

erhalten mit 4096 Datenpunkten in f2, 128 Inkrementen in f1 und 32 Scans pro t_1 -Inkrement mit einer Spektralbreite von 9.0 ppm in f1 und von 8.0 ppm in f2. Die Wiederholungsverzögerung war 3.76 s und die Δ -Verzögerung wurde zu 70 ms gewählt, entsprechend einem $J_{\text{H-Se}}$ -Wert von ca. 7 Hz. Mit WALTZ-16^[12] wurde während der Messung ^{77}Se entkoppelt. Durch Verwendung von Rechteckpulsen entlang der z-Achse mit einer Feldstärke von $G_1 = 24 \text{ G cm}^{-1}$ und $G_2 = -24.4 \text{ G cm}^{-1}$ und einer Dauer von $\tau_1 = 525 \mu\text{s}$ bzw. $\tau_2 = 196 \mu\text{s}$ wurde die Bedingung (1) eingehalten (γ_{H} und γ_{Se} sind hierin die gyromagnetischen Koeffizienten von ^1H bzw. ^{77}Se). Das Spektrum wurde mit

$$\frac{2 G_1 \tau_1}{G_2 \tau_2} = \frac{\gamma_{\text{H}}}{\gamma_{\text{Se}}} = 5.245 \quad (1)$$

der Bruker-XWIN-NMR-Software bearbeitet. Das Datenfeld wurde mit Nullen zu einer 4096×512 -Matrix aufgefüllt, eine exponentielle Linienbreite von 1 Hz in f2 und von 2 Hz in f1 wurde vor der Fourier-Transformation eingeführt.

- [6] Alle Ab-initio-Rechnungen wurden mit dem GAMESS-Programm unter Benutzung des SBKJC-Basisatzes erhalten. M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, J. H. Jensen, S. Koseki, N. M. Matsunaga, M. S. Gordon, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, S. T. Elbert, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347. Die Molekülmechanik-Rechnungen für die Methylprotonen wurden mit dem Programm HyperChem 5.01 unter Benutzung des MM+-Kraftfelds erhalten.
- [7] Die Parameter in den GAMESS-Rechnungen waren wie folgt. Die Analyse basiert auf zwei Born-Haber-Kreisprozessen. Die berechneten Einzelpunktenergien des Systems wurden zu -136.282 und -136.653 Hartree nach homogener Abspaltung von H_a' bestimmt. Unter Verwendung einer berechneten C-H $_a'$ -Bindungsstärke von $-81.035 \text{ kcal mol}^{-1}$ und der durchschnittlichen C-H-Bindungsenergie von $80.841 \text{ kcal mol}^{-1}$ ergibt sich für das Proton H_a' eine Stabilisierungsenergie von $-0.194 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die Anteile von kovalenten und von elektrostatischen Beiträgen zur Stabilität einer Wasserstoffbrückenbindung werden noch immer heftig diskutiert (siehe z. B. J. J. Dannenberg, L. Haskamp, A. Masunov, *J. Phys. Chem. A.* **1999**, *103*, 7083, zit. Lit.), sie hängen vom jeweiligen betrachteten System ab. Die berechneten Mulliken-Partialladungen betragen $+0.077$ für H_a' und -0.13 für Se, was auf eine anziehende Wechselwirkung hindeutet. Die Differenz zwischen dem Durchschnittswert der Bindungsordnung einer C-H-Bindung (0.904; dieser Wert ist etwas niedriger als erwartet, da das Oxazolin-Ringsystems zur Destabilisierung der C-H-Bindung beiträgt) und der C-H $_a'$ -Bindung (0.888) liefert direkt die Stabilisierung von 0.016 Bindungsäquivalenten, woraus folgt, dass die C-H $_a'$ -Bindung gegenüber einer durchschnittlichen C-H-Bindung ($80.841 \text{ kcal mol}^{-1}$) um $1.293 \text{ kcal mol}^{-1}$ destabilisiert ist.^[6] Die Energie der $\text{Se} \cdots \text{H}_a'$ -Wechselwirkung ergibt sich damit als Differenz zwischen der Gesamtstabilisierung des Systems ($-0.194 \text{ kcal mol}^{-1}$) und der Destabilisierung der C-H $_a'$ -Bindung ($1.293 \text{ kcal mol}^{-1}$) zu $1.487 \text{ kcal mol}^{-1}$.
- [8] A. Ghosh, M. Bansal, *J. Mol. Biol.* **1999**, *294*, 1149; R. A. Musah, G. M. Jensen, R. J. Rosenfeld, D. E. McRee, D. B. Goodin, S. W. Bunte, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9083, zit. Lit.
- [9] H. Senn und Mitarbeiter haben mit 2D- ^1H - ^{77}Se -HSQC-NMR-Experimenten, die für relativ kleine Kopplungskonstanten optimiert waren, Hinweise für eine derartige Wechselwirkung in einem Protein mit einem Se-Cys-Rest erhalten. H. Senn, persönliche Mitteilung.
- [10] L. A. Silks, J. Peng, J. D. Odom, R. B. Dunlap, *J. Chem. Soc. Perkins Trans. I* **1991**, 2495.
- [11] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-140580–140582 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [12] A. L. Davis, J. Keeler, E. D. Laue, D. Moskau, *J. Magn. Reson.* **1992**, *98*, 207.

Ungewöhnlich stabile Vinylkationen**

Thomas Müller,* Rita Meyer, Dirk Lennartz und Hans-Ullrich Siehl


Professor Paul von Ragué Schleyer
zum 70. Geburtstag gewidmet

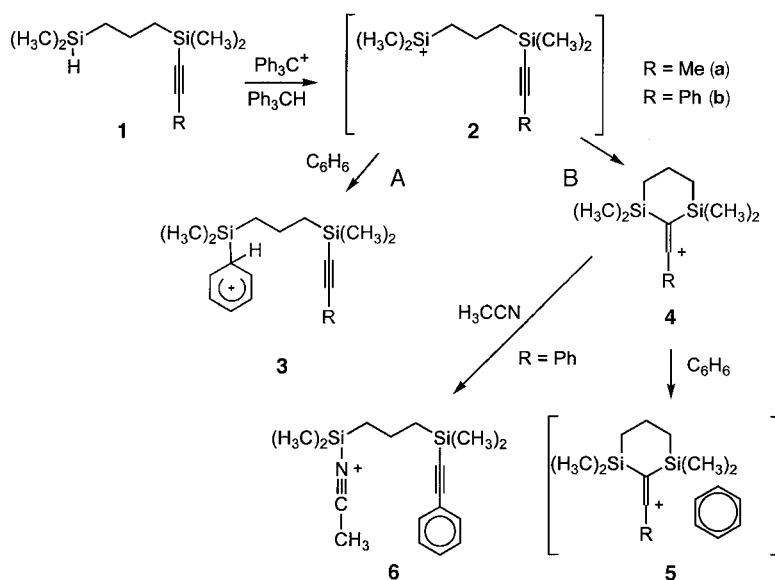
Die aktuellen Fortschritte auf dem Gebiet der Silyliumionen^[1] eröffnen einen neuen Zugang zur Synthese von Carbokationen, welche in aromatischen Lösungsmittel bei Raumtemperatur stabil sind. So liefert die Addition eines Triethylsilylium-Arenkomplexes an die C=C-Bindung von 1,1-Diphenylethen ein bei Raumtemperatur stabiles β -silyl-substituiertes Carbeniumion.^[2, 3] In ähnlicher Weise haben wir uns bei der Synthese des 2-Silanorbornyl-Kations der intramolekularen Addition eines Silyliumions an eine C=C-Bindung bedient.^[4] Vinylkationen^[5] – zweifach koordinierte Carbokationen, in welchen sich die positive Ladung an einem sp-hybridisierten Kohlenstoffatom einer Doppelbindung befindet – sind als Zwischenstufen in zahlreichen Umsetzungen, z. B. in der Solvolyse von aktivierten Alkenylhalogeniden^[6] und von Alkenen mit Superabgangsgruppen wie Triflat und Nonaflat^[7] und in der Protonierung von Alkinen und Allenen,^[8] nachgewiesen worden. In den letzten zehn Jahren konnten einige beständige Vinylkationen durch Protonierung von Alkinen^[9] und Allenen^[10] bei Temperaturen unter -100°C in superaciden Medien erhalten werden. Diese Kationen wurden durch NMR-Spektroskopie, unterstützt durch quantenmechanische Rechnungen, charakterisiert. Im Folgenden berichten wir über die erstmalige Synthese von ungewöhnlich stabilen Vinylkationen durch intramolekulare Addition von kurzlebigen Silyliumionen an C \equiv C-Bindungen.

Es ist zu erwarten, dass bei der Hydridtransferreaktion^[11] zwischen 1-Alkyl- oder Aryl-substituiertem 3,7-Disila-3,3,7-trimethyloctin-1 **1** und dem Tritylkation als erstes Intermediat das Silyliumion **2** auftritt. Dieses kann in einer intermolekularen Reaktion mit dem Lösungsmittel Benzol (Schema 1, Weg A) das silylierte Areniumion **3**^[12] bilden, oder es kann sich durch intramolekulare Addition an die C \equiv C-Bindung (Schema 1, Weg B) unter Bildung des β -Disilacyclohexenyliden-substituierten Vinylkations **4** stabilisieren. Dichtefunktionalrechnungen^[13] auf dem Hybrid-B3LYP/6-31G(d)^[14] + ZPVE-Niveau ergaben, dass die Reaktionen zwischen den

[*] Dr. T. Müller, R. Meyer, D. Lennartz
Institut für Anorganische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
Marie-Curie-Straße 11, 60439 Frankfurt am Main (Deutschland)
Fax: (+49) 69-7982-9188
E-mail: h0443afs@rz.hu-berlin.de
Prof. Dr. H.-U. Siehl
Abteilung für Organische Chemie I der Universität
89069 Ulm (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Norbert Auner, Universität Frankfurt, für seine Unterstützung und Herrn Thomas Nau, Rechenzentrum der Universität Ulm, für die Anpassung des Gaussian-Programmpakets.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



Schema 1.

intermediären Silyliumionen **2a** und **2b** und Benzol zu den Areniumionen **3a** bzw. **3b** exotherm (20.9 bzw. $20.6 \text{ kcal mol}^{-1}$) verlaufen. Die intramolekularen Cyclisierungen von **2a, b** unter Bildung der Vinylkationen **4a, b** sind dagegen mit einer Reaktionsenergie von 33.0 bzw. $41.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ verbunden und daher bevorzugt. Die berechneten Assoziationsenergien A_E für die Komplexe **5a, b** aus den Vinylkationen **4a, b** und Benzol sind relativ niedrig ($A_E = 3.8$ bzw. $3.1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Es ist daher unwahrscheinlich, dass diese Komplexe unter Normalbedingungen in Benzol stabil sind. Die Vinylkationen **4a, b** können folglich als freie Kationen ohne direkte Koordination mit dem Lösungsmittel angesehen werden. Diesen rechnerischen Ergebnisse zufolge sollten die Vinylkationen **4** über den Weg B (Schema 1) zugänglich und in Abwesenheit starker Nucleophile unter Normalbedingungen stabile Verbindungen sein.

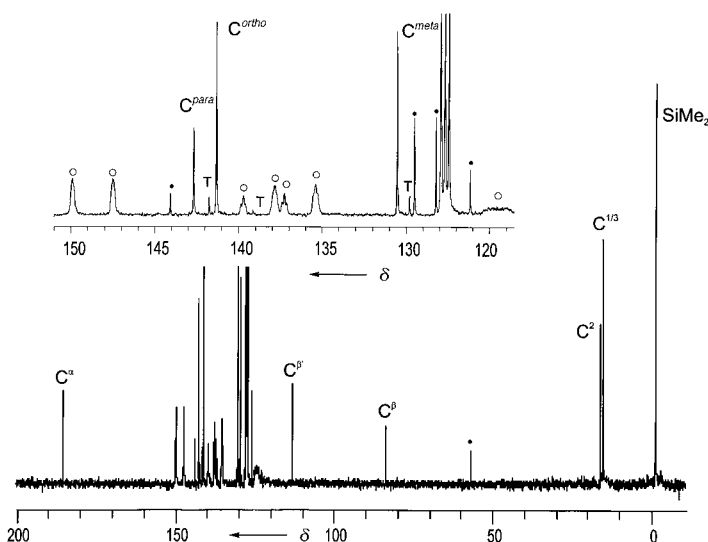
Wird **1b** bei Raumtemperatur unter kräftigen Rühren zu einer Lösung von Trityltetrakis(pentafluorphenyl)borat (TPFPB) in Benzol geben, bildet sich sofort eine intensiv farbige Lösung, welche sich in zwei Phasen trennt. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der leicht gelblichen, oberen Schicht zeigen ausschließlich Triphenylmethan an. Die ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si - und ^{19}F -NMR-Spektren der unteren, rotbraunen Phase sind in Übereinstimmung mit der Bildung des Vinylkations **4b** (Tabelle 1, Abbildung 1).^[15] So zeigt das ^{29}Si -NMR-Spektrum nur ein Signal bei $\delta = 22.8$, was auf eine symmetrische Verbindung hindeutet. Dieser Befund wird durch die Zahl der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum unterstützt.^[15] Die ^{13}C -

Tabelle 1. NMR-Daten der Kationen **4** und **6**.

	^{13}C -NMR						^{29}Si -NMR
	$\delta(\text{C}^\alpha)$	$\delta(\text{C}^\beta)$	$\delta(\text{C}^\gamma)$	$\delta(\text{C}^{\text{ortho}})$	$\delta(\text{C}^{\text{meta}})$	$\delta(\text{C}^{\text{para}})$	$\delta(\text{Si})$
4a ^[a]	184.8	77.7	9.3	–	–	–	24.1
4b ^[a]	185.8	84.1	113.7	141.6	130.9	143.0	22.8
4b ^[b]	185.3	84.1	113.7	141.7	130.9	143.0	22.8
6 ^[c]	106.7	93.0	123.4	128.7	132.1	129.1	33.2, –16.4

[a] 300 K, in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$. [b] 300 K, in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$. [c] 300 K, in $[\text{D}_6]\text{Benzol}/\text{CH}_3\text{CN}$.

NMR-Verschiebungen von $\delta = 185.8$ (C^α) und 84.1 (C^β) sind charakteristisch für die $\text{C}^\beta=\text{C}^{\alpha+}$ -Gruppe in Vinylkationen. Die relative Hochfeldverschiebung des aromatischen *ipso*-Kohlenstoffatoms C^γ ($\delta = 113.7$) ist typisch für die $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{C}^\alpha(\text{sp})$ -Verknüpfung in arylsubstituierten Vinylkationen.^[16] Die stark entschirmten *ortho*- und *para*-Kohlenstoffatome des Phenylsubstituenten deuten auf einen erheblichen Ladungstransfer in den Phenylring an. Die chemischen Verschiebungen von **4b** ändern sich nicht signifikant, wenn das Kation in Toluol statt in Benzol synthetisiert wird. Deutliche Änderungen treten jedoch auf, wenn zu einer Lösung des Kations **4b** in Benzol wasserfreies Acetonitril gegeben wird. Zwei ^{29}Si -NMR-Signale bei $\delta = +35$ und -16 weisen auf die Bildung des Nitriliums **6** hin,^[17] was durch ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten zusätzlich belegt wird (siehe Tabelle 1 und die Hintergrundinformationen).

Abbildung 1. 100-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum von **4b** in C_6D_6 bei 300 K . (○: $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$; ●: Ph_3CH ; T: Ph_3C^+).

In gleicher Weise wird durch Addition von **1a** zu einer Lösung von TPFPB in Benzol in einer einheitlichen Reaktion das α -Methylsubstituierte Vinylkation **4a** gebildet. Die Struktur von **4a** ist durch die ^1H -, ^{19}F -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten der Reaktionsmischung vollständig belegt.^[18]

Die NMR-Spektren einer Lösung von **4b** in Benzol änderten sich bei Abwesenheit von Nucleophilen über Wochen hinweg nicht. Das Kation **4a** jedoch zersetzte im Laufe von Tagen unter Bildung nicht identifizierter Produkte. Beide Verbindungen erfahren eine ausgeprägte Stabilisierung durch den wohl bekannten hyperkonjugativen Effekt der beiden β -ständigen Silylsubstituenten.^[3, 19] Das Kation **4b** wird zudem durch die mesomere Wechselwirkung mit der α -ständigen Phenylgruppe stabilisiert. Beide Effekte machen sich sowohl in der berechneten Geometrie als auch in der auf der Basis der Natural-bond-orbital(NBO)-Theorie^[20] berechneten Ladungsverteilung bemerkbar (Abbildung 2). Die ausgeprägte

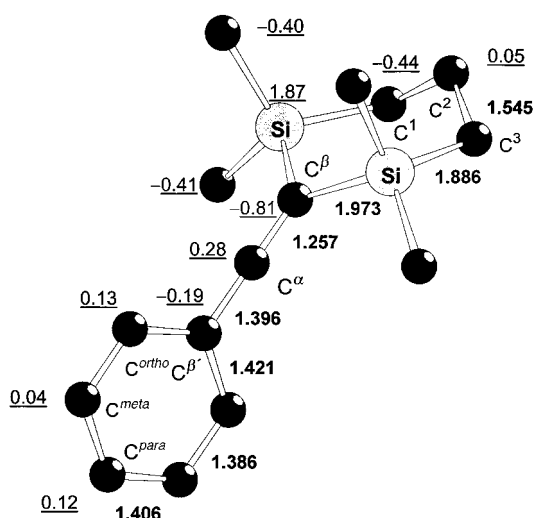
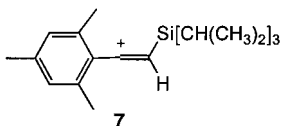


Abbildung 2. Berechnete Struktur und NBO-Ladungsverteilung von **4b** (B3LYP/6-31G(d), H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt). Bindungslängen in Å (fett), NBO-Ladungen in Elementarladungen *e* (unterstrichen).

Temperaturstabilität des β -Disilyl- α -aryl-substituierten Vinylkations **4b** steht im Widerspruch zu früheren Ergebnissen für β -Monosilyl-substituierte α -Arylvinyllkationen wie das α -Mesityl-substituierte Kation **7**, welches in supersauren Medien nur unterhalb -130°C nachgewiesen werden konnte.^[9a, 16]



Rechnungen zu den isodesmischen Reaktionen (1a) und (1b) ergaben, dass **4b** nur um

1.7 kcal mol^{-1} instabiler als das Tritylkation ist, während es um $19.6\text{ kcal mol}^{-1}$ (B3LYP/6-31G(d)) energieärmer als das α -Phenyl- β -trimethylsilyl-substituierte Vinylkation **8** ist.^[21] Letzteres ist ein gutes Modell für das experimentell untersuchte Kation **7**.^[9a] Die Leichtigkeit der Bildung und die

d.h. **4a** ist um $12.5\text{ kcal mol}^{-1}$ energiereicher als das Tritylkation [Gl. (1a)], aber immer noch um 8.8 kcal mol^{-1} stabiler als **8**.

Eingegangen am 17. März 2000 [Z14861]

- [1] Aktuelle Übersichten über Silylkationen: a) C. Maerker, P. von R. Schleyer in *The Chemistry of Organosilicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, S. 513–556; b) P. D. Lickiss in *The Chemistry of Organosilicon Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**, S. 557–594; c) J. B. Lambert, L. Kania, S. Zhang, *Chem. Rev.* **1995**, 1191–1201.
- [2] a) J. B. Lambert, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7867; b) J. B. Lambert, Y. Zhao, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2729.
- [3] Aktuelle Übersicht über β -Silyl-substituierte Carbokationen: H.-U. Siehl, T. Müller in *The Chemistry of Organosilicon Compounds*, Vol. 2, Part 1 (Hrsg.: Y. Apeloig, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1998**, S. 595–701.
- [4] H.-U. Steinberger, T. Müller, N. Auner, C. Maerker, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 667–669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 626–628.
- [5] Monographien über Vinylkationen: a) *Dicoordinated Carbocations* (Hrsg.: P. J. Stang, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1997**; b) P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack, L. R. Subramanian in *Vinyl Cations*, Academic Press, New York, **1979**.
- [6] a) C. A. Grob, G. Cseh, *Helv. Chim. Acta* **1964**, 47, 1590; b) M. Hanack, *Acc. Chem. Res.* **1976**, 9, 364; c) T. Kitamura, H. Taniguchi, Y. Tsuno in *Dicoordinated Carbocations* (Hrsg.: P. J. Stang, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1997**, Kap. 7, S. 321.
- [7] a) P. J. Stang, R. Summerville, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4600; b) L. R. Subramanian, M. Hanack, *Chem. Rev.* **1972**, 105, 1465.
- [8] Übersichten: a) V. Lucchini, G. Modena, L. Pasquato in *Dicoordinated Carbocations* (Hrsg.: P. J. Stang, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1997**, Kap. 6, S. 237; b) Z. Rappoport in *Reactive Intermediates*, Vol. 3 (Hrsg.: R. A. Abramovitch), Plenum, New York, **1983**, S. 427.
- [9] a) F.-P. Kaufmann, H.-U. Siehl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4937; b) H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, K. Hori, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9343; c) H.-U. Siehl, *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 769; d) H.-U. Siehl in *Stable Carbocation Chemistry* (Hrsg.: G. K. S. Prakash, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, **1997**, Kap. 5, S. 165–196.
- [10] a) H.-U. Siehl, F.-P. Kaufmann, Y. Apeloig, V. Braude, D. Danovich, A. Berndt, N. Stamatis, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1546; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1479; b) H.-U. Siehl, T. Müller, J. Gauss, P. Buzek, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6384.
- [11] a) J. Y. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3237–3238; b) H. Mayr, N. Basso, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3060; c) Y. Apeloig, O. Merin-Aharoni, D. Danovich, A. Ioffe, S. Shaik, *Isr. J. Chem.* **1993**, 33, 387–402.
- [12] a) J. B. Lambert, S. Zhang, C. L. Stern, J. Huffmann, *Science* **1993**, 260, 1917; b) J. B. Lambert, S. Zhang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 383; c) P. von R. Schleyer, P. Buzek, T. Müller, Y. Apeloig, H.-U. Siehl, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1471.
- [13] Alle Rechnungen wurden mit den Programmpaketen Gaussian 94, Revisionen C2–E2, und Gaussian 98, Revisionen A3–A7, durchgeführt; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995** und **1999**.
- [14] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648; c) B. G. Johnson, P. M. W. Gill, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5612.
- [15] Spektroskopische Daten von **4b**: $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$: $^1\text{H-NMR}$ (400.14 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 300 K, $\delta(\text{C}_6\text{D}_5\text{H})=7.20$): $\delta=7.2-7.5$ (m, 3H; H^{ortho} , H^{para}), 6.9 (m, 2H; H^{meta}), 1.42 (m, 2H; H^2), 0.4–0.3 (m, 4H; $\text{H}^{1/3}$), -0.05 (s, 12H; CH_3); $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (254.17 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 300 K, $\delta(\text{CF}_2\text{Cl}_2)=0$, extern): $\delta=-136.9$ (d, 2F, $J(\text{F,F})=8.4\text{ Hz}$; F^{meta}), -167.7 (t, 1F, $J(\text{F,F})=20.7\text{ Hz}$; F^{para}), -171.5 (t, 2F, $J(\text{F,F})=16.8\text{ Hz}$; F^{ortho}); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.63 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 300 K, $\delta(\text{C}_6\text{D}_6)=128.0$): $\delta=185.8$ (s; C^{α}), 149.1 (d, $^1J(\text{C,F})=241.5\text{ Hz}$; C^{meta} $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$), 143.0 (s; C^{para}), 141.6 (s; C^{ortho}), 139.2 (d, $^1J(\text{C,F})=251.6\text{ Hz}$; C^{para} $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$), 137.0 (d, $^1J(\text{C,F})=251.6\text{ Hz}$; C^{ortho} $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$), 130.9 (s; C^{meta}), 125.2 (br.; C^{ipso} $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$), 113.7 (s; C^{ortho}), 84.1 (s; C^{ortho}), 16.3 (s; C^2), 15.0 (s; $\text{C}^{1/3}$), -0.7 (s; CH_3); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.63 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 300 K, $\delta(\text{C}_6\text{D}_6)=128.0$): $\delta=-136.9$ (d, 2F, $J(\text{F,F})=8.4\text{ Hz}$; F^{meta}), -167.7 (t, 1F, $J(\text{F,F})=20.7\text{ Hz}$; F^{para}), -171.5 (t, 2F, $J(\text{F,F})=16.8\text{ Hz}$; F^{ortho}); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.63 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 300 K, $\delta(\text{C}_6\text{D}_6)=128.0$): $\delta=185.8$ (s; C^{α}), 149.1 (d, $^1J(\text{C,F})=241.5\text{ Hz}$; C^{meta} $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$), 143.0 (s; C^{para}), 141.6 (s; C^{ortho}), 139.2 (d, $^1J(\text{C,F})=251.6\text{ Hz}$; C^{para} $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$), 137.0 (d, $^1J(\text{C,F})=251.6\text{ Hz}$; C^{ortho} $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$), 130.9 (s; C^{meta}), 125.2 (br.; C^{ipso} $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$), 113.7 (s; C^{ortho}), 84.1 (s; C^{ortho}), 16.3 (s; C^2), 15.0 (s; $\text{C}^{1/3}$), -0.7 (s; CH_3); $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.63 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 300 K, $\delta(\text{C}_6\text{D}_6)=128.0$): $\delta=-136.9$ (d, 2F, $J(\text{F,F})=8.4\text{ Hz}$; F^{meta}), -167.7 (t, 1F, $J(\text{F,F})=20.7\text{ Hz}$; F^{para}), -171.5 (t, 2F, $J(\text{F,F})=16.8\text{ Hz}$; F^{ortho}).

Stabilität von **4b** in Lösung bei Raumtemperatur, verglichen mit denen β -Monosilyl-substituierter Vinylkationen wie **7**, können auf die elektronischen und sterischen Effekte des zweiten Silylsubstituenten zurückgeführt werden, welcher die thermodynamische und kinetische Stabilität erhöht. Das α -Methyl-substituierte Vinylkation **4a** ist aufgrund des schwächeren elektronenschiebenden Effekts der α -ständigen Methylgruppe elektronisch signifikant weniger stabilisiert als **4b**,

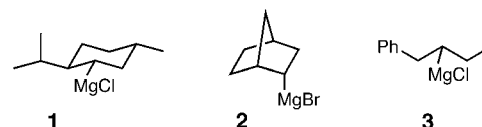
- NMR (79.50 MHz, $[D_6]Benzol$, 300 K, $\delta((H_3C)_2SiHCl) = 11.7$, extern): $\delta = 22.8$.
- [16] a) H.-U. Siehl in *Dicoordinated Carbocations* (Hrsg.: P. J. Stang, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1997**, Kap. 5, S. 189–263; b) siehe Lit. [9c,d].
- [17] a) M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1993**, 153; b) S. R. Bahr, P. Boudjouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4514; c) Z. Xie, D. J. Liston, T. Jelinek, V. Mitro, R. Bau, C. A. Reed, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 384; d) J. B. Lambert, S. Zhang, S. M. Ciro, *Organometallics* **1994**, 13, 2430.
- [18] Spektroskopische Daten von **4a**· $[B(C_6F_5)_4]$ (Daten des Anions siehe bei **4b**): 1H -NMR (400.14 MHz, $[D_6]Benzol$, 300 K, $\delta(C_6D_5H) = 7.20$): $\delta = 1.42$ (s, 3H; $C^{\alpha}-CH_3$), 1.26 (m, 2H; H^2), 0.4–0.3 (m, 4H; $H^{1/3}$), –0.06 (s, 12H; CH_3); ^{13}C -NMR (100.63 MHz, $[D_6]Benzol$, 300 K, $\delta(C_6D_6) = 128.0$): $\delta = 184.8$ (q, $^2J(C,H) = 9$ Hz; C^{α}), 77.7 (s; C^{β}), 15.9 (t, $^1J(C,H) = 131$ Hz; C^2), 15.0 (t, $^1J(C,H) = 126$ Hz; $C^{1/3}$), 9.3 (q, $^1J(C,H) = 136$ Hz; C^{β}), –0.8 (q, $^1J(C,H) = 121$ Hz; $Si(CH_3)_2$); $^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (79.50 MHz, $[D_6]Benzol$, 300 K, $\delta((H_3C)_2SiHCl) = 11.7$, extern): $\delta = 24.1$.
- [19] Y. Apeloig, T. Müller in *Dicoordinated Carbocations* (Hrsg.: P. J. Stang, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1997**, Kap. 2, S. 9.
- [20] Die NBO-Analyse wurde auf dem B3LYP/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d)-Niveau durchgeführt. a) NBO 4.0: E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, **1996**; b) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899.
- [21] In der Rechnung zu Gleichung (1b) wurde die Energie des energiereicheren Isomers (*Z*)-**8(H)** verwendet. Die Konformation der Phenylgruppe relativ zur C=C-Bindung in (*Z*)-**8(H)** (*C_{ortho}-C_{ipso}-C-C*-Diederwinkel $\theta = 33.7^\circ$) gleicht der in **4b(H)** ($\theta = 31.0^\circ$), während in (*E*)-**8(H)** der Phenylring und die C=C-Bindung coplanar sind ($\theta = 0^\circ$). Würde zur Berechnung die Energie von (*E*)-**8(H)** zugrunde gelegt werden, würde dies die ausgeprägtere Konjugation zwischen der C=C-Bindung und dem Phenylsubstituenten einschließen und damit wäre der Vergleich zwischen **4b** und **8** unausgewogen.

Asymmetrische Synthese eines chiralen sekundären Grignard-Reagens**

Reinhard W. Hoffmann,* Bettina Hölzer,
Oliver Knopff und Klaus Harms

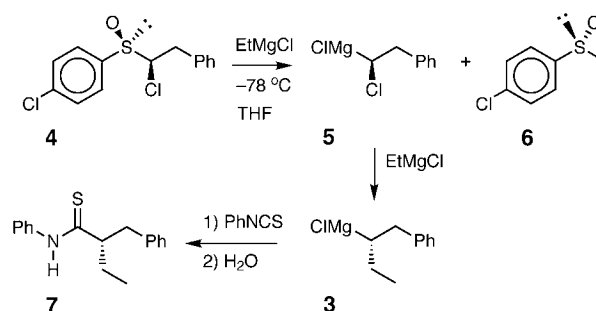
Chirale Organometallverbindungen haben Bedeutung für die stereoselektive Synthese. Dies betrifft vor allem die chiralen α -heterosubstituierten Organolithium- und Organomagnesiumverbindungen.^[1] Deren Reaktion mit Elektrophilen verlaufen jedoch stereochemisch nicht immer einheitlich. So weiß man oft nicht, ob das Eintreten von Inversion, Retention oder partieller Racemisierung überwiegend von der Natur des Elektrophils bedingt ist oder inwieweit das α -ständige Heteroatom beteiligt ist. Klärung über den intrinsi-

schen stereochemischen Verlauf der Reaktionen von Organolithium- und Grignard-Verbindungen mit Elektrophilen könnten unsubstituierte chirale Organolithium- und Grignard-Verbindungen bringen. Hierzu scheinen die Verbindungen **1**^[2] und **2**^[3] geeignet. Da diese jedoch mehr als ein stereogenes Zentrum enthalten, bleibt es dahingestellt, wie weit bei den Reaktionen von **1** und **2** der Reaktionsverlauf durch die Chiralität des Molekülgerüsts mitbestimmt wird. Unzweideutig wären Untersuchungen an einfachen chiralen sekundären Grignard-Reagentien wie etwa **3**. Wir berichten hier über die „Synthese“ der enantiomer angereicherten Verbindung **3** (>90% *ee*) und den stereochemischen Verlauf ihrer Oxidation zum sekundären Alkohol **8** (siehe Tabelle 1).



Enantiomerenreine Grignard-Verbindungen definierter Konfiguration wie **3** kann man nicht aus enantiomerenreinen sekundären Halogenalkanen mit Magnesiummetall gewinnen,^[4] weil hier Elektronentransferprozesse und freie Radikale^[5] die stereochemische Information auslöschen. Halogen/Magnesium- oder Sulfoxid/Magnesium-Austauschreaktionen scheiden ebenfalls als Weg zu **3** aus, da **3** als ein einfaches sekundäres Grignard-Reagens zu energiereich ist, um in solchen Prozessen unter Nutzung einer thermodynamischen Triebkraft freigesetzt zu werden.

Eine Reaktion, die sich zur Bildung von **3** eignet und die wir genutzt haben, ist die carbenoide Homologisierung an α -Haloalkyl-Grignard-Reagentien.^[6] Der Weg zu **3** war offen, nachdem wir jüngst ausgehend vom enantiomeren- und diastereomerenreinen Sulfoxid **4** durch einen Sulfoxid-Magnesium-Austausch das α -Chloralkyl-Grignard-Reagens **5** herstellen konnten.^[7] Die weitere Reaktion mit überschüssigem Ethylmagnesiumchlorid bei Temperaturen zwischen –50 und –30 °C lieferte das Grignard-Reagens **3**. Ethylmagnesiumchlorid wurde aus zwei Gründen gewählt. Zum einen



verläuft die Racemisierung von **3** mit Chlorid als Gegenion am langsamsten.^[8] Zum anderen ist die Carbenoid-Homologisierung mit Ethyl-Grignard-Reagentien in THF nur geringfügig durch die konkurrierende Bildung eines umgelagerten Grignard-Reagens kompliziert.^[9]

Die so bei –50 °C aus **4** mit Ethylmagnesiumchlorid im Überschuss^[10] (5–10 Äquiv.) erhaltene Lösung von **3** wurde bei –78 °C mit Phenylisothiocyanat versetzt und anschlie-

[*] Prof. Dr. R. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. B. Hölzer, Dipl.-Chem. O. Knopff, Dr. K. Harms
Fachbereich Chemie
Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
Fax: (+49) 6421-282-8917
E-mail: rwho@chemie.uni-marburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260 und Graduiertenkolleg „Metallorganische Chemie“) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.