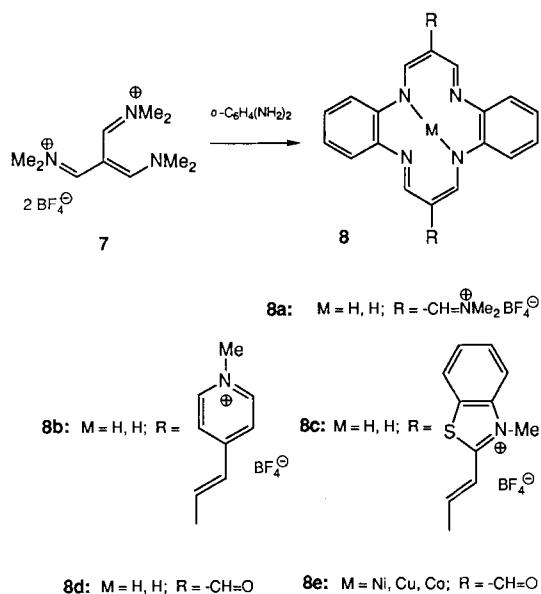
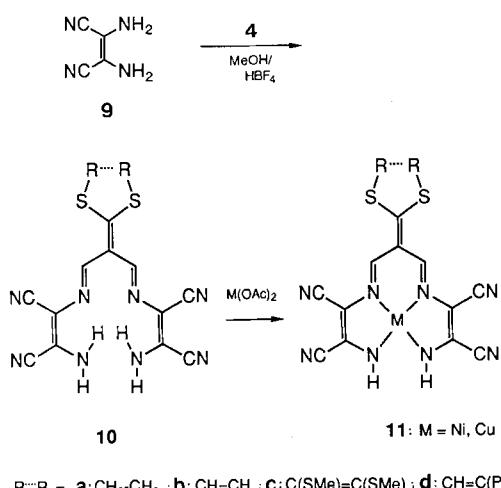


und die nur unbedeutende elektrische Pulverleitfähigkeit^[11] haben (4-Elektrodenmessung, 1800 kp; **6a** · (I₃)_{1.7}; $\sigma = 1.7 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$; **6b** · (I₃)_{1.7}; $\sigma = 2.7 \times 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$; **6f** · (I₃)_{1.7}; $\sigma = 1.3 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$). – **6c**, **d** wurden ebenfalls synthetisiert.

Einen interessanten weiteren Zugang zu Tetraaza[14]annulen des Strukturtyps **2/3** und **5/6** eröffnet das Diimiumsalz **8a**, das man in 75% Ausbeute aus dem Vinamidiniumsalz **7**^[12] und *o*-Phenyldiamin erhält. **8a** lässt sich mit 1,4-Dimethylpyridinium-tetrafluoroborat oder 2,3-Dimethylbenzothiazolium-tetrafluoroborat zu den Tetraaza[14]annulen **8b** bzw. **8c** kondensieren. Die Hydrolyse von **8a** liefert den Dialdehyd **8d**, der sich in die Metallkomplexe **8e** überführen lässt. Wie die Synthesen von **8b**, **c**, **e** andeuten, dürften **8a**, **d** wertvolle Ausgangsmaterialien für weitere interessante Tetraaza[14]annulen-Derivate sein.



Der Versuch, durch Umsetzung von Diaminomaleinsäuredinitril **9** mit **4** zu Derivaten von **5** und **6** ohne anellierte Benzolringe zu gelangen, erbrachte bis jetzt nur die offenkettigen Verbindungen **10**, aus denen sich die Metallkomplexe **11** gewinnen lassen. Aus **9** waren bisher mit Ethoxyacrolein Dihydrotetraaza[14]annulentetraacarbonitril^[13] und mit 1,3-Diketonen Diazepine^[14] erhalten worden.



Eingegangen am 7. Februar 1989
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z 3163]

- [1] a) D. O. Cowan, F. M. Wlygul, *Chem. Eng. News* 64 (1986) Nr. 29, S. 28; b) H. Perlstein, *Angew. Chem.* 89 (1977) 534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 519; c) J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 79; d) F. Wudl, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 1051; *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 227; e) M. R. Bryce, L. C. Murphy, *Nature (London)* 309 (1984) 119; f) R. L. Greene, G. B. Street, *Science (Washington, D.C.)* 226 (1984) 651.
- [2] J. M. Williams, M. A. Beno, H. H. Wang, P. C. W. Leung, T. J. Emge, U. Geiser, K. D. Carlson, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 261.
- [3] E. Amberger, K. Polborn, H. Fuchs, *Angew. Chem.* 98 (1986) 749, 751; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 727, 729.
- [4] W. Frank, R. Gompper, *Tetrahedron Lett.* 27 (1987) 3083.
- [5] a) W. A. Little, *Phys. Rev. A* 134 (1964) 1416; b) H. J. Keller (Hrsg.): *Chemistry and Physics of One-dimensional Metals*, Plenum Press, New York 1977, c) W. A. Little in [5b], S. 257; d) D. Davies, H. Gutfreund, W. A. Little, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 4766; e) H. Gutfreund, W. A. Little in [5b], S. 279; f) vgl., *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 24 (1976) 591.
- [6] F. Adams, R. Gompper, E. Kujath, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1043; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 8.
- [7] W. P. Schammel, L. L. Zimmer, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3159.
- [8] J. R. Owen, US-Pat. Off. 890.002 (21. Sept. 1971); *Chem. Abstr.* 76 (1972) 47394r.
- [9] Wir danken der BASF AG (Dr. W. Breitschafft, Dr. G. Glas) für die Anfertigung der Massenspektren.
- [10] F. Adams, R. Gompper, A. Hohenester, H.-U. Wagner, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 6921.
- [11] Wir danken der Bayer AG (Dr. G. Heywang) für die Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen.
- [12] a) Z. Arnold, A. Holy, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 25 (1960) 1318; b) Z. Arnold, *ibid.* 26 (1961) 3051; 30 (1965) 2125; c) M. Keshavarz, S. D. Cox, R. O. Angus, Jr., F. Wudl, *Synthesis* 1988, 641.
- [13] I. Kohlmeyer, E. Lorch, G. Bauer, E. Breitmaier, *Chem. Ber.* 111 (1978) 2919.
- [14] a) R. W. Begland, D. R. Hartter, F. N. Jones, D. J. Sam, W. A. Sheppard, O. W. Webster, F. J. Weigert, Jr., *J. Org. Chem.* 39 (1974) 2341; b) Y. Ohtsuka, *ibid.* 41 (1976) 629.
- [15] Wir danken der Finnigan MAT GmbH, Bremen, für die Massenspektren.

Ein neues, chirales, koordinationsfähiges Lithiumamid **

Von Donald Barr, David J. Berrisford, Raymond V. H. Jones, Alexandra M. Z. Slawin, Ronald Snaith, J. Fraser Stoddart* und David J. Williams

Aufgrund unseres Interesses am Phänomen der molekularen Erkennung von Übergangszuständen^[11] sowie an der Koordinationschemie von Lithium-Polyether-Komplexen^[2a] und Lithiumamiden^[2b] untersuchten wir das Potential chiraler Lithiumamide^[3, 4] als enantioselektive Reagenzien. Verwendet wurden diese Verbindungen bisher einerseits als chirale Basen zur Unterscheidung enantiomerer Wasserstoffatome racemischer Substrate^[5, 6] sowie enantiotoper Wasserstoffatome prochiraler Substrate^[7–10] und andererseits als chirale Komplexierungsmittel für enantioselektive Alkylierungen^[11], Carboxylierungen^[12], Aldolkondensationen^[4, 13] und Michael-Additionen^[4] von Lithiumenola-

[*] Dr. J. F. Stoddart, D. J. Berrisford
Department of Chemistry, The University
Sheffield S3 7HF (Großbritannien)

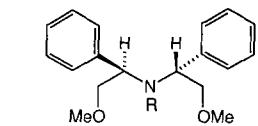
Dr. R. Snaith, Dr. D. Barr
University Chemical Laboratory
Lensfield Road
Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)

Dr. R. V. H. Jones
Process Technology Department
ICI FCMO, Earls Road
Grangemouth, Stirlingshire FK3 8XG (Großbritannien)

Dr. D. J. Williams, A. M. Z. Slawin
Chemical Crystallography Laboratory
Department of Chemistry, Imperial College
London SW7 2AY (Großbritannien)

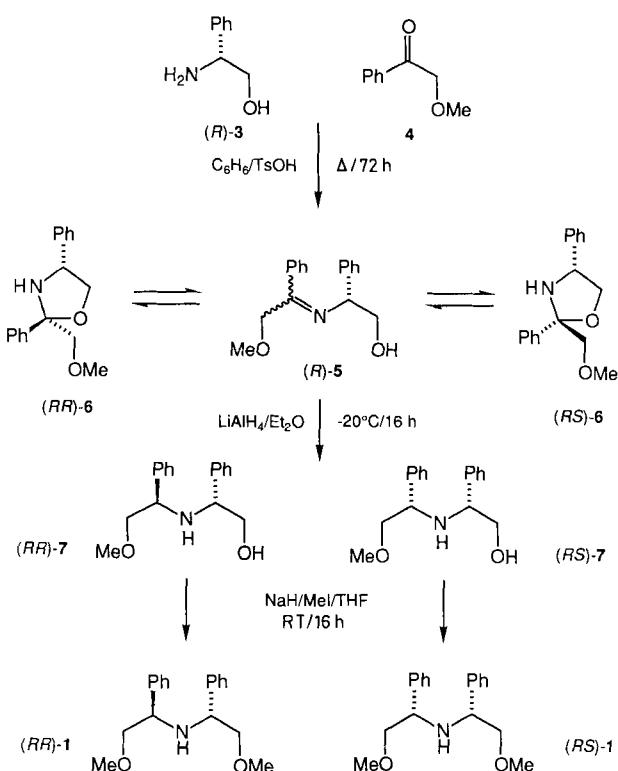
[**] Diese Arbeit wurde durch einen Science and Engineering Research Council CASE Award und vom ICI FCMO in Großbritannien gefördert.

ten, für aldolartige Kondensationen^[14] von Toluat-Carbanionen, carbanionische Umlagerungen^[15] allylischer Propargylether und asymmetrische Silylierungen^[3] einiger Sulfon-Anionen. Keines der bisher verwendeten chiralen Lithiumamide vereinigte jedoch die für eine breite Anwendung nötigen Eigenschaften wie C_2 -Symmetrie^[16, 17] und symmetrieversetzte koordinierende Gruppen für das Lithium-Kation^[17, 18]. Wir berichten hier sowohl über die stereospezifische Synthese und die Charakterisierung des chiralen Amins (R,R) -1^[19] als auch über Untersuchungen zur Struktur im festen Zustand und über das Verhalten in Lösung des daraus erhaltenen Lithiumamids, des Dimers $[(R,R)-2]_2$ von (R,R) -Lithium-di-(α -methoxymethylbenzyl)-amid^[20].



(RR) -1 R = H $[(RR)-2]_n$ R = Li

Das neue chirale Auxiliar (R,R) -1 wird in drei Stufen (Schema 1) aus (R) -Phenylglycinol (R)-3^[21] erhalten. Kondensation von (R) -3 mit α -Methoxyacetophenon 4^[22] liefert in 96% Ausbeute eine Gleichgewichtsmischung der diastereomeren Imine (R) -5 und das Diastereomerenpaar (R,R) -6 und (R,S) -6 der konstitutionsisomeren Oxazolidine^[23]. Die Hydrierung (H_2 , Pd/C) dieser Mischung ist als erfolglos beschrieben^[23]. Wir fanden jetzt, daß die Mischung bei tiefer Temperatur (-20°C) mit LiAlH_4 in Ether mit hoher Ausbeute (84%) und mäßiger Diastereoselektivität $[(R,R)$ -7: (R,S) -7 = 70:30]^[24] reduziert werden kann. Andere Reduktionsmittel wie NaBH_4 , $\text{BH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$, $\text{Li}[\text{CHMeCHMe}_2]_3\text{BH}$ und $[(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{AlH}_2]\text{Na}$ waren weniger effektiv und zeigten geringere oder sogar



Schema 1. RT = Raumtemperatur.

inverse Diastereoselektivität^[25]. Die diastereomeren Hydroxyamine (R,R) -7 und (R,S) -7 wurden durch *fraktionierende Kristallisation* (*n*-Hexan/Ether) getrennt, wobei zuerst (R,S) -7 (17%) und dann (R,R) -7 (48%) kristallisierte. Beide Diastereomere wurden *O*-methyliert. (R,S) -1^[26] fiel als Öl an (90%), das C_2 -symmetrische Dimethoxyamin (R,R) -1 als kristalline Verbindung [92%, $\text{Fp} = 69-70.5^\circ\text{C}$ (*n*-Hexan), $[\alpha]_D = -151.4^\circ$ ($c = 4$, CHCl_3)]. Die Konfiguration des neu entstandenen Chiralitätszentrums der kristallinen Verbindung (Abb. 1) wurde durch Röntgenstrukturanalyse^[27]

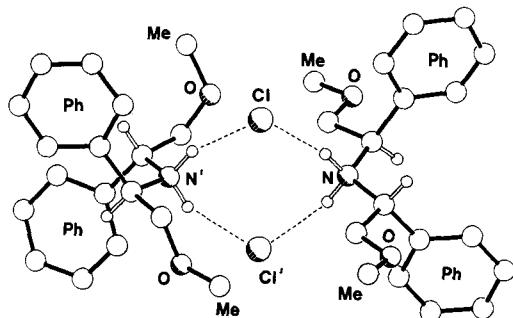


Abb. 1. Struktur von (R,R) -1·HCl im Kristall. Kristalldaten: orthorhombisch, $a = 8.247(2)$, $b = 17.333(5)$, $c = 25.384(6)$ Å, $V = 3629$ Å 3 . Raumgruppe $P2_12_12_1$, $Z = 8$ (kristallographisch unabhängige Moleküle), $\rho = 1.18$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_\text{K}\alpha) = 19$ cm $^{-1}$, 1887 unabhängige Reflexe mit $||F_0|| > 3 \sigma(|F_0|)$, $\theta \leq 58^\circ$. $R = 0.10$. In den beiden unabhängigen Molekülen sind die Dialkylammonium-Zentren (N und N') und die Chlorid-Gegenionen (Cl und Cl') über Wasserstoffbrücken verbunden: N-Cl = 3.10, N'-Cl = 3.18, N-Cl' = 3.15 Å, N'-Cl' = 3.20 Å, N-H-Cl-Winkel zwischen 154 und 166°.

eines Einkristalls des Hydrochlorids, (R,R) -1·HCl, bestimmt.

Die Struktur des chiralen Lithiumamids $[(R,R)-2]_n$ ^[20] wurde wegen dessen Bedeutung als selektive chirale Base bestimmt^[28]. (R,R) -1 läßt sich unter den unterschiedlichsten Bedingungen lithieren und liefert in Nicht-Donor-Solventen nach Kristallisation einen dimeren Amidolithium-Komplex^[29], d. h. $n = 2$. Die Struktur im Kristall^[27] (Abb. 2)

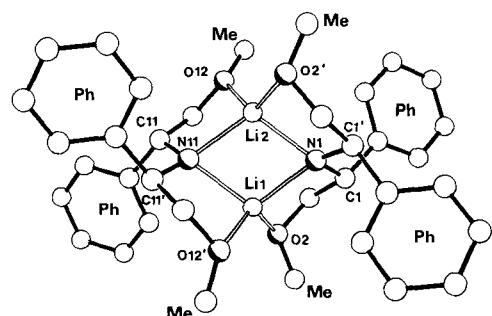


Abb. 2. Struktur von $[(R,R)-2]_2$ im Kristall. Kristalldaten: orthorhombisch, $a = 10.508(4)$, $b = 15.688(4)$, $c = 20.918(5)$ Å, $V = 3448$ Å 3 . Raumgruppe $P2_12_12_1$, $Z = 4$, $\rho = 1.12$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_\text{K}\alpha) = 5$ cm $^{-1}$, 1562 unabhängige Reflexe mit $||F_0|| > 3 \sigma(|F_0|)$, $2 \theta \leq 116^\circ$, $R = 0.077$, $R_w = 0.073$. Geometrie um den Li_2N_2 -Ring: Bindungslängen [Å]: $\text{Li}(1)-\text{N}(1)$ 2.061(16), $\text{Li}(1)-\text{O}(2)$ 1.977(16), $\text{Li}(1)-\text{N}(11)$ 2.023(17), $\text{Li}(1)-\text{O}(12')$ 1.996(16), $\text{Li}(2)-\text{N}(1)$ 2.063(16), $\text{Li}(2)-\text{O}(2')$ 2.017(14), $\text{Li}(2)-\text{N}(11)$ 2.024(16), $\text{Li}(2)-\text{O}(12)$ 1.977(14). Bindungswinkel [°]: $\text{N}(1)-\text{Li}(1)-\text{O}(2)$ 88.0(6), $\text{N}(1)-\text{Li}(1)-\text{N}(11)$ 107.2(7), $\text{O}(2)-\text{Li}(1)-\text{N}(11)$ 123.9(8), $\text{N}(1)-\text{Li}(1)-\text{O}(12')$ 127.5(8), $\text{O}(2)-\text{Li}(1)-\text{O}(12')$ 123.6(8), $\text{N}(11)-\text{Li}(1)-\text{O}(12')$ 89.2(7), $\text{N}(1)-\text{Li}(2)-\text{O}(2')$ 86.8(6), $\text{N}(1)-\text{Li}(2)-\text{N}(11)$ 107.1(7), $\text{O}(2')-\text{Li}(2)-\text{N}(11)$ 127.5(7), $\text{N}(1)-\text{Li}(2)-\text{O}(12)$ 125.5(7), $\text{O}(2')-\text{Li}(2)-\text{O}(12)$ 125.7(8), $\text{N}(11)-\text{Li}(2)-\text{O}(12)$ 87.1(6), $\text{Li}(1)-\text{N}(1)-\text{Li}(2)$ 72.0(6), $\text{Li}(1)-\text{N}(1)-\text{C}(1)$ 105.8(6), $\text{Li}(2)-\text{N}(1)-\text{C}(1)$ 133.7(6), $\text{Li}(1)-\text{N}(1)-\text{C}(1')$ 129.6(6), $\text{Li}(2)-\text{N}(1)-\text{C}(1')$ 107.6(6), $\text{C}(1)-\text{N}(1)-\text{C}(1')$ 107.7(6), $\text{Li}(1)-\text{N}(11)-\text{Li}(2)$ 73.6(6), $\text{Li}(1)-\text{N}(11)-\text{C}(11)$ 133.2(6), $\text{Li}(2)-\text{N}(11)-\text{C}(11)$ 105.7(6), $\text{Li}(1)-\text{N}(11)-\text{C}(11')$ 105.4(6), $\text{Li}(2)-\text{N}(11)-\text{C}(11')$ 130.3(6), $\text{C}(11)-\text{N}(11)-\text{C}(11')$ 108.6. Die Torsionswinkel im Li_2N_2 -Ring betragen (statistisch signifikant) alle 0°. Der transanulare $\text{Li}(1)-\text{Li}(2)$ -Abstand beträgt 2.425(21) Å.

zeigt einen zentralen, planaren Li_2N_2 -Ring, wobei jedes Lithiumatom zusätzlich durch zwei Methoxygruppen koordiniert wird, die jeweils von zwei verschiedenen Amidoligan- den stammen^[30–34]. Die Lithium-Kationen sind verzerrt tetraedrisch koordiniert; die größte Abweichung vom Tetraeder bilden die N–Li–O–Winkel im fünfgliedrigen Chelatring^[34–36]. Die beiden Amid-Stickstoffatome sind ähnlich verzerrt-tetraedrisch umgeben, mit den größten Verzerrungen im Li_2N_2 -Ring. Der Li_2N_2 -Ring hat eine atypische Struktur, bei der die Li–N–Bindungen zu einem Liganden länger (ca. 2.06 Å) sind als zum anderen (ca. 2.02 Å). Gewöhnlich sind N–Li–Bindungen gegenüberliegender Seiten in Li_2N_2 -Ringen dimerer Amidolithium-Komplexe nahezu gleich lang^[37]. Die im festen Zustand beobachtete angenähert D_2 -symmetrische Verbindung ist eine von zwei möglichen Konstitutionsisomeren, die andere hat C_2 -Symmetrie^[38].

^1H -, ^7Li - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen^[39] in Nicht-Donor-Solventien (C_6D_6 , $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$) von Raumtemperatur bis hinab zu -90°C weisen auf ein einziges, hochsymmetrisches Lithiumamid hin. Nach kryoskopischen Messungen^[40] in Benzol ist dieses dimer. Daher nehmen wir an, daß die im festen Zustand beobachtete dimere Struktur $[(R,R)\text{-2}]_2$ mit einer D_2 -Symmetrie im Mittel in Nicht-Donor-Solventien erhalten bleibt.

Die Kenntnis der $[(R,R)\text{-2}]_2$ -Struktur in Lösung sollte die Untersuchung der Deprotonierungen und elektrophilen Additionen an die erhaltenen Lithiumenolate^[41] erleichtern. Im Falle der chiralen Lithiumamide ist die Kenntnis der Koordinationschemie eine Voraussetzung für das Verständnis ihrer Rolle bei reagens-kontrollierten asymmetrischen Induktionen^[41].

Experimentelles

(R)-5, (R,R)-6/(R,S)-6: (R)-Phenylglycinol (R)-3 (8.45 g, 98 % rein, 60.4 mmol), α -Methoxyacetophenon 4 (9.54 g, 95 % rein, 60.4 mmol) und *p*-TsOH (115 mg, 0.6 mmol) in C_6H_6 (70 mL) wurde unter Rückfluß (N_2) zum Sieden erhitzt, wobei gleichzeitige Wasser entfernt wurde. Nach 72 h ließ man die Mischung auf Raumtemperatur abkühlen, verdünnte mit Et_2O (50 mL), kühlte auf -5°C und wusch mit 5 % wäßriger NaHCO_3 -Lösung und dann mit gesättigter NaCl -Lösung. Nach Aufarbeitung erhielt man 15.65 g (96 %) eines gelben Öls, das als Mischung von (R)-5, (R,R)-6 und (R,S)-6 charakterisiert wurde: m/z (CIMS): 270 ($M + \text{H}$)[⊕]; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.05$ (br. s, 2H), 3.43–3.79, 4.14, 4.44 und 4.69 (s und m, 8H), 7.22–7.41 (m, 6H), 7.62–7.71 (m, 2H), vgl. [23]. Die beiden Signale bei $\delta = 98.7$ und 99.7 im ^{13}C -NMR-Spektrum sind charakteristisch für die diastereomeren quartären C-Atome des Oxazolidinringes von (R,R)-6 und (R,S)-6.

(R,R)-7 und (R,S)-7: (R)-5/(R,R)-6/(R,S)-6 (15.65 g, 58.2 mmol) in trockenem Et_2O (50 mL) tropfte man zu einer gerührten Suspension von LiAlH_4 (2.18 g, 57.4 mmol) in trockenem Et_2O (10 mL) unter N_2 bei -20°C . Nach Beendigung der Zugabe rührte man noch 16 h bei dieser Temperatur. Nach Aufarbeitung erhielt man ein Rohprodukt, das säulenchromatographisch gereinigt wurde (SiO_2 ; *n*-Hexan/EtOAc: 2/1 v/v): 13.25 g (84 %) einer Mischung von (R,R)-7 und (R,S)-7. Fraktionierende Kristallisation (*n*-Hexan/ Et_2O : 9/1 v/v, Löslichkeit 0.1 g mL^{-1}) ergab anfangs feine Nadeln von (R,S)-7 [2.73 g, 17 %, $F_p = 97.5–98^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D = -18.3^\circ$ ($c = 3$, CHCl_3), m/z (CIMS): 272 ($M + \text{H}$)[⊕]; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.30$ (br. s, 2H), 3.34 (s, 3H), 3.55 (d, 2H), 3.55–3.62 (m, 1H), 3.75–3.82 (m, 1H), 3.85–3.91 (m, 1H), 3.95 (t, 1H), 7.20–7.29 (m, 10H)] und anschließend aus den Mutterlaugen farbloses mikrokristallines (R,R)-7 [7.55 g, 48 %, $F_p = 77.5–79.5^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D = -96.1^\circ$ ($c = 1.2$, CHCl_3), m/z (CIMS): 272 ($M + \text{H}$)[⊕]; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.40$ (br. s, 2H), 3.32 (s, 3H), 3.29–3.64 (m, 5H), 3.79–3.85 (m, 1H), 7.17–7.22 (m, 2H), 7.24–7.40 (m, 8H)].

(R,R)-1: (R,R)-7 (4.10 g, 15.1 mmol) in trockenem THF (12 mL) tropfte man innerhalb von 15 min zu einer gerührten Suspension von NaH (500 mg, 80 % Dispersion in Öl, 16.7 mmol) in trockenem THF (3 mL) unter N_2 . Man rührte anschließend 30 min bei 40°C , bis eine klare Lösung entstand, kühlte auf -5°C und tropfte innerhalb von 30 min MeI (2.20 g, 15.5 mmol) in trockenem THF (5 mL) zu. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde 16 h gerührt. Überschüssiges NaH zerstörte man mit H_2O und extrahierte das Produkt mit Et_2O . Blitzchromatographie (SiO_2 ; *n*-Hexan/EtOAc: 2/1 v/v) lieferte reines (R,R)-1 (3.96 g, 92 %, $F_p = 69–70.5^\circ\text{C}$, aus *n*-Hexan). Als Alternative kristallisierte man das Rohprodukt direkt aus *n*-Hexan (Löslichkeit 0.5 g mL^{-1}) und erhielt reines, kristallines (R,R)-1 [3.31 g, 77 %, $F_p = 69–70.5^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D = -151.4^\circ$ ($c = 4$, CHCl_3)]; m/z (CIMS): 286 ($M + \text{H}$)[⊕]; ^1H -NMR (CDCl_3):

$\delta = 2.30$ (br. s, 1H), 3.29 (s, 6H), 3.38–3.57 (m, 4H), 3.64–3.70 (m, 2H), 7.22–7.37 (m, 10H); ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 2.99$ (s, 6H), 3.30 (br. s, 1H), 3.35–3.42 (m, 4H), 3.82–3.85 (m, 2H), 7.13–7.34 (m, 10H)]. – Das Hydrochlorid (R,R)-1 · HCl wurde durch Auflösen von (R,R)-1 in methanolischer HCl und anschließende Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum gewonnen. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhielt man durch Dampfdiffusion (CHCl_3/n -Pentan).

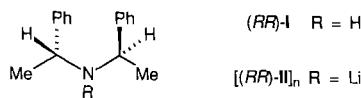
(R,S)-1: (R,S)-7 (0.35 g, 1.3 mmol) wurde nach der obigen Vorschrift zu (R,S)-1 *O*-methyliert: [0.33 g, 90 %, $[\alpha]_D = 0^\circ$ ($c = 1–5$, CHCl_3)]; m/z (CIMS): 286 ($M + \text{H}$)[⊕]; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.45$ (br. s, 1H), 3.34 (s, 6H), 3.51 (d, 4H), 3.94 (t, 2H), 7.14–7.27 (m, 10H)]. (R,S)-1 wurde als Hydrochlorid charakterisiert: (R,S)-1 · HCl ($F_p = 150.5–154^\circ\text{C}$). Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhielt man durch Dampfdiffusion (CHCl_3/n -Pentan).

[(R,R)-2]_2: $n\text{BuLi}$ (2.6 mL einer 1.62 M Lösung in Hexan, 4.2 mmol) gab man unter N_2 zu einer gerührten, gekühlten Suspension von (R,R)-1 (1.20 g, 4.2 mmol) in trockenem Hexan (5 mL). Das Amin löste sich vollständig. Man rührte 30 min bei Raumtemperatur und ließ die Mischung 16 h bei -5°C stehen. Den so erhaltenen luftempfindlichen, mikrokristallinen Feststoff filtrierte man unter N_2 , trocknete im Vakuum, und erhielt [(R,R)-2]₂ [1.0 g, 82 %, $F_p = 165^\circ\text{C}$ (Zers.); Gef. C 74.4 %, H 7.6 %, N 4.8 %, Li 2.5 %, Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{NLiO}_2$: C 74.2 %, H 7.5 %, N 4.8 %, Li 2.4 %; ^1H -NMR ($\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$): $\delta = 3.10$ (dd, 2H), 3.15 (s, 6H), 3.65 (dd, 2H), 4.08 (br. dd, 2H), 7.04–7.10 (m, 2H), 7.16 (dd, 4H), 7.30 (dd, 4H); ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 3.20$ (s, 6H), 3.20–3.23 (m, 2H), 3.79 (t, 2H), 4.27 (br. dd, 2H), 7.15–7.23 (m, 2H), 7.31 (t, 4H), 7.47 (d, 4H); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 58.5$, 65.3, 81.3, 126.6, 128.3, 128.8, 147.8]. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhielt man aus einer auf das sechsfache verdünnten Lösung in *n*-Hexan. Die Kristalle wurden unter N_2 in Lindemann-Kapillaren versiegelt.

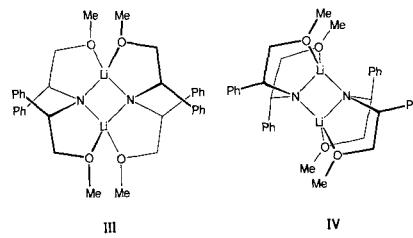
Eingegangen am 8. März 1989 [Z 3218]

- [1] Beispiele für enantioselektive Reduktionen und Cyanhydrinbildung finden sich in J. F. Stoddart, *Biochem. Soc. Trans.* 15 (1987) 1188, zit. Lit. Beispiele dreifach diastereoselektiver Diels–Alder-Reaktionen finden sich in J. F. Stoddart, *Chem. Br.* 24 (1988) 1203.
- [2] a) S. M. Doughty, J. F. Stoddart, H. M. Colquhoun, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, *Polyhedron* 4 (1985) 567; b) D. R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, S. M. Hodgson, R. E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [3] N. S. Simpkins, *Chem. Ind. (London)* 1988, 387.
- [4] D. Seebach, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1624, zit. Lit.
- [5] L. Duhamel, P. Duhamel, J.-C. Launay, J.-C. Plaquevent, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1984, II-421.
- [6] a) H. Hogeveen, L. Zwart, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 105; b) M. B. Eleveld, H. Hogeveen, *ibid.* 27 (1986) 631.
- [7] a) J. K. Whitesell, S. W. Felman, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 755; b) M. Asami, *Chem. Lett.* 1984, 829; c) M. Asami, H. Kirihara, *ibid.* 1987, 389; d) S. K. Hendrie, J. Leonard, *Tetrahedron* 43 (1987) 3289; M. Asami, N. Kamekami, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 2125.
- [8] a) N. S. Simpkins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 88; b) C. M. Cain, N. S. Simpkins, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 3723.
- [9] a) R. Shirai, M. Tanaka, K. Kogá, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 543; b) A. E. Greene, A. A. Serra, E. J. Barreiro, P. R. R. Costa, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 1169; H. Hemmerle, H.-J. Gais, *Angew. Chem. 101* (1989) 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 349.
- [10] L. Duhamel, A. Ravard, J. C. Plaquevent, D. Davoust, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5517.
- [11] a) T. Yamashita, H. Mitsui, H. Watanabe, N. Nakamura, *Bull. Soc. Chem. Jpn.* 55 (1982) 961; b) A. Ando, T. Shioiri, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 656.
- [12] H. Hogeveen, W. M. P. B. Menge, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 2767.
- [13] a) Frühe Untersuchungen hierzu: S. Brandänge, S. Josephson, L. Mörch, S. Välij, *Acta Chem. Scand.* B35 (1981) 273; b) D. Seebach, *Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res.* 27 (Stereospecificity in Chemistry and Biochemistry), Houston 1983, S. 93; c) C. H. Heathcock in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3B, Academic Press, New York 1984, S. 111; d) J. Mulzer, P. de Lasalle, A. Chucholowski, U. Blaschek, G. Brüntrup, I. Jibril, G. Huttner, *Tetrahedron* 40 (1984) 2211; e) A. Ando, T. Shioiri, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1620; f) M. Muroaka, H. Kawasaki, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 337.
- [14] A. C. Regan, J. Staunton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 764; 1987, 520.
- [15] J. A. Marshall, J. Lebreton, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 3323; *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2925.
- [16] Synthesen C_2 -symmetrischer chiraler sekundärer Amine: J. K. Whitesell, S. W. Felman, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 1663; K. E. Harding, S. R. Burks, *ibid.* 46 (1981) 3920; K. E. Harding, T. H. Marman, *ibid.* 49 (1984) 2838; Y. Kanamori, Y. Ito, T. Kitagawa, Y. Taniguchi, T. Katsuki, M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 857; R. E. Gawley, G. Hart, M. Goicoechea-Pappas, A. L. Smith, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 3076; T. K. M. Shing, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 262; R. Schlessinger, E. J. Iwanowicz, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 2083; R. E. Gawley, S. R.

Chemburkar, A. L. Smith, T. V. Anklekar, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 5381; J. K. Whitesell, M. A. Minton, K. M. Chen, *ibid.* 53 (1988) 5383; R. P. Short, R. M. Kennedy, S. Masamune, *ibid.* 54 (1989) 1755. Das bekannteste chirale Lithiumamid ist *(R,R)*-II und sein Enantiomer *(S,S)*-II: [3, 6, 7a, 10, 12, 15]. Das chirale Amin *(R,R)*-I wurde zuerst 1961 beschrieben (C. G. Overberger, N. P. Marullo, R. G. Hiskey, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1374; siehe auch [6]).



- [17] Eine größere Anzahl chiraler Lithiumamide hat zwar diese Struktureigenschaften [13c], jedoch hat keine dieser Verbindungen stereogene Zentren mit großen Substituenten in α -Stellung zur N – Li-Bindung.
- [18] Die intramolekulare Koordination führt nicht nur zu einem starren Übergangszustand, sie trägt auch zur Koordination zwischen dem Lithiumenolat und dem chiralen Amin bei. Sogar in nicht-chelatisierenden, achiralen Systemen übt das koordinierte Amin nach Deprotonierung einen ausgeprägten Einfluß auf die Reaktivität des Lithiumenolats aus, beispielsweise gegenüber Deuterium-Kationen (T. Laube, J. D. Dunitz, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1373). Chirale Amine ohne zusätzlich intramolekular koordinierende Gruppen können für die Diastereoselektivität verantwortlich sein, wenn sie sich an ein deprotoniertes Substrat addieren; vgl. [3, 5, 6, 12, 13a, 15].
- [19] Das Enantiomer *(S,S)*-I [$F_p = 65^\circ\text{C}$; $[\alpha]_D = 154.1^\circ$ ($c = 2.5$, CHCl_3)] wurde ebenfalls hergestellt: D. J. Berrisford, R. V. H. Jones, D. P. Robinson, J. F. Stoddart, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] Der Index n ist die Aggregationszahl des Amidolithium-Komplexes, d.h. bei $n = 1$ handelt es sich um ein Monomer, bei $n = 2$ um ein Dimer usw.
- [21] Beide Enantiomere des Phenylglycins sind im Handel erhältlich. *(R)*-3 und *(S)*-3 kann man auch durch Reduktion ($\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$) von *(R)*- oder *(S)*-Phenylglycin erhalten: A. I. Meyers, J. Slade, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 2785.
- [22] α -Methoxyacetophenon 4 (R. B. Moffett, R. L. Shriner in E. C. Horning (Hrsg.): *Organic Synthesis, Coll. Vol. 3*. Wiley, New York 1955, S. 562) ist im Handel erhältlich.
- [23] M. B. Eleveld, H. Hogeveen, E. P. Schudde, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 3635.
- [24] Das Diastereomerenverhältnis wurde durch Integration eines hochauflösten $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des nach *O*-Methylierung erhaltenen Produkts bestimmt. Die Integration einer Mischung der Hydroxyamine *(R,R)*-7 und *(R,S)*-7 war wenig zuverlässig, weil die Resonanzlagen entsprechender Protonen in beiden Diastereomeren sehr ähnlich waren.
- [25] Verwendung von $[(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{AlH}_2]\text{Na}/\text{THF}/-78^\circ\text{C}$ ergab *(R,S)*-7 und *(R,R)*-7 im Verhältnis 4:1.
- [26] Lösungen von *(R,S)*-I und *(R,S)*-I · HCl in verschiedenen Lösungsmitteln waren optisch inaktiv. Unglücklicherweise konnte keine Konfigurationszuordnung aus Röntgenstrukturanalysen von *(R,S)*-I · HCl getroffen werden. Dies läßt sich wahrscheinlich mit einer gewissen Rotationsunordnung innerhalb der Struktur mit einer Pseudo- C_2 -Achse durch das Diakylammonium-Zentrum erklären, wodurch die Umgebung der beiden stereogenen C-Atome eingeblendet wird. Kristalldaten: monoklin, $a = 10.602(3)$, $b = 7.152(2)$, $c = 12.275(4)$ Å, $\beta = 103.24(2)^\circ$, $V = 906$ cm 3 , Raumgruppe $P2_1$, $Z = 2$, $\rho = 1.18$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 19$ cm $^{-1}$. 926 unabhängige Reflexe $||F_0|| > 3 \sigma(F_0)$, $\theta \leq 58^\circ$, $R = 0.097$.
- [27] Nicolet-R3m-Diffraktometer, ω -Scans, $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator). Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können unter Angabe des vollständigen Literaturzitats beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England) angefordert werden.
- [28] Zusammenfassung der Strukturchemie von Organolithium-Verbindungen einschließlich Amidolithium-Komplexen: W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353.
- [29] Das IR-Spektrum (Nujol) des Amidolithium-Komplexes $[(R,R)$ -2] $_2$ enthielt keine Banden, die auf NH oder LiOH hindeuten. Nach kurzzeitiger Einwirkung feuchter Luft erschienen sofort Banden bei $\nu = 3550$ cm $^{-1}$ (NH) und 3677 cm $^{-1}$ (OH).
- [30] Die Festkörperstruktur (Abb. 2) stimmt mit den in der Amidolithiumchemie gültigen Regeln überein, d.h. mit den Präferenzen zwischen Ringen, Stapeln und Leitern: D. R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 869; W. Clegg, R. Snaith, K. Wade, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3861, zit. Lit.; siehe auch [2b] und [36].
- [31] Die mit $[(R,R)$ -2] $_2$ verwandten Komplexe $[(\text{PhCH}_2)_2\text{NLi} \cdot \text{Et}_2\text{O}]_2$ und $[(\text{PhCH}_2)_2\text{NLi} \cdot \text{HMPA}]_2$ sind dimer ($n = 2$) und bilden im festen Zustand Li_2N_2 -Ringe, die zusätzlich durch die neutralen Donoren koordiniert werden [32d, 36].
- [32] Beispiele von Amidolithium-Verbindungen mit Li_2N_2 -Ringen finden sich in a) M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 302; b) L. M. Engelhardt, A. S. May, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1671; c) B. Çetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. C. Misra, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 148; d) D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *ibid.* 1984, 285; e) L. M. Engelhardt, B. S. Jolly, P. C. Junk, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* 39 (1986) 1337; f) R. A. Wanat, D. B. Collum, G. Van Duyne, J. Clardy, R. T. Depue, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3415; g) D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 716; h) R. A. Bartlett, H. Chen, H. V. Rasika Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 446.
- [33] Kürzlich beschriebene verwandte Verbindungen mit Li_2N_2 -Ringen finden sich in: D. Colgan, R. I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1708; H. Dietrich, W. Mahdi, R. Knorr, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2462; R. Hacker, E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, W. Mahdi, H. Dietrich, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1533; L. M. Jackman, L. M. Scarfouzos, B. D. Smith, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6058.
- [34] Durch intramolekulare Chelatisierung der Sauerstoffatome in Aza-Enolaten können im festen Zustand viergliedrige (D. Seebach, W. Bauer, J. Hansen, T. Laube, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 853) oder sechsgliedrige Ringe entstehen (D. Enders, G. Bachstädter, K. A. M. Kremer, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1522).
- [35] Die Alkyllithiumchemie bietet viele Beispiele intramolekularer Chelatisierung: G. W. Klumpp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 105 (1986) 1.
- [36] Anders als bei den Verbindungen $[(\text{PhCH}_2)_2\text{NLi}]_3$, $[(\text{PhCH}_2)_2\text{NLi} \cdot \text{Et}_2\text{O}]_2$ und $[(\text{PhCH}_2)_2\text{NLi} \cdot \text{HMPA}]_2$ (Donor: Li^+ -Verhältnisse 0:1, 1:1 und 1:1) gibt es bei $[(R,R)$ -2] $_2$ keinen Hinweis auf eine agostische C-H-M-Wechselwirkung. Siehe: D. R. Armstrong, R. E. Mulvey, G. T. Walker, D. Barr, R. Snaith, W. Clegg, D. Reed, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 617. Dies ist wahrscheinlich eine Konsequenz des auf 2:1 erhöhten Donor: Li^+ -Verhältnisses.
- [37] Typischerweise findet man durch Röntgenstrukturanalyse unterschiedliche ($a \neq b$) N – Li-Bindungslängen in Li_2N_2 -Ringen, häufig alternierend in der Form *abab* [32]. In $[(R,R)$ -2] $_2$ findet man jedoch ein *aabb*-Muster um die mittleren N – Li-Bindungslängen (Abb. 2), die mit den bekannten übereinstimmen.
- [38] Die Koordination im Dimer könnte entweder D_2 - oder C_2 -symmetrisch (III bzw. IV) sein. In den Dimeren III und IV enthalten die homotopen Amido-Liganden homotope bzw. diastereotope fünfgliedrige Chelatringe. Die Koordinations- und Ringverzerrungen werden gegenwärtig durch ab-initio- und MO-Rechnungen an Modellsystemen in Zusammenarbeit mit Dr. D. R. Armstrong (University of Strathclyde, Großbritannien) untersucht.



- [39] Das breitbandentkoppelte $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (63.5 MHz, C_6D_6) von $[(R,R)$ -2] $_2$ zeigt nur sieben Signale – in Übereinstimmung mit der dimeren Struktur mit mittlerer D_2 -Symmetrie. Zum gleichen Schluß führt auch die $^7\text{Li-NMR}$ -Spektroskopie bei variabler Temperatur (140 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, PhLi als externer Standard). Man findet ein Singulett bei $\delta = 0.083$ (Konzentration 0.062 M) oder $\delta = 0.085$ (Konzentration 0.206 M). Bei Abkühlung auf -90°C ändert sich die chemische Verschiebung nur geringfügig. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (360 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$) findet man nur eine einzige Lithiumamid-Spezies zwischen Raumtemperatur und -90°C . Zusätzlich beobachtet man die Signale eines Nebenprodukts (< 5%), die unabhängig von Konzentration (0.062–0.206 M) und Temperatur sind. Dabei handelt es sich um das durch Hydrolyse entstandene Amin *(R,R)*-I. Für Konstitutionsisomere Verbindungen oder Aggregationsgleichgewichte findet man keine spektroskopischen Hinweise. Wir danken Dr. D. Reed (SERC-NMR-Service, University of Edinburgh) für seine Hilfe bei der Messung einiger Spektren.
- [40] Kryoskopische Messungen einer $[(R,R)$ -2] $_2$ -Lösung in Benzol (0.07 M bis 0.12 M) ergab eine Molmasse von 551 ± 12 , d.h. $n = 1.90 \pm 0.04$. Die geringe Abweichung von $n = 2$ kann nicht mit einem Gleichgewicht zwischen Monomer und Dimer erklärt werden, da dieses konzentrationsabhängig wäre. Vielmehr muß der erniedrigte Wert auf partielle Hydrolyse zum Amin *(R,R)*-I vor oder während der Messung zurückgeführt werden, was auch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch beobachtet wurde [39].
- [41] Mit $[(R,R)$ -2] $_2$ in Toluol/HMPA gelang es, 4-*tert*-Butylcyclohexanon asymmetrisch zu deprotonieren. Abfangen des Enolats mit Trimethylsilylchlorid führt mit einem Enantiomerenüberschluß von 84% zu *(R)*-4-*tert*-Butyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]cyclohexen.