

trägt also in THF bei $+48^{\circ}\text{C}$ 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-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^[11] einen ionischen Mechanismus mit Ladungsstabilisierung durch Silicium^[3c] vermuten.

1-Alkoxy-1-alkenyllithium $\text{R}^2\text{HC}=\text{C}(\text{OAlk})\text{Li}$ ^[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 $^1\text{H-NMR}$ -Singulets der Vinylprotonen von 1-Ethoxyvinyllithium **2** stimmen mit den für **3** angegebenen^[12a] 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^[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 $+25^{\circ}\text{C}$ 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 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]

[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 N_2 ist nach 2 h bei -74°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 Et_2O bereitetes **1** bei 12 Torr und Raumtemperatur vom Solvens und löst den Rückstand bei -25°C

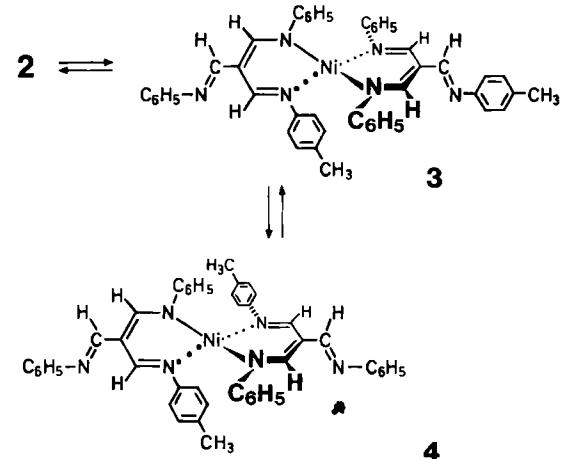
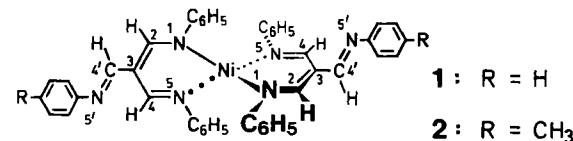
in THF. Einspritzen von *tert*-Butylalkohol bei -78°C liefert Trimethylvinylsilan.

- [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°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^[1] oder stattdessen auch zweistufig unter reversibler Öffnung eines Chelatringes vor sich gehen. An einer mit **1** nahe verwandten Modellverbindung^[2] des gleichen Chelattyps fanden wir die bei 25°C langsame^[3, 4] Konfigurationsumkehrung von (pseudo)tetraedrischem Nickel(II), bei der möglicherweise vorübergehend die pla-

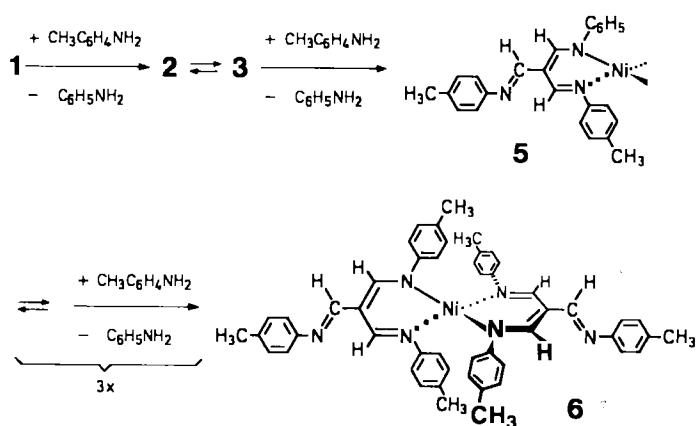


[*] Prof. Dr. R. Knorr, Dr. F. Ruf
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

[**] 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].

nare (nicht nachweisbare) Form gebildet wird. Wir zeigen nun durch Nachweis der Bindungsisomerisierung von **2** zu **3** und **4**, daß eine spontane Chelatöffnung möglich ist.

Der Austausch der beiden exocyclischen Phenylimino-Substituenten von **1**^[5] gegen *p*-Tolylimino-Substituenten unter Bildung von **2** ist nach weniger als 5 min bei Raumtemperatur abgeschlossen^[6]. Im ¹H-NMR-Spektrum^[7a] des isolierten und in $\text{CCl}_4/\text{DCCl}_3$ (3:1) gelösten Nickelkomplexes **2**, das zunächst keine Fremdsignale zeigt, gibt sich der Eintritt der *p*-Tolyliminomethylgruppen in den Chelatring im Laufe mehrerer Tage durch ein neues, später ein zweites Methy singulett^[7b] für **3** und **4** sowie ein neues Tripl ett für das *p*-Wasserstoffatom der zuvor koordinierten Phenyliminogruppe zu erkennen. Den Verbrauch von **2** mißt man durch die Intensitätsverminderung des Methy singulett der exocyclischen Tolyliminogruppen und der *p*-Absorption der koordinierten Phenyliminogruppen^[7a]. Das schließlich eingestellte Gleichgewicht von **2**, **3** und **4** entspricht der statistischen Verteilung (1:4:4). Die auf nur eine der vier gleich wahrscheinlichen Bindungsisomerisierungen von **2** bezogene Geschwindigkeitskonstante^[8] beträgt $k_{\text{iso}} = 38 (\pm 5) \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ bei $24.5 (\pm 1)^\circ\text{C}$. Ein Parallelversuch mit verdoppelter Konzentration liefert innerhalb der Fehlertgrenze den gleichen Wert; die Isomerisierung ist also im inerten Lösungsmittel eine Reaktion erster Ordnung^[9].



Die sehr rasche Bildung von **2** aus **1** ermöglicht eine unabhängige Geschwindigkeitsmessung mit irreversibler Ver suchsführung. Das sofort nach der Vereinigung des Nickelkomplexes **1** (0.175 M) mit *p*-Toluidin (3.73 M) in DCCl_3 aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum zeigt nur den Nickelkomplex **2**. Primärprodukte (z. B. **3**) der Bindungsisomerisierung treten nur noch in verschwindenden Stationärkonzentrationen auf, weil sie mit dem überschüssigen *p*-Toluidin sofort und nahezu vollständig unter Substitution der aus dem Chelat freigesetzten, jetzt exocyclischen Phenyliminogruppe zu **5** reagieren. Das wiederholte Wechselspiel von Bindungsisomerisierung und exocyclischer Substitution führt über drei weitere Zwischenprodukte^[8] schließlich zu **6** als einzigem Endprodukt^[7c, 10]. Das Anwachsen des Methy singulett ($\delta = +26.6$) für die koordinierte *p*-Tolyliminogruppe auf Kosten des Signals ($\delta = -11.4$) für die *p*-Wasserstoffatome in **2**^[7a] wird zeitlich verfolgt und liefert $k_{\text{iso}} = 64 (\pm 20) \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, wenn man für jede der denkbaren Bindungsisomerisierungen die gleiche Geschwindigkeitskonstante annimmt. Dieser Wert stimmt innerhalb der Meßfehlertgrenzen mit dem obigen Wert überein und belegt, daß freies *p*-Toluidin die Bindungsisomerisierung nicht meßbar beschleunigt.

Da man demgemäß auch den in beiden Versuchen benutzten Solventien keine katalytisch wirksame Donorqua-

lität zubilligen wird, schlagen wir vor, daß die Bindungsisomerisierungen durch monomolekularen Bruch der N^5Ni -Bindung in **2** eingeleitet werden^[11]. Da die anschließende C^2C^3 -Rotation vermutlich in die freie Aktivierungs enthalpie ($\Delta G^+ = 26.0 (\pm 0.3) \text{ kcal/mol}$) der Bindungsisomerisierung eingeht, bedeutet die zu k_{iso} ähnliche Geschwindigkeitskonstante der Konfigurationsumkehrung^[3] keinen Beweis für einen ähnlichen Mechanismus beider Reaktionen^[9], zeigt eine derartige Möglichkeit jedoch auf.

Eingegangen am 16. Dezember 1983,
in veränderter Fassung am 14. März 1984 [Z 657]

- [1] E. A. Halevi, R. Knorr, *Angew. Chem.* **94** (1982) 307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 288; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 622.
- [2] R. Knorr, F. Ruf, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 5424.
- [3] RG-Konstante $6 (\pm 2) \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ bei 25°C in DCCl_3 (siehe [4]).
- [4] F. Ruf, Dissertation, Universität München 1983.
- [5] a) Ligand von **1**: R. Knorr, A. Weiß, *Chem. Ber.* **115** (1982) 139; b) Nickelkomplex **1**, $\text{Fp} = 256\text{--}258^\circ\text{C}$: A. Weiß, Dissertation, Universität München 1976.
- [6] Arbeitsvorschrift [4]: Zu 100 mg (0.14 mmol) **1** [5] in 5 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 gibt man 420 mg (3.9 mmol) *p*-Toluidin und entfernt nach 5 min bei Raumtemperatur das Solvens rasch und ohne Erhitzen im Rotationsverdampfer. Der kristalline Rückstand wird aus kalter Benzollösung mit wasserfreiem Ethanol gefällt und gut ausgewaschen: Rohausbeute ca. 90% **2**, $\text{Fp} = 241.5\text{--}243^\circ\text{C}$.
- [7] ¹H-NMR (DCCl_3 , TMS int.): a) **2**: $\delta = +25.7$ (8 m-H von C_6H_5), $+8.6$ (2 H-4'), $+8.0$ (4 m-H von *p*-Tolyl), $+6.7$ und -2.2 (2 *p*-CH₃ und 4 *o*-H von *p*-Tolyl), -6.6 und -11.4 (*o*-H und 4 *p*-H von C_6H_5). - b) Gleichgewichtsgemisch **2**/**3**/**4**: Wie bei **2** mit veränderten Intensitäten und zusätzlich $\delta = +26.4$ (zwei nicht aufgelöste Methy singulett von koordiniertem *p*-Tolylimino) und $+0.3$ (mit $^3J = 7 \text{ Hz}$, *p*-H von exocyclischem C_6H_5). - c) **6**: $\delta = +371$ (2 H-2, 2 H-4), $+26.6$ und $+25.6$ (4 *p*-CH₃ und 8 m-H von koordiniertem *p*-Tolylimino), $+7.8$, $+6.7$ und -2.2 (4 m-H, 2 *p*-CH₃ und 4 *o*-H von exocyclischem *p*-Tolyl), -6.7 (*o*-H von koordiniertem Tolylimino).
- [8] Formalkinetische Formulierung in [4].
- [9] Das Problem der Intermolekulärität bei der nach ähnlichem Konzept studierten Bindungsisomerisierung eines oktaedrischen Cobalt(III)-tris(acetylacetonats) tritt also hier nicht auf: Vgl. J. P. Collman, J.-Y. Sun, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 1273; F. Basolo, R. G. Pearson: *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2. Aufl., Wiley, New York 1967, S. 319, 320.
- [10] Isolierung von **6**: Nach Abziehen von *p*-Toluidin im Hochvakuum löst man den Rückstand in wasserfreiem Benzol und fällt **6** mit wasserfreiem Ethanol; Fp (Rohprodukt) = $276\text{--}279^\circ\text{C}$. - Unabhängige Synthese von **6**: Ausb. 79%, $\text{Fp} = 296\text{--}298^\circ\text{C}$, Spektren identisch.
- [11] Vgl. dazu den „swinging-gate“-Mechanismus eines planaren Pd-Chelats, an dem allerdings Solvens beteiligt ist: W. G. Rohly, K. B. Mertes, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 7939. - Anstelle einer Zwischenstufe mit trikoordiniertem Nickel könnte man auf Vorschlag eines Gutachters auch die vorübergehende Bildung von $\sigma(\text{N}^1)\text{--}\pi(\text{Azaallyl})$ -chelaten annehmen, in denen das Nickelatom zunächst an das $\pi(\text{C}^3\text{C}^4\text{N}^5)$ -System gebunden ist. Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Modellen ist noch nicht möglich.

Bindungsverhältnisse in kristallinem SeF_4 und TeF_4 **

Von Rüdiger Kniep*, Lutz Korte, Rainer Kryschi und Wolfgang Poll

Selentetrafluorid : SeF_4 liegt in Lösung pseudo-trigonal-bipyramidal vor; die Moleküle sind mit steigender Konzentration zunehmend über intermolekulare Fluorbrücken assoziiert^[1]. Uns gelang es nun, die Kristallstruktur von SeF_4 zu bestimmen und Aussagen über die Art der intermolekularen Wechselwirkungen und die Molekülstruktur im Kristall zu machen. Von vornherein war nicht auszuschließen, daß auch kristallines SeF_4 wie TeF_4 ^[2] polymer ist. Da die Strukturanalyse von TeF_4 ^[2] (Filmtechnik) nur zu relativ ungenauen Bindungslängen und -winkeln führte,

[*] Prof. Dr. R. Kniep, Dr. L. Korte, Dipl.-Chem. R. Kryschi, Dr. W. Poll
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.