

- [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)* C 3 (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. Stefanini, 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. Diebel, 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 Auffassung 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.

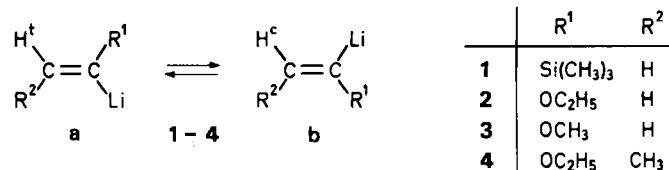


Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten und Stabilität der Vinylolithiumderivate **1-4** in 0.05–0.5 M Lösungen.  $\tau/2$  = Halbwertszeit der Zersetzung.

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

[a] Zuordnung bei 1–3 vertauschbar. [b] Mit ca. 15 Vol.-% Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT). [c] Ca. 57 Vol.-% Pentan/Hexan. [d] Gleiche NMR-Parameter bei +61 und -32°C. [e] Fast gleiche  $\delta$ -Werte mit 50 Vol.-% Pentan bei +25 und -50°C, mit (CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 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] Methyldubletts bei  $\delta = 1.57$  (*E*) bzw. 1.47 (*Z*).

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

Von Rudolf Knorr\* und Therese von Roman

Vinylolithiumderivaten mit  $\alpha$ -ständigen Silyl-[<sup>1–3</sup>] und Alkoxy-Funktionen[<sup>1, 4, 5</sup>] wird erhebliches präparatives Interesse entgegengebracht[<sup>1, 2, 4</sup>]. Aus qualitativen Beobachtungen an 1-Silyl-1-alkenyllithiumverbindungen (**1**, R<sup>1</sup> = R<sub>3</sub>Si, R<sup>2</sup> + H) geht hervor, daß die *E/Z*-Isomerisierung (**a** ⇌ **b**) im Alkan-Solvans mit 1,2-Bis(dimethylamino)ethan (TMEDA) bei +25°C[<sup>3a</sup>] oder in Diethylether (Et<sub>2</sub>O) oberhalb von -35°C[<sup>3b, c</sup>] rasch eintritt; erst unterhalb von -65°C reicht die Konfigurationsstabilität in Ether[<sup>3c</sup>] und in Tetrahydrofuran (THF)[<sup>2b, c</sup>] für stereospezifische Synthesen aus, doch fehlen genauere Kenntnisse der Geschwindigkeitsdaten. Durch direkte Beobachtung der *E/Z*-Diastereotopomerisierung **1a** ⇌ **1b**[<sup>6</sup>] 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  
Karlsruhe 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. Lattke, R. Knorr, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1600.

Die THF-Lösung[<sup>7</sup>] von 1-Trimethylsilyl-vinyllithium **1** zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum[<sup>8</sup>] das AB-Aufspaltungsmuster der olefinischen CH<sub>2</sub>-Gruppe (Tabelle 1). Während des Erwärmens über Raumtemperatur beobachtet man starke und beim Abkühlen reversible Linienverbreiterung. Durch Linienformanalyse[<sup>9</sup>] zwischen +26 und +70°C ergeben sich als Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^+ = 7.4$  ( $\pm 1.5$ ) kcal mol<sup>-1</sup> und als Aktivierungsentropie  $\Delta S^+ = -32$  ( $\pm 4$ ) cal K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>. Die Halbwertszeit der *Z/E*-Permutation be-

trägt also in THF bei  $+48^{\circ}\text{C}$  0.11 s und bei Extrapolation auf  $-70^{\circ}\text{C}$  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<sup>[7]</sup> erzeugt werden; wie beim analogen (1-Chlorvinyl)trimethylsilan<sup>[10]</sup> bildet sich vielmehr auf ungeklärtem Wege (3,3-Dimethyl-1-butynyl)trimethylsilan neben *tert*-Butyltrimethylsilan. In TMEDA (Nebenprodukt *N,N*-Dimethyl-vinylamin) liegt die Halbwertszeit der *Z/E*-Diastereotopomerisierung bei  $+61^{\circ}\text{C}$  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<sup>[11]</sup> einen ionischen Mechanismus mit Ladungsstabilisierung durch Silicium<sup>[3c]</sup> vermuten.

1-Alkoxy-1-alkenyllithium  $\text{R}^2\text{HC}=\text{C}(\text{OAlk})\text{Li}$ <sup>[6]</sup> entsteht und reagiert in THF unterhalb von  $-78^{\circ}\text{C}$ <sup>[4c, 5a, b]</sup> bis ca.  $-20^{\circ}\text{C}$ <sup>[5c]</sup> unter Retention; der bisher auch hier noch ungewisse Grad der Konfigurationsstabilität wurde von uns spektroskopisch<sup>[8, 12]</sup> geprüft. Die Lagen der in Ether-Lösungen<sup>[13]</sup> scharfen  $^1\text{H-NMR}$ -Singulets der Vinylprotonen von 1-Ethoxyvinyllithium **2** stimmen mit den für **3** angegebenen<sup>[12a]</sup> überein und hängen stark vom Solvens ab (Tabelle 1); in TMEDA tritt bis  $+106^{\circ}\text{C}$  keine Linienverbreiterung, sondern Zersetzung ein. Da (*E*)-1-Ethoxy-1-propen im *E/Z*-Gemisch<sup>[13]</sup> 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  $+25^{\circ}\text{C}$  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  $\sigma$ -induktiven Effekte von  $\text{R}^1$  und Li, die in **2** gegenläufig, in **1** aber gleichsinnig wirken<sup>[14]</sup>.

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

[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. Gräfing, 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 M in Pentan/Hexan, 2.0 mmol) unter  $\text{N}_2$  ist nach 2 h bei  $-74^{\circ}\text{C}$  beendet [2d, f, 3c]. Das in THF mit *t*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$  gebildete Lithiummethenolat stört spektroskopisch; man befreit daher in  $\text{Et}_2\text{O}$  bereitetes **1** bei 12 Torr und Raumtemperatur vom Solvens und löst den Rückstand bei  $-25^{\circ}\text{C}$

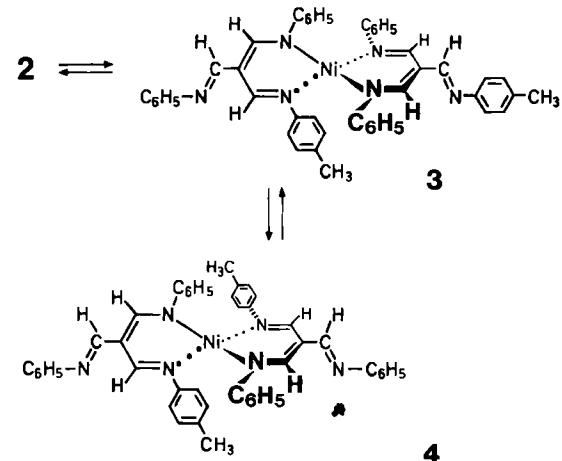
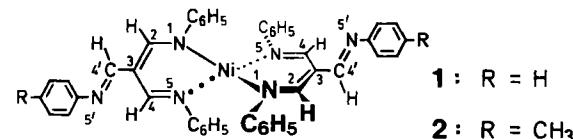
in THF. Einspritzen von *tert*-Butylalkohol bei  $-78^{\circ}\text{C}$  liefert Trimethylvinylsilan.

- [8] Messung nach Zugabe von ca. 15 Vol.-proz.  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$  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:  $\delta(\text{H}') = 7.29 + 0.00046 (T - 298 \text{ K})$ ,  $\delta(\text{H}') = 6.92 + 0.0017 (T - 298 \text{ K})$ ,  $^2J(\text{H}, \text{H}') = 9.84 - 0.014 (T - 298 \text{ K})$ .
- [10] R. F. Cunico, Y. K. Han, *J. Organomet. Chem.* **174** (1979) 247.
- [11] R. Knorr, E. Lattke, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3969.
- [12] a)  $^1\text{H-NMR}$  von **3**: J. A. Soderquist, G. J.-H. Hsu, *Organometallics* **1** (1982) 830; b)  $^{13}\text{C-NMR}$  von **2**: F. T. Oakes, J. F. Sebastian, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 4959.
- [13] Arbeitsvorschift 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  $-74^{\circ}\text{C}$  *tert*-Butyllithium (15–18 mmol in Pentan/Hexan), erwärmt langsam auf Raumtemperatur, entfernt nach 30 min Solvens und Edukt bei 12 Torr/  $+25^{\circ}\text{C}$  und nimmt in neuem Lösungsmittel auf. Erst nach Zugabe von *tert*-Butylalkohol zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die rückgebildeten Enoläther (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<sup>[1]</sup> oder stattdessen auch zweistufig unter reversibler Öffnung eines Chelatringes vor sich gehen. An einer mit **1** nahe verwandten Modellverbindung<sup>[2]</sup> des gleichen Chelattyps fanden wir die bei  $25^{\circ}\text{C}$  langsame<sup>[3, 4]</sup> Konfigurationsumkehrung von (pseudo)tetraedrischem Nickel(II), bei der möglicherweise vorübergehend die pla-



[\*] Prof. Dr. R. Knorr, Dr. F. Ruf  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlstraße 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].