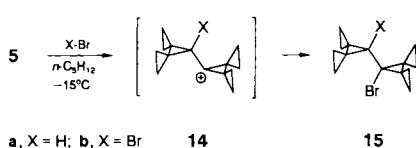


raturen oberhalb + 50 °C zwei Signale für Methylenkohlenstoffatome, bei tiefen Temperaturen ( $\leq -25^\circ\text{C}$ ) vier scharfe Signale. Demnach liegen von **15b** zwei Konformere neben-



einander im Gleichgewicht vor, deren Umwandlung ineinander durch eine für Bicyclopropylderivate<sup>[22]</sup> ungewöhnlich hohe Rotationsbarriere ( $\Delta G^\ddagger \approx 14.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ , abgeschätzt aus der Koaleszenztemperatur) charakterisiert ist.

Eingegangen am 3. Juli 1991 [Z 4769]

CAS-Registry-Nummern:

**4**, 60538-43-4; **5**, 136504-44-4; **7**, 136504-45-5; **8**, 136504-46-6; **9**, 136504-47-7; **10**, 136504-48-8; **11**, 136504-49-9; **12**, 136504-50-2; **13**, 136504-51-3; **15a**, 136504-53-5; **15b**, 136504-52-4; CHBr<sub>3</sub>, 15-25-2; CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, 15-11-6; *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosoharnstoff, 10575-90-3.

- [1] a) P. LePerche, J.-M. Conia, *Tetrahedron Lett.* 1970, 1587; b) L. Fitjer, J.-M. Conia, *Angew. Chem.* 85 (1973) 347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 332; c) A. H. Schmitt, U. Schirmer, J.-M. Conia, *Chem. Ber.* 109 (1976) 2588; d) W. Weber, A. de Meijere, *Synth. Commun.* 16 (1986) 837.
- [2] a) R. C. Lord, C. J. Wurrey, *Spectrochim. Acta, Part A* 30 (1974) 915; b) F. Gerson, A. de Meijere, X.-Z. Qin, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1135.
- [3] R. Gleiter, R. Haider, J.-M. Conia, J.-P. Barnier, A. de Meijere, W. Weber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 130.
- [4] M. Traetteberg, A. Simon, E.-M. Peters, A. de Meijere, *J. Mol. Struct.* 118 (1984) 333.
- [5] a) W. Weber, U. Behrens, A. de Meijere, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1196; b) D. Kaufmann, A. de Meijere, *ibid.* 117 (1984) 3134; c) A. Hofland, H. Steinberg, T. J. de Boer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 104 (1985) 350; d) A. de Meijere, H. Wenck, F. Seyed-Mahdavi, H. G. Viehe, V. Gallez, I. Erden, *Tetrahedron* 42 (1986) 1291; e) A. de Meijere, I. Erden, W. Weber, D. Kaufmann, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 152.
- [6] F. Seyed-Mahdavi, R. Machinek, R. Gleiter, A. Flatow, M. Spiekermann, A. de Meijere, unpublizierte Ergebnisse; F. Seyed-Mahdavi, *Diplomarbeit*, Universität Hamburg 1982.
- [7] L. Fitjer, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1035, 1047.
- [8] Mit  $\text{IE}_{\text{v},\text{i}} = 8.50 \text{ eV}$  ist die  $\pi$ -Ionisierungsenergie von **4** um 0.1 eV niedriger als die von **2** ( $\text{IE}_{\text{v},\text{i}} = 8.60 \text{ eV}$  [6]).
- [9] H. Wenck, A. de Meijere, F. Gerson, R. Gleiter, *Angew. Chem.* 98 (1986) 343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 335.
- [10] Alle neuen Verbindungen wurden mit spektroskopischen Methoden (<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR, Raman, MS), Elementaranalyse und/oder Kristallstrukturanalyse vollständig charakterisiert.
- [11] L. Fitjer, J.-M. Conia, *Angew. Chem.* 85 (1973) 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 334.
- [12] W. Kirmse, H. Schütte, *Chem. Ber.* 109 (1968) 1674.
- [13] Systematischer Name: Heptaspiro[2.0.2.0.2.0.0.2.0.0]heptadecan. Für derartige ausschließlich aus spiroverknüpften Cyclopropanringen bestehende Kohlenwasserstoffe wurde der Trivialname [*n*]Triangulane vorgeschlagen: N. S. Zefirov, S. I. Kozhushkov, T. S. Kusnetsova, O. V. Kokoreva, K. A. Lukin, B. I. Ugrak, S. S. Tratch, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7702. **10** ist demnach ein [8]Triangulan mit  $C_{2v}$ -Symmetrie [14].
- [14] Über die Gewinnung des perspirocyclopropanierten Spiropentans, eines [6]Triangulans mit  $D_{2d}$ -Symmetrie, aus **4** und *in situ* erzeugtem Diazocyclopropan wird im Zusammenhang mit einer allgemeinen Strategie zur Darstellung von verzweigten [*n*]Triangulanten berichtet. Vgl. N. S. Zefirov, S. I. Kozhushkov, B. I. Ugrak, K. A. Lukin, O. V. Kokoreva, D. S. Yusif, Y. T. Struchkov, S. Zöllner, R. Boese, A. de Meijere, *J. Org. Chem.* 58 (1992), im Druck.
- [15] *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosoharnstoff wurde durch Nitrosierung von Cyclopropylharnstoff analog der Vorschrift für *N*-Nitroso-*N*-(*trans*-2-methylcyclopropyl)harnstoff gewonnen: W. Kirmse, H. Urbach, *Chem. Ber.* 105 (1972) 8.
- [16] Vgl. J. Furukawa, N. Kawabata, J. Nishimura, *Tetrahedron* 24 (1968) 53.
- [17] Das [6]Triangulan **13** wurde unabhängig auch auf anderem Wege gewonnen und dabei vollständig charakterisiert. Vgl. [14].
- [18] Strukturbestimmung von **5** und **10**: Diffraktometer Nicolet R 3m/V,  $\lambda(\text{MoK}_\alpha)$ . Graphitmonochromator,  $\omega$ -Scan,  $3^\circ < 2\theta < 45^\circ$ , direkte Methoden (SHELXTL-PLUS). **5**: Kristalldimensionen:  $0.24 \times 0.14 \times 0.03 \text{ mm}^3$ , Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 2$ ,  $T = 210 \text{ K}$ , Zelldimensionen

$a = 696.3(2)$ ,  $b = 1013.4(3)$ ,  $c = 819.1(2) \text{ pm}$ ,  $\beta = 102.27(2)^\circ$ , 612 unabhängige Intensitäten, davon 481 beobachtet ( $F_0 \geq 4 \cdot \sigma(F)$ ), 68 Parameter zur Strukturverfeinerung mit Wasserstoffatomen als starre Gruppen,  $R = 0.037$ ,  $R_w = 0.038$ . **10**: Kristalldimensionen:  $0.20 \times 0.12 \times 0.09 \text{ mm}^3$ , Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 8$ ,  $T = 190 \text{ K}$ , Zelldimensionen  $a = 1135.5(4)$ ,  $b = 888.0(4)$ ,  $c = 2751.5(10) \text{ pm}$ ,  $\beta = 100.36(3)^\circ$ , 3577 unabhängige Intensitäten, davon 1803 beobachtet ( $F_0 \geq 4 \cdot \sigma(F)$ ), 308 Parameter zur Strukturverfeinerung mit Wasserstoffatomen als starre Gruppen,  $R = 0.058$ ,  $R_w = 0.052$ . Niedrigere Meßtemperaturen führten bei **5** und **10** wegen reversibler Phasenumwandlungen zu Verschlechterung der Kristallqualität. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-320287 (für **5**) und CSD-320286 (für **10**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [19] Die gleichen Unterschiede in den Bindungslängen wurden für Spiropentan (vgl. R. Boese, D. Blaeser, K. Gomann, U. H. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1501), [3]Rotan (vgl. R. Boese, T. Miebach, A. de Meijere, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 1743) und für das perspirocyclopropanierte Spiropentan (vgl. [14]) beobachtet.
- [20] Vgl. M. Eckert-Maksic, S. Zöllner, L. Maksimovic, W. Göthling, R. Machinek, R. Boese, A. de Meijere, *Chem. Ber.* 124 (1991) 1591, zit. Lit.
- [21] L. Fitjer, unpublizierte Ergebnisse; persönliche Mitteilung an A. de Meijere, Mai 1991.
- [22] R. Stölevik, P. Bakken, *J. Mol. Struct.* 197 (1989) 137.

## Das erste persistente $\beta$ -Silyl-substituierte Vinyl-Kation \*\*

Von Hans-Ullrich Siehl\*, Frank-Peter Kaufmann, Yitzhak Apeloig, Viviana Braude, David Danovich, Armin Berndt und Nikolaos Stamatis

Professor Michael Hanack zum 60. Geburtstag gewidmet

Silyl-Gruppen können eine positive Ladung an einem zwei Bindungen entfernten Atom stabilisieren („ $\beta$ -Silyl-Effekt“)<sup>[1]</sup>. Gasphasen-Experimente<sup>[2]</sup>, Solvolyse-Untersuchungen<sup>[3]</sup> und quantenmechanische Rechnungen<sup>[4]</sup> zeigen, daß die Stabilisierung durch  $\beta$ -Silyl-Substituenten auf starke  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkung, d. h. Hyperkonjugation, zurückzuführen ist. Die Stabilisierung durch eine  $\beta$ -SiR<sub>3</sub>-Gruppe (relativ zu einem  $\beta$ -H) in sekundären Carbenium-Ionen beträgt ca. 18–22 kcal mol<sup>-1</sup>.

Versuche,  $\beta$ -Silyl-substituierte Carbokationen in Lösung direkt nachzuweisen, waren bislang erfolglos<sup>[5]</sup>. Erklärt wurde dies mit der im Vergleich zu Si-C-Bindungen größeren Bindungsenergie von Si-O- und Si-Hal-Bindungen, der leichten Bildung von Zwischenstufen mit fünffach koordiniertem Silicium und dem polaren Charakter der Si-C-Bindung (C $^{\delta-}$ -Si $^{\delta+}$ ). Aus diesen Gründen können auch die nur schwach nucleophilen Anionen in supersauren Lösungen Silicium leicht nucleophil angreifen, was dann zur Spaltung der Si-C-Bindung führt.

Wir berichten hier über den ersten erfolgreichen NMR-spektroskopischen Nachweis eines stabilen  $\beta$ -Silyl-substi-

[\*] Priv.-Doz. Dr. H.-U. Siehl, Dipl.-Chem. F.-P. Kaufmann  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen

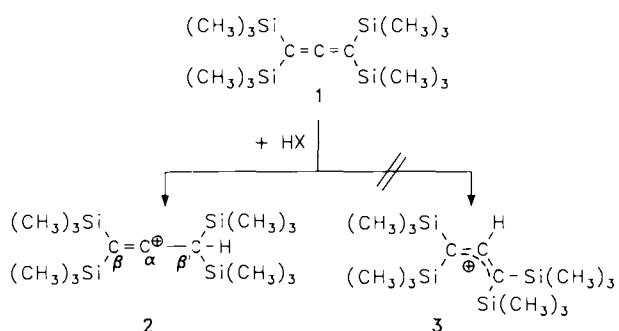
Prof. Dr. Y. Apeloig, V. Braude, D. Danovich  
Department of Chemistry, Technion – Israel Institute of Technology  
Haifa 32000 (Israel)

Prof. Dr. A. Berndt, N. Stamatis  
Fachbereich Chemie der Universität Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie (Tübingen, Marburg), der Israel Academy of Sciences and Humanities und dem Henri Gutwirth Fund for the Promotion of Research (Technion) gefördert. D. D. dankt dem Center for the Absorption of Science, Ministry of Immigrant Absorption, State of Israel, für ein Stipendium.

tuierten Carbokations. Die besonders wirksame hyperkonjugative Stabilisierung durch  $\beta$ -Silyl-Gruppen ermöglichte auch erstmals, ein Vinyl-Kation NMR-spektroskopisch nachzuweisen, das nicht durch  $\pi$ -Konjugation mit Vinyl- oder Aryl-Gruppen stabilisiert wird<sup>[6]</sup>.

Die Protonierung von Tetrakis(trimethylsilyl)allen 1<sup>[7]</sup> mit  $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$  unter sorgfältig kontrollierten experimentellen Bedingungen<sup>[8]</sup> führt zur Bildung des 1,1,3,3-Tetrakis(trimethylsilyl)propen-2-yl-Kations 2. Die NMR-spektroskopischen Daten<sup>[9]</sup> – z. B. ein Signal des  $\beta'$ -Protons bei  $\delta = 2.81$  ( $-100^\circ\text{C}$ ) sowie die chemischen Verschiebungen, Multiplizitäten und relativen Intensitäten der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale – zeigen, daß die Bildung des isomeren Allyl-Kations 3 ausgeschlossen werden kann. Dagegen führt die Protonierung von 1,3-Dimethyl-, 1,1,3,3-Tetramethyl- und 1,3,3-Trimethyl-1-phenylallen mit  $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5$  zu den entsprechenden Allyl-Kationen<sup>[10]</sup>. Das unterschiedliche Reaktionsverhalten



von Silyl- und Alkyl-substituierten Allenen bestätigt sowohl das Hyperkonjugationskonzept, nach dem  $\beta$ -Silyl-Gruppen stärker stabilisierend wirken als  $\beta$ -Alkyl-Gruppen<sup>[2–4]</sup>, als auch frühere Ergebnisse<sup>[11]</sup>, daß  $\alpha$ -Silyl-Substituenten (wie in 3) im Vergleich zu  $\alpha$ -Methyl-Substituenten auf ein kationisches Zentrum destabilisierend wirken. Darüber hinaus kann auch der größere Raumbedarf der Silyl-Substituenten für die kinetische Stabilität des Kations 2 von Bedeutung sein.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 2 zeigt bei  $-100^\circ\text{C}$  fünf Signale (Abb. 1). Die Zuordnung<sup>[9]</sup> erfolgte durch die Auf-

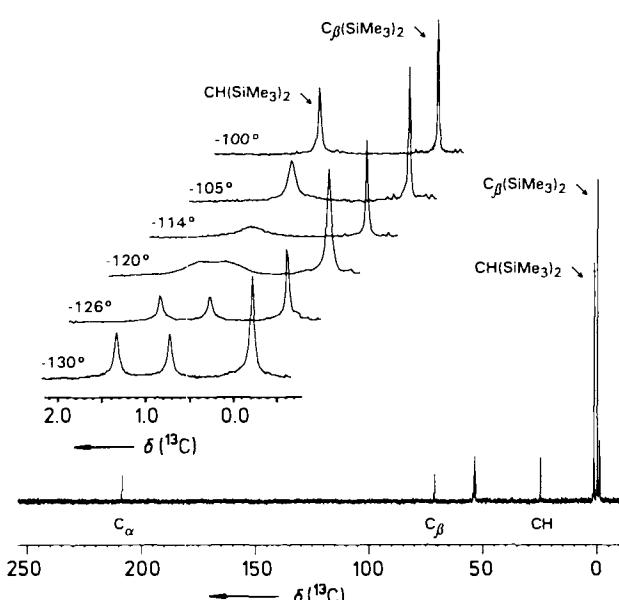
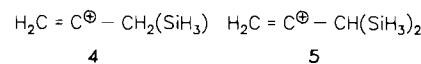


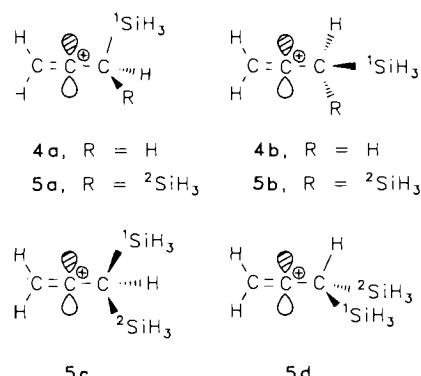
Abb. 1. 100.6 MHz  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 2 ( $-100^\circ\text{C}$ ,  $\text{SO}_2\text{ClF}/\text{SO}_2\text{F}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ). Die Teilspektren zeigen die Temperaturabhängigkeit ( $-130$  bis  $-100^\circ\text{C}$ ) der  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Signale.

nahme protonengekoppelter  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren und durch Vergleich mit den chemischen Verschiebungen anderer  $\beta$ -Silyl-substituierter Vinyl-Kationen<sup>[6d]</sup> sowie durch IGLO-Berechnungen<sup>[12]</sup> der chemischen Verschiebungen von Modellkationen wie 4 und 5. Der Vergleich mit anderen



Vinyl-Kationen, die in Lösungen unterschiedlicher Säurestärke mit verschiedenen Gegenionen zugänglich sind<sup>[6d]</sup>, beweist auch, daß die NMR-Parameter von 2 unter den angewandten experimentellen Bedingungen nicht durch spezifische Wechselwirkungen, wie Bildung von Ionenpaaren und Fluorid-Komplexbildung am Silicium-Atom, beeinflußt werden. Dies wird durch die gute Übereinstimmung von experimentellen und berechneten Verschiebungen bestätigt.

Das Signal für  $\text{C}_\alpha$  in 2 ( $\delta = 208.7$ ) ist ca. 250, 198, 186 und 214 ppm hochfeldverschoben gegenüber den nach der IGLO-Methode berechneten Signallagen für  $\text{C}_\alpha$  im unsubstituierten (nicht verbrückten) Vinyl-Kation, in  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}^{\oplus}\text{CH}_3$ <sup>[12a]</sup>, in  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}^{\oplus}\text{CH}_2\text{CH}_3$  bzw. in  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{C}^{\oplus}\text{CH}_3$ . Ähnlich große Abschirmungen für  $\text{C}_\alpha$  werden in Vinyl-Kationen beobachtet, die durch 2p- $\pi$ -Konjugation oder durch Hyperkonjugation mit Cyclopropyl-Substituenten stabilisiert werden<sup>[6a]</sup>. Die IGLO-Berechnungen<sup>[12b]</sup> für die Modellkationen (Schema 1) bestätigen die starke Abschirmung durch  $\beta$ -Silyl-Substituenten. So ist die



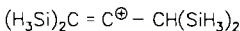
Schema 1. Konformere von 4 und 5, für die ab-initio- und IGLO-Berechnungen durchgeführt wurden.

berechnete chemische Verschiebung von  $\text{C}_\alpha$  in 5c ( $\delta = 331$ ) 75 ppm hochfeldverschoben relativ zu der von  $\text{C}_\alpha$  in  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}^{\oplus}\text{CH}_3$ . Vinylständige Silyl-Gruppen führen zu einer noch größeren Hochfeldverschiebung des  $\text{C}_\alpha$ -Signals –123 und 158 ppm in  $(\text{H}_3\text{Si})\text{CH}=\text{C}^{\oplus}\text{CH}_3$  bzw.  $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{C}=\text{C}^{\oplus}\text{CH}_3$  relativ zum  $\text{C}_\alpha$ -Signal in  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}^{\oplus}\text{CH}_3$ . Damit ergibt sich als Gesamteffekt der vier  $\beta$ - und  $\beta'$ - $\text{H}_3\text{Si}$ -Gruppen auf die Abschirmung ein Wert von 233 ppm (158 + 75 ppm). Diese ist identisch mit der Differenz zwischen dem Meßwert für  $\text{C}_\alpha$  in 2 und dem IGLO-Wert für  $\text{C}_\alpha$  in  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{C}^{\oplus}\text{CH}_3$ . Diese großen Abschirmungseffekte sind überwiegend auf Ladungsdelokalisierung durch Hyperkonjugation und nicht auf induktive Effekte des Silicium-Atoms zurückzuführen. Nach den IGLO-Berechnungen ist  $\text{C}_\alpha$  in 4a 75 ppm und in 5c 53 ppm stärker abgeschirmt als in 4b bzw. 5d, während die  $\text{C}_\alpha$ -Verschiebungsdifferenz für die 4a und 4b entsprechenden Konformationen von  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}^{\oplus}\text{CH}_2\text{CH}_3$  nur 10 ppm beträgt. In analogen  $\beta$ -Silylmethylenboranen wurden ähnliche durch Hyperkonjugation verursachte Abschirmungseffekte beobachtet<sup>[13a]</sup>.

Die chemische Verschiebung von  $C_\beta$  in **2** ( $\delta = 71.39$ ) unterscheidet sich nur wenig von der in anderen Vinyl-Kationen<sup>[6]</sup> und von den IGLO-Werten für  $C_\beta$  in  $H_2C=C^\oplus H$  ( $\delta = 69$ )<sup>[12a]</sup>,  $H_2C=C^\oplus CH_3$  (73), **5c** (74) und  $H_3SiCH=C^\oplus CH_3$  (65.6). Die Verschiebung des Methin-C-Atoms  $C_\beta$ , ( $\delta = 25.00$ ) liegt ebenfalls im Bereich der IGLO-Daten von  $\delta = 30$  für  $H_2C=C^\oplus CH_3$ , 36 für **5c** und 19 für  $H_3SiCH=C^\oplus CH_3$ .

Bei  $-100^\circ C$  werden zwei Signale bei  $\delta = 0.14$  und 1.59 für die vier Trimethylsilyl-Gruppen erhalten. Bei tieferen Temperaturen zeigt das Signal bei  $\delta = 1.59$  eine kinetische Linienverbreiterung (siehe Teilspektren in Abb. 1). Unterhalb der Koaleszenztemperatur von ca.  $-114^\circ C$  erfolgt Aufspaltung in zwei Signale, die bei  $-130^\circ C$  eine Verschiebungsdifferenz von 0.67 ppm und eine den anderen Signalen ähnliche Linienbreite aufweisen. Das Signal bei  $\delta = 0.14$  ( $-100^\circ C$ ) kann somit eindeutig den  $\beta$ -Silyl-Gruppen und das gemittelte Signal bei  $\delta = 1.59$  ( $-100^\circ C$ ) den  $\beta'$ -Silyl-Gruppen zugeordnet werden. Die Energiebarriere für den dynamischen Prozeß beträgt  $\Delta G^* = 7.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $31 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) bei  $-114^\circ C$ .

Um die Interpretation des dynamischen Prozesses, der zu dem gemittelten Signal führt, abzusichern, wurden ab-initio-Berechnungen an den Modellkationen **4–6** durchgeführt<sup>[14]</sup>.

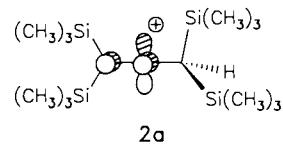


6

Wie nach dem Hyperkonjugationsmodell zu erwarten<sup>[4]</sup>, ist beim Kation **4** die Konformation **4a** energetisch bevorzugt, da in ihr die hyperkonjugative Wechselwirkung zwischen dem vakanten 2p-Orbital an  $C^\oplus$  und der Si-C-Bindung maximal ist. Die berechnete Energiebarriere für die Rotation um die  $C^\oplus-CH_2SiH_3$ -Bindung ist  $14.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  (MP3/6-31G\*//6-31G\*) oder  $12.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  (6-31G\*//6-31G\*) mit **4b** als Konformation am höchsten Punkt der Rotationskoordinate.

Die stabilste Konformation des Disilyl-substituierten Kations **5** ist **5c**. In dieser Konformation bilden die Si-C-Bindungen der Silyl-Gruppen jeweils einen Diederwinkel  $\theta$  von ca.  $30^\circ$  mit dem vakanten 2p-Orbital an  $C^\oplus$ . Dadurch können beide Gruppen jeweils 75 % der maximalen hyperkonjugativen Stabilisierung einer Silyl-Gruppe beitragen. (Diese Abschätzung basiert auf der  $[1 + \cos 2(90 - \theta)]$ -Beziehung<sup>[15]</sup> für die Diederwinkelabhängigkeit der hyperkonjugativen Stabilisierung ( $\theta = \angle HC_\beta C_\alpha Si$ .) In der Konformation **5a** ist für eine Silyl-Gruppe ( $^1SiH_3$ ) die maximale Wechselwirkung mit dem leeren 2p-Orbital möglich und für die andere 25%<sup>[15]</sup>. Für **5a** wird eine um  $3.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  (MP3/6-31G\*//6-31G\*) höhere Energie als für **5c** berechnet. Eine genaue Analyse der Daten ermöglicht jedoch die Voraussage, daß sich **5a** bei Berechnungen auf höherem Niveau als die stabilste Konformation von **5** erweisen wird<sup>[16a]</sup>. Die Berechnungen für **5a** zeigen, daß die Geometrie um  $^1Si$  im Vergleich zu der um  $^2Si$  durch die Hyperkonjugation stark in Richtung auf Verbrückung verzerrt ist,  $\angle ^1Si-C_\beta-C_\alpha = 102.4^\circ$ ,  $d(C_\beta-^1Si) = 203 \text{ pm}$  und  $\angle ^2Si-C_\beta-C_\alpha = 117.1^\circ$ ,  $d(C_\beta-^2Si) = 196 \text{ pm}$ . Bei der MP2/6-31G\*-Geometrie-Optimierung von **5** (die momentan unsere Rechner-Kapazitäten überschreitet) wird **5a** energetisch stärker bevorzugt als **5c**, so daß **5a** stabiler wird als **5c**<sup>[16b]</sup>. Für **4a** zeigt die MP2/6-31G\*-Geometrie-Optimierung bereits eine deutlich stärkere Strukturverzerrung in Richtung auf eine Silicium-Verbrückung als die 6-31G\*-Rechnung: Der Winkel  $Si-C_\beta-C_\alpha$  wird von  $102^\circ$  (6-31G\*) auf  $92^\circ$  reduziert. In Analogie zu **5** erwarten wir für **2**, daß **2a** die stabilste Konformation ist. In **2a** ist die

$^1Si(CH_3)_3$ -Gruppe in der  $H_2C=C^\oplus$ -Ebene angeordnet und stark in Richtung auf das kationische Zentrum geneigt.



Diese Interpretation ist in Einklang damit, daß die  $\beta'$ -Silyl-Gruppen bei  $-130^\circ C$  zwei  $^{13}C$ -NMR-Signale liefern. Neuere quantenmechanische Berechnungen von dreifach koordinierten Carbokationen zeigen ähnliche Strukturverzerrungen in Zusammenhang mit Hyperkonjugation<sup>[17]</sup> und bestätigen, daß die  $\sigma-\pi$ -Wechselwirkung mit einer von zwei vermeintlich gleichwertigen  $\beta$ -C-H- oder  $\beta$ -C-C- $\sigma$ -Bindungen energetisch bevorzugt ist<sup>[17b]</sup>. Analoge durch C-Si-Hyperkonjugation verursachte Geometrieverzerrungen wurden experimentell auch in einem substituierten 1-Bis(trimethylsilyl)methylmethylenboran nachgewiesen<sup>[13b]</sup>.

Die berechnete Energiebarriere für die Rotation um die  $C^\oplus-CH(SiMe_3)_2$ -Bindung in **5** beträgt  $13.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  (MP3/6-31G\*//6-31G\*), wobei **5d** die Konformation am höchsten Punkt der Rotationskoordinate ist. Eine zusätzliche Stabilisierung von **5** durch zwei  $\beta$ -Silyl-Gruppen verringert den Elektronenbedarf aus den  $\beta'$ -Silyl-Gruppen. Die Rotationsbarriere in **6** beträgt daher nur noch  $5.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  (3-21G\*//3-21G\*). Die Erfahrungen bei den Berechnungen der kleineren Modellkationen lassen darauf schließen, daß auf dem MP3/6-31G\*-Niveau die Rotationsbarriere von **6** um  $1-2 \text{ kcal mol}^{-1}$  höher liegt. Die für **6** berechnete Rotationsbarriere stimmt somit mit dem experimentell bestimmten Wert für **2** von  $7.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  überein. Der in **2** beobachtete dynamische Prozeß muß jedoch nicht über eine zu **5d** analoge Zwischenstufe ablaufen.

Erstmals wurde mit **2** ein  $\beta$ -Silyl-substituiertes Carbokation persistent in Lösung erzeugt und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die MO-Berechnungen zeigen, daß die Rotation um die  $C^\oplus-CH(SiMe_3)_2$ -Bindung durch Hyperkonjugation der  $\beta$ -Silyl-Gruppen kontrolliert wird. Durch IGLO-Berechnungen lassen sich die experimentellen chemischen Verschiebungen überzeugend erklären.

Eingegangen am 3. Juni 1991 [Z 4669]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 3721-17-3; **2**, 136445-13-1; **4**, 95045-34-4; **5**, 136445-14-2; **6**, 136445-15-3.

- [1] Übersicht: J. B. Lambert, *Tetrahedron* **46** (1990) 2677.
- [2] a) D. Hajdasz, R. Squires, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1212; b) X. Li, A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5586; c) Y. Apeloig, M. Karni, A. Stanger, H. Schwarz, T. Drewello, G. Czekay, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 989.
- [3] a) J. B. Lambert, R. B. Finzel, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2020; b) J. B. Lambert, G.-T. Wang, R. B. Finzel, D. H. Teramura, *ibid.* **109** (1987) 7838; c) J. B. Lambert, G.-T. Wang, *J. Phys. Org. Chem.* **1** (1988) 169; d) J. B. Lambert, E. C. Chelius, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 8120; e) H. Mayr, R. Pock, *Tetrahedron* **42** (1986) 4211; f) R. Biton, Y. Apeloig in *10th IUPAC-Conference on Physical Organic Chemistry*, Haifa, Israel 1990, PO-A-74, S. 186; g) Y. Himeshima, H. Kobayashi, T. Sonoda, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5286.
- [4] a) M. R. Ibrahim, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 819; b) S. G. Wierschke, J. Chandrasekhar, W. L. Jorgensen, *ibid.* **107** (1985) 1496; c) Y. Apeloig, D. Arad, *ibid.* **107** (1985) 5285.
- [5] G. A. Olah, A. L. Berrier, L. D. Field, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1349.
- [6] a) H.-U. Siehl, E.-W. Koch, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 575; b) H.-U. Siehl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 635; c) E.-W. Koch, H.-U. Siehl, M. Hanack, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 1493; d) K. Bertsch, *Diplomarbeit*, Universität Tübingen 1987; F.-P. Kaufmann, *Diplomarbeit*, Universität Tübingen 1990.

- [7] 1:  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 27°C, TMS):  $\delta = 203.88$  (zentrales Allen-C), 64.27 (terminale Allen-C), 0.63 ( $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 118.7$  Hz, Methylgruppen).  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , interner Standard  $\text{CHCl}_3$ ,  $\delta = 7.24$ , 27°C):  $\delta = 0.08$  (Methylgruppen).
- [8] 0.35 mL (ca. 6.3 mmol)  $\text{HSO}_2\text{F}$  und 0.1 mL (ca. 0.31 mmol) 1 werden in 45 min bei  $2 \times 10^{-5}$  mbar auf eine homogene Matrix aus 0.08 mL (ca. 1.3 mmol)  $\text{SbF}_5$ , 2.4 mL  $\text{SO}_2\text{ClF}$ , 0.7 mL  $\text{SO}_2\text{F}_2$  und 0.3 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-196^\circ\text{C}$  kokondensiert. Aufwärmen auf  $-125^\circ\text{C}$  führt zu einer farblosen Lösung von 2. Für experimentelle Einzelheiten siehe D. Lenoir, H.-U. Siehl in M. Hanack (Hrsg.), *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. 1952 –, Vol. E19c (1990), S. 26–32.
- [9] 2:  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{SO}_2\text{ClF}/\text{SO}_2\text{F}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , interner Standard  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta = 53.80$ ):  $\delta (-100^\circ\text{C}) = 208.73$  ( $^3\text{J}(\text{C},\text{H}) = 9.5$  Hz,  $\text{C}^\oplus$ ), 71.39 ( $^3\text{J}(\text{C},\text{H}) < 3.5$  Hz,  $\text{C}_\beta$ ), 25.00 ( $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 121$ ,  $^3\text{J}(\text{C},\text{H}) < 2.7$  Hz,  $\text{C}_\beta$ ), 1.59 ( $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 122$  Hz,  $\text{C}_\beta$ -Si(CH<sub>3</sub>)-Methylgruppen), 0.14 ( $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 121$  Hz,  $\text{C}_\beta$ -Si(CH<sub>3</sub>)-Methylgruppen), 0.59 ( $^1\text{J}(\text{C},\text{H}) = 121$  Hz,  $\text{C}_\beta$ -Si(CH<sub>3</sub>)-Methylgruppen);  $\delta (-136^\circ\text{C}) = 208.74$  ( $\text{C}^\oplus$ ), 70.58 ( $\text{C}_\beta$ ), 25.27 ( $\text{C}_\beta$ ), 1.35 und 0.70 ( $\text{C}_\beta$ -Si(CH<sub>3</sub>)-Methylgruppen),  $-0.30$  ( $\text{C}_\beta$ -Si(CH<sub>3</sub>)-Methylgruppen).  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{SO}_2\text{ClF}/\text{SO}_2\text{F}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , interner Standard  $\text{CHDCl}_2$ ,  $\delta = 5.32$ ):  $\delta (-100^\circ\text{C}) = 2.81$  ( $\beta'\text{-H}$ ), 0.59 ( $\text{C}_\beta$ -Si(CH<sub>3</sub>)-Methylgruppen), 0.47 ( $\text{C}_\beta$ -Si(CH<sub>3</sub>)-Methylgruppen);  $\delta (-113^\circ\text{C}) = 2.89$  ( $\beta'\text{-H}$ ), 0.57 (br.  $\text{C}_\beta$ -Si(CH<sub>3</sub>)-Methylgruppen), 0.44 ( $\text{C}_\beta$ -Si(CH<sub>3</sub>)-Methylgruppen).
- [10] C. U. Pittman, Jr., *Chem. Commun.* 1969, 122.
- [11] Y. Apeloig, A. Stanger, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2806.
- [12] a) M. Schindler, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1020. b) Die Berechnungen wurden mit vollständig optimierter 6-31G\*-Geometrie durchgeführt. Zu den bei den IGLO-Berechnungen verwendeten Basissätzen siehe W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR Basic Princ. Prog.* 23 (1991) 165–262.
- [13] a) M. Pilz, M. Stadler, R. Hunold, J. Allwohn, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 101 (1989) 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 784; b) P. Willershausen, *Diplomarbeit*, Universität Marburg 1990.
- [14] Die Gaussian-86-Programm-Serie wurde eingesetzt: M. J. Frisch, J. S. Binkley, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, C. F. Melius, R. L. Martin, J. J. P. Stewart, F. W. Bobrowicz, C. M. Rohlfing, L. R. Kahn, D. J. Defrees, R. Seeger, R. A. Whiteside, D. H. Fox, E. M. Fluder, J. A. Pople, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, USA.
- [15] L. Radom, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 2371; zu Anwendungen dieser Funktion auf Hyperkonjugation siehe beispielsweise Z. Rappoport, B. Abramovitch, M. Karni, Y. Apeloig, *Isr. J. Chem.* 29 (1989) 267.
- [16] a) 6-31G\*-Berechnungen von 5 ergeben die Struktur 5c als einziges Energienimum auf der Potentialhypersfläche (abgesichert durch Frequenzberechnungen). Die Struktur von 5a wurde vollständig optimiert, lediglich  $^1\text{Si}$  wurde in der  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}^\oplus$ -Ebene fixiert. b) Die auf 6-31G\*-Niveau optimierte Struktur 5c zeigt ebenso wie 5a, allerdings weniger stark ausgeprägt, die bevorzugte  $\sigma$ - $\pi$ -Wechselwirkung mit einer der zwei vermeintlich äquivalenten CH-Silyl-Gruppen:  $\star^1\text{Si}-\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha = 107.5^\circ$ ,  $d(\text{C}_\beta-\text{Si}) = 201$  pm und  $\star^2\text{Si}-\text{C}_\beta-\text{C}_\alpha = 112.5^\circ$ ,  $d(\text{C}_\beta-\text{Si}) = 199$  pm.
- [17] a) P. von R. Schleyer, J. W. de M. Carneiro, W. Koch, D. A. Forsyth, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 3990; b) zur  $\beta$ -C-H-Hyperkonjugation im Cyclopentyl-Kation siehe P. von R. Schleyer, J. W. de M. Carneiro, W. Koch, K. Raghavachari, *ibid.* 111 (1989) 5475; zur  $\beta$ -C-C-Hyperkonjugation im 2,3-Dimethyl-2-butyl-Kation siehe M. Saunders, G. W. Cine, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3955.

## Ethenyl(phenyl)iodonium-trifluormethansulfonat [ $\text{H}_2\text{C}=\text{CHPh}[\text{OSO}_2\text{CF}_3]$ ] – Synthese und Verwendung als Vinyl-Kation-Äquivalent\*\*

Von Peter J. Stang\* und Jörg Ullmann

Professor Michael Hanack zum 60. Geburtstag gewidmet

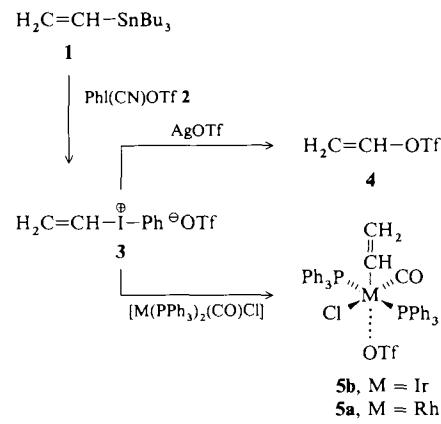
Vinylierungen sind wichtige Reaktionen der Organischen Chemie. Die meisten Vinylierungsreagentien sind jedoch nucleophil wie die Vinylmetallverbindungen der ersten und zweiten Hauptgruppe und die Vinylsilane und -stannane<sup>[1]</sup>. Vinylierungen können auch mit Acetylenen<sup>[2]</sup> sowie metallkatalysiert<sup>[3]</sup> durchgeführt werden. Für die elektrophile Ein-

[\*] Prof. Dr. P. J. Stang, Dr. Jörg Ullmann  
Department of Chemistry, University of Utah  
Salt Lake City, UT 84112 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom National Cancer Institute der National Institutes of Health gefördert (2ROCA16903). J. U. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Feodor-Lynen-Stipendium.

führung der  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ -Gruppe, etwa durch Vinylether, -acetate und -halogenide, gibt es dagegen nur wenige Beispiele<sup>[1]</sup>.

Ethenyl(phenyl)iodonium-trifluormethansulfonat(triflat) 3 ist ein neuartiges elektrophiles Vinylierungsreagens mit vielversprechenden Verwendungsmöglichkeiten bei Vinylierungen, die mit den obengenannten Reagentien nicht gelingen. Beispielsweise lässt sich aus 3 das bisher unbekannte unsubstituierte Vinyltriflat 4<sup>[4]</sup> herstellen, ein möglicher Vorfänger für das Vinyl-Kation<sup>[5]</sup>; 4 sollte sich auch für metallkatalysierte Vinylkupplungen verwenden lassen<sup>[6]</sup>. Darüber hinaus sollte 3 oxidativ an Organometallverbindungen addiert werden können und so formal als Äquivalent für das Vinyl-Kation fungieren. Dieser Weg ergänzt die herkömmlichen Methoden zur Einführung des  $\sigma$ -gebundenen Vinylsubstituenten in Organometallkomplexe, d. h. hauptsächlich die Verwendung von Vinylmagnesiumbromid in Verdrängungsreaktionen<sup>[7]</sup> und die Äquilibrierung von  $\pi$ -Ethenkomplexen<sup>[7a, 8]</sup>.



Das Salz 3 entsteht aus Tri-*n*-butyl(vinyl)zinn 1 und Cyan(phenyl)iodoniumtriflat 2 in 75 % Ausbeute<sup>[9, 10]</sup>. Aus 3 bildet sich in Gegenwart katalytischer Mengen Silbertriflat durch Spaltung der C-I-Bindung das bisher unbekannte Stamm-Vinyltriflat 4. Bei Benzonitril als Lösungsmittel lässt sich 4 direkt aus der Reaktionsmischung abdestillieren (Ausbeute 15–20%). Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind die Signale der Vinyl-C-Atome von 4 gegenüber denen von 3 vertauscht (3:  $\delta_{\text{CH}_2} = 133.4$ ,  $\delta_{\text{CH}} = 109.5$ ; 4:  $\delta_{\text{CH}_2} = 106.4$ ,  $\delta_{\text{CH}} = 143.5$ ).

Das Iodoniomsalz 3 reagiert mit Organometallverbindungen als starkes Elektrophil. Mit dem Vaska-Komplex und seinem Rh-Analogon reagiert es zu den neuen stabilen oktaedrischen Ir- bzw. Rh-Verbindungen 5a, b (Ausbeute 84 bzw. 75%). Die IR-Spektren zeigen starke CO-Banden bei  $\tilde{\nu} = 2063$  (5a) und  $2088 \text{ cm}^{-1}$  (5b). Im fernen Infrarotbereich des Spektrums von 5a weist eine Ir-Cl-Streckschwingungsbande bei  $\tilde{\nu} = 307 \text{ cm}^{-1}$  auf eine *trans*-Anordnung der Liganden Cl und CO hin<sup>[12]</sup>. Die *trans*-Anordnung der Phosphanliganden sowie die oktaedrische Koordination ergeben sich aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren mit typischen Hochfeldsignalen (5a:  $\delta = -8.3$  (s); 5b:  $\delta = 15.1$  (d)).

Die Einführung des Vinylsubstituenten in Organometallverbindungen durch 3 ist eine neuartige Vinylierungsmethode. Während in Vinylmagnesiumbromid der Vinylsubstituent carbanionischen Charakter hat und als Nucleophil reagiert, ist in 3 die Vinylreakтивität umgepolt, so daß 3 bei oxidativen Additionen als Elektrophil eingesetzt werden kann. Bisher wurden oxidative Additionen zur Einführung von Alkylsubstituenten angewendet<sup>[13]</sup>, konnten jedoch wegen mangelnder Reaktivität der einfachen Vinylsubstrate nicht für Vinylierungen benutzt werden<sup>[14]</sup>.