

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<sup>[7]</sup> erzeugt werden; wie beim analogen (1-Chlorvinyl)trimethylsilan<sup>[10]</sup> 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<sup>[11]</sup> einen ionischen Mechanismus mit Ladungsstabilisierung durch Silicium<sup>[3c]</sup> vermuten.

1-Alkoxy-1-alkenyllithium  $R^2HC=C(OAlk)Li^{[6]}$  entsteht und reagiert in THF unterhalb von –78°C<sup>[4c, 5a, b]</sup> bis ca. –20°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 <sup>1</sup>H-NMR-Singulets der Vinylprotonen von 1-Ethoxyvinylolithium **2** stimmen mit den für **3** angegebenen<sup>[12a]</sup> 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<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°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  $R^1$  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]

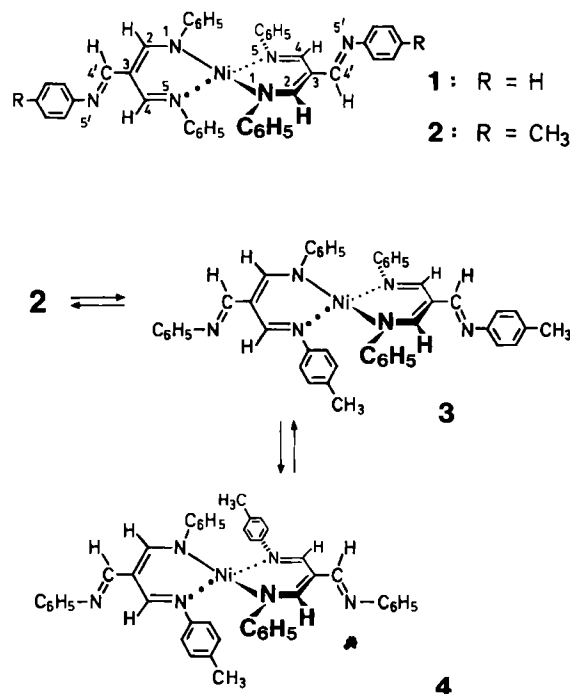
in THF. Einspritzen von *tert*-Butylalkohol bei –78°C liefert Trimethylvinylsilan.

- [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) <sup>1</sup>H-NMR von **3**: J. A. Soderquist, G. J.-H. Hsu, *Organometallics* 1 (1982) 830; b) <sup>13</sup>C-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 <sup>1</sup>H-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<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°C langsame<sup>[3, 4]</sup> Konfigurationsumkehrung von (pseudo)tetraedrischem Nickel(II), bei der möglicherweise vorübergehend die pla-



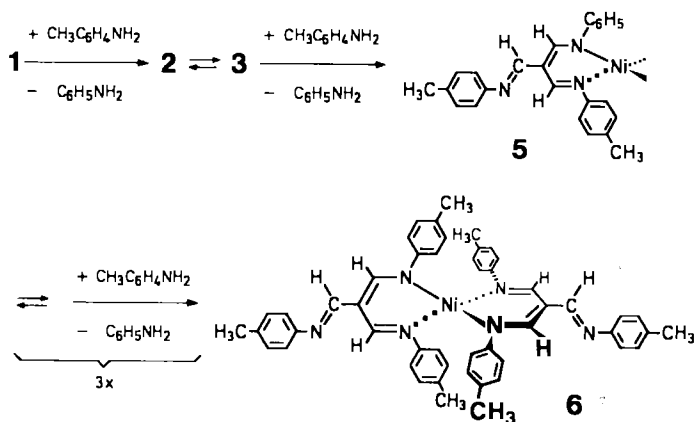
- [1] Übersicht: O. W. Lever, *Tetrahedron* 32 (1976) 1943, dort S. 1958–1962.  
[2] a) L. A. Paquette, G. J. Wells, K. A. Horn, T.-H. Yan, *Tetrahedron* 39 (1983) 913; b) L. E. Overman, T. C. Malone, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 5297; c) R. B. Miller, G. McGarvey, *ibid.* 44 (1979) 4623; d) T. H. Chan, 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 N<sub>2</sub> ist nach 2 h bei –74°C beendet [2d, f, 3c]. Das in THF mit *t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li gebildete Lithiummethenolat stört spektroskopisch; man befreit daher in Et<sub>2</sub>O 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].

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**<sup>[5]</sup> gegen *p*-Tolylimino-Substituenten unter Bildung von **2** ist nach weniger als 5 min bei Raumtemperatur abgeschlossen<sup>[6]</sup>. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>[7a]</sup> des isolierten und in CCl<sub>4</sub>/DCCl<sub>3</sub> (3:1) gelösten Nickelkomplexes **2**, das zunächst keine Fremdsignale zeigt, gibt sich der Eintritt der *p*-Tolyliminomethylgruppen in den Chelating im Laufe mehrerer Tage durch ein neues, später ein zweites Methylsingulett<sup>[7b]</sup> für **3** und **4** sowie ein neues Triplett für das *p*-Wasserstoffatom der zuvor koordinierten Phenyliminogruppe zu erkennen. Den Verbrauch von **2** mißt man durch die Intensitätsverminderung des Methylsignals der exocyclischen Tolyliminogruppen und der *p*-Absorption der koordinierten Phenyliminogruppen<sup>[7a]</sup>. 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<sup>[8]</sup> 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 Fehlergrenze den gleichen Wert; die Isomerisierung ist also im inerten Lösungsmittel eine Reaktion erster Ordnung<sup>[9]</sup>.



Die sehr rasche Bildung von **2** aus **1** ermöglicht eine unabhängige Geschwindigkeitsmessung mit irreversibler Versuchsführung. Das sofort nach der Vereinigung des Nickelkomplexes **1** (0.175 M) mit *p*-Toluidin (3.73 M) in DCCl<sub>3</sub> aufgenommene <sup>1</sup>H-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<sup>[8]</sup> schließlich zu **6** als einzigem Endprodukt<sup>[7c,10]</sup>. Das Anwachsen des Methylsignals ( $\delta = +26.6$ ) für die koordinierte *p*-Tolyliminogruppe auf Kosten des Signals ( $\delta = -11.4$ ) für die *p*-Wasserstoffatome in **2**<sup>[7a]</sup> 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 Meßfehlergrenzen 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<sup>5</sup>Ni-Bindung in **2** eingeleitet werden<sup>[11]</sup>. Da die anschließende C<sup>2</sup>C<sup>3</sup>-Rotation vermutlich in die freie Aktivierungsenthalpie ( $\Delta G^\ddagger = 26.0 (\pm 0.3) \text{ kcal/mol}$ ) der Bindungsisomerisierung eingeht, bedeutet die zu  $k_{\text{iso}}$  ähnliche Geschwindigkeitskonstante der Konfigurationsumkehrung<sup>[3]</sup> keinen Beweis für einen ähnlichen Mechanismus beider Reaktionen<sup>[9]</sup>, 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  $25^\circ\text{C}$  in DCCl<sub>3</sub> (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**, 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<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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**, Fp =  $241.5\text{--}243^\circ\text{C}$ .
- [7] <sup>1</sup>H-NMR (DCCl<sub>3</sub>, TMS int.): a) **2**:  $\delta = +25.7$  (8 *m*-H von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), +8.6 (2 H-4'), +8.0 (4 *m*-H von *p*-Tolyl), +6.7 und -2.2 (2 *p*-CH<sub>3</sub> und 4 *o*-H von *p*-Tolyl), -6.6 und -11.4 (8 *o*-H und 4 *p*-H von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). - b) Gleichgewichtsgemisch **2/3/4**: Wie bei **2** mit veränderten Intensitäten und zusätzlich  $\delta = +26.4$  (zwei nichtaufgelöste Methylsingulets von koordiniertem *p*-Tolylimino) und +0.3 (t mit  $^3J = 7 \text{ Hz}$ , *p*-H von exocyclischem C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). - c) **6**:  $\delta = +37.1$  (2 H-2, 2 H-4), +26.6 und +25.6 (4 *p*-CH<sub>3</sub> und 8 *m*-H von koordiniertem *p*-Tolylimino), +7.8, +6.7 und -2.2 (4 *m*-H, 2 *p*-CH<sub>3</sub> und 4 *o*-H von exocyclischem *p*-Tolyl), -6.7 (8 *o*-H von koordiniertem Tolylimino).
- [8] Formalkinetische Formulierung in [4].
- [9] Das Problem der Intermolekularität 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%, 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  $\pi(\text{C}^3\text{C}^4\text{N}^3)$ - und dann an das  $\pi(\text{C}^2\text{C}^4\text{N}^2)$ -System gebunden ist. Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Modellen ist noch nicht möglich.

## Bindungsverhältnisse in kristallinem SeF<sub>4</sub> und TeF<sub>4</sub>\*\*

Von Rüdiger Kniep\*, Lutz Korte, Rainer Krysch und Wolfgang Poll

Selentetrafluorid :SeF<sub>4</sub> liegt in Lösung pseudo-trigonalbipyramidal vor; die Moleküle sind mit steigender Konzentration zunehmend über intermolekulare Fluorbrücken assoziiert<sup>[1]</sup>. Uns gelang es nun, die Kristallstruktur von SeF<sub>4</sub> 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<sub>4</sub> wie TeF<sub>4</sub><sup>[2]</sup> polymer ist. Da die Strukturanalyse von TeF<sub>4</sub><sup>[2]</sup> (Filmtechnik) nur zu relativ ungenauen Bindungslängen und -winkeln führte,

[\*] Prof. Dr. R. Kniep, Dr. L. Korte, Dipl.-Chem. R. Krysch, 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.