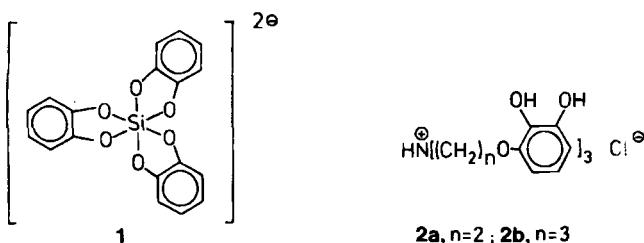


- [7] Korrigierte Werte, bezogen auf enantiomerenreines (−)-5.
 [8] Gemittelte Werte aus dem Drehwertvergleich und der ^1H -NMR-spektroskopischen Bestimmung des Enantiomerenverhältnis mit Tris[3-(heptafluoropropylhydroxymethylen)-(+)-campherato]europium(III). Spezifische optische Rotation, auf 100% ee extrapoliert: (+)-8a: $[\alpha]_D^{25}$ 8.0; (+)-8b: +1.8, (−)-9a: −5.2 ($c = 1.0\text{--}3.0, \text{CH}_3\text{OH}$).
 [9] R. Hanko, D. Hoppe, *Angew. Chem.* 94 (1982) 378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 372.
 [10] Übersichten: M. T. Reetz, *Top. Curr. Chem.* 106 (1982) 1; B. Weidmann, D. Seebach, *Angew. Chem.* 95 (1983) 12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 31.
 [11] Reaktionsbedingungen: 1) (+)-8b (30% ee), Acetanhydrid, Triethylamin, 10 mol-% 4-(Dimethylamino)pyridin; 2) O_3 , 1.0 Äquiv. Methansulfinsäure in Methanol/Dichlormethan, −70 bis −20°C; Dimethylsulfid; 3) LiAlH_4 /Tetrahydrofuran, 0°C. − (−)-11: $[\alpha]_D^{25}$ −1.05 ($c = 1.4, \text{Ethanol}$), 17% ee [12].
 [12] C. Nájera, M. Yus, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 289.
 [13] R. W. Hoffmann, B. Landmann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 437.
 [14] Swern-Oxidation von (−)-9a ($[\alpha]_D^{25}$ −0.92), gefolgt von der Reduktion des Ketons mit NaBH_4 (Isopropanol, 20°C) ergab (−)-8a ($[\alpha]_D^{25}$ −1.55), 19% ee (korrigiert [7] 25% ee), neben (−)-9a (59:41). Damit muß (−)-9a mindestens so enantiomerenrein sein.
 [15] Die asymmetrische Induktion kann nicht durch chirale Assoziate (z. B. rac-6-(R)-5 oder rac-10-(R)-5) verursacht werden, da mit vollständig deprotonierten Carbamaten (z. B. ausgehend von (R)-5, Ethyl für Isobutyl) ähnliche Ergebnisse erhalten wurden.
 [16] Struktur von Allyllithium-Verbindungen (Übersicht): P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* 56 (1984) 151; siehe auch M. Schlosser, M. Stähle, *Angew. Chem.* 94 (1982) 142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 145; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 198, zit. Lit.
 [17] Chirale, phenylsubstituierte cyclische α -(Aminoalkyl)lithium-Derivate: a) D. Seebach, J. Hansen, P. Seiler, J. M. Gromek, *J. Organomet. Chem.* 285 (1985) 1; b) M. F. Loewe, M. Boes, A. I. Meyers, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 3295, zit. Lit.
 [18] Man beachte den Wechsel der CIP-Prioritäten.
 [19] I. Fleming, M. Rowley, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 3857, zit. Lit. −/ur Theorie: E. D. Jemmis, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 527.
 [20] H. Roder, G. Helmchen, E.-M. Peters, K. Peters, H.-G. von Schnerring, *Angew. Chem.* 96 (1984) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 898.

Neuartige oktaedrische Si- und Ge-Komplexe mit einem sechszähnigen Diphenolliganden

Von Bernardo Wolff und Armin Weiss*

Brenzkatechin bildet mit Silicium die sehr stabilen Komplexanionen **1**^[1,2], in welchen Si die für eine Sauerstoffumgebung unter Normaldruck ungewöhnliche Koordinationszahl sechs beansprucht; die Struktur von **1** wurde röntgenographisch geklärt^[3]. Selbst Quarz kann in wässriger Suspension bei pH-Werten zwischen 8 und 10 in solche Komplexe überführt werden^[4]. Es interessierte die Frage, ob durch intramolekulare Verbrückung der koordinierenden Brenzkatechin-Liganden eine zusätzliche Komplexstabilisierung erreicht werden kann. Dazu haben wir die neuen sechszähnigen Liganden **2** synthetisiert.



[*] Prof. Dr. A. Weiss, Dipl.-Chem. B. Wolff
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Läßt man Tris[3-(2,3-dihydroxyphenoxy)propyl]ammoniumchlorid **2b** in siedendem Methanol in Gegenwart von Triethylamin mit Tetraethoxysilan reagieren, so fällt im Laufe einiger Stunden das farblose Salz **3** aus.

[HNEt₃]MC₂₇H₂₈NO₉] **3**, M=Si; **4**, M=Ge

Das ^{29}Si -NMR-Spektrum von **3** zeigt ein Singulett bei $\delta = -138.55$. Dieser Wert stimmt mit ^{29}Si -NMR-Daten anderer hexakoordinierter Komplexanionen von Si mit Brenzkatechin gut überein^[5]. Die Protonen der Propandiyl-

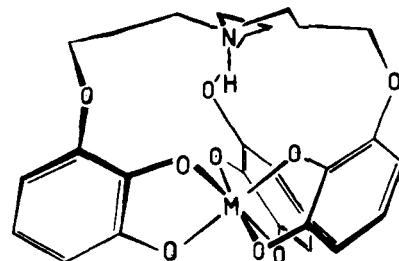


Abb. 1. Strukturmodell der Komplexanionen von **3** und **4**.

kette ergeben im ^1H -NMR-Spektrum breite Multipletts mit nicht aufgelöster Feinstruktur. Wahrscheinlich liegen die Propandiylketten im Komplex in einer fixierten Konformation vor, wobei die Protonen der drei Methylengruppen das linienreiche Spinsystem ABMNCD bilden (Abb. 1).

Im IR-Spektrum von **3** treten zwischen 600–700 cm^{-1} (Abb. 2) mehrere Banden auf, die wir den Si–O-Valenzschwingungen im SiO_6 -Oktaeder zuordnen. Der Ligand **2b** zeigt im fraglichen Bereich keine Absorptionen (Abb. 2). Für die Si–O-Valenzschwingung in $(\text{NH}_4)_2[\text{Si}(\text{o-O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]$ wird $\nu = 692 \text{ cm}^{-1}$ angegeben^[6].

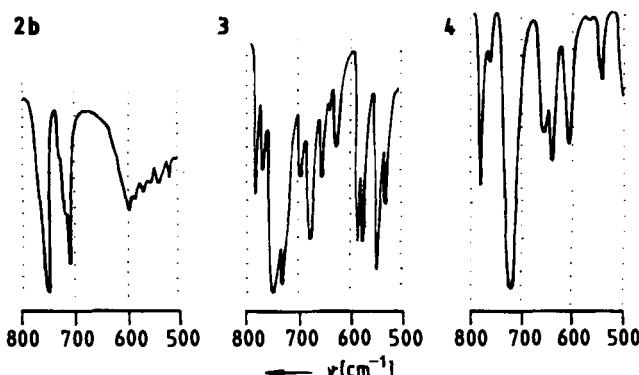


Abb. 2. Ausschnitte aus den IR-Spektren des freien Liganden **2b** sowie der Komplexverbindungen **3** und **4**.

3 kristallisiert langsam beim Verdunsten einer gesättigten Acetonitril-Lösung in kleinen Würfeln. Es löst sich mäßig in Dimethylsulfoxid (DMSO), geringfügig in CH_3CN und ist unlöslich in Wasser. Die besondere Stabilität des Komplexanions von **3** wird an zwei Beobachtungen erkennbar: Röhrt man eine feinteilige Suspension von **3** bei Raumtemperatur in wässriger 2N Essigsäure, so findet man nach 24 h im IR-Spektrum und im Röntgen-Pulverdiagramm noch keine größeren Veränderungen; nach ca. 3 Wochen ist die Verbindung unter diesen Bedingungen allerdings quantitativ zersetzt. Die einfachen Brenzkatechin-Komplexe **1** werden von verdünnter Essigsäure sofort in

Brenzkatechin und Kieselsäure gespalten. Eine Suspension von sehr feinteiligem amorphen SiO_2 („Aerosil 380“) wird jedoch in einer siedenden methanolischen Lösung von **2b** (ca. 0.04 M) und Natriumacetat im Überschuß in einer Woche vollständig in das zu **3** analoge Natriumsalz umgewandelt. Bei dieser Reaktion muß NaF als Katalysator zugesetzt werden. Das Produkt wurde spektroskopisch und röntgenographisch identifiziert.

Mit GeCl_4 bildet **2b** das Salz **4**. Es löst sich wie **3** mäßig in DMSO und geringfügig in Acetonitril und kristallisiert aus Acetonitril beim langsamen Verdunsten in kleinen, stark lichtbrechenden Würfeln. Die IR-Spektren von **3** und **4** sind bis auf leichte Bandenverschiebungen weitgehend gleich. **4** zeigt zwischen 600–670 cm^{-1} Absorptionen, die den Ge–O-Valenzschwingungen entsprechen. Sie sind gegenüber den analogen Banden von **3** charakteristisch zu tieferen Wellenzahlen verschoben (Abb. 2).

Weissenberg-Aufnahmen belegen, daß die Germanium- und Siliciumverbindungen isotyp sind^[7]. Die Gitterkonstante von **4** ist nur 6.0 pm größer ($a = 1841.5(22)$ pm) als die von **3**. Dies ist mit dem Ersatz des Si- durch das etwas größere Ge-Atom in Einklang. Im übrigen entspricht die Struktur von **4** (Abb. 3) dem Modell von Abbildung 1, wie eine Kristallstrukturverfeinerung belegt^[7]. Die Ge–O-Bindungslängen betragen 187.2(6) und 188.0(6) pm. Die Bindungswinkel im zentralen GeO_6 -Oktaeder weichen etwas von den Werten für einen regulären Oktaeder ab. Aus der Isotypie der Strukturen von **3** und **4** folgt, daß die Anionen den gleichen Bau aufweisen^[8].

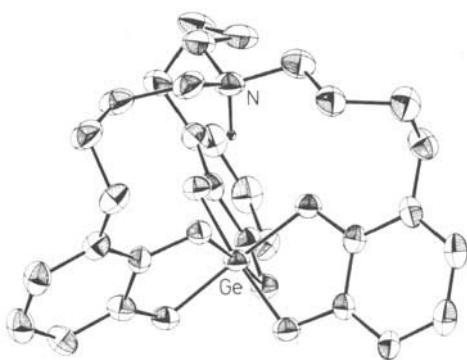


Abb. 3. ORTEP-Zeichnung der Struktur des Anions von **4**.

Bei einem größeren Zentralatom (z. B. Sn) tendiert der Ligand **2b** zur Bildung röntgenamorpher Oligomere oder Polymere. Solche Verbindungen entstehen auch mit Si oder Ge als Zentralatom, wenn als Ligand **2a** an Stelle von **2b** eingesetzt wird. Die intramolekulare Komplexbildung führt hier wegen der kürzeren Verbindungsketten anscheinend zu ungünstigen Konformationen und damit zu Ringspannungen.

Experimentelles

Herstellung von **3**: Unter N_2 werden 2 g (3.6 mmol) **2b**, 0.81 mL (3.6 mmol) Tetraethoxysilan und 1.5 mL (10.9 mmol) Triethylamin in 50 mL siedendem Methanol gelöst. Nach 12 h Kochen wird vom Niederschlag abgesaugt, der Niederschlag mit Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 2.17 g (93%) farbloses Pulver. Zum Umkristallisieren erhitzt man das Produkt in ca. 200 mL Acetonitril zum Sieden (1 h), filtriert vom Ungleisten ab und läßt die klare Lösung langsam an Luft verdunsten. Dabei wachsen kleine würfelförmige Kristalle. Mit dem ungelösten Rückstand kann ebenso verfahren werden. Korrekte Elementaranalyse. Langsame Dunkelfärbung ab ca. 230°C, Zersetzung bei 300°C. IR (KBr): ν [cm $^{-1}$]: 3055 (m-s), 2940 (m), 1592 (vs), 1481 (vs), 1465 (vs), 1272 (vs), 1257 (vs), 1230 (s), 1219 (s), 1060 (vs), 847 (s), 740 (s), 670 (m), 573 (m), 562 (m), 533 (m-s). $^1\text{H-NMR}$ (D_6DMSO): $\delta = 1.17$ (t, $^3J = 7.20$ Hz, 9 H, NCH_2CH_3), 1.78 (m, br., nicht aufgelöst, 6 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.08 (q, $^3J = 7.20$ Hz, 6 H, NCH_2CH_3), 2.97 (m, br., nicht aufgelöst, dem vorherigen Signal unterlagert, 6 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.74 (m, br., nicht aufgelöst, 6 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 6.01–6.34 (m, ArylH, 9 H), 8.14 (s, br., 1 H, NH), 8.90 (s, br., 1 H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (D_6DMSO): $\delta = 8.48$ (NCH_2CH_3), 22.53 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 45.76 (NCH_2CH_3), 49.38 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.57 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 105.99, 110.24, 115.46, 141.00, 144.82, 152.88 (C_{Aryl}). Das $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum wurde in D_6DMSO aufgenommen. – Herstellung von 4: 1 g (1.8 mmol) **2b** werden in 25 mL wasserfreiem Methanol gelöst. Unter N_2 tropft man eine Lösung von 0.19 mL (1.6 mmol) GeCl_4 und 3 mL (21.7 mmol) wasserfreiem Triethylamin in 25 mL wasserfreiem Methanol in die siedende Lösung von **2b**. Es fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch ca. 30 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wird abgesaugt, mit warmem Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 0.94 g (94%) farbloses Pulver. Aus dem Pulver können wie bei **3** Kristalle gewonnen werden. Korrekte Elementaranalyse. Langsame Dunkelfärbung ab ca. 230°C, Zersetzung bei 325°C. IR (KBr): ν [cm $^{-1}$]: 3085 (s), 2935 (m), 1583 (s), 1460 (vs), 1272 (vs), 1256 (vs), 1230 (s), 1218 (s), 1055 (vs), 839 (s), 719 (vs), 653 (m), 639 (m), 606 (m), 412 (m), 344 (s). $^1\text{H-NMR}$ (D_6DMSO): $\delta = 1.14$ (t, $^3J = 7.26$ Hz, 9 H, NCH_2CH_3), 1.79 (m, br., nicht aufgelöst, 6 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.08 (q, $^3J = 7.26$ Hz, 6 H, NCH_2CH_3), ca. 3.0 (m, br., nicht aufgelöst, dem vorherigen Signal unterlagert, 6 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.72 (t, br., nicht aufgelöst, 6 H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 6.07–6.37 (m, 9 H, ArylH), 7.68 (s, br., 1 H, NH), 8.86 (s, br., 1 H, NH). $^{13}\text{C-NMR}$ (D_6DMSO): $\delta = 8.58$ (NCH_2CH_3), 22.85 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 45.74 (NCH_2CH_3), 49.61 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 70.88 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 107.13, 110.38, 115.16, 142.38, 144.69, 152.33 (C_{Aryl}).

Eingegangen am 7. Mai,
veränderte Fassung am 20. November 1985 [Z 1294]

- [1] A. Rosenheim, O. Sorge, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 53 (1920) 132.
- [2] Armin Weiss, G. Reiff, Alarich Weiss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 311 (1961) 312.
- [3] J. J. Flynn, F. P. Boer, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5756.
- [4] Armin Weiss, G. Hofmann, G. Reiff, *Beitr. Silikose-Forsch., Sonderband 3* (1960) 21.
- [5] J. A. Cella, J. D. Cargioli, E. A. Williams, *J. Organomet. Chem.* 186 (1980) 13.
- [6] E. Funck in H. Volkmann (Hrsg.): *Handbuch der Infrarotspektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim 1972, S. 240.
- [7] 3: Pa_3 , $a = 1835.5(2)$ pm, $Z = 8$, $\rho_{\text{exp}} = 1.37$ g/cm 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.38$ g/cm 3 . – 4: Pa_3 , $a = 1841.5(22)$ pm, $Z = 8$, $\rho_{\text{exp}} = 1.44$ g/cm 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.46$ g/cm 3 . Ein-kristallendiffraktometer R3M der Fa. Nicolet, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator. 1134 Reflexe mit $|F| \geq 3\sigma|F|$ von 1245 symmetrieunabhängigen Reflexen. Numerische Absorptionskorrektur ($\mu = 17.28$ cm $^{-1}$). $R = R_w = 0.084$. Wir danken Herrn Dr. H. Lotter, Institut für Pharmazeutische Biologie der Universität München, für die Vermessung des Kristalls. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51641, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] Dies wird auch durch eine Röntgen-Strukturuntersuchung von Herrn Dr. U. Nagel, München, bestätigt, dem wir hierfür herzlich danken.

Vicinale Dilithioalkene durch Addition von Lithium an einfache cyclische und acyclische Alkine**

Von Adalbert Maercker*, Thomas Graule und Ulrich Girreser

Professor Hans Jürgen Bestmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Addition von Lithium an Diphenylacetylen entsteht je nach den Bedingungen entweder das instabile *cis*-Dilithiostilben^[2] oder das dimere 1,4-Dilithio-1,2,3,4-tetraphenyl-1,3-butadien^[3], wobei nur das zweite als difunktionselle lithiumorganische Verbindung in die Syntheseschemie Eingang gefunden hat^[4]. Wir haben nun versucht, diese Reaktion auf Djalkylacetylene zu übertragen, um endlich einen Weg zu den präparativ noch nicht zugänglichen aliphatischen vicinalen Dilithioalkenen zu finden^[5].

[*] Prof. Dr. A. Maercker, Dipl.-Chem. T. Graule, U. Girreser
Institut für Organische Chemie der Universität
Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen

[**] Polylithiumorganische Verbindungen, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 4. Mitteilung: [1].