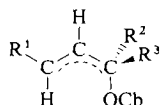


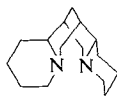
η^1 -(1*S*,2*E*)-1-(*N,N*-Diisopropylcarbamoyloxy)-3-trimethylsilyl-allyllithium-(–)-Sparteïn: Struktur einer chiralen, Carbamoyloxy-substituierten Allyllithium-Verbindung**

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

Lithiumorganische Verbindungen, die in α -Position einen Sauerstoff-Substituenten tragen, spielen in der organischen Synthese eine wichtige Rolle^[1–3]. Besondere Bedeutung kommt der von Still et al. entdeckten Konfigurationsstabilität der aliphatischen Derivate zu^[2]. Hoppe et al. fanden in den Carbamoyloxy-substituierten Allyllithium-Verbindungen **1** nützliche Reagentien für die stereoselektive Synthese von Homoallylkoholen^[3]. (*S*)-**1a** läßt sich durch Deproto-



1, Cb = C(O)NiPr₂



2

(*S*)-**1a**, R¹ = R² = CH₃, R³ = Li · TMEDA

(*R*)-**1b**, R¹ = CH₃, R² = H, R³ = Li · **2**

(*S*)-**1c**, R¹ = SiMe₃, R² = Li · **2**, R³ = H

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

Wie man Abbildung 1 entnehmen kann, ist das am Sparteïn koordinierte Li1 lediglich an C1 (Li1–C1 220.7(8) pm) der anionischen Alleleinheit 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 η^3 -Koordination des Li-Atoms an die Alleleinheit^[10] begünstigt ist. Der Winkel C1–C2–C3 ist sehr stark aufgeweitet (133.4(4)°). Während C3 und C2 nahezu planar umgeben sind (Winkelsumme 359.7 bzw. 360.4°), ist die Umgebung von C1 pyramidal. So ist die Winkelsumme an C1 auf 347° erniedrigt und H1 und O1 sind 23 bzw. 17° aus der Ebene der Substituenten an C2 von Li1 weggebogen. Die Achse Li1–C1 steht nahezu senkrecht (Li1–C1–C2–C3 91.7°) auf dieser Ebene. Die bevorzugte Silylierung an C1 und die stereoselektive Umsetzung mit Aldehyden an C3 (nach Komplexbildung des O-Atoms der Aldehydgruppe durch Li1^[3]) sind in Einklang mit der Festkörperstruktur von (*S*)-**1c**.

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

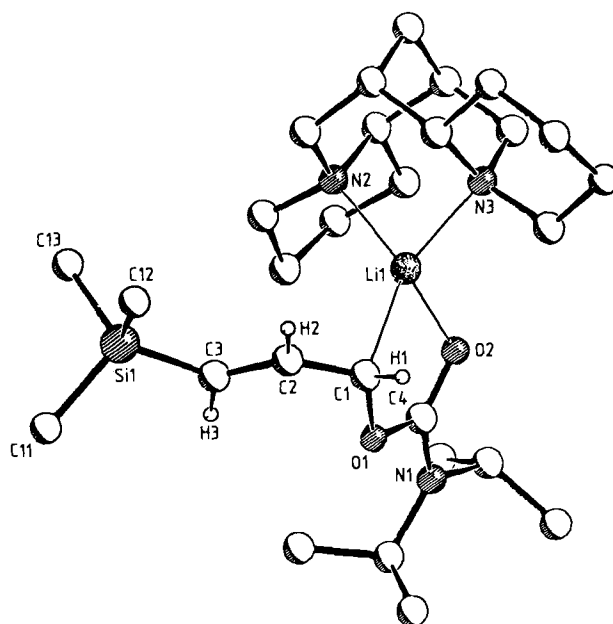


Abb. 1. Struktur von (*S*)-**1c** [6] im Kristall. Einige wichtige Bindungslängen [pm], Bindungs- und Torsionswinkel [°]: C1–C2 139.2(6), C2–C3 136.2(6), C3–Si1 182.0(5), C13–Si1 187.3(6), Li1–C1 220.7(9), Li1–O2 189.8(8), Li1–O1 284.0(8), Li1–N2 207.5(8), Li1–N3 201.7(8), C1–O1 147.6(6), C4–O1 133.8(6), 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, intramolekular chelatisierten (3*S*)-3-Lithio-1-[(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidino]-1,3-diphenylpropen^[11] ist jedes der beiden Li-Atome an die C3-Atome beider anionischer Alleleinheiten 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 delocalisiertes, in 3-Stellung metalliertes Enaminsystem hin, was der hohen C3-Regioselektivität bei Umsetzungen mit Elektrophilen entspricht. In *tert*-Butylthiobutenyllithium^[10b] ist das Li-Atom η^3 an die anionische Alleleinheit 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^[10b].

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^[12] ergab die Mittelwerte C_{sp²}–OCb = 139.9 pm (sechs Angaben) und C_{sp³}–OCb = 143.6 pm (elf Angaben). Da aufgrund der Pyramidalisierung C1 zwischen sp²- und sp³-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 α -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^[13]. In α -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_s–S-Bindung ist stets kürzer als im entsprechenden Thioether^[14]. 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, W-3550 Marburg
Dipl.-Chem. O. Zschage, Prof. Dr. D. Hoppe
Institut für Organische Chemie der Universität
Olshausenstraße 40, W-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^[12]) während der C4-O2-Abstand mit 123.9(5) pm länger ist (Mittelwert 120.5 pm^[12]). Dies läßt sich im Sinne einer „Dipolstabilisierung“ der negativen Ladung an C1 interpretieren^[15].

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. Kucerooy, 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- α -oxyalkaniden: a) W. C. Still, C. Sreekumar, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1201; b) A. Fernandez-Mayoralas, A. Marra, M. Trumtel, A. Veyrières, 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. Rychnovsky, 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 Hülzen, D. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 411.
- [6] Kristallstrukturdaten von (S)-1c: C₂₈H₅₁N₃O₂Si₁Li₁, *M* = 496.75, orthorhombische Kristalle, Raumgruppe *P*2₁2₁2₁, *a* = 11.886(1), *b* = 13.827(2), *c* = 18.591(3) Å, *Z* = 4, ρ_{ber} = 1.080 g cm⁻³, 7970 Reflexe wurden auf einem Enraf-Nonius-Diffraktometer (CuK α -Strahlung, Graphit-Monochromator, *T* = -80 °C) gemessen, von denen 2205 unabhängig waren (*R*_{int} = 0.1466) und 1955 mit *F*_o > 4 σ (*F*_o) als beobachtet angesehen wurden. Lösung mit Direkten Methoden (SHELXTL-Plus), Verfeinerung (SHELXTL-Plus) zu *R* = 0.063, *R*_w = 0.044, *w* = 1/ σ^2 (*F*_o). 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 Kristallstrukturuntersuchung 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. Etrudt, 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. Maetzke, 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 α -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}-OSiMe₃-Abstände (135 Angaben, Mittelwert 140.2 pm, Maximalwert 146.1 pm) wie auch die C_{sp}-OSiMe₃-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.

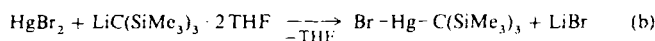
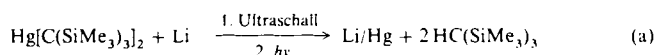
- [13] a) T. Clark, P. von R. Schleyer, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 579; b) P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6467.
- [14] a) Zusammenfassung: G. Boche, *Angew. Chem.* 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).

Solvensfreies Tris(trimethylsilyl)methylolithium**

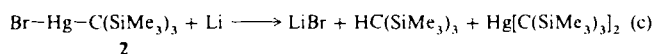
Von Wolfgang Hiller, Marcus Layh und Werner Uhl*

Substituenten mit hohem Raumanspruch stabilisieren Verbindungen mit ungewöhnlichen Strukturelementen und Eigenschaften. So gelang uns kürzlich die Synthese eines Dialans(4) mit Aluminium-Aluminium-Bindung^[1], das durch den voluminösen Bis(trimethylsilyl)methyl-Rest vor einer Disproportionierung geschützt ist. Entsprechende [Tris(trimethylsilyl)methyl]alane waren bisher nicht zugänglich, da die Umsetzung des nur als Ether- oder Aminaddukt beschriebenen Tris(trimethylsilyl)methylolithiums^[2] mit Aluminiumhalogeniden durch Etherspaltung Zersetzungsprodukte ergab^[3]. Ähnlich verhalten sich Borhalogenide; jedoch ließen sich die Schwierigkeiten dort durch Anwendung von Trimethoxyboran anstelle des Halogenids umgehen^[4]. Die Übertragung dieses Synthesprinzips 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 Organoquecksilberverbindungen mit elementarem Lithium. Aufgrund der hohen sterischen Abschirmung des Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]quecksilbers^[5] reagieren die Komponenten allerdings erst nach Ultraschallanregung und Bestrahlung mit UV-Licht: unter Angriff des recht beständigen Tris(trimethylsilyl)methyl-Radikals^[6] 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 Alkylolithium leicht zugänglich ist [Gl. (b)]; auch hier beobachtet man aber lediglich die Bildung des Trisilylmethans, neben einer annähernd gleichen Menge des Dialkylquecksilber-Derivats [Gl. (c)].



2



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.