

lung der qpy-Liganden in tpy- und bpy-Einheiten ist durch eine interanulare Verdrehung von etwa 60° zwischen den Ringen 2 und 3 sowie 7 und 8 bedingt. Die bpy- und tpy-Einheiten selbst sind annähernd planar. Eine analoge Konformation findet sich auch im Komplex $[\text{Co}_2(\mathbf{1})_2(\text{OAc})](\text{PF}_6)_3$.^[13]

Der interessanteste Aspekt ist die Kopf-Kopf-Zusammenlagerung zweier $[\text{CoAg}(\mathbf{1})_2]^{3+}$ -Einheiten (Abb. 2) zur dimeren Gesamtstruktur mit einem $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$ -Abstand von 3.822 Å. Die Bildung des Kopf-Kopf-Dimers ist danach

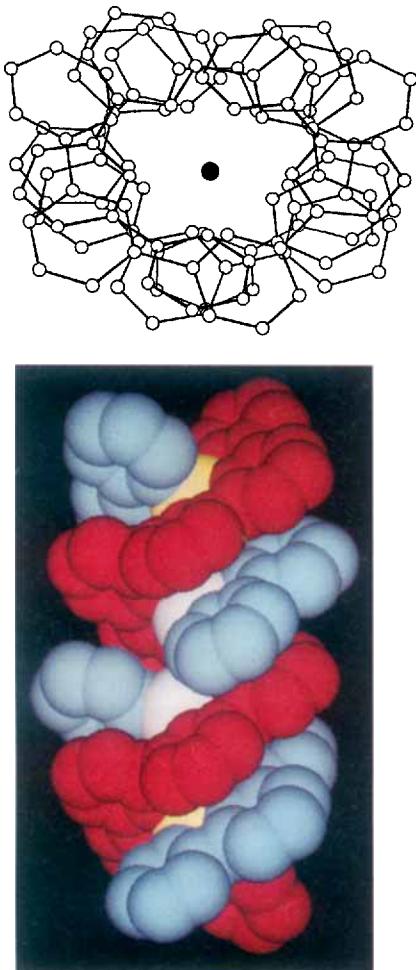


Abb. 2. Das vierkernige Doppelhelicat, bestehend aus $[\text{CoAg}(\mathbf{1})_2]^{3+}$ -Einheiten. Oben: Blick entlang des Cobalt-Cobalt-Vektors. Metall-Stickstoff-Bindungen und Wasserstoffatome sind weggelassen. Unten: Kalottenmodell von **6**: Darstellung der doppelhelicalen Gesamtstruktur. Die Cobaltatome sind gelb, die Silberatome grau und die beiden Ligandstränge rot und blau dargestellt.

nicht auf eine $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$ -Wechselwirkung zurückzuführen. Auch das Kation $[\text{Ag}_2(\text{qtpy})_2]^{2+}$ zeigt keine solche Wechselwirkung^[6]. Den kürzesten Abstand zwischen den Kationen weisen die coplanaren Pyridylringe auf. Die Zentren der Ringe 6 und 6' weisen einen Abstand von 3.663 Å, diejenigen der Ringe 1 und 1' einen Abstand von 3.606 Å auf. Es sind zweifelsohne diese Stapelwechselwirkungen zwischen den Pyridylringen, die die Bildung der dimeren Helixstruktur in diesen Komplexen verursachen. In Abbildung 2 unten sind die Stapelwechselwirkungen zwischen den beiden Ligandensträngen gut zu erkennen^[18].

Experimentelles

Die Liganden **1–5** wurden nach Literaturvorschriften hergestellt [7]. $[\text{CoAg}(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_3$ und $[\text{CoAg}(\mathbf{1})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ **6**: Cobalt(II)-acetat (1 mmol, 25 mg) und 1 (1 mmol, 38 mg) wurden unter Einwirkung von Ultraschall und

Erwärmen vollständig in etwa 20 mL Methanol gelöst. Entsprechend wurde mit Silber(I)-acetat (1 mmol, 17 mg) und **1** (1 mmol, 38 mg) in einem zweiten Ansatz verfahren. Hierauf wurde die Lösung des Silberkomplexes langsam unter Röhren zur Cobaltlösung getropft. Durch Chromatographie an Silicagel (MeCN/gesättigte wässrige Kaliumnitrat- oder Natriumperchloratlösung, 8:1) ließen sich die Komplexe problemlos reinigen. Ausfällen mit methanolischen Ammoniumhexafluorophosphat oder Natriumperchlorat ergab gelbes, feinpulvriges Material. Das Hexafluorophosphat wurde aus Acetonitril/Ether, das Perchlorat aus Acetonitril/Aceton/Wasser umkristallisiert. In beiden Fällen betrug die Ausbeute an gelb-orangefarbenen Kristallen etwa 65 %. FAB-Massenpektrum: m/z : 1230, $[\text{CoAg}(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_2$; 1085, $[\text{CoAg}(\mathbf{1})_2](\text{PF}_6)_1$; bezogen auf ^{107}Ag , ^{35}Cl .

Die entsprechende Reaktion mit dem Liganden **5** ergab $[\text{CoAg}(\mathbf{5})_2](\text{PF}_6)_3$ in ca. 60 % Ausbeute. FAB-Massenpektrum: m/z : 1525; $[\text{CoAg}(\mathbf{5})_2](\text{PF}_6)_2$; 1380, $[\text{CoAg}(\mathbf{5})_2]$; bezogen auf ^{107}Ag , ^{35}Cl .

Eingegangen am 10. Mai 1993 [Z 6075]

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304; *J. Coord. Chem.* **1992**, *27*, 3.
- [2] Übersicht: E. C. Constable, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10013, zit. Lit.
- [3] E. C. Constable, S. M. Elder, P. R. Raithby, M. D. Ward, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1395; E. C. Constable, J. V. Walker, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 768.
- [4] E. C. Constable, M. G. B. Drew, G. Forsyth, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1450.
- [5] Kristallstrukturanalyse von **6**: $\text{C}_{100}\text{H}_{76}\text{Ag}_2\text{Cl}_6\text{Co}_2\text{N}_{20}\text{O}_{28}$, triklin, $\text{P}\bar{1}$, $a = 14.582(3)$, $b = 18.828(4)$, $c = 19.151(4)$ Å, $\alpha = 96.80(3)$, $\beta = 95.07(3)$, $\gamma = 106.00(3)$ °, $V = 4978(2)$ Å³, $M_r = 2552.15$, $Z = 2$, $\rho = 1.697$ Mgm⁻³, $F(000) = 2564$, $T = 153(2)$ K, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.968$ mm⁻¹. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und nach der Methode der Vollmatrix-Kleinste-Fehlerquadrate verfeinert (Programmsysteme SHELXTL + SHELX 92). Die Positionen der Co, Cl, N, und C-Atome wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert, die kohlenstoffgebundenen H-Atome isotrop gesetzt. Die Perchlorat-Ionen und vorhandenes Kristallwasser sind fehlgeordnet. 13448 gemessene, absorptionskorrigierte Reflexe ($2.52 < \theta < 22.49$ °); 12981 unabhängige Reflexe; $R = 0.081$, $wR2 = 0.2281$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [6] E. C. Constable, M. J. Hannon, A. Martin, P. R. Raithby, D. A. Tocher, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2967.
- [7] F. Krohnke, *Synthesis* **1976**, 1; E. C. Constable, M. A. M. Daniels, M. G. B. Drew, D. A. Tocher, J. V. Walker, P. D. Wood, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck; K. T. Potts, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1990**, *99*, 741, zit. Lit.; K. T. Potts, M. J. Cipullo, P. Ralli, G. Theodoris, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3027; K. T. Potts, D. A. Usifer, A. Guadalupe, H. D. Abruna, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3961.
- [8] Anmerkung der Redaktion: Siehe auch die voranstehende Zuschrift: R. F. Carina, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, Nr. 10.

Rotation um die C–Se-Bindung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt bei der Racemisierung α -Selen-substituierter Alkyllithium-Verbindungen **

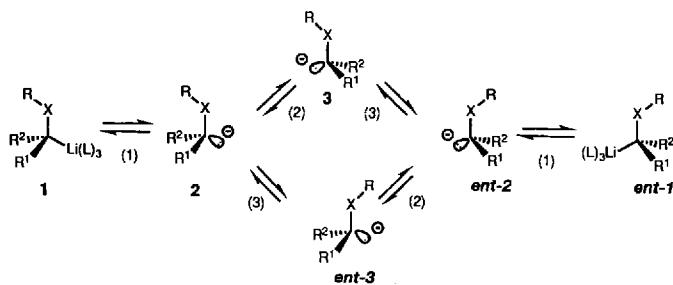
Von Thomas Ruhland, Ruprecht Dress und Reinhard W. Hoffmann*

Strukturelle Aspekte von Organolithium-Verbindungen wurden in den letzten Jahren sowohl experimentell^[11] als auch theoretisch^[2] erschlossen. Man kann ihren Aggregationsgrad ermitteln^[3] und weiß, in welchen Lösungsmitteln bevorzugt Kontaktionenpaare und in welchen lösungsmittelgetrennte Ionenpaare vorliegen^[4]. Außerdem hat man verlässliche Erfahrungen über die Konfigurationsstabilität chi-

* Prof. Dr. R. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. T. Ruhland, Dipl.-Chem. R. Dress
Fachbereich Chemie der Universität
D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/28-5547

** Diese Arbeit wurde vom Graduierten-Kolleg Metallorganische Chemie an der Universität Marburg, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

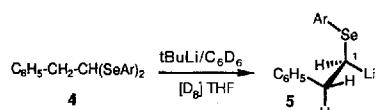
raler Organolithium-Verbindungen^[5]. Was fehlt, sind Experimente, die den Ablauf der Racemisierung^[6–8] erhellen. Bei α -heterosubstituierten Alkylolithium-Verbindungen **1**, z.B. mit $X = S, Se, PR, SiR_2$, wird die negative Ladung unter anderem durch $n \rightarrow \sigma^*$ -Delokalisation (negative Hyperkonjugation) in die $X-R$ -Bindung stabilisiert^[9]. Das führt dazu, daß in **1** die $X-R$ -Bindung antiperiplanar zu der $C-Li$ -Bindung steht^[10]. Für Lithium-Verbindungen dieses Typs läßt sich ein Racemisierungsweg über drei Schritte formulieren (Schema 1). Schritt (1) ist die Ablösung des Lithiums vom Kohlenstoff (von den Kontaktionenpaaren **2** und **3** ist nur der anionische Teil gezeichnet), Schritt (2) die Inversion des pyramidalen Carbanion-C-Atoms und Schritt (3) die Rotation um die Carbanion-C-Heteroatom-Bindung.



Schema 1. L = THF oder anderer Ligand.

Im Hinblick auf die Entwicklung konfigurationsstabilierter Organolithium-Verbindungen ist es wichtig, den für die Racemisierung geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu identifizieren und dann gezielt zu beeinflussen. Die nachstehend beschriebenen Befunde machen deutlich, daß in bestimmten Systemen der Rotationsschritt (3) geschwindigkeitsbestimmend sein dürfte^[11] und daß man durch sterisch anspruchsvolle Reste am Heteroatom zu Verbindungen mit erhöhter Racemisierungsschwelle gelangt.

Wir untersuchten die Enantiomerisierungsgeschwindigkeit racemischer α -Arylselenoalkyllithium-Verbindungen **5** in $[D_8]THF/[D_6]Benzol$ (6:1) mit Hilfe der 1H -NMR-Spektroskopie. Die Lithium-Verbindungen **5** wurden aus den Selenoacetalen **4** mit *tert*-Butyllithium bei $-78^\circ C$ erzeugt.



Nach Einstrahlung in das H-1-Signal zeigten die diastereotopen benzylischen Protonen im 1H -NMR-Spektrum ein AB-System, das bei **5a**–**5c** beim Erwärmen koaleszierte (vgl. Tabelle 1). Durch Linienformanalyse (233–313 K)^[12] ließ sich bei **5a** die Racemisierungsschwelle zu $\Delta G_{275}^{\ddagger} = 12.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ bestimmen ($\Delta H^{\ddagger} = 11.9 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^{\ddagger} = -2.5 \pm 1.3 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). **5** liegt als Kontaktionenpaar vor^[13], denn das ^{13}C -NMR-Spektrum des doppelt markierten $1-^{13}C$, 6Li -**5a** zeigte eine $^6Li/^{13}C$ -Kopplung. An diesem doppelt markierten System läßt sich der $^6Li/^{13}C$ -Austausch verfolgen, dessen Geschwindigkeit konzentrationsabhängig ist (vgl.^[17]). Dieser Prozeß ist unabhängig von der Racemisierung, deren Geschwindigkeit sich beim Verändern der Konzentration um den Faktor 3 nicht änderte. Die Racemisierung von **5a** läuft also, anders als die bei sekundären Alkylolithium-Verbindungen^[8], nach erster Ordnung ab. Der

Tabelle 1. Topomerisierung der diastereotopen Benzylprotonen in **5**.

5	Ar =	$\Delta\nu$ [Hz]/T [K]	T_c [K]	ΔG^{\ddagger} [kcal mol $^{-1}$]
a		248/233	273	12.4 [a]
b		269/223	278	12.7 [b]
c		230/223	268	12.3 [b]
d		56/213	>273	>14.3 [b]
e		35/223	>293	>14.5 [b]

[a] Bestimmt durch Linienformanalyse (QUABEX [12]). [b] Abgeschätzt aus der Koaleszenztemperatur T_c .

Aggregationsgrad einer 0.15 M Lösung von **5a** in THF wurde bei $-108^\circ C$ kryoskopisch zu 1.04 ± 0.07 bestimmt. Die Racemisierungsbarriere änderte sich beim Wechsel des Lösungsmittels zu $[D_{10}]Et_2O$ ($\Delta G_{278}^{\ddagger} = 12.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta H^{\ddagger} = 10.9 \pm 0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^{\ddagger} = -6.3 \pm 1.5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) und bei Zusatz von 1.1 Äquivalenten Pentamethyl-diethylenetriamin ($\Delta G_{275}^{\ddagger} = 12.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) so gut wie nicht.

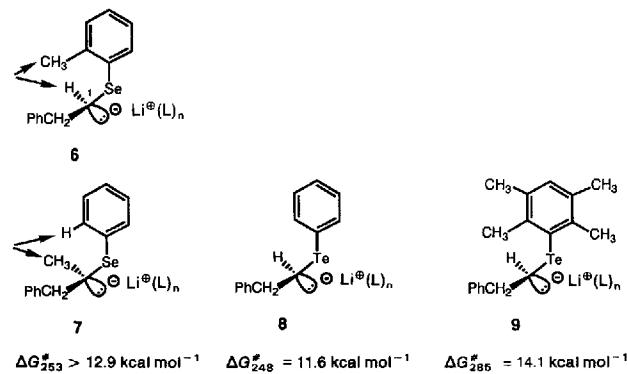
Diese Daten lassen zunächst keinen Schluß darauf zu, ob Schritt (1), die Ablösung des Lithiums vom Kohlenstoff, als Ionenpaar-Reorganisation geschwindigkeitsbestimmend ist. Prozesse dieser Art haben Aktivierungsbarrieren der gefundenen Größenordnung^[14], jedoch wurden dabei deutlich negativere Werte ($-15 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) für die Aktivierungsentropie angegeben.

Könnte Schritt (2), die Inversion am Kohlenstoff, geschwindigkeitsbestimmend sein? Ab-initio-Rechnungen^[15] für pyramidale Schwefel-substituierte Carbanionen ergaben Inversionsbarrieren von ca. 3 kcal mol^{-1} . Dieser Wert liegt erheblich unter der für **5** bestimmten Racemisierungsschwelle. Die Inversion eines Carbanions könnte einen α -Deuterium-Isotopeneffekt zeigen; z.B. weist die analogen Stickstoff-Inversion am $(CH_3)_2ND$ einen Isotopeneffekt k_H/k_D von 24 auf^[16], was auf einen Tunneleffekt hinweist. Wir untersuchten deswegen den Isotopeneffekt auf die Racemisierung von **5a**, fanden aber bei 1-Deuterio-**5a** innerhalb der Fehlergrenzen keinen Effekt, d.h. $0.87 < k_H/k_D < 1.3$. Auch dies spricht nicht dafür, daß die Inversion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Racemisierung bei **5a** ist.

Damit konzentriert sich das Augenmerk auf den Rotationsschritt (3). Dieser sollte auf sterische Hinderung ansprechen. Deswegen variierten wir den am Selen gebundenen Arylrest (Ar). Die Ergebnisse in Tabelle 1 zeigen, daß die Racemisierungsschwelle von einer Methylgruppe in *ortho*- oder *para*-Stellung am Arylrest nicht beeinflußt wird, daß aber zwei *ortho*-ständige Methylgruppen die Racemisierungsschwelle um $>2 \text{ kcal mol}^{-1}$ erhöhen. Dies wird verständlich, wenn im Rahmen der Vorstellungen des Schemas 1 der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Rotation um die $C1-Se$ -Bindung ist (vgl. **6**); im Falle von **5d**, **5e** muß eine *ortho*-ständige Methylgruppe an H-1 vorbeibewegt werden^[17].

Dieselbe sterische Hinderung sollte bei einem Vertauschen der Positionen von CH_3 und H auftreten. Deswegen unter-

suchten wir das System 7, bei dem innerhalb des Stabilitätsbereiches ($< -20^{\circ}\text{C}$) keine Koaleszenz der Signale der dia stereotopen Benzylprotonen beobachtet werden konnte. Diese Ergebnisse legen nahe, daß zumindest bei **5d**, **5e** und **7** eine Rotation um die C1-Se-Bindung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Racemisierung ist^[18]. Daß dies auch für die Verbindungen **5a**–**5c** der Fall sein könnte, bleibt Vermutung. Das genaue Schicksal des Lithium-Kations nach seiner Ablösung vom Kohlenstoff ist bisher noch ungeklärt. Es könnte während der Konfigurationsumkehr des carbanionischen Systems am Heteroatom koordinieren, oder es könnte sich ein lösungsmittelgetrenntes Ionenpaar bilden.



Das Ausmaß der substituentenbedingten Rotationshindernisung bei der Enantiomerisierung von **1** sollte auch von der Länge der C–X-Bindung in **1** abhängen. Das zeigte sich beim Übergang zu den analogen Tellur-Verbindungen **8** und **9**. Hier betragen die aus den Koaleszenztemperaturen abgeschätzten Topomerisierungsschwellen 11.6 und 14.1 kcal mol^{−1}. Wenn diese für die Racemisierung entscheidende Rotationsbarriere bei den Aryltellur-Verbindungen durch *ortho*-Substitution um ≥ 2.5 kcal mol^{−1} erhöht wird, dann sollte dieser Substituenteneffekt bei den Arylselen-Verbindungen noch ausgeprägter sein. Entsprechend erwarten wir für Mesitylthio- oder Durylthio-substituierte Alkyllithium-Verbindungen eine deutliche Steigerung der Konfigurationsstabilität.

Eingegangen am 7. Mai 1993 [Z 6065]

suchten wir das System **7**, bei dem innerhalb des Stabilitätsbereiches ($< -20^\circ\text{C}$) keine Koaleszenz der Signale der dia stereotopen Benzylprotonen beobachtet werden konnte. Diese Ergebnisse legen nahe, daß zumindest bei **5d**, **5e** und **7** eine Rotation um die C1-Se-Bindung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Racemisierung ist^[18]. Daß dies auch für die Verbindungen **5a**–**5c** der Fall sein könnte, bleibt Vermutung. Das genaue Schicksal des Lithium-Kations nach seiner Ablösung vom Kohlenstoff ist bisher noch ungeklärt. Es könnte während der Konfigurationsumkehr des carbanionischen Systems am Heteroatom koordinieren, oder es könnte sich ein lösungsmittelgetrenntes Ionenpaar bilden.

6

7

8

9

$\Delta G_{253}^{\ddagger} > 12.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ $\Delta G_{248}^{\ddagger} = 11.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ $\Delta G_{285}^{\ddagger} = 14.1 \text{ kcal mol}^{-1}$

Das Ausmaß der substituentenbedingten Rotationshindernis bei der Enantiomerisierung von **1** sollte auch von der Länge der C–X-Bindung in **1** abhängen. Das zeigte sich beim Übergang zu den analogen Tellur-Verbindungen **8** und **9**. Hier betragen die aus den Koaleszenztemperaturen abgeschätzten Topomerisierungsschwellen 11.6 und 14.1 kcal mol $^{-1}$. Wenn diese für die Racemisierung entscheidende Rotationsbarriere bei den Aryltellur-Verbindungen durch *ortho*-Substitution um $\geq 2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ erhöht wird, dann sollte dieser Substituenteneffekt bei den Arylselen-Verbindungen noch ausgeprägter sein. Entsprechend erwarten wir für Mesitylthio- oder Durylthio-substituierte Alkylolithium-Verbindungen eine deutliche Steigerung der Konfigurationsstabilität.

Eingegangen am 7. Mai 1993 [Z 6065]

[1] a) W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353–451; b) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624; c) G. Boche, *ibid.* **1989**, *101*, 286–306 bzw. **1989**, *28*, 277–297.

[2] a) P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 151–162; b) P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6467–6475.

[3] a) D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 308–337; b) O. Eppers, H. Günther, *ibid.* **1992**, *75*, 2553–2562.

[4] H. J. Reich, D. P. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8729–8731.

[5] R. Hirsch, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 975–982, zit. Lit.

[6] a) T. Clark, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 137–138; b) E. Kaufmann, K. Raghavachari, A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1988**, *7*, 1597–1607.

[7] J. Heineker, J. F. M. Oth, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1848–1862.

[8] H. J. Reich, M. A. Medina, M. D. Bowe, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 11003–11004.

[9] J. M. Lehn, G. Wipff, J. Demuynck, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 1239–1246, zit. Lit.

[10] H. J. Reich, M. D. Bowe, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8994–8995.

[11] a) H.-J. Gais, G. Hellmann, H. Günther, F. Lopez, H. J. Lindner, S. Braun, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1061–1063; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1025; b) H.-J. Gais, S. Hellmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4439–4440.

[12] G. Binsch, *Top. Stereochem.* **1967**, *3*, 97–192.

[13] H. J. Reich, R. R. Dykstra, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7041–7042.

[14] G. Fraenkel, J. A. Cabral, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1551–1557, zit. Lit.

[15] W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, W. Koch, G. Frenking, G. Boche, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 543–549.

[16] J. E. Wollrab, V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 5058–5066; vgl. auch J. D. Swalen, J. A. Ibers, *ibid.* **1962**, *36*, 1914–1918; C. C. Costain, G. B. B. M. Sutherland, *J. Phys. Chem.* **1952**, *56*, 321–324.

[17] MNDO-Rechnungen zur Rotation um die Aryl-Se-Bindung und die C1-Se-Bindung in den **5** entsprechenden Carbanionen **2** zeigen, daß der Arylring während einer Rotation um die C1-Se-Bindung mit der C-Se-Bindung coplanar bleiben möchte, also nicht spontan „herausdreht“.

[18] H. J. Reich und R. R. Dykstra berichten in der direkt folgenden *Zuschrift (Angew. Chem.)* **1993**, *105*, 1489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, Nr. 10, daß bei anderen α -heterosubstituierten Alkylolithium-Verbindungen die Rotation um die Carbanion-C-Heteroatom-Bindung bei der Racemisierung geschwindigkeitsbestimmend sein kann. Wir danken Prof. H. J. Reich für Vorabinformationen.

Auswirkungen von Ionenpaartrennungen auf Inversion und Rotation von schwefel-, selen- und siliciumstabilisierten Organolithium-Reagentien **

Von Hans J. Reich* und Robert R. Dykstra

Die meisten Vinyl-, Cyclopropyl- und α -Alkoxyalkyl-lithium-Reagentien^[1] sind konfigurationsstabil. Andere Organolithium-Verbindungen racemisieren so schnell, daß sie entweder gar nicht abgefangen werden können^[4a, 5] oder bei sehr tiefen Temperaturen gehandhabt werden müssen, um eine schnelle Gleichgewichtseinstellung zu verhindern^[4a, 6]. Fortschritte hinsichtlich der Anwendbarkeit chiraler lithium-organischer Reagentien hängen von detaillierten Informationen über ihre Struktur^[7] und vom Verständnis der Racemisierungsmechanismen ab. Ein mechanistischer Grenzfall der Epimerisierung lithiumorganischer Reagentien ist ein bimolekularer, assoziativer Prozess über die Zwischenstufe **1**^[4b]. Da polare Lösungsmittel gewöhnlich die Racemisierung beschleunigen, wurde häufig als Alternative ein Prozeß vorgeschlagen, bei dem es zu einer Dissoziation des Ionen-paares unter Bildung von **2** kommt^[1a, 2a, 6a]. Jedoch konnte

1

2

dieser Vorschlag nicht direkt überprüft werden, weil der Ionenpaarcharakter der meisten Organolithium-Reagentien unbekannt ist. Unsere Hexamethylphosphorsäuretriamid-(HMPA)-Titrationstechnik^[4c, d, 8] ist für die Untersuchung dieses Problems geeignet, indem sie die eindeutige Identifizierung von Kontakt- und getrenntem Ionenpaar ermöglicht. Wir konnten jetzt mit dieser Technik die Beziehung zwischen der Struktur von Ionenpaaren und Inversionsbarrieren für einige Organolithium-Reagentien aufklären.

Wir wählten die Verbindungen **3**^[9] und **4** für detaillierte Untersuchungen aus. Diese und verwandte Verbindungen

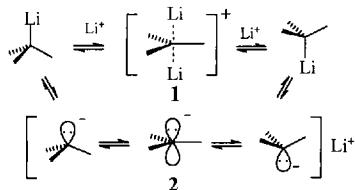
[*] Prof. Dr. H. J. Reich, R. R. Dykstra
Department of Chemistry, University of Wisconsin
Madison, WI 53706 (USA)
Telefax: Int. + 608/265-4534

[**] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation gefördert.

Auswirkungen von Ionenpaartrennungen auf Inversion und Rotation von schwefel-, selen- und siliciumstabilisierten Organolithium-Reagentien **

Von *Hans J. Reich** und *Robert R. Dykstra*

Die meisten Vinyl-^[1], Cyclopropyl-^[2] und α -Alkoxyalkyl-lithium-Reagentien^[3] sind konfigurationsstabil. Andere Organolithium-Verbindungen racemisieren so schnell, daß sie entweder gar nicht abgefangen werden können^[4a, 5] oder bei sehr tiefen Temperaturen gehandhabt werden müssen, um eine schnelle Gleichgewichtseinstellung zu verhindern^[4a, 6]. Fortschritte hinsichtlich der Anwendbarkeit chiraler lithium-organischer Reagentien hängen von detaillierten Informationen über ihre Struktur^[7] und vom Verständnis der Racemisierungsmechanismen ab. Ein mechanistischer Grenzfall der Epimerisierung lithiumorganischer Reagentien ist ein bimolekularer, assoziativer Prozess über die Zwischenstufe 1^[4b]. Da polare Lösungsmittel gewöhnlich die Racemisierung beschleunigen, wurde häufig als Alternative ein Prozeß vorgeschlagen, bei dem es zu einer Dissoziation des Ionenpaares unter Bildung von 2 kommt^[1a, 2a, 6a]. Jedoch konnte



dieser Vorschlag nicht direkt überprüft werden, weil der Ionenpaarcharakter der meisten Organolithium-Reagentien unbekannt ist. Unsere Hexamethylphosphorsäuretriamid-(HMPA)-Titrationstechnik^[4c, d, 8] ist für die Untersuchung dieses Problems geeignet, indem sie die eindeutige Identifizierung von Kontakt- und getrenntem Ionenpaar ermöglicht. Wir konnten jetzt mit dieser Technik die Beziehung zwischen der Struktur von Ionenpaaren und Inversionsbarrieren für einige Organolithium-Reagentien aufklären.

Wir wählten die Verbindungen **3^[9]** und **4** für detaillierte Untersuchungen aus. Diese und verwandte Verbindungen

[*] Prof. Dr. H. J. Reich, R. R. Dykstra
Department of Chemistry, University of Wisconsin
Madison, WI 53706 (USA)
Telefax: Int. + 608/265-4534

[**] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation gefördert.