind die durch Elektronenaufnahme entstehenden Phosphabenzolanionen (47) und (48).



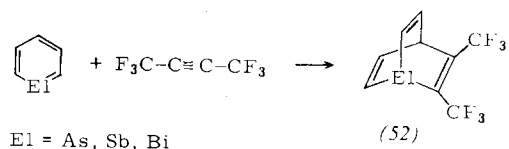
Durch ESR-Experimente und Redoxreaktionen konnte eine schrittweise Reduktion über das paramagnetische Monoanion (47) zum diamagnetischen Dianion (48) nachgewiesen werden^[9]. Die leichte Bildung der Anionen (47) und (48) ist in Einklang mit den im Vergleich zum Pyridin niedrigen Halbstufenreduktionspotentialen von Phosphabenzolen.

Phosphaarene können in Komplexen mit Übergangsmetallen nicht nur als σ-, sondern auch als π-gebundene Liganden fungieren. So führt Umsetzung von 2,4,6-Triphenyl-1-phosphabenzol (12) mit Cr(CO)₆ in siedendem Dibutyläther zu Tricarbonyl(2,4,6-triphenyl-η⁶-1-phosphabenzol)chrom(0) (50), mit Tricarbonyl(mesitylen)molybdän(0) bereits bei Raumtemperatur zur analogen Molybdänverbindung (51)^[45].



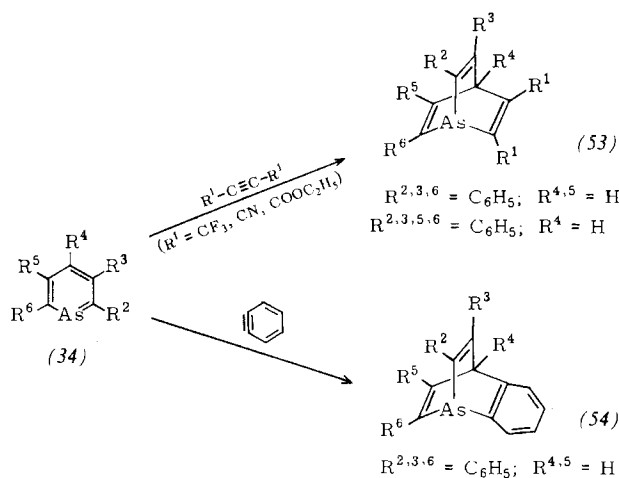
Die Röntgen-Strukturanalyse^[46] von (50) bestätigt das Vorliegen eines echten π-Aren-Komplexes, die Cr(CO)₃-Gruppe ist zentrisch an den Phosphabenzolring gebunden.

Über das Reaktionsverhalten von Arsa-, Stiba- und Bismutaarenen ist hingegen erst wenig bekannt. Lediglich Diels-Alder-Reaktionen sind bisher beschrieben worden. So ergeben Arsa-, Stiba- und – wie schon erwähnt – auch Bismutabenzol mit Hexafluor-2-buten die entsprechenden Cycloaddukte (52)^[44].

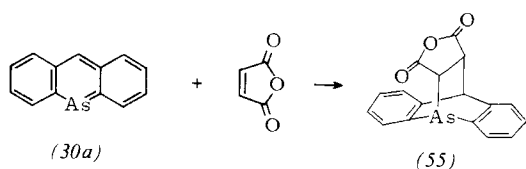


Im Gegensatz zu arylsubstituierten Phosphabenzolen können arylsubstituierte Arsabenzole auch mit weniger reaktiven Dienophilen zu Verbindungen des Typs (53) umgesetzt werden, besitzen also eine vergleichsweise ausgeprägtere Dien-Reaktivität; Cycloadditionen mit Arinen führen zu Arsabarrenen (54)^[47].

Erwartungsgemäß laufen Diels-Alder-Reaktionen im Anthracensystem auch mit schwachen Dienophilen unter sehr



milden Bedingungen ab, z. B. addiert 9-Arsaanthracen Maleinsäureanhydrid unter Bildung von (55) [26].



2.2.4. Photoelektronen-, UV- und ¹H-NMR-Spektren

Photoelektronen(PE)-Spektren

Für Eigenschaften und Reaktivität einer Verbindung sind die obersten besetzten Molekülorbitale (HOMO) von prinzipieller Bedeutung. Über ihre Zuordnung und Energie geben PE-Spektren Auskunft. Aus der Reihe der neuen Heteroarene sind von Phospha-, Arsa- und Stibabenzol, von 2,4,6-Tri-tert-butyl-1-phosphabenzol, von 10-Phenyl-9-phosphaanthracen und von 10-Phenyl-9-arsaanthracen Photoelektronenspektren veröffentlicht und mit den bereits bekannten Spektren von Benzol- und Pyridinderivaten verglichen worden [48–50].

Tabelle 1. Vertikale Ionisierungsenergien für Benzol, Pyridin, Phospha-, Arsa- und Stibabenzol und deren Zuordnung.

| PE-Bande | | I_v [eV] | | | | |
|----------|-----------------|------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------|
| 1. | $a_1 \sigma, n$ | 9.7 | $b_1 \pi$ | $b_1 \pi$ | $b_1 \pi$ | $e_{1g} \pi$ |
| 2. | $a_2 \pi$ | 9.8 | $a_2 \pi$ | $a_2 \pi$ | $a_2 \pi$ | $e_{2g} \pi$ |
| 3. | $b_1 \pi$ | 10.5 | $a_1 \sigma, n$ | $a_1 \sigma, n$ | $a_1 \sigma, n$ | $a_{2u} \pi$ |
| 4. | $b_2 \sigma$ | 12.5 | $b_2 \sigma$ | $b_2 \sigma$ | $b_2 \sigma$ | |
| 5. | $b_1 \pi$ | 12.6 | $b_1 \pi$ | $b_1 \pi$ | $b_1 \pi$ | |

In Tabelle 1 sind die vertikalen Ionisierungspotentiale von Benzol, Pyridin, Phospha-, Arsa- und Stibabenzol zusammengestellt. Die Zuordnung der einzelnen Banden zu π - und n/σ -Ionisationsprozessen stützt sich sowohl auf charakteristische Bandenformen als auch auf Modellrechnungen.

Mit abnehmender Elektronegativität des Heteroatoms geht eine Abnahme der Ionisierungsenergien einher. Die nach ab initio- [48] und CNDO/2- [36] Rechnungen ermittelte MO-Sequenz wird durch die PE-Daten glänzend bestätigt, insbesondere auch die bei diesen Heteroaromaten erstmalig beobachtete Sequenzumkehr der beiden obersten besetzten MOs: Während beim Pyridin das $a_2(\pi)$ -Orbital [Knoten am Heteroatom]

wie erwartet energiereicher ist als das $b_1(\pi)$ -Orbital [Bauch am Heteroatom], sind die Verhältnisse bei Phospha-, Arsa- und Stibabenzol genau umgekehrt; hier ist das $b_1(\pi)$ -Orbital jeweils das HOMO. Verständlich wird diese Umkehr anhand von berechneten Elektronendichteverteilungen [36, 48]: Stickstoff als Heteroatom wirkt insgesamt als Elektronenacceptor und stabilisiert das $b_1(\pi)$ -Orbital; Phosphor, Arsen und Antimon zeigen den gegenteiligen Effekt und stabilisieren dadurch das $a_2(\pi)$ -Orbital.

Ein eindeutiger Beweis für diese ungewöhnliche Sequenz der beiden obersten besetzten π -MOs konnte durch Vergleich der PE-Spektren von 9-Phenylanthracen, 9-Phenylacridin, 10-Phenyl-9-phospha- und 10-Phenyl-9-arsaanthracen erbracht werden [50], da im Unterschied zum Benzolsystem das höchste π -MO im Anthracensystem nicht entartet ist.

Die Energien der freien Elektronenpaare an den Heteroatomen [$a_1 \sigma/n$] sind qualitativ von derselben Größenordnung aufgrund unterschiedlicher Mischungsverhältnisse von s - und p -Atomorbitalen. Analoge Effekte findet man beim Vergleich von NH_3 mit PH_3 , AsH_3 und SbH_3 [51].

Der Einfluß von d -Orbitalen am Heteroatom auf die Bindungsverhältnisse der neuen Aromaten wird unterschiedlich eingeschätzt: Nach Rechnungen von Heilbronner et al. [48] ist für die Energie aller Molekülorbitale die Berücksichtigung von d -Orbitalen zu vernachlässigen, nach Schweig et al. [36] werden die einzelnen MOs verschieden stark durch Wechselwirkung mit d -Orbitalen stabilisiert.

Elektronenspektren

Beim Vergleich der Elektronenspektren analoger Derivate von Benzol, Pyridin, Phospha-, Arsa- und Stibabenzol beobachtet man deutlich strukturelle Ähnlichkeiten in den Bandenkonturen sowie einen systematischen Gang hinsichtlich der längstwelligsten Absorptionsmaxima. Der Einfluß des Heteroatoms äußert sich in einer bathochromen Verschiebung der π - π^* -Übergänge. Eine geringer werdende π - π^* -Anregungsenergie läuft parallel mit der Abnahme der Elektronegativität des Heteroatoms und der ebenfalls abnehmenden Bindungsstärke entsprechender $\text{E}=\text{C}$ -Bindungen.

Tabelle 2 zeigt einen Vergleich der längstwelligsten Absorptionen von Benzol, Pyridin, Phospha- [17], Arsa- [17] und Stibabenzol [32] (die Extinktionswerte sind durch die Aufhebung von

Tabelle 2. Längstwellige UV-Absorption von Benzol, Pyridin, Phospha-, Arsa- und Stibabenzol.

| λ_{max} [Å] | 256 | 250 | 246 | 268 | 312 |
|----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 200 | 192 | 213 | 219 | 236 |
| | 180 | 175 | | | |

Übergangsverboten nicht vergleichbar). Abbildung 5 zeigt die Spektren im langwelligen Bereich von Anthracen, Phospha-

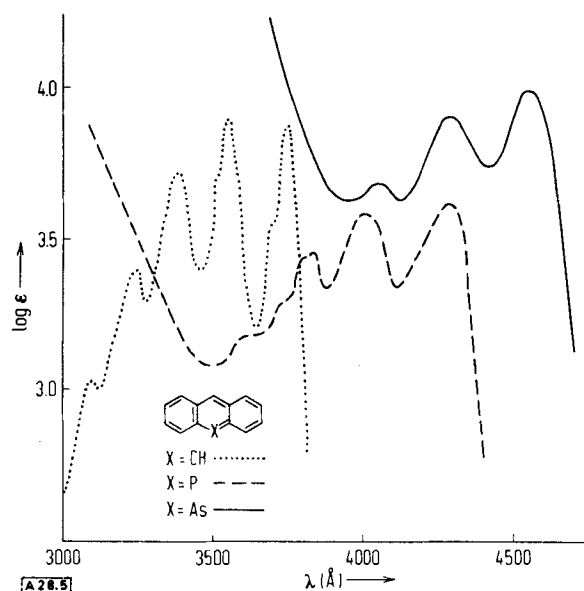


Abb. 5. UV-Spektren von Anthracen (in Cyclohexan), 9-Phosphaanthracen (in Toluol) und 9-Arsanthracen (in THF).

und Arsaanthracen^[26]; hier fällt die nahezu deckungsgleiche Struktur der längstwelligen Absorptionsbanden von Phospha- und Arsaanthracen sowie deren große Ähnlichkeit zur $^1/L_A$ -Bande des Anthracens auf.

^1H -NMR-Spektren

Nach den ^1H -NMR-Spektren sind die neuen Heterocyklen in dem Sinne aromatisch, als sie einen ausgeprägten Ringstromeffekt aufweisen^[9, 16, 17, 32]. Die Resonanzen der Ringprotonen liegen bei relativ geringer Feldstärke. Beim Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von Pyridin, Phospha-, Arsa- und Stibabenzol ist die in der gleichen Reihenfolge auftretende Verschiebung zu tieferem Feld für die zum Heteroatom α -ständigen CH-Protonen besonders auffallend (Tabelle 3).

Tabelle 3. Chemische Verschiebungen [ppm] und Kopplungskonstanten [Hz] in den ^1H -NMR-Spektren von Pyridin [104], Phospha-, Arsa- und Stibabenzol [105].

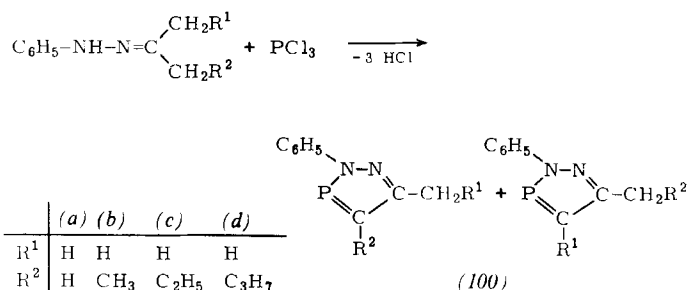
| | δ_{2-H} | δ_{3-H} | δ_{4-H} | $J_{2,3}$ | $J_{3,4}$ | $J_{2,4}$ | $J_{3,5}$ | $J_{2,5}$ | $J_{2,6}$ | J_{ecu} |
|--|----------------|----------------|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------|
| | 8.29 | 7.38 | 7.75 | 5.5 | 7.5 | 1.9 | 1.6 | 0.9 | 0.4 | |
| | 8.61 | 7.72 | 7.38 | 10.0 | 9.1 | 1.25 | 1.80 | 1.25 | -1.90 | 38 |
| | 9.11 | 7.83 | 7.53 | 10.2 | 8.1 | 1.05 | 2.45 | 1.06 | -1.3 | |
| | 10.94 | 8.24 | 7.78 | 9.0 | 11.5 | 1.0 | 1.0 | 4.0 | -4.0 | |

Bei Molekülen mit stark polaren Gruppierungen ist damit zu rechnen, daß die elektrischen Dipolmomente zu einer Veränderung der Ladungsdichte an bestimmten Protonen führen. Das Dipolmoment im Pyridin bewirkt eine Entschirmung der α -ständigen Protonen. Beim Übergang von Pyridin zu Phospha-, Arsa- und Stibabenzol sollte man eine Abnahme dieses Effekts und damit für die α -Protonen eine Resonanz bei höheren Feldstärken erwarten. Die beobachtete Verschiebung zu niedrigeren Feldstärken wird deshalb auf den überwie-

genden Einfluß der magnetischen Anisotropie des zunehmend größer werdenden Heteroatoms zurückgeführt^[32].

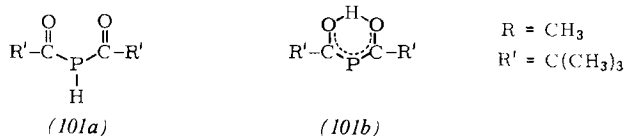
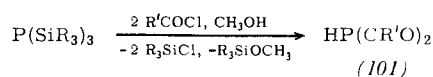
2.3. Andere P=C-Systeme

Schon 1967 beschrieben russische Autoren einen verblüffend einfachen Zugang zu Verbindungen mit Phosphor-Kohlenstoff-(3p-2p) π -Bindung: So entstehen bei der Umsetzung der Phenylhydrazone des Dimethyl-, Methyläthyl-, Methylpropyl- sowie Methylbutylketons mit Phosphortrichlorid Isomerengemische von 1,2,3-Diazaphospholen des Typs (100)^[106].



Die Struktur dieser Verbindungen ist durch ^1H - und ^{31}P -NMR-, IR- und Elektronenspektren sowie durch Elektronenbeugungsexperimente gesichert^[107]. Beim Vergleich der Elektronenspektren von (100) mit denen entsprechender 1,2,3-Triazole zeigt sich eine geringe bathochrome Verschiebung, wie man sie auch beim Übergang von Pyridinen zu Phosphabenzolen beobachtet. Die P=C-Bindungslänge entspricht mit 1.75 Å ebenfalls den Erwartungen.

Kürzlich konnte erstmals eine Keto-Enol-Tautomerie unter Beteiligung eines P=C-Bindungssystems nachgewiesen wer-



den^[108]. Bei der schrittweisen Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)phosphan mit Pivaloylchlorid und Methanol entsteht Dipivaloylphosphan (101), das nach spektroskopischen Befunden in der Keto- (101a) und in der Enolform (101b) vorliegt. Zunehmende Polarität des Lösungsmittels begünstigt dabei die Ketoform.

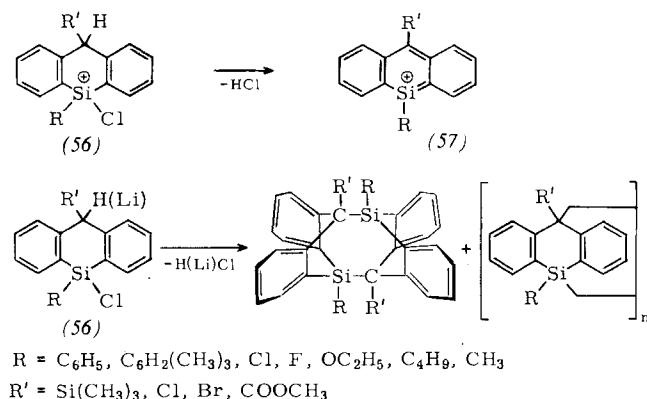
Eine Röntgen-Strukturanalyse bei -80 °C bestätigte, daß (101) im festen Zustand in der Enolform vorliegt (R-Wert: 7.4%; P=C: 1.79 Å).

3. Si=C- und Ge=C-Bindungen

3.1. Versuche zur Synthese resonanzstabilisierter π -Systeme

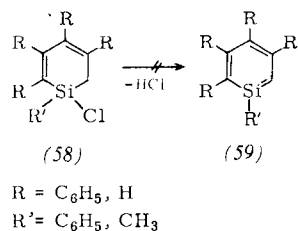
Die in Abschnitt 2 beschriebenen und zu neuartigen (p-p) π -Bindungen zwischen Kohlenstoff und Elementen der V. Hauptgruppe führenden Reaktionen sind zum Teil auch zur Verifizierung solcher Bindungen mit Elementen der IV. Hauptgruppe übertragen worden – bisher freilich ohne Erfolg.

So gelingt es nicht, aus 9-R-9-chlor-10-R'-9,10-dihydro-9-silaanthracenen (56) durch HCl-Abspaltung oder – nach vorausgegangener Metallierung – durch LiCl-Abspaltung 9-R-10-R'-9-silaanthracene zu erhalten. Während im Massenspektrum die gesuchten Silaarene (57) mit bemerkenswerter Intensität auftreten^[52, 53], kommt es im chemischen Experiment nicht zur gewünschten Eliminierungsreaktion, sondern zur intermolekularen Substitution, die zu Dimeren oder zu polymeren Produkten führt^[53–55].



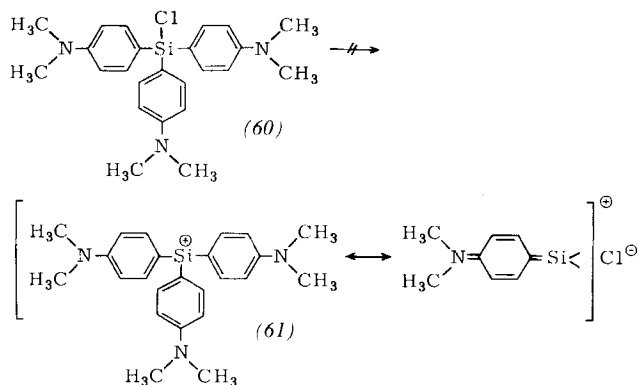
Analoge Ergebnisse erhält man mit 9,10-Dihydro-9-germananthracenderivaten^[54].

Auch der im Vergleich zum Anthracensystem größere Gewinn an Resonanzenergie im Benzolsystem reicht zur Stabilisierung einer Si=C-Bindung nicht aus: Aus 1-R'-1-chlor-1-sila-2,4-cyclohexadien (58) läßt sich zwar quantitativ HCl abspalten, ein auch nur intermediär auftretendes Silabenzol (59) wird jedoch nicht beobachtet^[56–58].

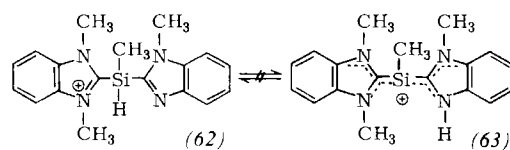


Versuche zur Synthese von Farbstoffen mit resonanzstabilisierter Si=C-Bindung sind ebenfalls beschrieben worden. Das von Wannagat et al.^[59] 1955 dargestellte Tris(4-dimethylaminophenyl)chlorsilan (60) entspricht zwar in seiner Zusammensetzung einem „Silicokristallviolett“, ist allerdings nicht ionisch gebaut und dementsprechend farblos. Hier wirken (p→d) π -Wechselwirkungen bereits so stabilisierend, daß eine Ionisation unter Mesomeriestabilisierung des Kations (61) energetisch nicht begünstigt wird^[59, 10].

Bei Versuchen zur Darstellung von Silamethincyaninfarbstoffen gelang zwar die Synthese geeignet erscheinender Vor-



stufen des Typs (62), eine zu einer resonanzstabilisierten Si=C-Bindung führende Protonenwanderung zu (63) tritt jedoch nicht ein: der Wasserstoff am Silicium ist trotz des Elektronenzugs der Heterocyclen immer noch hydridisch gebunden^[60].



Einen ersten Hinweis auf eine resonanzstabilisierte Ge=C-Bindung erhielt Curtis^[103] bei der Synthese von 1-Lithio-1,2,3,4,5-pentaphenyl-1-germacyclopentadien. Untersuchungen über den ionischen Charakter dieser Verbindung und über die Resonanzstabilisierung im anionischen 6 π -System stehen jedoch noch aus.

3.2. Sila- und Germaalkene

Alkenanalogue Verbindungen mit Si=C- oder Ge=C-Bindung sind schon des öfteren zur Erklärung von Reaktionsmechanismen postuliert worden^[61], eindeutig nachgewiesen wurden solche kurzlebigen Spezies jedoch erst in den letzten Jahren bei Pyrolysereaktionen und bei photochemischen Experimenten.

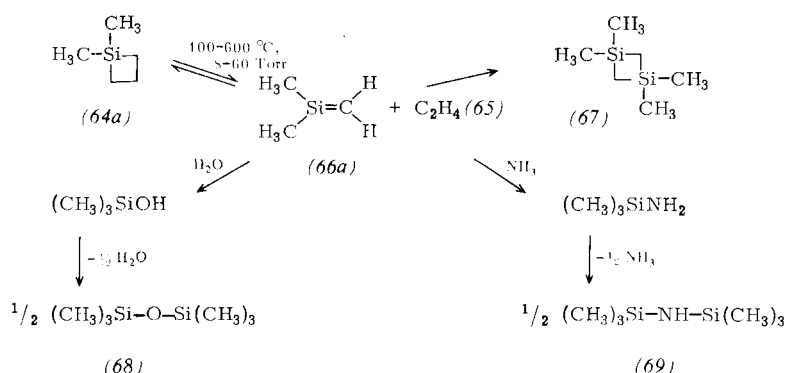
3.2.1. Thermolysereaktionen

Untersuchungen von Guseľnikov et al.^[62–64] an 1,1-Dimethyl-1-silacyclobutan (64a) zeigen ein unterschiedliches thermisches Verhalten dieser Verbindung im flüssigen und im gasförmigen Zustand. Während (64a) sich unter Normaldruck schon bei etwa 150 °C unter Polymersation zersetzt, treten in der Gasphase bei Drücken zwischen 8 und 60 Torr erst oberhalb 400 °C sehr übersichtliche Spaltungsreaktionen ein, wobei als einzige Produkte Äthylen (65) und das nur kurzzeitig haltbare, hochreaktive 2-Methyl-2-silapropen (66a) entstehen. (66a) dimerisiert sehr schnell zum 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-disilacyclobutan (67), kann jedoch mit Wasser oder Ammoniak abgefangen werden, wobei Hexamethyldisiloxan (68) bzw. Hexamethyldisilazan (69) gebildet werden.

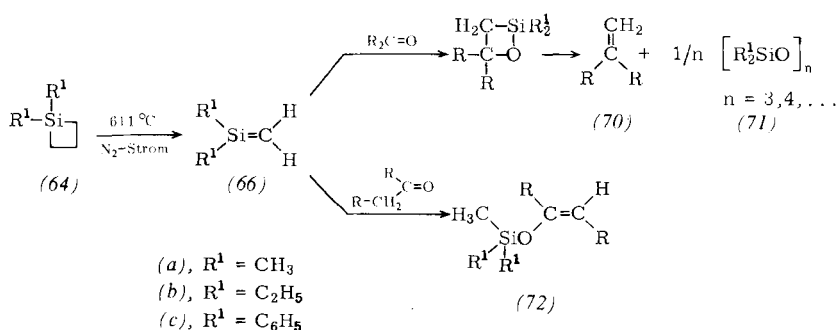
Nach kinetischen Daten^[64] ist die Spaltung von (64a) in (65) und (66a) – wie diejenige von Octafluorocyclobutan zu Tetrafluoräthylen^[65] – reversibel und von 1. Ordnung mit Arrhenius-Parametern ähnlich denjenigen für die thermische Zersetzung von Alkylcyclobutanen. Ein Triplett-Grundzustand für (66a) wird ausgeschlossen. Die Abfangreaktionen

zu (68) sowie (69) verlaufen schneller als die Rückreaktion zu (64a) und die Dimerisation zu (67).

Auf analoge Weise wurden von Sommer et al.^[66a, b] die Silaalkene (66b) und (66c) hergestellt und auf ihre Reaktivität

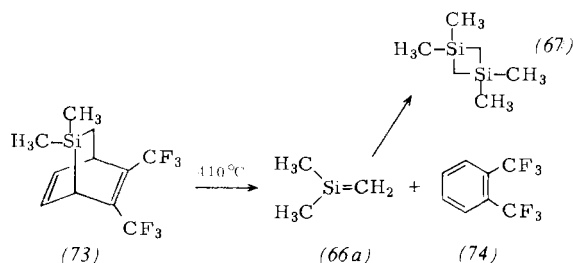


gegenüber verschiedenen Abfangreagentien untersucht. Mit nicht enolisierbaren Ketonen entstehen in einer Art „Wittig-Reaktion“ Olefine (70) und cyclische Siloxane (71), mit enolisierbaren Ketonen werden Siloxyalkene (72) gebildet.



Abfangreaktionen mit Halogensilanen liefern Argumente für die Annahme stark polarer $\text{Si}=\text{C}$ -Doppelbindungen^[66c].

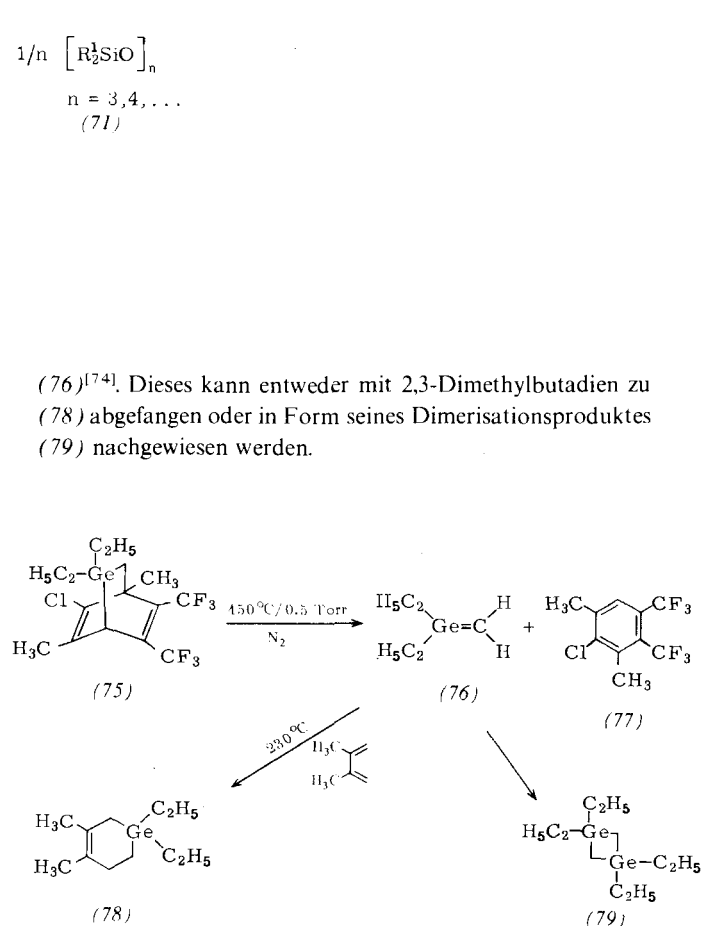
Ein anderes Verfahren zur Darstellung von Silaalkenen ist von Barton et al. entwickelt worden^[67-69]. Bei der thermischen Zersetzung von 2,3-Bis(trifluormethyl)-7,7-dimethyl-7-sila-bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (73) entsteht neben *o*-Bis(trifluormethyl)benzol (74) das 2-Methyl-2-silapropen (66a), welches in einer Matrix isoliert und durch sein IR-Spektrum charakterisiert werden konnte. Die sehr intensive Bande bei 1407 cm^{-1} wird der $\text{C}=\text{Si}$ -Valenzschwingung zugeordnet. Diese Bande verschwindet beim Erwärmen, gleichzeitig dimerisiert (66a) zum Disilacyclobutan (67).



Weitere Hinweise für das Auftreten kurzlebiger Silaalkene erhielt man bei kinetischen Untersuchungen der Pyrolyse von Tetramethylsilan^[70]. Auch die bei der Pyrolyse von Trimethylsilan gefundenen Reaktionsprodukte lassen sich zwanglos über intermediäre Silaalkene erklären^[71, 72].

Analoge Versuche wurden auch zur Erzeugung von Germanium-Kohlenstoff-(4p-2p) π -Bindungen durchgeführt. Während Pyrolysereaktionen mit Germacyclobutanderivaten bisher keinen eindeutigen Nachweis für die Existenz eines Ger-

maalkens ermöglichten^[73], spricht das Ergebnis der Zersetzung von 2,3-Bis(trifluormethyl)-4,6-dimethyl-5-chlor-7,7-diäthyl-7-germabicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (75) bei $450 \text{ }^\circ\text{C}/0.5$ Torr für das Auftreten von kurzlebigen 2-Äthyl-2-germabuten

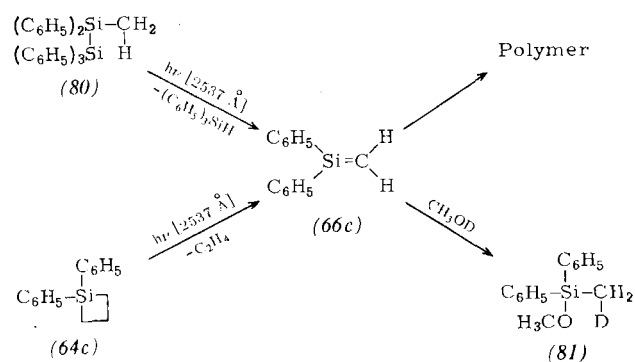


Die hier beschriebenen Thermolyseversuche zeigen, daß Sila- und Germanalkene in der Gasphase bei Verdünnung durchaus existenzfähig sind, sich in kondensiertem Zustand oder in den üblichen Lösungsmitteln aufgrund ihrer kinetischen Labilität jedoch sehr schnell zersetzen. Zum Nachweis dieser Verbindungen erweisen sich kinetische Untersuchungen in der Gasphase als besonders erfolgreich.

3.2.2. Photochemische Reaktionen

Die Synthese von äußerst kurzlebigen Silaalkenen gelingt nicht nur durch thermische, sondern auch durch photochemisch induzierte homolytische Spaltungsreaktionen. So kann durch Bestrahlung ($\lambda = 253.7$ nm) von reinem 1,1-Dimethyl-1-silacyclobutan (64a) bei 28 und 77 °K das 2-Methyl-2-silapropen (66a) dargestellt und durch seine einheitliche Dimerisation zum 1,3-Disilacyclobutan (67) charakterisiert werden. In Cyclohexan-Lösung verläuft die gleiche Reaktion sehr unübersichtlich, (67) entsteht nur in sehr geringer Ausbeute^[67].

Sommer et al. konnten hingegen auch bei Bestrahlungsexperimenten in Lösung ein intermediäres Silaalken nachweisen. Bei der Photolyse sowohl von Pentaphenylmethyldisilan (80)^[75] als auch von 1,1-Diphenyl-1-silacyclobutan (64c)^[76] entsteht 1,1-Diphenyl-1-silaäthylen (66c), das sich mit Deuteriomethanol als (81) abfangen läßt.



Die Dunkelreaktion von (64c) mit CH_3OD verläuft zwar ebenfalls unter Ringspaltung, führt aber zu anderen Produkten. Noch ist ungeklärt, ob bei diesen photochemischen Experimenten Zwischenstufen mit gepaarten Elektronenspins oder aber diradikalische Spezies entstehen.

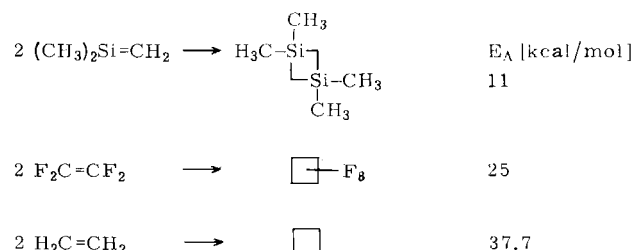
Neuerdings konnten auch bei photochemischen und thermischen Isomerisierungsreaktionen Zwischenprodukte mit $Si=C$ -Bindung nachgewiesen werden: So entstehen bei der Photoisomerisierung von 1-Sila-2,4-cyclohexadien-Derivaten intermediär 1-Sila-1,3,5-hexatriene^[109]; die thermisch induzierte *cis-trans*-Isomerisierung von Propenylallyldimethylsilan verläuft im Sinne einer reversiblen Cope-Umlagerung über ein 1,1,3-Trimethyl-1-sila-1,5-hexadien^[110].

3.3. Bindungsenergie und Molekülrechnungen

Anhand thermodynamischer und kinetischer Daten der Pyrolyse von 1,1-Dimethyl-1-silacyclobutan und von Trimethylsilan konnte die π -Bindungsenergie in Silaalkenen grob abgeschätzt werden^[77]. Sie liegt für 2-Methyl-2-silapropen zwischen 29 und 45 kcal/mol und für 2-Silapropen zwischen 29 und 37 kcal/mol. Aus der Differenz der Dissoziationsenergien für die $Si-C$ -Bindungen in Siliciumcarbid und in Tetramethylsilan wurde die π -Bindungsenergie in Silaäthylen zu ca. 28 kcal/mol abgeschätzt^[78]. Eine $Si=C$ - π -Bindung ist daher etwa halb so stark wie eine $C=C$ - π -Bindung.

EHMO- und CNDO-Rechnungen^[79] für das Silaäthylen-Bindungssystem zeigen, daß die Wechselwirkung zwischen $2p\pi(C)$ - und $3p\pi(Si)$ -Elektronen nicht besonders effektiv ist. Die Ursache hierfür ist weniger in einer ungenügenden Orbitalüberlappung zu suchen als vielmehr im zu großen Energieunterschied der beteiligten $C-2p$ - und $Si-3p$ -Orbitale, was in

einer sehr hohen Polarität – besonders im leicht polarisierbaren π -System – zum Ausdruck kommt: $H_2C=SiH_2 \leftrightarrow H_2C^{\ominus}-SiH_2^{\oplus}$. Das aus CNDO-Rechnungen^[79] erhaltene Dipolmoment für Silaäthylen ist mit 2.9 D entsprechend hoch. Die Polarität der $C=Si$ -Bindung erleichtert natürlich Cyclodimerisierungsreaktionen, wie aus den im Vergleich zu $C=C$ -Bindungssystemen niedrigen Aktivierungsenergien deutlich hervorgeht^[64, 79].



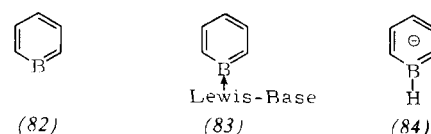
Somit wird auch verständlich, daß Silaalkene nur in der Gasphase und bei niedrigen Drücken existent sind und unter diesen Bedingungen am ehesten nachgewiesen werden können, da die Möglichkeit zur Dimerisierung nicht in dem Maße gegeben ist wie in der flüssigen Phase. Nach neuerlichen CNDO/2-Rechnungen sollte es allerdings möglich sein, bei geeigneter Substitution eine auch unter Normalbedingungen stabile $Si=C$ -Bindung zu realisieren^[79].

4. B=C-Bindungen

4.1. Darstellung von Boraarenen

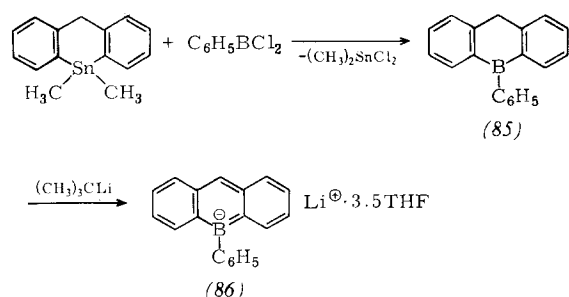
In der Literatur findet sich so mancher Hinweis darauf, daß das Element Bor prinzipiell zur Bildung von (p-p) π -Bindungen befähigt ist^[80]. So zeigen Untersuchungen in der Bor-Stickstoff-Chemie, daß der Ersatz einer $C=C$ -Einheit im Benzol durch die isoelektronische $B=N$ -Gruppierung zu Systemen mit aromatischen Eigenschaften führt. Auch aus Überlappungsintegralen kann man auf stabile π -Bindungen zum Boratom schließen^[81, 82]. Es ist deshalb erstaunlich, daß es bis vor kurzem keine Aromaten mit Bor als einzigem Heteroatom gegeben hat, Verbindungen also, in welchen in einem Hückel- π -System eine ($-CH=$)-Einheit durch die isoelektronische ($-BH=$)-Einheit ersetzt ist^[83].

Borabenzol (82) ist – wenn überhaupt existenzfähig – mit Sicherheit extrem instabil aufgrund seiner Lewis-Acidität und seiner durch die Hybridisierung am Boratom verursachten Ringspannung, sollte aber durch Addukt-Bildung mit Lewis-Basen und damit einhergehender Umhybridisierung nach sp^2 in Verbindungen des Typs (83) stabilisiert werden können. Ebenso sind zu Benzol isoelektronische Anionen des Typs (84) denkbar.

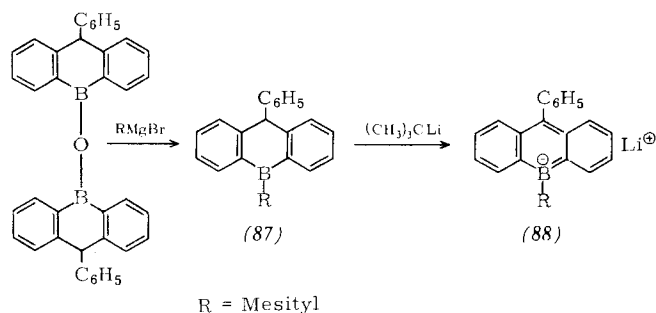


Derivate von (83) und (84) sind in den letzten Jahren erstmals synthetisiert und auf ihre aromatischen Eigenschaften hin untersucht worden.

So gelang es, durch Metallierung von 9-Phenyl-9,10-dihydro-9-boraanthracen (85) in THF/Pentan bei -78°C das 9-Phenyl-9-boraanthracen-Anion darzustellen und als solvensgetrenntes Ionenpaar (86) zu isolieren^[84].



Nach dem gleichen Reaktionsprinzip erhält man aus 9-Mesityl-10-phenyl-9,10-dihydro-9-boraanthracen (87) das solvensfreie 9-Mesityl-10-phenyl-9-boraanthracen-Anion (88)^[85], und auch für das 9-Mesityl-9-boraanthracen-Anion gibt es spektroskopische Anhaltspunkte^[86].



Die Struktur des Boraarens (86) wird durch ^1H -NMR-, ^{11}B -NMR- und Elektronenanregungsspektren bestätigt, die von (88) durch das Elektronenspektrum sowie durch analytische und spektroskopische Daten des Deuterolyse-Produkts: So ist die Lage der Protonenresonanzsignale von (86) mit einem Ringstrom und/oder verminderter negativer Ladung an C¹⁰ zu vereinbaren, im ^{11}B -Spektrum wird durch die π -Bindung zum Bor und die so hervorgerufene erhöhte Elektronendichte am Boratom das Resonanzsignal zu höheren Feldstärken verschoben. Besonders charakteristisch für aromatische Systeme sind die Elektronenspektren von (86) und (88), die

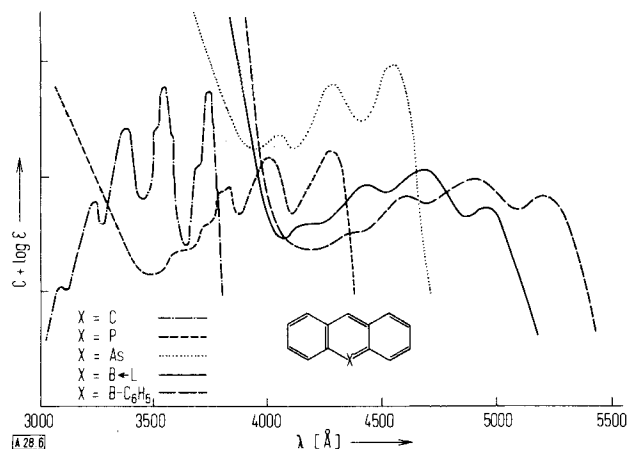
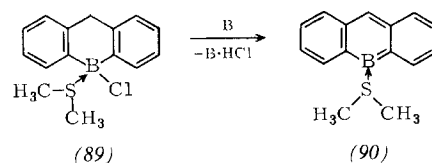


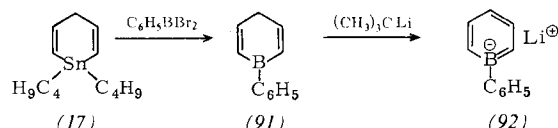
Abb. 6. Elektronenanregungsspektren von Anthracen, (26a), (30a), (90) und (86); gemessen in THF.

mit den Spektren von 9-Phospha- und 9-Arsaanthracen [(26a) und (30a)] in ihrer Struktur sehr ähnlich und bezüglich der längstwelligsten Absorptionsbanden nahezu deckungsgleich sind, ein Indiz für vergleichbare π -Elektronensysteme (Abb. 6). Die beim Übergang von (26a) zu (30a), (86) und (88) auftretende bathochrome Verschiebung der langwelligsten Absorptionsmaxima ist auf die in der gleichen Reihenfolge abnehmende Elektronegativität der Heteroatome in 9-Stellung und die damit geringer werdende π - π^* -Anregungsenergie zurückzuführen.

Ein Donor-Acceptor-Komplex des Typs (83) konnte bisher noch nicht isoliert, jedoch spektroskopisch nachgewiesen werden^[87]. So entsteht bei der Umsetzung des Adduktes (89) aus 9-Chlor-9,10-dihydro-9-boraanthracen und Dimethylsulfan mit Hilfsbasen in geringer Ausbeute das äußerst instabile Dimethylsulfan-Addukt des 9-Boraanthracens (90). Wie erwartet, zeigt es ein zu (86) nahezu identisches Elektronenspektrum (Abb. 6).

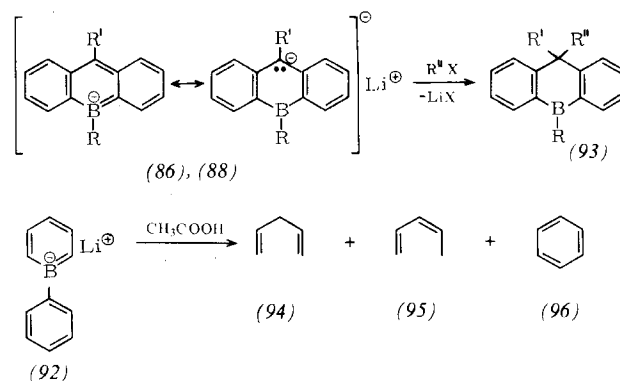


Ein nicht benzanelliertes Derivat des Borbenzolanions (84) wurde von Ashe et al. NMR-spektroskopisch nachgewiesen^[88]. 1-Phenyl-1-bora-2,5-cyclohexadien (91) reagiert mit tert.-Butyllithium zum 1-Phenyl-1-borabenzol-Anion (92).



Die Lage der Resonanzsignale von (92) im ^1H -NMR-Spektrum spricht für einen Ringstrom und/oder verminderte negative Ladung an C-4, im ^{11}B -Spektrum von (92) beobachtet man die für ein negativ geladenes Boratom charakteristische Hochfeldverschiebung.

Alle bisher bekannten Boraarene erweisen sich als extrem empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und -feuchtigkeit. Die anionischen Aromaten (86), (88) und (92) reagieren aus einer Grenzstruktur mit Carbanion an C-10 bzw. C-2 oder C-4 und dreibindigem lewis-aciden Boratom, so daß elektrophile und nucleophile Reaktionen möglich sind. Demzufolge führt die Umsetzung von (86) sowie (88) mit Elektrophilen zu in 10-Stellung substituierten 9,10-Dihydro-9-boraanthracen-

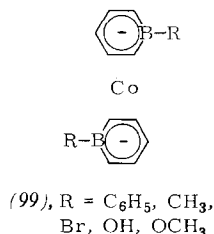
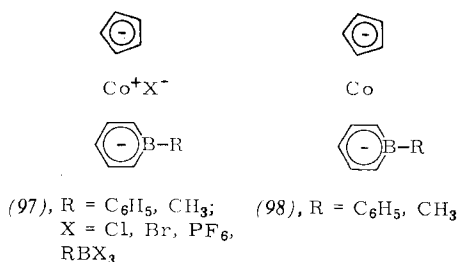


nen (93), während die Reaktion von (92) mit einem Überschuß an Eisessig unter Abbau des heterocyclischen Systems abläuft, wobei die Pentadiene (94) und (95) sowie Benzol (96) nachgewiesen werden konnten.

Reaktionen unter Erhaltung des aromatischen Systems sind bisher nur in einem Fall bekannt: (92) läßt sich mit FeCl_2 zum Bis(borinato)eisen-Komplex umsetzen^[105].

4.2. π -Komplexe mit Borabenzol-Anionen

Durch Ringerweiterungsreaktionen am komplexgebundenen Cyclopentadienyl-Anion gelang Herberich et al. eine Stabilisierung von Derivaten des Borabenzol-Anions. Bei der Umsetzung von Bis(cyclopentadienyl)kobalt mit Borhalogeniden laufen komplizierte Redox-Reaktionen ab, als deren Produkte die diamagnetischen Salze des Typs (97) sowie die paramagnetischen neutralen Komplexe (98) und (99) isoliert werden konnten^[89–91].



Die durch ^1H - und ^{11}B -NMR-Daten erhärtete Vermutung, daß in den Verbindungen (97), (98) und (99) die Borabenzol-Anionen (Borinat-Ionen) als η^6 -Liganden an das Metall gebunden sind, wurde durch Kristallstrukturuntersuchungen an Bis(1-methoxyborinato)kobalt (99) (R = OCH_3) und an Bis(1-methylborinato)kobalt (99) (R = CH_3) bestätigt^[92].

Diese Verbindungen besitzen eine typische zentrosymmetrische Sandwich-Struktur mit nahezu ebenen Borinat-Liganden, so daß die Bindungsverhältnisse denjenigen in π -Cyclopentadienyl- und π -Benzol-Komplexen sehr ähnlich sind. Die B—C-Bindungsabstände betragen bei beiden Komplexen 1.52 Å und sprechen für einen geringen Doppelbindungsanteil. Die Co—B-Bindungen sind in beiden Fällen die längsten Metall-Ring-Abstände, was zu einer etwas unsymmetrischen Bindung der Borinat-Liganden an das Metall führt. Für diesen Effekt wird das eine, über die Edelgaskonfiguration hinausgehende Elektron am Kobaltatom verantwortlich gemacht.

Die massenspektrometrisch bestimmten Ionisierungsenergien der Verbindungen des Typs (98) und (99) sind bemerkenswert niedrig (6.5 bis 7.1 eV)^[91]. Ein Vergleich mit der Ionisierungsenergie von Bis(cyclopentadienyl)kobalt (6.2 eV)^[93] zeigt, daß das $\text{C}_5\text{H}_5\text{BR}$ -Radikal in seiner Bindung zum Metall ein besserer Elektronenacceptor ist als das C_5H_5 -Radikal.

Am Kobalt π -gebundene Borabenzol-Anionen können auf andere Übergangsmetalle übertragen werden^[94, 95]. So ent-

steht bei der Umsetzung von (99) (R = C_6H_5) mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 1-Phenylborinatotricarbonylmangan; aus (99) (R = C_6H_5 , CH_3) und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bilden sich violette Bis(borinato)tetracarbonyldieisen-Derivate, die sich zu orangefarbenen Bis(borinato)eisen-Komplexen thermolysieren lassen. Dies sind die ersten diamagnetischen Neutralkomplexe mit einem η^6 -Borabenzol-Anion.

5. Schlußbetrachtung

Die hier beschriebenen neuartigen Element-Kohlenstoff-(p-p) π -Bindungen sollten mit Ausnahme von B=C-Bindungen nach der klassischen Doppelbindungsregel nicht existieren. Diese Regel, die schon des öfteren diskutiert wurde^[96–99], stützt sich unter anderem darauf, daß σ -Bindungen mit Elementen ab der 2. Langperiode relativ große Atomabstände aufweisen und die mit steigender Hauptquantenzahl zunehmend diffuser werdenden p-Orbitale in π -Bindungen nur schlecht überlappen können. Dies wurde durch theoretische Betrachtungen von Pitzer^[11] und Mulliken^[12] untermauert.

Für $\text{El}=\text{C}(\text{p-p})\pi$ -Bindungen können jedoch diese Kriterien allein nicht ausschlaggebend sein: Es existieren π -Systeme, denen nach Tabelle 4 relativ lange σ -Bindungen zugrunde liegen und an denen recht diffuse p-Orbitale beteiligt sind. Stabile Verbindungen mit $\text{S}=\text{C}(3\text{p-2p})\pi$ - und $\text{Te}=\text{C}(5\text{p-2p})\pi$ -Bindung sind seit langem bekannt^[96, 102], Verbindungen mit $\text{Sb}=\text{C}(5\text{p-2p})\pi$ - und sogar $\text{Bi}=\text{C}(6\text{p-2p})\pi$ -Bindung wurden in diesem Fortschrittsbericht aufgeführt.

Tabelle 4. $\text{El}-\text{C}-\sigma$ -Bindungsabstände [Å] (vgl. [101]).

| | | | |
|------|------|------|------|
| 1.58 | 1.54 | 1.51 | 1.51 |
| B—C | C—C | N—C | O—C |
| | 1.94 | 1.87 | 1.81 |
| | Si—C | P—C | S—C |
| | 1.99 | 1.98 | 1.94 |
| | Ge—C | As—C | Se—C |
| | | 2.18 | 2.14 |
| | | Sb—C | Te—C |

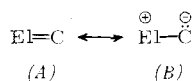
Tabelle 5. Elektronegativitäten nach Pauling [101].

| | | | |
|-----|-----|-----|-----|
| B | C | N | O |
| 2.0 | 2.5 | 3.0 | 3.5 |
| | Si | P | S |
| | 1.8 | 2.1 | 2.5 |
| | Ge | As | Se |
| | 1.8 | 2.0 | 2.4 |
| | | Sb | Te |
| | | 1.9 | 2.1 |
| | | Bi | |
| | | 1.9 | |

Zur Erklärung der Stabilität solcher π -Bindungen mag dienlich sein, daß bei Elementen ab der 2. Langperiode statt reinen p-Orbitalen (a) auch pd-Hybride (b) an der π -Bindung zum Kohlenstoff beteiligt sein können^[79]. Hierdurch werden trotz der ungünstigen Bindungsabstände die Überlappungsmöglichkeiten merklich verbessert.



Bei der Frage nach der Existenzfähigkeit von $\text{El}=\text{C}(\text{p-p})\pi$ -Bindungen müssen die zum Teil erheblichen Bindungspolaritäten berücksichtigt werden. Diese resultieren aus der unterschiedlichen Elektronegativität der beteiligten Elemente (Tabelle 5) und führen besonders im leicht polarisierbaren π -System zu einer ungleichen Elektronenverteilung^[79]. Daher ist mit je nach Element variierenden Anteilen des Resonanzhybrids (B) am Grundzustand der π -gebundenen Moleküle zu rechnen.



Die Elemente Schwefel, Selen und Kohlenstoff zeigen nur geringe Elektronegativitätsunterschiede; entsprechende $\text{El}=\text{C}$ -Systeme liegen somit größtenteils in der Resonanzstruktur (A) vor und sind zum Teil bemerkenswert stabil^[102]. Zwischen den Elementen Silicium sowie Germanium und Kohlenstoff ist die Elektronegativitätsdifferenz am größten; Verbindungen mit $\text{Si}=\text{C}$ - und $\text{Ge}=\text{C}$ -Bindung weisen große Anteile des Resonanzhybrids (B) auf und sind deshalb kinetisch äußerst labil. Die Reaktivität dieser π -Systeme wird vermutlich durch die mit der Positivierung des Si- bzw. Ge-Atoms einhergehende d-Orbitalkontraktion und durch die damit verbundene größere Elektrophilie noch zusätzlich beeinflusst^[100]. Ähnliche Überlegungen gelten auch für $\text{B}=\text{C}$ -Systeme. Hier ist der ausgeprägte Lewis-Säurecharakter des Boratoms dafür verantwortlich, daß π -Bindungen mit sp-hybridisiertem Bor und somit leerem p-Orbital am Boratom nicht verwirklicht werden konnten.

Die bisherigen Erfahrungen mit $\text{El}=\text{C}$ -Bindungen lassen sich auch auf andere π -Systeme übertragen. Neue Element-Element-(p-p) π -Bindungen sollten dann zu verifizieren sein, wenn es gelingt, mesomeriestabilisierte π -Systeme darzustellen, die Polarität im π -System durch geeignete Substituenten abzubauen und Oligomerisationsreaktionen durch sterische Effekte zu verhindern.

Für die hier beschriebenen Untersuchungen aus meinem Arbeitskreis danke ich den Herren J. Baumgärtner, H. Fetz, H. J. Hoffmann und W. Sakriß. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie bin ich für finanzielle Zuwendungen zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 20. Dezember 1973,
ergänzt am 21. Februar 1975 [A 28]

- [1] K. S. Pitzer, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2140 (1948).
- [2] R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4493 (1950); 77, 884 (1955).
- [3] T. E. Gier, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1769 (1961).
- [4] K. Dimroth u. P. Hoffmann, Angew. Chem. 76, 433 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 384 (1964); Chem. Ber. 99, 1325 (1966).
- [5] G. Märkl u. F. Lieb, Tetrahedron Lett. 1967, 3489.
- [6] R. Allmann, Angew. Chem. 77, 134 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 150 (1965).
- [7] R. Allmann u. I. Kawada, Angew. Chem. 80, 40 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 69 (1968).
- [8] H. Kuhn, Helv. Chim. Acta 31, 1441 (1948); 34, 1308, 2371 (1951).
- [9] K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. 38, 1 (1973).
- [10] J. M. Keck u. G. Klar, Z. Naturforsch. 27b, 596 (1972).
- [11] G. Märkl, Angew. Chem. 78, 907 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966).
- [12] G. Märkl, F. Lieb u. A. Merz, Angew. Chem. 79, 475 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 458 (1967).
- [13] G. Märkl, F. Lieb u. A. Merz, Angew. Chem. 79, 947 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 944 (1967).

- [14] G. Märkl u. D. E. Fischer, Tetrahedron Lett. 1972, 4925.
- [15] G. Märkl u. A. Merz, Tetrahedron Lett. 1971, 1215.
- [16] G. Märkl, Lect. Heterocycl. Chem. 1, 69 (1972).
- [17] A. J. Ashe III, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3293 (1971).
- [18] R. L. Kuczkowski u. A. J. Ashe III, J. Mol. Spectrosc. 42, 457 (1972).
- [19] a) G. Märkl u. F. Kneidl, Angew. Chem. 85, 990 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 931 (1973);
b) G. Märkl u. K. H. Heier, ibid. 84, 1067 (1972); bzw. 11, 1017 (1972).
- [20] G. Märkl u. K. H. Heier, Angew. Chem. 84, 1066 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 1016 (1972).
- [21] P. deKoe u. F. Bickelhaupt, Angew. Chem. 79, 533 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 567 (1967).
- [22] H. Vermeer u. F. Bickelhaupt, Angew. Chem. 80, 912 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 889 (1968).
- [23] G. Märkl u. D. Matthes, Angew. Chem. 84, 1069 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 1019 (1972).
- [24] J. C. J. Bart u. J. J. Daly, Angew. Chem. 80, 843 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 811 (1968).
- [25] W. Fischer, E. Hellner, A. Chatzidakis u. K. Dimroth, Tetrahedron Lett. 1968, 6227.
- [26] P. Jutzi u. K. Deuchert, Angew. Chem. 81, 1051 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 991 (1969).
- [27] H. Vermeer u. F. Bickelhaupt, Angew. Chem. 81, 1052 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 992 (1969).
- [28] a) H. Vermeer u. F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1970, 3255;
b) R. J. M. Weustink, C. Jongsma u. F. Bickelhaupt, ibid. 1975, 199.
- [29] G. Märkl, H. Hauptmann u. I. Advena, Angew. Chem. 84, 440 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 441 (1972).
- [30] a) I. Advena, Dissertation, Universität Würzburg 1973;
b) G. Märkl, I. Advena u. H. Hauptmann, Tetrahedron Lett. 1974, 303;
c) G. Märkl u. F. Kneidl, Angew. Chem. 85, 990 (1973); 86, 745 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 931 (1973); 13, 667 (1974);
d) P. Jutzi u. J. Baumgärtner, noch unveröffentlicht;
e) G. Märkl u. F. Kneidl, Angew. Chem. 86, 746 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 668 (1974).
- [31] F. Sang u. J. J. Daly, Angew. Chem. 84, 679 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 630 (1972).
- [32] A. J. Ashe III, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6690 (1971).
- [33] P. Jutzi, unveröffentlicht.
- [34] A. J. Ashe III u. M. D. Gordon, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7596 (1972).
- [35] R. G. Pearson, Surv. Progr. Chem. 5, 1 (1969).
- [36] H. Oehling u. A. Schweig, Tetrahedron Lett. 1970, 4941.
- [37] M. Fraser, D. G. Olah, A. N. Hughes u. B. C. Hui, J. Heterocycl. Chem. 9, 1457 (1972).
- [38] J. Deberitz u. H. Nöth, J. Organometal. Chem. 49, 453 (1973).
- [39] K. C. Dash, J. Eberlein u. H. Schmidbaur, Synth. Inorg. Metal. Org. Chem. 3, 375 (1973).
- [40] H. Vahrenkamp u. H. Nöth, Chem. Ber. 106, 2227 (1973).
- [41] G. Märkl, F. Lieb u. A. Merz, Angew. Chem. 79, 59 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 87 (1967).
- [42] G. Märkl u. F. Lieb, Angew. Chem. 80, 702 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 733 (1968).
- [43] G. Märkl, F. Lieb u. C. Martin, Tetrahedron Lett. 1971, 1249.
- [44] A. J. Ashe III u. M. D. Gordon, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7596 (1972).
- [45] J. Deberitz u. H. Nöth, Chem. Ber. 103, 2541 (1970); 106, 2223 (1973).
- [46] H. Vahrenkamp u. H. Nöth, Chem. Ber. 105, 1148 (1972).
- [47] G. Märkl, I. Advena u. H. Hauptmann, Tetrahedron Lett. 1972, 3961.
- [48] C. Batich, E. Heilbronner, V. Hornung, A. J. Ashe III, D. T. Clark, U. T. Cobley, D. Kilcast u. J. Scanlan, J. Amer. Chem. Soc. 95, 928 (1973).
- [49] H. Oehling, W. Schäfer u. A. Schweig, Angew. Chem. 83, 723 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 656 (1971).
- [50] W. Schäfer, A. Schweig, F. Bickelhaupt u. H. Vermeer, Angew. Chem. 84, 993 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 924 (1972).
- [51] A. W. Potts u. W. Price, Proc. Roy. Soc. London A326, 181 (1972).
- [52] P. Jutzi, J. Organometal. Chem. 16, P71 (1969).
- [53] G. L. van Mourik u. F. Bickelhaupt, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 88, 868 (1969).
- [54] P. Jutzi, Chem. Ber. 104, 1455 (1971).
- [55] P. Jutzi u. H. Fetz, Chem. Ber. 106, 3445 (1973).
- [56] V. Hagen u. H. Rühlmann, Z. Chem. 9, 350 (1970).
- [57] P. Jutzi, Habilitationsschrift, Universität Würzburg 1971.
- [58] P. Jutzi u. J. Baumgärtner, unveröffentlicht.
- [59] U. Wannagat u. F. Brandmeier, Z. Anorg. Allg. Chem. 280, 223 (1955).
- [60] P. Jutzi u. W. Sakriß, Chem. Ber. 106, 2815 (1973).
- [61] C. J. Attridge, Organometal. Chem. Rev. A5, 323 (1970); O. M. Nefedov u. M. N. Manakov, Angew. Chem. 78, 1039 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1021 (1966); A. W. P. Jarvie u. R. J. Rowley, J. Organometal. Chem. 36, C7 (1972); M. Kumada, K. Tamao, M. Ishikawa u. M. Matsumo, Chem. Commun. 1968, 614.
- [62] L. E. Guse'nikov u. M. C. Flowers, Chem. Commun. 1967, 64.
- [63] L. E. Guse'nikov u. M. C. Flowers, Chem. Commun. 1967, 864.

- [64] L. E. Gusel'nikov 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. Nametkin, 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. Benedikt, 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. D'or, 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-Shilorskii, Geterotsikl. Soedin. 4, 753 (1967).
- [107] A. F. Vasiler, L. V. Vil'kov, N. P. Ignatova, N. N. Mel'nikov, V. I. Negrebitskii, N. J. Shvetsov-Shilorskii 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.

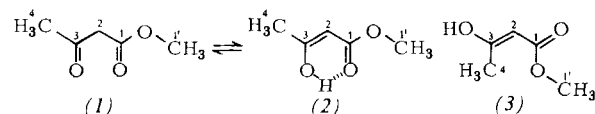
^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischer Nachweis des *trans*-Enols im Acetessigester

Von Rudolf Matusch^[*]

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

[*] 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 Estermethylgruppe 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.