

- [66] R. Adams, L. O. Binder, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 2773.
 [67] M. Hibert, Dissertation, Universität Strasbourg 1980.
 [68] G. Solladié, M. Hibert, R. Zimmermann, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [69] F. D. Saeva, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 23 (1973) 171.
 [70] H. J. Krabbe, H. Heggemeier, B. Schrader, E. H. Korte, *Angew. Chem.* 89 (1977) 831; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 791.
 [71] E. H. Korte, B. Schrader, S. Bualek, *J. Chem. Res. (S)* 1978, 236; (*M*) 1978, 3001.
 [72] H. J. Krabbe, H. Heggemeier, B. Schrader, E. H. Korte, *J. Chem. Res. (S)* 1978, 238; (*M*) 1978, 3023.
 [73] G. Gottarelli, B. Samori, U. Folli, G. Torre, *J. Phys. Colloq. (Orsay) C3* (1979) 25.
 [74] G. Gottarelli, B. Samori, S. Marzocchi, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1981.
 [75] G. Gottarelli, B. Samori, C. Stremmenos, *Chem. Phys. Lett.* 40 (1976) 308.
 [76] Siehe [5c], S. 235.
 [77] G. Gottarelli, B. Samori, C. Stremmenos, G. Torre, *Tetrahedron* 37 (1981) 395.
 [78] W. H. Pirkle, P. L. Rinaldi, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 1379.
 [79] A. Saupe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 16 (1972) 87.
 [80] P. L. Rinaldi, M. S. R. Naidu, W. E. Conaway, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3987.
 [81] P. L. Rinaldi, M. Wilk, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 2141.
 [82] J. M. Ruxer, A. Solladié-Cavallo, G. Solladié, D. Olliero, *Org. Magn. Reson.* 10 (1977) 105.
 [83] J. Howard, A. J. Leadbetter, M. Sherwood, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* 56 (1980) 271.
 [84] M. Yosuniwa, S. Taki, T. Takemura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 60 (1980) 111.
 [85] G. Gottarelli, P. Mariani, G. P. Spada, B. Samori, A. Forni, G. Solladié, M. Hibert, *Tetrahedron* 39 (1983) 1337.
 [86] P. Palmieri, B. Samori, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6818.
 [87] B. Samori, P. Mariani, G. P. Spada, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1982, 447.
 [88] G. Gottarelli, B. Samori, R. D. Peacock, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1977, 1208.
 [89] J. Merlino, G. Lami, F. Macchia, L. Monti, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 703.
 [90] S. Sorriso, F. Stefani, E. Semprini, A. Flamini, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1976, 374.
 [91] G. Gottarelli, M. Hibert, B. Samori, G. Solladié, G. P. Spada, R. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7318.
 [92] W. Niederberger, P. Diehel, L. Lunazzi, *Mol. Phys.* 26 (1973) 571.
 [93] L. P. Field, S. Sternhell, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 738.
 [94] M. Hibert, G. Solladié, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 5393.
 [95] P. Seuron, G. Solladié, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 715.
 [96] C. Eskenazi, J. F. Nicoud, H. Kagan, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 995.

ZUSCHRIFTEN

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Zur Konfigurationsstabilität von Vinylolithiumderivaten mit 1-Trimethylsilyl- und 1-Alkoxy-Substituenten**

Von Rudolf Knorr* und Therese von Roman

Vinylolithiumderivaten mit α -ständigen Silyl-^[1-3] und Alkoxy-Funktionen^[1,4,5] wird erhebliches präparatives Interesse entgegengebracht^[1,2,4]. Aus qualitativen Beobachtungen an 1-Silyl-1-alkenylolithiumverbindungen (**1**, $R^1 = R_3Si$, $R^2 \neq H$) geht hervor, daß die *E/Z*-Isomerisierung (**a** \rightleftharpoons **b**) im Alkan-Solvens mit 1,2-Bis(dimethylamino)ethan (TMEDA) bei +25°C^[3a] oder in Diethylether (Et₂O) oberhalb von -35°C^[3b,c] rasch eintritt; erst unterhalb von -65°C reicht die Konfigurationsstabilität in Ether^[3c] und in Tetrahydrofuran (THF)^[2b,c] für stereospezifische Synthesen aus, doch fehlen genauere Kenntnisse der Geschwindigkeitsdaten. Durch direkte Beobachtung der *E/Z*-Diastereotopomerisierung **1a** \rightleftharpoons **1b**^[6] mittels dynamischer NMR-Spektroskopie haben wir nun erstmals die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter bestimmen können.

[*] Prof. Dr. R. Knorr, Dipl.-Chem. T. Freifrau von Roman
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Karlstraße 23, D-8000 München 2

[**] *E/Z*-Gleichgewichte, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk unterstützt. – 8. Mitteilung: E. Latke, R. Knorr, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1600.

	R ¹	R ²
1	Si(CH ₃) ₃	H
2	OC ₂ H ₅	H
3	OCH ₃	H
4	OC ₂ H ₅	CH ₃

Tabelle 1. ¹H-NMR-Daten und Stabilität der Vinylolithiumderivate **1–4** in 0.05–0.5 M Lösungen. $\tau/2$ = Halbwertszeit der Zersetzung.

Solvens	T [°C]	$\delta(H^1)$ [a]	$\delta(H^2)$ [a]	² J(H,H) [Hz]	$\tau/2$
1a, b THF/HMPT[b]	+25	7.28	6.90	9.5	20 min
1a, b THF	+25	7.29	6.92	9.8	17 h
1a, b THF	-41	7.26	6.81	11.0	—
1a, b THF/Alkan [c]	+25	7.32	6.96	9.5	6 d
1a, b Et ₂ O/Alkan [c]	+25	7.36	7.08	9.0	17 d
1a, b TMEDA/Alkan [c, d]	+25	7.45	7.18	9.5	3 d
2a, b THF[e]	+25	4.87	3.93	0	> 15 h
2a, b Et ₂ O/THF [f]	+25	4.91	4.06	0	> 2 d
2a, b TMEDA [g]/Alkan [h]	+25	5.07	4.47	[i]	—
3a, b C ₆ D ₆ /THF [g]	[k]	5.39	4.56	0	[k]
4a, b THF	+25	5.48 [l]	4.45 [m]	—	9 d
4a, b [D ₈]THF/TMEDA [g, n]	+25	5.44 [l]	4.32 [m]	—	> 17 h

[a] Zuordnung bei **1–3** vertauschbar. [b] Mit ca. 15 Vol.-% Hexamethylphosphorsäuretriäthylamid (HMPT). [c] Ca. 57 Vol.-% Pentan/Hexan. [d] Gleiche NMR-Parameter bei +61 und -32°C. [e] Fast gleiche δ -Werte mit 50 Vol.-% Pentan bei +25 und -50°C, mit (CH₃OCH₂)₂ oder mit 83 Vol.-% TMEDA. [f] 20 Vol.-%. [g] 1 Moläquiv. [h] 90 Vol.-% Pentan/Hexan. [i] Sehr breit. [k] Lit. [12a]. [l] q mit ³J = 6.5 Hz (*E*-Isomer). [m] q mit ³J = 6.0 Hz (*Z*-Isomer). [n] Methyldoublets bei $\delta = 1.57$ (*E*) bzw. 1.47 (*Z*).

Die THF-Lösung^[7] von 1-Trimethylsilyl-vinylolithium **1** zeigt im ¹H-NMR-Spektrum^[8] das AB-Aufspaltungsmuster der olefinischen CH₂-Gruppe (Tabelle 1). Während des Erwärmens über Raumtemperatur beobachtet man starke und beim Abkühlen reversible Linienverbreiterung. Durch Linienformanalyse^[9] zwischen +26 und +70°C ergeben sich als Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger = 7.4 (\pm 1.5)$ kcal mol⁻¹ und als Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger = -32 (\pm 4)$ cal K⁻¹ mol⁻¹. Die Halbwertszeit der *Z/E*-Permutation be-

trägt also in THF bei +48°C 0.11 s und bei Extrapolation auf –70°C ca. 0.5–15 min.

Bei Raumtemperatur zersetzen sich die Lösungen von **1** langsam (Tabelle 1). In Pentan kann **1** ohne TMEDA nicht in gleicher Weise^[7] erzeugt werden; wie beim analogen (1-Chlorvinyl)trimethylsilan^[10] bildet sich vielmehr auf ungeklärtem Wege (3,3-Dimethyl-1-butenyl)trimethylsilan neben *tert*-Butyltrimethylsilan. In TMEDA (Nebenprodukt *N,N*-Dimethyl-vinylamin) liegt die Halbwertszeit der *Z/E*-Diastereotopomerisierung bei +61°C weit über 15 s. Da also deren Solvensabhängigkeit qualitativ und die genannten Aktivierungsparameter von **1** völlig mit denen der 1-Aryl-vinylolithiumverbindungen übereinstimmen, kann man wie dort^[11] einen ionischen Mechanismus mit Ladungsstabilisierung durch Silicium^[3c] vermuten.

1-Alkoxy-1-alkenyllithium $R^2HC=C(OAlk)Li^{[6]}$ entsteht und reagiert in THF unterhalb von –78°C^[4c, 5a, b] bis ca. –20°C^[5c] unter Retention; der bisher auch hier noch ungewisse Grad der Konfigurationsstabilität wurde von uns spektroskopisch^[8, 12] geprüft. Die Lagen der in Ether-Lösungen^[13] scharfen ¹H-NMR-Singulets der Vinylprotonen von 1-Ethoxyvinylolithium **2** stimmen mit den für **3** angegebenen^[12a] überein und hängen stark vom Solvens ab (Tabelle 1); in TMEDA tritt bis +106°C keine Linienverbreiterung, sondern Zersetzung ein. Da (*E*)-1-Ethoxy-1-propen im *E/Z*-Gemisch^[13] wesentlich rascher mit *tert*-Butyllithium zu **4a** reagiert als das *Z*-Isomer zu **4b**, kann man durch Verringerung der eingesetzten Menge an *tert*-Butyllithium unterschiedliche *E/Z*-Gemische (1:3 bis 3:1) von 1-Ethoxy-1-propenyllithium **4** einstellen. Deren über mehr als 13 Tage bei +25°C in THF *unverändertes Mengenverhältnis* beweist, daß sie gegen *Z/E*-Isomerisierung stabil sind.

Die verschwindend kleine Kopplungskonstante von **2** und die ungewöhnlich stark positive von **1** erklären wir durch die σ -induktiven Effekte von R^1 und Li, die in **2** gegenläufig, in **1** aber gleichsinnig wirken^[14].

Eingegangen am 16. Dezember 1983,
in veränderter Fassung am 14. März 1984 [Z 656]

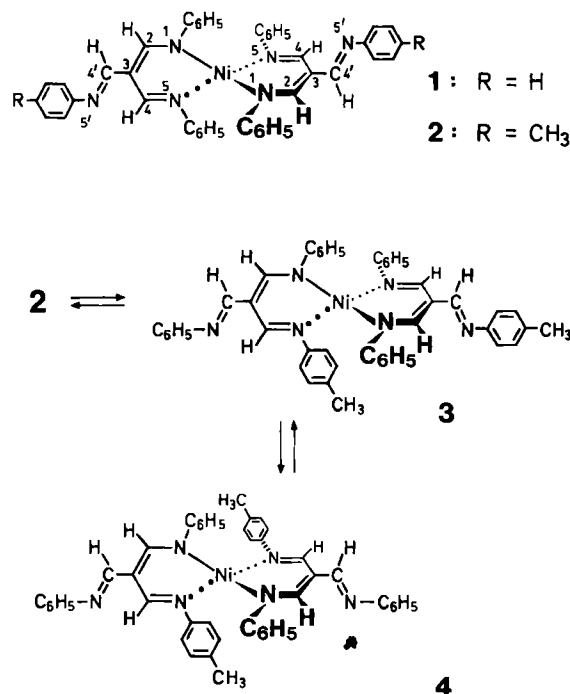
in THF. Einspritzen von *tert*-Butylalkohol bei –78°C liefert Trimethylvinylsilan.

- [8] Messung nach Zugabe von ca. 15 Vol.-proz. $(CH_3)_4Si$ bei 60 MHz mit dem Gerät HA-60-IL der Firma Varian.
[9] a) S. Alexander, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 967, zit. Lit.; b) G. Binsch, *Top. Stereochem.* 3 (1968) 97, dort S. 113; c) Temperaturabhängigkeit der spektralen Parameter in ca. 0.4 M THF-Lösung: $\delta(H^*) = 7.29 + 0.00046 (T - 298 K)$, $\delta(H^*) = 6.92 + 0.0017 (T - 298 K)$, $^2J(H,H) = 9.84 - 0.014 (T - 298 K)$.
[10] R. F. Cunico, Y. K. Han, *J. Organomet. Chem.* 174 (1979) 247.
[11] R. Knorr, E. Lattke, *Tetrahedron Lett.* 1977, 3969.
[12] a) ¹H-NMR von **3**: J. A. Soderquist, G. J.-H. Hsu, *Organometallics* 1 (1982) 830; b) ¹³C-NMR von **2**: F. T. Oakes, J. F. Sebastian, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4959.
[13] Arbeitsvorschrift für **2** und **4a/4b** (vgl. [12a]): Zu 7.0 mmol 1-Ethoxyethen bzw. -propen (*E/Z* = 28:72) in 10.0 mL THF oder 5.0 mL Pentan (mit 7.0 mmol TMEDA) tropft man unter Schutzgas bei –74°C *tert*-Butyllithium (15–18 mmol in Pentan/Hexan), erwärmt langsam auf Raumtemperatur, entfernt nach 30 min Solvens und Edukt bei 12 Torr/+25°C und nimmt in neuem Lösungsmittel auf. Erst nach Zugabe von *tert*-Butylalkohol zeigt das ¹H-NMR-Spektrum die rückgebildeten Enol-ether (bei **4a/4b** im gleichen *E/Z*-Verhältnis).
[14] R. Knorr, *Tetrahedron* 37 (1981) 929.

Nachweis der intramolekularen Bindungsomerisierung eines (pseudo)tetraedrischen Nickel(II)-bis(chelats)**

Von Rudolf Knorr* und Friedrich Ruf

Die wechselseitige, monomolekulare Umwandlung der tetraedrischen und planaren Isomere tetrakoordinierter Nickel(II)-bis(chelate) wie **1** könnte als thermisch erlaubter Synchronprozeß^[1] oder stattdessen auch zweistufig unter reversibler Öffnung eines Chelatringes vor sich gehen. An einer mit **1** nahe verwandten Modellverbindung^[2] des gleichen Chelatyps fanden wir die bei 25°C langsame^[3, 4] Konfigurationsumkehrung von (pseudo)tetraedrischem Nickel(II), bei der möglicherweise vorübergehend die pla-



- [1] Übersicht: O. W. Lever, *Tetrahedron* 32 (1976) 1943, dort S. 1958–1962.
[2] a) L. A. Paquette, G. J. Wells, K. A. Horn, T.-H. Yan, *Tetrahedron* 39 (1983) 913; b) L. E. Overman, T. C. Malone, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 5297; c) R. B. Miller, G. McGarvey, *ibid.* 44 (1979) 4623; d) T. H. Chan, W. Mychajlowskij, B. S. Ong, D. N. Harpp, *ibid.* 43 (1978) 1526; e) R. Amouroux, T. H. Chan, *Tetrahedron Lett.* 1978, 4453; f) B. T. Gröbel, D. Seebach, *Chem. Ber.* 110 (1977) 867; g) A. G. Brook, J. M. Duff, *Can. J. Chem.* 51 (1973) 2024.
[3] a) R. F. Cunico, *J. Organomet. Chem.* 60 (1973) 219; b) A. G. Brook, J. M. Duff, W. F. Reynolds, *ibid.* 121 (1976) 293; c) G. Zweifel, R. E. Murray, H. P. On, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1292.
[4] a) C. E. Russel, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 943; b) O. Miyata, R. R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1793; c) R. R. Schmidt, R. Betz, *Synthesis* 1982, 748; d) I. Hoppe, U. Schöllkopf, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 1474; e) T. Yogo, A. Suzuki, *Chem. Lett.* 1980, 591; f) E. E. Knaus, K. Avasthi, K. Redda, A. Benderly, *Can. J. Chem.* 58 (1980) 130; g) E. J. Corey, D. L. Boger, *Tetrahedron Lett.* 1978, 13; h) J. R. Wiseman, N. I. French, R. K. Hallmark, K. G. Chiong, *ibid.* 1978, 3765; i) J. E. Baldwin, O. W. Lever, N. R. Tzodikov, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 2874, 2312.
[5] a) J. Hartmann, M. Stähle, M. Schlosser, *Synthesis* 1974, 888; b) R. Everhardus, R. Gräfin, L. Brandsma, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 97 (1978) 69; c) J. A. Soderquist, A. Hassner, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1577.
[6] Die Verbindungen **1–4** werden in vereinfachter Schreibweise notiert, da man weder ihre Kristallstrukturen noch die Aggregationsgrade in Lösung kennt.
[7] Arbeitsvorschrift für **1**: Die Umsetzung von käuflichem (1-Bromvinyl)trimethylsilan (1.0 mmol) in 1.0 mL Solvens mit *tert*-Butyllithium (1.5 mL in Pentan/Hexan, 2.0 mmol) unter N₂ ist nach 2 h bei –74°C beendet [2d, f, 3c]. Das in THF mit *t*-C₄H₉Li gebildete Lithiummethenolat stört spektroskopisch; man befreit daher in Et₂O bereitetes **1** bei 12 Torr und Raumtemperatur vom Solvens und löst den Rückstand bei –25°C

[*] Prof. Dr. R. Knorr, Dr. F. Ruf
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsruhe 23, D-8000 München 2

[**] Paramagnetisch induzierte NMR-Verschiebungen, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 9. Mitteilung: [5a].