

C_{2v} -, sondern angenähert C_2 -Symmetrie. Die B2B3-Brücke liegt nicht symmetrisch über dem Diboretan, sondern verläuft zickzackförmig (Abb. 1b). Diese Abweichung zeigt sich deutlich in den unterschiedlichen Winkeln B2C2B1/B2C2B4 und B3C1B1/B3C1B4 sowie in geringerem Maße auch in den B-C-Abständen im 1,3-Diboretan.

Bemerkenswert ist der mit 1.93 Å recht kurze transanulare B1-B4-Abstand, der ebenfalls die nach den MO-Rechnungen vorausgesagte schwache, nichtbindende Bor-Bor-Wechselwirkung bestätigt^[9b]. In **6** ($R = NiPr_2$) ist der 1,3-Diboretanring stärker gefaltet (Winkel E1(C1,B1,C2)/E2(C1,B4,C2) 53°, E3(B1,C1,B4)/E4(B1,C2,B4) 44°) als im nicht überbrückten 1,3-Diboretan-Derivat^[8] ($CH_2)_2(BNiPr_2)_2$ (E1/E2 39°, E3/E4 34°).

6 ($R = NiPr_2$) zeigt temperaturabhängige 1H -NMR-Spektren. Bei 293 K werden für die Diisopropylamino-Gruppen drei Septetts im Verhältnis 1:2:1, zwei Doublets und zwei breite Signale gefunden, bei 183 K liegen vier Septetts und acht teils zusammenfallende Doublets vor, während bei 363 K zwei sich überlagernde Septetts und zwei Doublets auftreten. Für die Ringprotonen wird ein Singulett gefunden. Die Aufspaltung des Signalmusters in vier Septetts und acht Doublets steht in Einklang mit der Struktur im Kristall. Bei Raumtemperatur erfolgt durch die Schwingung der B2-B3-Brücke eine Mittelung der Signale an N1 und N4; bei erhöhter Temperatur erwarten wir eine Rotation um die B-N-Bindung, so daß die Diisopropylamino-Gruppen nur zwei Septetts und zwei Doublets ergeben. Bei $\delta = 46$ ($T = 298$ K) wird ein breites ^{11}B -NMR-Signal (Halbwertsbreite = 1.2 kHz) gefunden, das mit dem Vorliegen eines Diboran(4)-Derivats mit Alkyl- und Dialkylamino-Substituenten oder mit Dialkylamino(organo)boranen vereinbar ist. Im Massenspektrum tritt bei m/z 470 (81.8%) der Molekülpeak mit der für vier Boratome erwarteten Isotopenverteilung auf.

Experimentelles

5 ($R = NiPr_2$): Zu einer Lösung aus 5.0 g (14.3 mmol) **5** ($R = Cl$) [11] in 120 mL Petrolether 60/70 werden langsam 15.9 mL (114.4 mmol) $HNiPr_2$ getropft. Danach wird 2 h unter Rückfluß erhitzt, abfiltriert und dreimal mit Petrolether 60/70 gewaschen. Das Lösungsmittel der vereinigten Filtrate wird im Hochvakuum abgezogen und der Rückstand aus *n*-Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 7.24 g (11.9 mmol, 83%), $F_p = 213.5$ °C. – 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 1.12$ (d_{4s} , 24 H), 1.34 (d_{4s} , 12 H), 1.36 (d_{4s} , 12 H), 1.92 (s , 2 H), 3.31 (sept, 4 H), 4.13 (sept, 4 H), $^3J_{a} = 7.0$ Hz, $^3J_{b} = 6.6$ Hz; ^{11}B -NMR (28.75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 40$; ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): $\delta = 20.83$ (q , $NCHCH_3$), 21.64 (q , $NCHCH_3$), 23.2 (q , $NCHCH_3$), 23.31 (q , $NCHCH_3$), 29 (br, BC), 45.97 (d, $NCHCH_3$), 50.51 (d, $NCHCH_3$); MS (EI): m/z 610 (M^{+} , 1%), 595 ($[M - Me]^{+}$, 23), 510 ($[M - NiPr_2]^{+}$, 5.9), 429 ($[M - BCINiPr_2 - Cl]^{+}$, 60), 386 ($[M - BCINiPr_2 - iPr - Cl]^{+}$, 100).

6 ($R = NiPr_2$): 2.3 g (3.75 mmol) **5**, ($R = NiPr_2$) und 640 mg (1.91 mmol) NaK_4 -Legierung werden in 60 mL Benzol 24 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend filtriert man, entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum und kristallisiert den Rückstand aus *n*-Pentan um. Ausbeute: 1.29 g (2.74 mmol, 73%); $F_p = 136.5$ °C (Zers.). – 1H -NMR (293 K, $[D_6]Toluol$): $\delta = 1.05$ (br, 12 H), 1.10 (d, 12 H), 1.20 (d, 12 H), 1.39 (br, 12 H), 2.83 (s, 2 H), 3.20 (m, 2 H), 3.50 (sept, 4 H), 3.82 (m, 2 H); 193 K: $\delta = 1.0 - 1.25$ [br, m, (5d)], 1.33 (d, 6 H), 1.42 (d, 6 H), 1.44 (d, 6 H), 2.90 (sept, 2 H), 2.95 (s, 2 H), 3.14 (sept, 2 H), 3.93 (sept, 2 H), 4.08 (sept, 2 H); 363 K: $\delta = 1.11$ (d, 24 H), 1.20 (d, 24 H), 2.81 (s, 2 H), 3.51 (m, 8 H); ^{11}B -NMR ($[D_6]Toluol$): $\delta = 46$ (br, Halbwertsbreite = 1.2 kHz); ^{13}C -NMR (C_6D_6 , 293 K): $\delta = 22.9$ (br, $NCHCH_3$), 23.91 ($NCHCH_3$), 23.97 ($NCHCH_3$), 25.7 (br, $NCHCH_3$), 44.7 (br, $NCHCH_3$), 48.9 (br, $NCHCH_3$), 55.2 (br, $NCHCH_3$), 62 (br, BC); MS (EI): m/z 470 (M^{+} , 81.8%), 455 ($[M - Me]^{+}$, 100), 427 ($[M - iPr]^{+}$, 93.2), 369 ($[M - HNiPr_2]^{+}$, 37.2).

Eingegangen am 8. November 1989 [Z 3625]

[1] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, J. D. Dill, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2589.

[2] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* 96 (1984) 371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 371; A. Krämer, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1989.

- [3] R. Wehrmann, C. Pues, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 372.
- [4] S. M. van der Kerk, P. H. M. Budzelaar, A. van der Kerk-van Hoof, G. J. M. van der Kerk, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 61; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 48.
- [5] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* 97 (1985) 769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 759.
- [6] P. von R. Schleyer, P. H. M. Budzelaar, D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem.* 96 (1984) 374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 374; P. H. M. Budzelaar, K. Krogh-Jespersen, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2773.
- [7] G. Schmid, G. Baum, W. Massa, A. Berndt, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1111.
- [8] P. Hornbach, M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1112; G. Karger, P. Hornbach, A. Krämer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1881.
- [9] a) R. N. Camp, D. S. Marynick, G. D. Graham, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6781; b) *ibid.*, Fußnote [16]. Ab-initio-Rechnungen: M. L. McKee, *ibid.* 110 (1988) 5317.
- [10] G. E. Herberich, H. Ohst, H. Meyer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 975; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 969.
- [11] C. Chambers, A. K. Holliday, S. M. Walker, *Proc. Chem. Soc.* 1964, 286; F. Kuhlmann, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg 1987.
- [12] Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 25.91(2)$ Å, $b = 10.141(9)$ Å, $c = 26.26(2)$ Å, $\beta = 103.97(7)$ °, $V = 6697$ Å³, $Z = 8$ (zwei unabhängige Moleküle); $R = 0.048$ und $R_w = 0.045$ für 4251 Reflexe (Vierkreisdiffraktometer, $Mo_K\alpha$ -Strahlung, ω -Scan); B,C,N anisotrop, H-Atome in berechneten Lagen oder als starre CH_3 -Gruppen mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54343, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

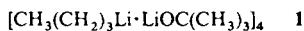
[nBuLi-LiOrBu]₄, Struktur eines *n*-Butyllithium-Lithium-*tert*-butoxid-Komplexes im Kristall **

Von Michael Marsch, Klaus Harms, Lubomir Lochmann und Gernot Boche*

Professor Paul von Ragué Schleyer zum 60. Geburtstag gewidmet

Komplexe $[RLi \cdot LiOR]$ aus Organolithiumverbindungen RLi und Lithiumalkoxiden LiOR, wie sie z. B. im Verlauf einer Addition von RLi an einen Aldehyd oder ein Keton zu erwarten sind, kennt man seit längerem^[1-4]. Die Eigenschaften der Ausgangsverbindungen verändern sich bei der Komplexbildung, so etwa die von *n*BuLi bei der Addition an eine C=O^[5] oder C=C-Bindung^[6]. Auch die anionische Polymerisation wird durch LiOR beeinflußt^[7-9], und in Gegenwart von LiOR sind Organolithiumverbindungen thermisch instabiler^[10, 11].

Bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen von *n*-BuLi in Gegenwart von Li-*n*- und Li-*tert*-butoxid in THF wurden Komplexe der Struktur $nBu_xLi_4(OBu)_{4-x}$ ($x = 1 - 4$) beobachtet, wobei ein oder zwei LiOR-Liganden stabilisierend wirken^[14]. Der Komplex $nBuLi \cdot LiOrBu$ ^[2] aggregiert in Benzol zu einem Tetramer **1** (Aggregationsgrad $\alpha = 3.7$)^[12].



[*] Prof. Dr. G. Boche, M. Marsch, Dr. Klaus Harms
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg
Dr. L. Lochmann
Institut für Makromolekulare Chemie der
Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften
CS-16206 Prag 6 (Tschechoslowakei)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Herrn Professor C. Krüger, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, danken wir für eine Diskussion.

Von kristallinem $n\text{BuLi} \cdot \text{LiO}^-\text{Bu}^{[2]}$ gibt es eine (wenig aussagekräftige) Weißberg-Aufnahme^[13]. Im folgenden berichten wir über die Röntgenstrukturuntersuchung dieser Verbindung, die aus Hexan als Tetramer **1** auskristallisiert (Abb. 1). Die Ermittlung seiner Struktur interessierte uns deshalb, weil weder von einem Komplex des Typs $[\text{RM} \cdot \text{MOR}']$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) noch von $n\text{BuLi}$ und LiO^-Bu Festkörperstrukturen bekannt sind.

Wie man Abbildung 1 entnehmen kann, liegen zwei Sorten unterschiedlich gebundener Li-Atome vor. Li1, Li3, Li6

eine Wechselwirkung von Li zu den β -H-Atomen entnehmen^[21]. Zugleich wurde für die n -Butylgruppen eine Konformation angenommen, die im wesentlichen der bei **1** gefundenen entspricht^[21]. Während jedoch die Kreuzungssignale im $^6\text{Li}^1\text{H}$ -HOESY-Spektrum von $(n\text{BuLi})_4$ zu den β -H-Atomen kleiner sind als zu den α -H-Atomen^[21], sind die Li-H-Abstände bei **1** zu den β -H-Atomen stets kleiner als zu den α -H-Atomen (siehe Legende zu Abb. 2).

Die zweite Li-Sorte, nämlich Li2, Li4, Li5 und Li8, hat zwei Li-O-Kontakte (z. B. Li2-O71 186(1) pm sowie Li2-O51 190(1) pm) und nur einen Li- α -C-Kontakt (Li2-C21 218(1) pm), während die vierte Koordinationsstelle an Li wohl wegen der sterischen Hinderung durch die O^-Bu -Gruppen unbesetzt bleibt (Abb. 1).

Beim Mischen von RLi mit $\text{Na}(\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})\text{OR}$ bilden sich synthetisch außerordentlich nützliche Superbasen wie $[n\text{BuLi} + \text{KO}^-\text{Bu}]$, wobei man davon ausgeht, daß ebenfalls Komplexe gebildet oder zumindest durchlaufen werden^[22, 23]. Da man über die Struktur dieser Komplexe nichts weiß, liefert die Struktur von **1** möglicherweise einen Hinweis (wenngleich man wegen der unterschiedlichen Größe von Li und z. B. K natürlich nur spekulieren kann): Die vierfach koordinierten Atome Li1, Li3, Li6 und Li7 könnten die Bindungssituation der K-Atome anzeigen, während die stärker an O gebundenen, dreifach koordinierten Atome Li2, Li4, Li5 und Li8 eher den Li-Atomen entsprechen. Von einem solchermaßen strukturierten Komplex kann sowohl die Bildung von $n\text{BuK}$ und LiO^-Bu als auch die Umsetzung mit RH zu RK ausgehen^[22, 23].

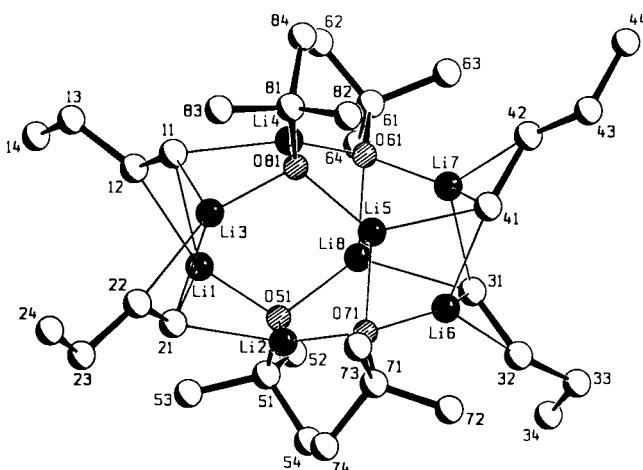


Abb. 1. Struktur [14] von **1** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Wichtige Bindungslängen und Atomabstände [pm]: Li1-C11 215(1), Li1-C12 236(1), Li1-C21 219(1), Li1-O51 185(1), Li1-H121 197(5), Li1-H122 280(5), Li3-C21 215(1), Li3-C22 234(1), Li3-C11 222(1), Li3-O81 185(1), Li3-H221 264(5), Li3-H222 213(5), Li6-C31 217(1), Li6-C32 234(1), Li6-C41 225(1), Li6-O71 182(1), Li6-H321 252(5), Li6-H322 203(6), Li7-C41 215(1), Li7-C42 236(1), Li7-C31 226(1), Li7-O61 184(1), Li7-H421 208(5), Li7-H422 256(5), Li2-C21 218(1), Li2-O51 190(1), Li2-O71 186(1), Li4-C11 221(1), Li4-O61 187(1), Li4-O81 192(1), Li5-C41 225(1), Li5-O71 189(1), Li5-O81 186(1), Li8-C31 222(1), Li8-O51 186(1), Li8-O61 192(1).

und Li7 sind jeweils an zwei $n\text{Bu-}\alpha\text{-C-Atome}$ (z. B. Li3: Li3-C11 222(1) pm; Li3-C21 215(1) pm) und ein O-Atom (Li3-O81 185(1) pm) gebunden. Außergewöhnlich sind die kurzen Abstände zu den $n\text{Bu-}\beta\text{-C-Atomen}$ (Li3-C22 234(1) pm) sowie zu einem der beiden β -Wasserstoffatome (Li3-H222 213(5) pm; Li3-H221 264(5) pm). Abbildung 2 gibt die für die n -Butylgruppen typische Situation exemplarisch wieder.

Die zu Li3 hingebogenen β -H-Atome H222 und H221 erinnern an agostische Wasserstoffatome^[20]. Dem $^6\text{Li}^1\text{H}$ -HOESY-NMR-Spektrum von $(n\text{BuLi})_4$ in THF kann man

Eingegangen am 29. August 1989 [Z 3526]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

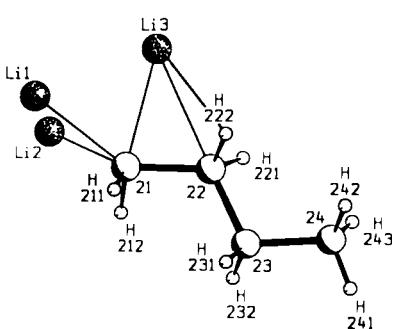
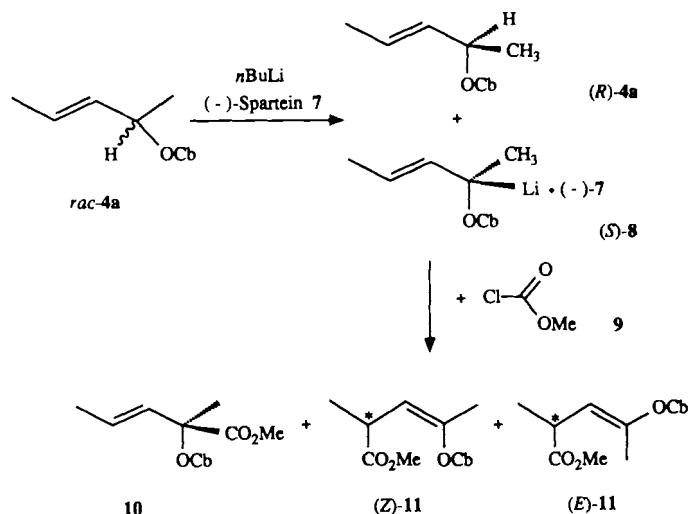


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1**, der die Bindungsverhältnisse an einer $n\text{Bu-Gruppe}$ exemplarisch wiedergibt; Bindungslängen [pm]: Li1-C21 219(1), Li2-C21 218(1), Li3-C21 215(1), Li3-C22 234(1), Li3-H211 272(5), Li3-H212 300(5), Li3-H222 213(5), Li3-H221 264(5), C21-C22 151.4(9).

- [1] T. L. Brown, J. A. Ladd, G. M. Newman, *J. Organomet. Chem.* 3 (1965) 1.
- [2] L. Lochmann, J. Pospíšil, J. Vodáňský, J. Trekoval, D. Lím, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 30 (1965) 2187.
- [3] M. Y. Darenbourg, B. Y. Kimura, G. E. Hartwell, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1236.
- [4] J. F. McGarry, C. A. Ogle, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1805.
- [5] J. F. McGarry, C. A. Ogle, Z. Brich, H.-R. Loosli, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1810.
- [6] L. Lochmann, R. Lukáš, D. Lím, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 37 (1972) 569.
- [7] L. Lochmann, M. Rodová, J. Trekoval, *J. Polymer Sci. Polym. Chem. Ed.* 12 (1974) 2091.
- [8] J. E. L. Roovers, S. Bywater, *Trans. Faraday Soc.* 62 (1966) 1876.
- [9] H. L. Hsieh, *J. Polym. Sci. A-1* 8 (1970) 533.
- [10] W. H. Glaze, G. M. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 4653.
- [11] R. A. Finnegan, H. W. Kutta, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 4138.
- [12] V. Haláska, L. Lochmann, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 38 (1973) 1780.
- [13] K. Huml, *Czech. J. Phys.* B15 (1965) 699.
- [14] Kristallstrukturdaten von **1**, $C_{32}\text{H}_{72}\text{O}_4\text{Li}_8$, $M = 576.44$. **1** kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 11.024(6)$, $b = 23.659(9)$, $c = 16.377(18)$ Å, $\beta = 101.83(3)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 0.916 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 4.1 \text{ cm}^{-1}$. 4949 Reflexe wurden auf einem Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer ($\text{Mo}_\text{K}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, $T = -48^\circ\text{C}$) gemessen, von denen 3615 unabhängig waren ($R_{\text{int}} = 0.016$) und 2517 mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ als beobachtet angesehen wurden. Lösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [15]), Verfeinerung (SHELX-76 [16]) zu $R = 0.076$, $wR = 0.040$, $w = 1/\sigma^2(F_0)$; Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome an C-Atomen ohne Li-Kontakt mit festen isotropen Temperaturfaktoren auf berechneten Lagen. Die Positionen der H-Atome an den C-Atomen mit Li-Kontakt (C1 und C2 der n -Butyl-Anionen) wurden lokalisiert und mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert. 446 Parameter. Alle Berechnungen wurden auf einer Micro-VAX II durchgeführt [17–19].
- [15] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen 1986.
- [16] G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- [17] A. L. Spek, *Platon 89*, Program for Geometrical Analysis of Crystal Structures, Utrecht 1989.
- [18] E. Keller, *SCHAKAL-88B*, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg 1988.

- [19] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320021, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [20] Agostische H-Atome sind eigentlich solche, die kovalent an ein C- und ein Übergangsmetallatom gebunden sind: M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 395.
- [21] "The conformation of the *n*-butyl group is assumed to be the most favorable energetically": W. Bauer, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 979.
- [22] a) L. Lochmann, J. Pospíšil, D. Lim, *Tetrahedron Lett.* 1966, 257; b) L. Lochmann, J. Trekoval, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 53 (1988) 76; c) L. Lochmann, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [23] a) M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* 8 (1967) 9; b) M. Schlosser, S. Strunk, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 741; c) M. Schlosser, *Pure Appl. Chem.* 60 (1988) 1627.

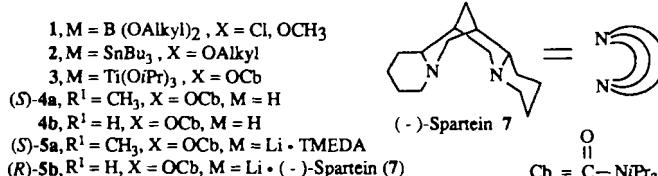
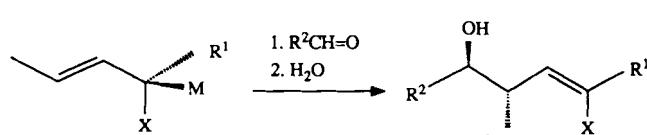


Herstellung eines enantiomerenangereicherten Allyllithium-Derivates durch Deprotonierung unter kinetischer Racematspaltung **

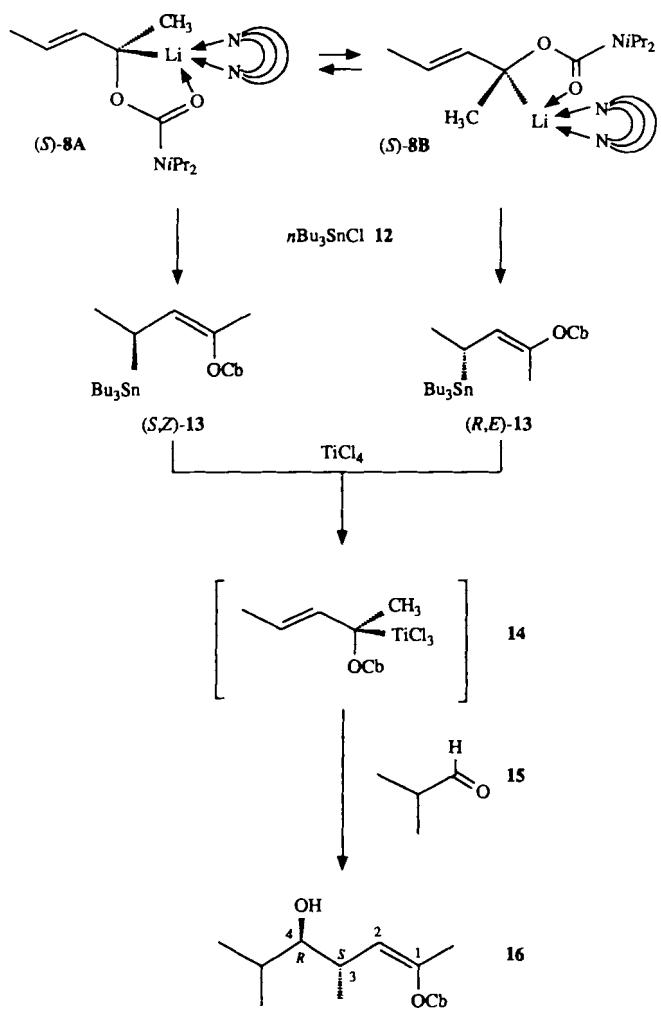
Von Oliver Zschage, Jan-Robert Schwark und Dieter Hoppe *

Professor Paul von Ragué Schleyer
zum 60. Geburtstag gewidmet

Chirale Allylmetall-Derivate, die am metalltragenden Kohlenstoffatom einheitlich konfiguriert sind – z. B. Boronate^[1] 1, Stannane^[2] 2, Silane^[3] oder die Titanate^[4] 3 – haben sich zur enantio- und diastereoselektiven Synthese von Homoallylalkoholen 6 bewährt; sie addieren Aldehyde unter praktisch vollständiger Chiralitätsübertragung von C-1 auf C-3 und unter hoher enantiofacialer Differenzierung an der Carbonylgruppe. Entsprechende sekundäre (1-Lithio-2-alkenyl)carbamate 5a sind die bislang einzigen Allylalkalimetall-Derivate, die im präparativ nutzbaren Ausmaß konfigurationsstabil sind^[4]. Sie werden durch stereoretentive Deprotonierung optisch aktiver Carbamate wie 4a gewonnen^[4]. Die von der prochiralen Vorstufe 4b abgeleitete Lithiumverbindung (R)-5b wurde durch asymmetrische Lithierung in Gegenwart des Diamins (–)-Spartein 7 erhalten; hier stellt eine asymmetrische Umwandlung zweiter Ordnung stereochemisch die Weichen^[5].



10 h mit Methoxycarbonylchlorid 9 versetzt. Man gewann den Ester 10 in 36% Ausbeute mit 82% ee^[7] neben den γ -Addukten (E)- und (Z)-11 (13%)^[8] und 46% (R)-4a mit 80% ee^[4]. Die Ausbeuten sind dabei auf rac-4a bezogen. Auch bei der Verwendung von je 1.1 Äquiv. *n*-Butyllithium und (–)-7 (4 h bei –78 °C) – d. h. mit einer Basenmenge, die zur vollständigen Deprotonierung auch von (R)-4a ausreichen sollte – wurde fast das gleiche Ergebnis erzielt^[9]. Unter den Reaktionsbedingungen wird somit (S)-4a rasch zu (S)-8, (R)-4a aber nur sehr langsam deprotoniert.



Wir berichten nun über ein erstes Beispiel zur Erzeugung nichtracemischer, chiraler Lithiumderivate durch enantiomerendifferenzierende Deprotonierung: Eine Lösung von rac-4a^[6] und 0.5 Äquiv. (–)-Spartein 7 in Pentan wurde mit 0.5 Äquiv. *n*-Butyllithium bei –78 °C behandelt und nach

[*] Prof. Dr. D. Hoppe, Dipl.-Chem. O. Zschage, Dipl.-Chem. J.-R. Schwark
Institut für Organische Chemie der Universität
Olshausenstraße 40–60, D-2300 Kiel 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.