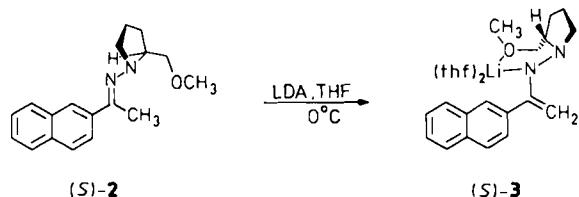


- [14] Vgl. T. R. Halbert, J. Scanlon, *Mat. Res. Bull.* 14 (1979) 415; T. R. Halbert, D. C. Johnston, L. E. McCandlish, A. H. Thompson, J. S. Scanlon, *Physica B + C (Amsterdam)* 99 (1980) 128; H. Schäfer-Stahl, R. Abele, *Angew. Chem.* 92 (1980) 493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 477.  
 [15] A. Mahay, G. Lemay, A. Adnot, I. M. Szöghy, S. Kaliaguine, *J. Catal.* 103 (1987) 480.  
 [16] P. Brandt, R. D. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse.  
 [17] Vgl. A. Tißler, U. Müller, K. K. Unger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 36 (1988) 624.  
 [18] W. P. Griffith, G. T. Turner, *J. Chem. Soc. A* 1970, 858.

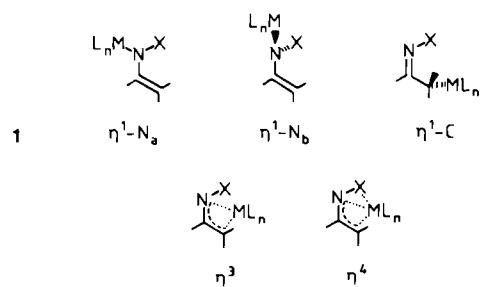
2-Acetyl naphthalin-SAMP-hydrazone (*S*)-2 mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Tetrahydrofuran bei 0°C lieferte



### Struktur eines chiralen Lithium-azaenolats: monomeres, intramolekular chelatisiertes Lithio-2-acetyl naphthalin-SAMP-hydrazone\*\*

Von Dieter Enders\*, Gerhard Bachstädter,  
 Kenneth A. M. Kremer, Michael Marsch, Klaus Harms  
 und Gernot Boche\*

„1-Azaallyl-Anionen“ (Metalloenamine, Alkylenamin-Anionen, Azaenolate) 1 haben in Form von metallierten Alkylenaminen, Oximen, Oximethern, Hydrazonen und deren heterocyclischen Analoga seit Mitte der siebziger Jahre große Bedeutung in der Synthese erlangt<sup>[1]</sup>. Insbesondere die Tatsache, daß mit chiralen Azaallylmethall-Reagentien 1 in großer Anwendungsbreite praktisch vollständige asymmetrische Induktionen erreicht werden konnten<sup>[1-3]</sup>, hat zahlreiche experimentelle<sup>[1-3]</sup> und theoretische<sup>[4]</sup> Untersuchungen zur Struktur dieser Verbindungen und ihrer selektiven Reaktionen mit Elektrophilen ausgelöst. Dabei wurden  $\eta^1$ -N<sub>a</sub>-,  $\eta^1$ -N<sub>b</sub>-,  $\eta^1$ -C-,  $\eta^3$ - und  $\eta^4$ -Strukturen diskutiert (Schema 1).



Schema 1. Mögliche Strukturen von 1-Azaallyl-Anionen 1.

Obwohl in jüngster Zeit durch Röntgen-Strukturanalysen einiger 1-Azaallylmetall-Verbindungen erste Einblicke in deren Bindungsverhältnisse möglich wurden<sup>[5-12]</sup>, sind vor allem Röntgen-Strukturuntersuchungen an synthetisch bedeutsamen chiralen Azaenolaten<sup>[1-3]</sup> wichtig. Im folgenden berichten wir über die Struktur eines enantiomerenreinen Lithium-azaenolats im Kristall. Deprotonierung von

das Lithio-SAMP-hydrazone (*S*)-3, das in rubinroten Kristallen als monomeres, intramolekular chelatisiertes (*S*)-3 · 2 THF kristallisiert<sup>[13, 14]</sup> (Abb. 1)<sup>[15]</sup>.

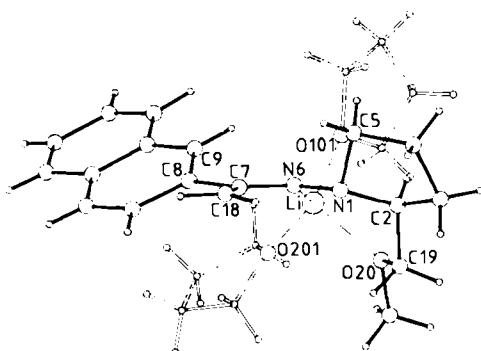


Abb. 1. Struktur von (*S*)-3 · 2 THF im Kristall [18]. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: C18-C7 137.2(2), C7-N6 136.9(2), N6-N1 145.0(2), N6-Li 195.8(3), O20-Li 200.4(3), O201-Li 198.2(3), O101-Li 198.9(3), C7-C8 149.4(3); C18-C7-N6 129.0(2), C7-N6-N1 110.0(1), N1-N6-Li 118.8(1), C7-N6-Li 127.6(1), C18-C7-N6-Li 157.73(0.31), C18-C7-N6-N1 = -0.52(0.41), C7-N6-N1-C5 = -87.85(0.27), C7-N6-N1-C2 = 163.64(0.22), C18-C7-C8-C9 149.60(0.29).

Man findet in (*S*)-3 · 2 THF eine nahezu planare N1-N6-C7-C18-Anordnung (Torsionswinkel = -0.52(0.41) $^\circ$ ), bei der in Analogie zu Enaminstrukturen<sup>[19]</sup> die N–N-Bindung synperiplanar zur CC-„Doppelbindung“ (C7-C18) angeordnet ist (C18-C7-N6 129.0(2); C7-N6-N1 110.0(1) $^\circ$ ). Die C7-C18-Bindung ist mit 137.2(2) pm etwas länger als die CC-Doppelbindung in Enaminen (134 pm<sup>[19]</sup>), während die N6-C7-Bindung (136.9(2) pm) etwas kürzer als die CN-Bindung in Enaminen (138–142 pm<sup>[19]</sup>) ist.

Die Winkelsumme an N6 beträgt 356.4 $^\circ$ , was auf eine nur geringe Pyramidalisierung und damit einen relativ hohen sp<sup>2</sup>-Charakter an N6 hinweist<sup>[20]</sup>. Demnach ist eine günstige Überlappung des freien Elektronenpaares an N6 mit den  $\pi$ -Elektronen der CC-„Doppelbindung“ und damit eine ausgeprägte Delokalisierung im Azaallylteil möglich, was mit den Ergebnissen früherer NMR-spektroskopischer Messungen übereinstimmt<sup>[21]</sup>. Dem Torsionswinkel C18-C7-C8-C9 von 149.60(0.29) $^\circ$  kann man entnehmen, daß der Naphthylrest an C7 ca. 30° aus der Azaallylebene herausgedreht ist.

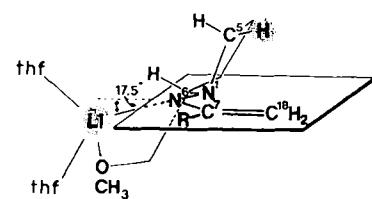


Abb. 2. „Seitenansicht“ von (*S*)-3 · 2 THF (schematisch). R = 2-Naphthyl.

[\*] Prof. Dr. D. Enders, Dipl.-Chem. G. Bachstädter,  
 Dr. K. A. M. Kremer [†]

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
 Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Prof. Dr. G. Boche, M. Marsch, Dr. K. Harms  
 Fachbereich Chemie der Universität  
 Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[†] Alexander-von-Humboldt-Stipendiat, 1982–1984.

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken den Firmen Degussa und BASF für Chemikalienspenden.

Wie die schematische Seitenansicht von (*S*)-3 · 2THF (Abb. 2) veranschaulicht, ist die Achse N6-Li aufgrund der intramolekularen Chelatisierung durch die Methoxygruppe 17.5(4)° relativ zur Azaallylebene nach unten geneigt (das Li-Atom liegt 59(4) pm unterhalb der Azaallylebene). Gleichzeitig ragt der Pyrrolidinring nach oben aus der Azaallylebene heraus (C7-N6-N1-C5 – 81.85(0.27)°). Die Struktur von (*S*)-3 · 2THF im Kristall beweist damit die bislang nur postulierte intramolekulare Methoxychelatisierung des Lithium-Ions sowie die (*Z*)-Konfiguration an C7-N6 (syn-Effekt)<sup>[22]</sup>. Die Struktur in Lösung dürfte ähnlich sein, da (*S*)-3 · 2THF nach kryoskopischen Messungen in Tetrahydrofuran – also unter den Standardbedingungen der asymmetrischen Induktion – und nach <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen ebenfalls als Monomer vorliegt<sup>[14, 23]</sup>. Darüber hinaus ist die hier gefundene, „abgebogene“  $\eta^1\text{-N}_a$ -Struktur mit „lone pair“ (N6)- $\pi(\text{CC})$ -Überlappung (siehe Schema 1 sowie Abb. 1 und 2) ebenso wie die für lithiierte Oxazoline postulierte  $\eta^1\text{-N}_b$ -Struktur ( $\sigma(\text{NLi})\text{-}\pi(\text{CC})$ -Überlappung<sup>[2]</sup>) mit dem vorgeschlagenen metalloretentiven  $\text{S}_{\text{E}}2'$ -front-Mechanismus bei asymmetrischen elektrophilen Substitutionen an chiralen Azaenolaten in Einklang<sup>[2, 23–25]</sup>.

Eingegangen am 24. Juni 1988 [Z 2821]

CAS-Registry-Nummern:  
 (*S*)-2: 95682-82-9 / (*S*)-3: 117201-59-9 / (*S*)-3: (unsolvatisiert): 117146-27-7.

- [1] Übersichten: a) P. W. Hickmott, *Tetrahedron* 38 (1982) 1975; b) D. Enders in H. Nozaki (Hrsg.): *Current Trends in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford 1983, S. 151; c) J. K. Whitesell, M. A. Whitesell, *Synthesis* 1983, 517; d) J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Academic Press, Orlando, FL, USA; e) D. E. Bergbreiter, M. Newcomb in [1d], Vol. 2 (1983), S. 243; f) R. R. Fraser in E. Bunzel, T. Durst (Hrsg.): *Comprehensive Carbanion Chemistry, Part B*, Elsevier, Amsterdam 1984, S. 65; g) D. Enders in [1d], Vol. 3 (1984), S. 275.
- [2] K. A. Kutomski, A. I. Meyers in [1d], Vol. 3 (1984), S. 213, zit. Lit.
- [3] K. Tomioka, K. Koga in [1d], Vol. 2 (1983), S. 201, zit. Lit.
- [4] a) K. N. Houk, R. W. Strozier, N. G. Roudan, R. R. Fraser, N. Chuaqui-Offermanns, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1426, zit. Lit.; b) R. Glaser, A. Streitwieser, Jr., *ibid.* 109 (1987) 1258.
- [5] D. Seebach, W. Bauer, J. Hansen, T. Laube, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 853.
- [6] a) D. B. Collum, D. Kahne, S. A. Gut, R. T. DePue, F. Mohamadi, R. A. Wanat, J. Clardy, G. Van Dyne, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4865; b) R. A. Wanat, D. B. Collum, G. Van Dyne, J. Clardy, R. T. DePue, *ibid.* 108 (1986) 3415; c) N. Kallman, D. B. Collum, *ibid.* 109 (1987) 7466 (in dieser Arbeit sind die Strukturuntersuchungen zu Azaenolaten ausgezeichnet zusammengefaßt).
- [7] H. Dietrich, W. Mahdi, R. Knorr, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2462.
- [8] a) D. Colgan, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1708; b) R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *ibid.* 1983, 1419.
- [9] a) T. Fjeldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 822; b) B. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. C. Misra, A. J. Thorne, *ibid.* 1984, 148.
- [10] R. A. Bartlett, H. V. Rasika Dias, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 6921.
- [11] P. von R. Schleyer, R. Hacker, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 622.
- [12] D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 469, 700.
- [13] In Abänderung der früheren Vorschrift, die zu für eine Röntgen-Strukturanalyse ungeeigneten Kristallen führte (Zwillingsbildung) [14], wurde wie folgt verfahren: Zu einer LDA-Lösung, hergestellt aus 2.5 mL THF, 0.2 g (1.9 mmol) Diisopropylamin und 1.4 mL (2.2 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan), wurden unter Argon bei 0°C 0.51 g (1.8 mmol) (*S*)-2 [ $\text{IFp} = 62\text{--}63^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{25} = +1041$  ( $c = 1$ ,  $\text{CHCl}_3$ )], gelöst in 1.5 mL THF, getropft. Die blutrote Lösung wurde 4 h bei 0°C gerührt und dann 1 h bei –78°C stehen gelassen. Anschließend wurde 12 h bei –18°C kristallisiert.
- [14] a) W. Bauer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1972; b) D. Enders, K. A. M. Kremer, unveröffentlichte Ergebnisse von 1983; c) D. Seebach, T. Laube, J. Hansen, K. A. M. Kremer, unveröffentlichte Ergebnisse von 1983/1984; d) J. Hansen, *Dissertation* (Nr. 7863), Eidgenössische Technische Hochschule Zürich 1985.

[15] Röntgen-Strukturanalyse:  $\text{C}_{12}\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Li} \cdot 2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$ ,  $M = 432.55$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1$ ,  $a = 7.894(1)$ ,  $b = 16.227(2)$ ,  $c = 9.707(2)$  Å,  $\beta = 101.01^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.18 \text{ g cm}^{-3}$ . Datensammlung auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer mit Graphitmonochromator,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung,  $T = -90^\circ\text{C}$ ,  $\omega$ -Scans, 2739 gemessene Reflexe. Lösung mit Direkten Methoden [16], Verfeinerung [17] zu  $R = 0.036$ ,  $R_w = 0.037$  für 2357 unabhängige Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ , alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome außer denen an C19 „reitend“ mit einem isotropen Temperaturfaktor  $B(\text{H}) = 1.3 \times B_{\text{apo}}(\text{C})$ , H19 und H19a frei mit einem festen isotropen Temperaturfaktor, 400 Parameter. Die absolute Konfiguration von 3 · 2THF ergibt sich aus der bekannten Konfiguration des Edukts. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53 195, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [16] G. M. Sheldrick (Universität Göttingen), *SHELXS-86*, 1986.
- [17] SDP/VAX, Enraf-Nonius & B. A. Frenz & Associates, Delft, NL 1978.
- [18] E. Keller (Universität Freiburg), *SCHAKAL-86*, 1986.
- [19] K. L. Brown, L. Damm, J. D. Dunitz, A. Eschenmoser, R. Hobi, C. Kratky, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 3108.
- [20] Zum Vergleich: Die Winkelsumme am pyramidai umgebenen N1 beträgt 326.8°.
- [21] a) H. Ahlbrecht, E. O. Düber, D. Enders, H. Eichenauer, P. Weuster, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3691; b) K. G. Davenport, H. Eichenauer, D. Enders, M. Newcomb, D. E. Bergbreiter, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5654.
- [22] D. Enders, H. Eichenauer, *Angew. Chem.* 88 (1976) 579; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 549.
- [23] D. Enders, *Chem. Scr.* 25 (1985) 139.
- [24] J. K. Whitesell, M. A. Whitesell, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 377.

[25] Offenbar ist wie bei chiralen Oxazolinen [2] auch bei lithiierten SAMP- und RAMP-Hydrazenen ein bisher nicht diskutierter, kooperativ wirkender Effekt in Betracht zu ziehen, nämlich die sterische Hinderung eines Elektrophilangriffs von oben auf C18 durch die C5-Methylengruppe des Pyrrolidinrings (siehe Abb. 2). Dementsprechend zeigt ein in diesem Molekülbereich sterisch anspruchsvolleres Hydrazin-Auxiliar (zwei Methylgruppen an C5) in ersten Versuchen eine noch ausgeprägtere diastereofaciale Selektivität: D. Enders, G. Bachstädtler, unveröffentlichte Ergebnisse.

## Zur Struktur des Kations $\text{N}_2\text{H}_7^+$ mit einer Wasserstoffbrückenbindung vom Typ $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ im Monoammoniak-Addukt von Ammoniumiodid\*\*

Von Hans Joachim Berthold\*, Wolfgang Preibschat und Elke Vonholdt

Das Kation  $\text{N}_2\text{H}_7^+$  mit der Struktur  $[\text{H}_3\text{N}-\text{H}\cdots\text{NH}_3]^{\oplus}$  ist bisher nur massenspektrometrisch und IR-spektroskopisch in der Gasphase nachgewiesen worden<sup>[1–5]</sup>. Die Energie der Wasserstoffbrückenbindung wird mit ca. 104 kJ mol<sup>–1</sup> angegeben<sup>[1, 2]</sup>. Durch röntgenographische Untersuchungen an Pulvern und Einkristallen von  $\text{NH}_4\text{I} \cdot \text{NH}_3$  konnten wir nun zeigen, daß die Elementarzelle dieser Verbindung das Kation  $\text{N}_2\text{H}_7^+$  enthält. Damit ist erstmalig die Möglichkeit gegeben, die Struktur des Kations durch Festkörperstrukturanalyse zu untersuchen und einen Vergleich mit den Ergebnissen von Berechnungen über die Wechselwirkung  $\text{NH}_4^{\oplus}\cdots\text{NH}_3$  durchzuführen.

Wegen der großen Bedeutung, die die Wasserstoffbrückenbindung in der gesamten Chemie hat und die dem Mechanismus des Protonentransfers in Systemen mit Wasserstoffbrückenbindungen für biologische Prozesse zukommt, wurden die Wechselwirkungen vom Typ  $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}\cdots\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4^{\oplus}\cdots\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^{\oplus}\cdots\text{H}_2\text{O}$  etc. in den vergangenen Jah-

[\*] Prof. Dr. H. J. Berthold, Dr. W. Preibschat, Dipl.-Chem. E. Vonholdt  
Institut für Anorganische Chemie und  
Sonderforschungsbereich 173 der Universität  
Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. R. Wartchow und Dipl.-Chem. P. M. Kaese für ihre Mitarbeit.