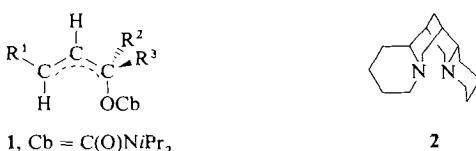


**$\eta^1$ -(1S,2E)-1-(N,N-Diisopropylcarbamoyloxy)-3-trimethylsilyl-allyllithium-( $-$ )-Spartein:  
Struktur einer chiralen, Carbamoyloxy-substituierten Allyllithium-Verbindung \*\***

Von Michael Marsch, Klaus Harms, Oliver Zschage,  
Dieter Hoppe und Gernot Boche \*

Lithiumorganische Verbindungen, die in  $\alpha$ -Position einen Sauerstoff-Substituenten tragen, spielen in der organischen Synthese eine wichtige Rolle<sup>[1-3]</sup>. Besondere Bedeutung kommt der von Still et al. entdeckten Konfigurationsstabilität der aliphatischen Derivate zu<sup>[2]</sup>. Hoppe et al. fanden in den Carbamoyloxy-substituierten Allyllithium-Verbindungen 1 nützliche Reagentien für die stereoselektive Synthese von Homoallylalkoholen<sup>[3]</sup>. (S)-1a lässt sich durch Deprotonierung unter Retention gewinnen und ist bei  $-70^{\circ}\text{C}$  in präparativem Maßstab konfigurationsstabil. Bei der Bildung von (R)-1b hilft ein chirales Diamin mit: in Gegenwart von ( $-$ )-Spartein 2<sup>[4]</sup> kristallisiert nur (R)-1b aus dem racemischen Gemisch der entsprechenden Allyllithium-Verbindungen und ist so ebenfalls enantioselektiven Umsetzungen zugänglich<sup>[3b]</sup>. Auf ähnliche Weise erhielten wir (S)-1c<sup>[5]</sup> und bestimmten seine Struktur im Kristall, die erste einer in  $\alpha$ -Stellung Sauerstoff-substituierten lithiumorganischen Verbindung (Abb. 1).



(S)-1a, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>3</sup> = Li · TMEDA  
(R)-1b, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = Li · 2  
(S)-1c, R<sup>1</sup> = SiMe<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = Li · 2, R<sup>3</sup> = H

nierung unter Retention gewinnen und ist bei  $-70^{\circ}\text{C}$  in präparativem Maßstab konfigurationsstabil. Bei der Bildung von (R)-1b hilft ein chirales Diamin mit: in Gegenwart von ( $-$ )-Spartein 2<sup>[4]</sup> kristallisiert nur (R)-1b aus dem racemischen Gemisch der entsprechenden Allyllithium-Verbindungen und ist so ebenfalls enantioselektiven Umsetzungen zugänglich<sup>[3b]</sup>. Auf ähnliche Weise erhielten wir (S)-1c<sup>[5]</sup> und bestimmten seine Struktur im Kristall, die erste einer in  $\alpha$ -Stellung Sauerstoff-substituierten lithiumorganischen Verbindung (Abb. 1).

Wie man Abbildung 1 entnehmen kann, ist das am Spartein koordinierte Li1 lediglich an C1 (Li1-C1 220.7(8) pm) der anionischen Allyleinheit gebunden: der Li1-C2-Abstand beträgt 293.2(8) pm. Ursache dafür ist die Bildung eines stabilen Fünfrings durch intramolekulare Chelatisierung mit dem O-Atom der Carbamoylgruppe (Li1-O2 189.7(8) pm), die gegenüber einer  $\eta^3$ -Koordination des Li-Atoms an die Allyleinheit<sup>[10]</sup> begünstigt ist. Der Winkel C1-C2-C3 ist sehr stark aufgeweitet (133.4(4) $^{\circ}$ ). Während C3 und C2 nahezu planar umgeben sind (Winkelsumme 359.7 bzw. 360.4 $^{\circ}$ ), ist die Umgebung von C1 pyramidal. So ist die Winkelsumme an C1 auf 347 $^{\circ}$  erniedrigt und H1 und O1 sind 23 bzw. 17 $^{\circ}$  aus der Ebene der Substituenten an C2 von Li1 weggebogen. Die Achse Li1-C1 steht nahezu senkrecht (Li1-C1-C2-C3 91.7 $^{\circ}$ ) auf dieser Ebene. Die bevorzugte Silylierung an C1 und die stereoselektive Umsetzung mit Aldehyden an C3 (nach Komplexierung des O-Atoms der Aldehydgruppe durch Li1<sup>[3]</sup>) sind in Einklang mit der Festkörperstruktur von (S)-1c.

Es ist bemerkenswert, daß ein *tert*-Butylthio-<sup>[10b]</sup> und ein (S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin-substituiertes<sup>[11]</sup> Homoenolatäquivalent eine von (S)-1c deutlich abweichende

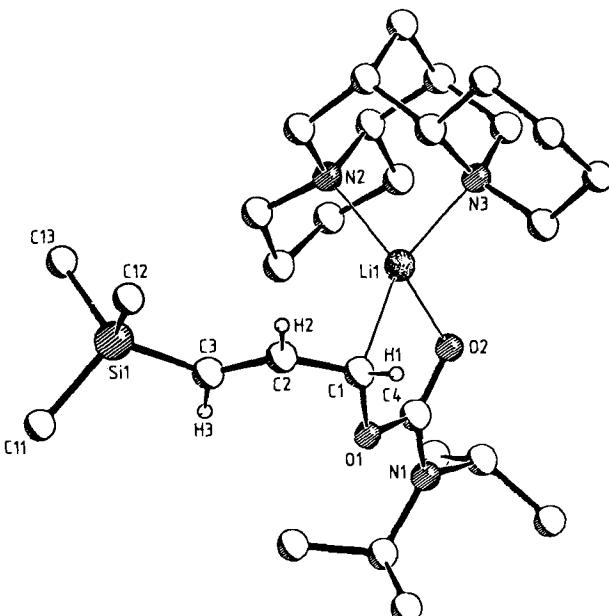


Abb. 1. Struktur von (S)-1c [6] im Kristall. Einige wichtige Bindungslängen [pm], Bindungs- und Torsionswinkel [ $^{\circ}$ ]: C1-C2 139.2(6), C2-C3 136.2(6), C3-Si1 182.0(5), C13-Si1 187.3(6), Li1-C1 220.7(9), Li1-O2 189.8(8), Li1-O1 284.0(8), Li1-N2 207.5(8), Li1-N3 201.7(8), C1-O1 147.6(6), C4-O1 133.8(6), C4-O2 123.9(5); C1-C2-C3 133.4(4); Li1-C1-C2-C3 91.7(6), Li1-C1-C2-H2 = 88(2), O1-C1-C2-C3 = -17.1(8); O1-C1-C2-H2 163(2), H1-C1-C2-C3 = 157(3), H1-C1-C2-H2 23(3).

Struktur aufweisen. Im dimeren, intramolekularen chelatisierten (3S)-3-Lithio-1-[(S)-2-(methoxymethyl)pyrrolidino]-1,3-diphenylpropen<sup>[11]</sup> ist jedes der beiden Li-Atome an die C3-Atome beider anionischer Allyleinheiten sowie an das N- und das O-Atom eines (Methoxymethyl)pyrrolidin-Substituenten gebunden, C1-C2 ist 136(1) und C2-C3 140(1) pm lang. Dies deutet auf ein stark delokalisiertes, in 3-Stellung metalliertes Enaminsystem hin, was der hohen C3-Regioselektivität bei Umsetzungen mit Elektrophilen entspricht. In *tert*-Butylthiobutenyllithium<sup>[10b]</sup> ist das Li-Atom  $\eta^3$  an die anionische Allyleinheit koordiniert (C1-Li 218, C3-Li 238 pm), wobei der C1-C2-Abstand mit 147 pm erheblich länger ist als C2-C3 (134 pm). In Einklang mit den Experimenten läßt sich aus der Struktur eine metallgesteuerte Regioselektivität des elektrophilen Angriffs hier schwerer feststellen<sup>[10b]</sup>.

Was kann man über den C1-O1-Abstand in (S)-1c sagen? Eine Suche in der Cambridge Structural Database sowie unveröffentlichte Strukturen von Carbamoyloxy-substituierten Verbindungen<sup>[12]</sup> ergab die Mittelwerte  $C_{sp^2}$ -OCb = 139.9 pm (sechs Angaben) und  $C_{sp^3}$ -OCb = 143.6 pm (elf Angaben). Da aufgrund der Pyramidalisierung C1 zwischen  $sp^2$ - und  $sp^3$ -hybridisiert ist, fällt der gefundene C1-O1-Abstand mit 147.6 pm merklich länger aus, als zumindest für ein neutrales Molekül erwartet wird. Eine Li1-O1-Wechselwirkung wird bei (S)-1c nicht beobachtet (Li1-O1 284.0(8) pm). Bei ab-initio-Studien zur Struktur von  $\alpha$ -Lithiomethanol wurden vier Minima erhalten, wobei die in (S)-1c vorliegende Struktur der „klassischen“ Struktur entspricht, in der die C-O-Bindung gegenüber Methanol ebenfalls aufgeweitet ist<sup>[13]</sup>. In  $\alpha$ -lithiierten Thioethern ist die Situation aufgrund der unterschiedlichen Stabilisierung einer negativen Ladung durch einen RS-Substituenten (Polarisierung und negative Hyperkonjugation gegenüber Induktion bei Sauerstoff) genau umgekehrt: die C<sub>s</sub>-S-Bindung ist stets kürzer als im entsprechenden Thioether<sup>[14]</sup>. Der C4-O1-Abstand in (S)-1c ist mit 133.8(6) pm kürzer als der Mit-

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

Dipl.-Chem. O. Zschage, Prof. Dr. D. Hoppe  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Olshausenstraße 40, D-2300 Kiel

[\*\*] Diese Arbeit wurde von dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) gefördert.

telwert der entsprechenden Abstände in neutralen Carbamoyloxy-substituierten Verbindungen (136.0 pm<sup>[12]</sup>) während der C4-O2-Abstand mit 123.9(5) pm länger ist (Mittelwert 120.5 pm<sup>[12]</sup>). Dies lässt sich im Sinne einer „Dipolstabilisierung“ der negativen Ladung an C1 interpretieren<sup>[15]</sup>.

Eingegangen am 7. November 1990 [Z 4269]

CAS-Registry-Nummer:  
(S)-1c. 131863-66-6.

- [1] a) W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1481; b) P. Beak, L. G. Carter, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 2363; c) N. Meyer, D. Seebach, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1290; d) P. Magnus, G. Roy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 822; e) E. J. Corey, T. M. Eckrich, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3163, 3165; f) F. Lehmann, M. Schlosser, *ibid.* 25 (1984) 745; g) D. Hoppe, R. Hanko, A. Brönnecke, *Angew. Chem.* 92 (1980) 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 625; h) T. Cohen, M. Bupathy, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 153; i) J. S. Sawyer, A. KucEROVY, T. L. Macdonald, G. J. Mc Garvey, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 842; j) J. Eisch, J. E. Galle, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 4835; k) C. S. Shiner, T. Tsunoda, B. A. Goodman, S. Ingham, S. Lee, P. E. Vorndam, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1381; l) G. A. Molander, K. Mautner, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 4042.
- [2] Zur Konfigurationsstabilität von Lithium- $\alpha$ -oxylkaniden: a) W. C. Still, C. Sreekumar, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1201; b) A. Fernandez-Mayoralas, A. Marra, M. Trumtel, A. Veyrécres, P. Sinay, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 2537; c) J. A. Marshall, E. D. Robinson, *ibid.* 30 (1989) 1055; d) J. M. Chong, E. K. Mar, *ibid.* 31 (1990) 1981; e) S. D. Rychnowsky, D. E. Mickus, *ibid.* 30 (1989) 3011; f) D. S. Matteson, P. B. Tripathy, A. Sarkar, K. M. Sadhu, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4399; g) R. J. Linderman, A. Ghannam, *ibid.* 112 (1990) 2392; h) D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1457; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1422; i) D. Hoppe, A. Carstens, T. Krämer, *ibid.* 102 (1990) 1455 bzw. 29 (1990) 1424.
- [3] a) Zusammenfassung: D. Hoppe, T. Krämer, J.-R. Schwark, O. Zschage, *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 1999; b) D. Hoppe, O. Zschage, *Angew. Chem.* 101 (1989) 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 65; c) O. Zschage, J.-R. Schwark, D. Hoppe, *ibid.* 102 (1990) 336 bzw. 29 (1990) 296.
- [4] Kristallstrukturen mit Spartein als Komplexligand: a) L. T. Byrne, L. M. Engelhardt, G. E. Jacobsen, W.-P. Leung, R. I. Papasergio, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989, 105; b) A. Togni, G. Rihs, P. S. Pregosin, C. Ammann, *Helv. Chim. Acta* 73 (1990) 723.
- [5] Zur Torsionsisomerisierung und synthetischen Anwendung von *rac*-1c mit TMEDA statt Spartein: E. van Hülsen, D. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 411.
- [6] Kristallstrukturdaten von (S)-1c:  $C_{28}H_{51}N_3O_2Si_1Li_1$ ,  $M = 496.75$ , orthorhomische Kristalle. Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 11.886(1)$ ,  $b = 13.827(2)$ ,  $c = 18.591(3)$  Å,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.080$  g cm<sup>-3</sup>. 7970 Reflexe wurden auf einem Enraf-Nonius-Diffraktometer ( $Cu_K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $T = -80$  C) gemessen, von denen 2205 unabhängig waren ( $R_{\text{w}} = 0.1466$ ) und 1955 mit  $F_0 > 4\sigma(F_0)$  als beobachtet angesehen wurden. Lösung mit Direkten Methoden (SHELXTL-Plus), Verfeinerung (SHELXTL-Plus) zu  $R = 0.063$ ,  $R_{\text{w}} = 0.044$ ,  $w = 1/\sigma^2(F_0)$ . Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome mit festen isotropen Temperaturfaktoren auf berechneten Lagen. Die H-Atome H1, H2 und H3 wurden lokalisiert und mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert. Alle Berechnungen wurden auf einer Micro-Vax II durchgeführt [7 - 9].
- [7] A. L. Spek, *Platon 88. Program for Geometrical Analysis of Crystal Structures*, Utrecht 1988.
- [8] E. Keller, *SCHAKAL 88B. A Fortran Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Freiburg 1988.
- [9] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320191, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Massa, G. Baum, H. Dietrich, W. Mahdi, *Angew. Chem.* 98 (1986) 84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 104; b) D. Seebach, T. Maetze, R. K. Haynes, M. N. Paddon-Row, S. S. Wong, *Helv. Chim. Acta* 71 (1988) 299.
- [11] H. Ahlbrecht, G. Boche, K. Harms, M. Marsch, H. Sommer, *Chem. Ber.* 123 (1990) 1853.
- [12] D. Hoppe, private Mitteilung. Inzwischen liegt auch die Kristallstruktur einer zweiten in  $\alpha$ -Stellung Sauerstoff-substituierten Lithiumverbindung vor: Diphenyl(trimethylsilyloxy)methylolithium · 3THF. In ihr beträgt der Abstand des anionischen C-Atoms zum O-Atom 148.8(8) pm. Dieser Abstand ist deutlich länger als die in der Cambridge Structural Database gefundenen  $C_{sp^3}-OSiMe_3$ -Abstände (135 Angaben, Mittelwert 140.2 pm, Maximalwert 146.1 pm) wie auch die  $C_{sp^3}-OSiMe_3$ -Abstände (24 Angaben, Mittelwert 137.5 pm, Maximalwert 142.8 pm). Der bei (S)-1c gefundene lange C1-O1-Abstand wird damit bestätigt. A. Opel, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, unveröffentlicht.

- [13] a) T. Clark, P. von R. Schleyer, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 579; b) P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6467.
- [14] a) Zusammenfassung: G. Boche, *Angew. Chem.* 101 (1989) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 277; experimentelle Details: b) R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 224; c) W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, W. Koch, G. Frenking, G. Boche, *Chem. Ber.*, im Druck; Berechnungen: d) S. Wolfe, *Stud. Org. Chem. (Amsterdam)* 19 (1985) 133; e) [13b].

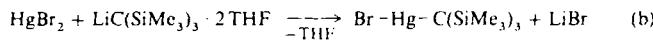
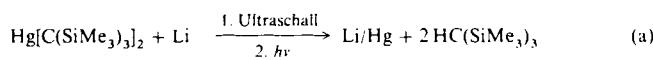
- [15] Siehe beispielsweise P. Beak, W. J. Zajdel, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1010, zit. Lit.; bemerkenswerterweise fanden D. Seebach et al. bei einem 1-Magnesio-2-pivaloyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin keine entsprechenden Bindungslängenänderungen (D. Seebach, J. Hansen, P. Seiler, J. M. Gromek, *J. Organomet. Chem.* 285 (1985) 1).

## Solvensorfrees Tris(trimethylsilyl)methylolithium \*\*

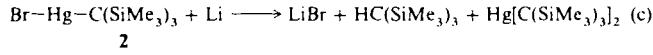
Von Wolfgang Hiller, Marcus Layh und Werner Uhl\*

Substituenten mit hohem Raumanspruch stabilisieren Verbindungen mit ungewöhnlichen Strukturelementen und Eigenschaften. So gelang uns kürzlich die Synthese eines Dialans(4) mit Aluminium-Aluminium-Bindung<sup>[1]</sup>, das durch den voluminösen Bis(trimethylsilyl)methyl-Rest vor einer Disproportionierung geschützt ist. Entsprechende [Tris(trimethylsilyl)methyl]alanen waren bisher nicht zugänglich, da die Umsetzung des nur als Ether- oder Aminaddukt beschriebenen Tris(trimethylsilyl)methylolithiums<sup>[2]</sup> mit Aluminiumhalogeniden durch Etherspaltung Zersetzungprodukte ergab<sup>[3]</sup>. Ähnlich verhalten sich Borhalogenide; jedoch ließen sich die Schwierigkeiten dort durch Anwendung von Trimethoxyboran anstelle des Halogenids umgehen<sup>[4]</sup>. Die Übertragung dieses Syntheseprinzips auf Aluminiumverbindungen gelang uns nicht. Über solvensfreies Tris(trimethylsilyl)methylolithium **1** hofften wir, einen Zugang zu den gesuchten Organoaluminiumverbindungen zu finden.

Lösungsmittelfreie Lithiumverbindungen erhält man üblicherweise durch Umsetzung entsprechender Organoquecksilerverbindungen mit elementarem Lithium. Aufgrund der hohen sterischen Abschirmung des Bis(trimethylsilyl)methyl-quecksilbers<sup>[5]</sup> reagieren die Komponenten allerdings erst nach Ultraschallanregung und Bestrahlung mit UV-Licht: unter Angriff des recht beständigen Tris(trimethylsilyl)methyl-Radikals<sup>[6]</sup> auf das Lösungsmittel *n*-Hexan entsteht quantitativ Tris(trimethylsilyl)methan [Gl. (a)]. Bereits bei Raumtemperatur und ohne weitere Anregung setzt sich Lithium mit Bromtris(trimethylsilyl)methylquecksilber **2** um, das aus äquivalenten Mengen Quecksilberdibromid und Alkyllithium leicht zugänglich ist [Gl. (b)]; auch hier beobachtet man aber lediglich die Bildung des Tris(trimethylsilyl)methylmethans, neben einer annähernd gleichen Menge des Dialkylquecksilber-Derivats [Gl. (c)].



**2**



[\*] Dr. W. Uhl, M. Layh  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80

Dr. W. Hiller  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen

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