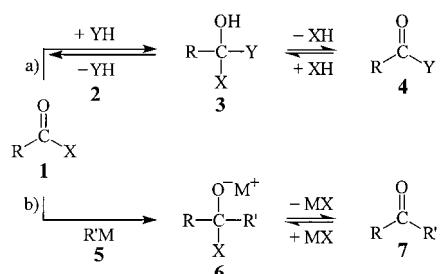


[$(\text{Ph})_2(\text{NMe}_2)\text{C}(\text{OLi}) \cdot \text{THF}]_2$: Kristallstruktur der tetraedrischen Zwischenstufe aus der Umsetzung von Benzoesäuredimethylamid mit Phenyllithium**

Martin Adler, Michael Marsch, Norma Sbarbati Nudelman und Gernot Boche*

Professor Reiner Sustmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Die tetraedrische Zwischenstufe RC(OH)XY **3** bei Umsetzungen von Carbonsäurederivaten RC(O)X **1** mit Nucleophilen YH **2** zu RC(O)Y **4** (Reaktion a) in Schema 1) ist



Schema 1. Reaktion von Carbonsäurederivaten **1** mit Nucleophilen **YH** **2** (a) und $\text{R}'\text{M}$ **5** (b). $\text{R} = \text{H}$, Alkyl, Aryl; $\text{X} = \text{Hal}$, SR, OR, NR_2 ; $\text{YH} = \text{R}'\text{SH}$, $\text{R}'\text{OH}$, $\text{R}'\text{NH}_2$; $\text{R}' = \text{H}$, Alkyl, Aryl; $\text{R}' = \text{Alkyl}$, Aryl; $\text{M} = \text{Li}$, MgX etc.

wegen ihrer fundamentalen Bedeutung unter anderem bei In-vivo-Acylierungen bis heute Gegenstand intensiver Untersuchungen.^[1] Erst kürzlich konnte in einem sehr speziellen Fall die Festkörperstruktur eines (protonierten) intramolekularen Amin-Adduktes an eine Carbonsäure ermittelt werden.^[2]

Auch bei Umsetzungen von **1** mit metallorganischen Verbindungen $\text{R}'\text{M}$ **5** wird eine tetraedrische Zwischenstufe **6** durchlaufen (Reaktion b) in Schema 1). Während **6** im Falle von $\text{X} = \text{Hal}$, SR und OR aufgrund einer sehr schnellen 1,2-Eliminierung von MX den entsprechenden Aldehyd bzw. das Keton **7** bildet, die mit **5** weitere Reaktionen eingehen, ist die Zwischenstufe **6** im Falle von $\text{X} = \text{NR}_2$ stabiler, was zur Herstellung von Ketonen **7** (**1** + **5** → **6**; **6** + H_3O^+ → **7**)^[3] sowie zum Schutz von Aldehyden und Ketonen (**7** + MNR_2 → **6**) verwendet wird. Wie sind die Bindungsverhältnisse insbesondere am tetraedrischen C-Atom in einer Verbindung des Typs **6**? Die Kristallstruktur von $[(\text{Ph})_2(\text{NMe}_2)\text{C}(\text{OLi}) \cdot \text{THF}]_2$ **10**,^[5] das aus Benzoesäure-*N,N*-dimethylamid **8** und Phenyllithium **9** hergestellt und aus Tetrahydrofuran/Diethylether kristallisiert wurde [Gl. (1)], beantwortet diese Frage (Abbildung 1).

[*] Prof. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. M. Adler, M. Marsch

Fachbereich Chemie der Universität
D-35032 Marburg
Fax: (+49) 6421-288917

E-mail: Boche@ps1515.chemie.uni-marburg.de

Prof. Dr. N. S. Nudelman
Departamento Química Orgánica
Universidad de Buenos Aires
Pab. II, P. III, Ciudad Universitaria
1428 Buenos Aires (Argentinien)
Fax: (+541) 4576-3346
E-mail: Nudelman@qo.fcen.uba.ar

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB260) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

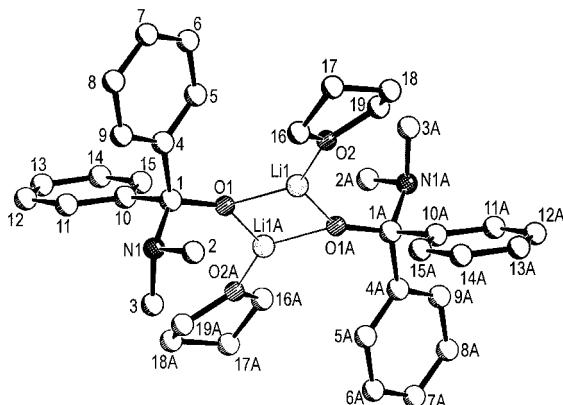
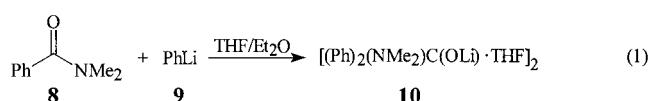


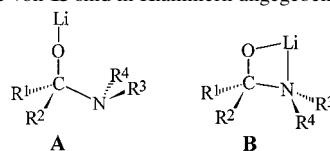
Abbildung 1. Struktur von **10** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: C1-O1 137.1(2), C1-N1 150.0(3), C1-C4 154.8(3), C1-C10 154.9(3), Li1-N1 375.1(4), Li1-N1A 373.7(4), O1-C1-N1-C2 – 58.4(2), O1-C1-N1-C3 63.8(2), C4-C1-N1-C2 65.3(2), C10-C1-N1-C3 – 60.8(2).

In der dimeren Struktur sind die Li-Atome Li1 und Li1A an die anionischen O-Atome O1 und O1A und jeweils an das O-Atom eines THF-Moleküls (O2 bzw. O2A) gebunden, so daß die beiden Li-Kationen die seltene Dreifachkoordination aufweisen. Die C1-O1-Bindung ist 137.1(2) pm lang. Das entspricht der C-O-Bindungslänge in einem α -Alkoxyamin (137 pm).^[6] In $(\text{CH}_3)_3\text{C-OLi}$ ist die C-O-Bindung 139.2 pm lang.^[7] In Amiden wie **8** beträgt die C=O-Bindungslänge 123.1 pm^[8] und in aromatischen Ketonen 123.0 pm.^[8] Die C1-N1-Bindung weist eine Länge von 150.0(3) pm auf. Im oben erwähnten α -Alkoxyamin wurden 149 pm ermittelt.^[6] $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-N}$ -Bindungen sind im Mittel 146.9 pm lang.^[8] In Carbonsäureamiden ist die C-N-Bindung deutlich kürzer (134.6 pm).^[8] Für die Bindungen von C1 an die Phenylring-C-Atome wurden 154.8(3) (C4) und 154.9(3) pm (C10) gemessen. C-C-Bindungen eines aromatischen C-Atoms an ein C_{sp^3} -Atom betragen im Mittel 151.3 pm.^[8] Somit sind die Bindungen von C1 zu C4, C10 und N1 etwas verlängert, während die C1-O1-Bindung geringfügig verkürzt ist.

Dunitz, Bürgi und Shefter untersuchten die geometrischen Reaktionskoordinaten der intramolekularen Annäherung von Amin- bzw. Alkohol-Nucleophilen an Carbonylgruppen bis hin zur tetraedrischen Zwischenstufe (z. B. **1** + **2** ⇌ **3**).^[9] In Einklang mit diesen Untersuchungen zeigt die Struktur von **10** den Beginn einer analogen Rückreaktion, der 1,2-Eliminierung von LiNMe_2 (der besten Austrittsgruppe in **10**), unter Bildung von Benzophenon. Dies läßt sich den oben erwähnten Bindungslängen C1-N1 und C1-O1 entnehmen. Auch die Winkel zwischen der C1-C4-C10-Ebene und den Vektoren C1-N1 (60.3°) sowie C1-O1 (52.8°) lassen dies erkennen: Während sich N1 entlang der Trajektorie aus **10** entfernt, bewegt sich O1 auf die C1-C4-C10-Ebene zu.

Interessant ist auch die Konformation der Dimethylamino-Gruppen, deren N-Atome nicht an die dreifach koordinierten Li-Ionen gebunden sind, was normalerweise günstig ist.^[10] So beträgt der Li1-N1-Abstand 375.1(4) pm und der Li1-N1A-

Tabelle 1. Berechnete Bindungslängen [pm], Torsionswinkel [$^{\circ}$] und relative Energien [kcal mol $^{-1}$] der Konformere **A** und **B** der Verbindungen **11–15** (RHF/3-21G//PM3). MP2/6-31+G*/MP2/6-31+G*-Werte von **15** sind in Klammern angegeben.



Verb.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	C-O	C-N	O-C-N-R ³	O-C-N-R ⁴	E _{rel}
11A	Ph	Ph	Me	Me	137.0	153.2	58.4	-70.9	0.0
11B	Ph	Ph	Me	Me	135.9	159.0	-158.0	73.3	8.0
12A	Ph	H	Me	Me	136.7	152.0	59.2	-71.1	0.0
12B	Ph	H	Me	Me	135.4	157.2	-146.4	86.0	4.3
13A	H	H	Me	Me	136.5	150.4	64.9	-65.8	0.0
13B	H	H	Me	Me	134.9	156.7	-117.3	116.6	1.5
14A	H	H	H	H	136.9	148.4	58.7	-61.3	0.0
14B	H	H	H	H	135.2	154.5	-120.1	121.1	-2.7
15A	Me	Me	H	H	138.3	150.4	59.9	-60.2	0.0
					(139.3)	(147.1)	(56.7)	(-56.7)	(0.0)
15B	Me	Me	H	H	136.2	155.9	-126.0	115.2	-4.5
					(137.3)	(154.8)	(-129.7)	(112.5)	(-6.0)

Abstand 373.7(4) pm, während Li-N-Bindungen ca. 200 pm lang sind.^[11] Für eine Wechselwirkung des freien Elektronenpaares an N1 und N1A mit Li1 und Li1A müßten die Aminogruppen in **10** um ca. 180° gedreht sein, was anhand der Torsionswinkel O1-C1-N1-C2 – 58.4(2) $^{\circ}$, O1-C1-N1-C3 63.8(2) $^{\circ}$, C4-C1-N1-C2 65.3(2) $^{\circ}$ und C10-C1-N1-C3 – 60.8(2) $^{\circ}$ deutlich wird. Dies würde jedoch zu ungünstigen ekliptischen Konformationen der Methylgruppen an N1 und N1A mit den Phenylgruppen an C1 und C1A führen. Hinzu kommt, daß die freien Elektronenpaare der N-Atome in **10** die ideale Konformation für eine Wechselwirkung mit dem σ^* -Orbital der C-O-Bindungen einnehmen (anomerer Effekt^[12]). Das Wechselspiel von N ··· Li-Komplexierung, konformativer Spannung und anomerem Effekt wird durch die Daten in Tabelle 1 verdeutlicht, in der berechnete Bindungslängen, -winkel und relative Energien der Verbindungen **11–15** in den Konformationen **A** und **B** wiedergegeben sind.

So weist **11B** gegenüber **11A** (dessen Konformation um die C-N-Bindung derjenigen in **10** entspricht) eine um 8.0 kcal mol $^{-1}$ höhere Energie auf. Der anomerer Effekt in **11A** macht sich in den Bindungslängen bemerkbar: In **11A** ist die C-O-Bindung länger (137.0 pm) und die C-N-Bindung kürzer (153.2 pm) als in **11B** (135.9 bzw. 159.0 pm). Ähnliches beobachtet man bei den Verbindungen **12–15**.^[13] Interessanterweise sind die Torsionswinkel O-C-N-R³ (–158.0 $^{\circ}$) und O-C-N-R⁴ (73.3 $^{\circ}$) in **11B** nahezu groß wie die entsprechenden Winkel in einem jüngst untersuchten α -Aminolithiumalkoxid (158.9 und –71.7 $^{\circ}$ bzw. 154.9 und –73.9 $^{\circ}$).^[14] Zur Vermeidung von ekliptischen Wechselwirkungen bei der Li-O-C-N-Vierringbildung findet somit eine Drehung um die C-N-Bindung statt. Wird die konformative Spannung geringer (**11** → **12** → **13** → **14**), verringert sich die Destabilisierung in den Konformeren **B** über 4.3 kcal mol $^{-1}$ (**12B**) auf 1.5 kcal mol $^{-1}$ (**13B**). Bei **14** ist das **B**-Isomer –2.7 kcal mol $^{-1}$ stabiler als **14A**, und die Torsionswinkel O-C-N-R³ und O-C-N-R⁴ betragen ideale –120.1 $^{\circ}$ bzw. 121.1 $^{\circ}$. In **15** ist **B** noch stabiler als **A** (–4.5 kcal mol $^{-1}$). Die bei **15** ebenfalls ermittelten MP2-Werte der Konformere **A** und **B** belegen, daß in Tabelle 1 der Trend richtig wiedergegeben wird.

Fazit: Aus den Bindungslängen und -winkeln am tetraedrischen C1(C1A)-Atom in **10** wird die Tendenz zur 1,2-Eliminierung von LiNMe₂ unter Bildung von Benzophenon sichtbar, obwohl der **10** stabilisierende anomere Effekt dem entgegenwirkt.

Experimentelles

Eine Lösung von 500 mg (3.35 mmol) *N,N*-Dimethylbenzamid in 60 mL Diethylether wurde unter Argon bei Raumtemperatur mit 1.86 mL (3.35 mmol) einer 1.8*N* Phenyllithiumlösung in Cyclohexan/Diethylether versetzt. Der weiße Niederschlag wurde unter Argon zweimal mit je 10 mL Diethylether gewaschen und anschließend in 10 mL THF gelöst. Von dieser Lösung wurden 4 mL mit 2 mL Diethylether versetzt und bei –16°C 8 h gelagert. Danach wurden farblose rhombische Kristalle erhalten (121 mg; 44 % Ausbeute). ¹H-NMR (200 MHz, [D₈]THF, 298 K): δ = 7.78 (4H), 7.12 (4H), 6.93 (2H), 2.20 (6H); ¹³C-NMR (50 MHz, [D₈]THF, 298 K): δ = 154.6, 128.0, 127.6, 125.2, 94.3,^[15] 39.7.

Eingegangen am 8. Dezember 1998 [Z 12756]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1261–1263

Stichwörter: Carbonylverbindungen • Nucleophile Additionen • Zwischenstufen

[1] a) M. L. Bender, *Chem. Rev.* **1960**, *60*, 53–113; b) T. C. Bruice, S. J. Benkovic, *Bioorganic Mechanisms*, W. A. Benjamin Inc., New York, Amsterdam, **1966**; c) S. L. Johnson, *Advances in Physical Organic Chemistry*, Vol. 5, Academic Press, London, New York, **1967**, S. 237–330; d) W. P. Jencks, *Catalysis in Chemistry and Enzymology*, McGraw-Hill, New York, **1969**; e) W. P. Jencks, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 705–718; f) R. E. Barnett, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 41–46; g) A. Williams, K. T. Douglas, *Chem. Rev.* **1975**, *75*, 627–649; h) D. M. Blow, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 145–152; i) D. J. Hupe, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 451–464, zit. Lit.; j) B. Capon, A. K. Ghosh, D. McL. A. Grieve, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 306–312; k) R. S. Brown, A. J. Bennet, H. Ślebocka-Tilk, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 481–488; l) J. L. Wilbur, J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5839–5846; m) A. Fersht, *Enzyme Structure and Mechanism*, Freeman, New York, **1995**; n) R. M. Smith, D. E. Hansen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8910–8913; o) A. Venturini, F. López-Ortiz, J. M. Alvarez, J. González, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1110–1111; p) H. Adalsteinsson, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3440–3447.

- [2] A. J. Kirby, I. V. Komarov, N. Feeder, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7101–7102.
- [3] a) E. A. Evans, *Chem. Ind.* **1957**, 1596–1597; b) S. Nahm, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3815–3818; c) E. M. Carreira, J. Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8106–8125.
- [4] D. L. Comins, *Synlett* **1992**, 615–625, zit. Lit.
- [5] a) Kristallographische Daten ($C_{19}H_{24}LiNO_2$, $M_r = 305.33$): monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 1059.4(1)$, $b = 928.5(1)$, $c = 1775.4(1)$ pm, $\beta = 93.927(5)^\circ$, $V = 1742.3(2) \times 10^{-30}$ m 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.164$ Mg m $^{-3}$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 1.542$ mm $^{-1}$. Messung auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter CuK α -Strahlung bei $T = 213(2)$ K. 3063 Reflexe wurden gemessen, davon waren 2954 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0260$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97)^[5b] und gegen F^2 mit allen Reflexen (SHELXL-97)^[5c] verfeinert, die Nichtwasserstoffatome anisotrop, die H-Atome auf berechneten Lagen mit festen isotropen Temperaturfaktoren. Parameter des vom Programm berechneten Gewichtungsschemas: 0.0856, 0.8018; $R1 = 0.0547$ (2446 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.1602$, GOF = 1.044; insgesamt 211 verfeinerte Parameter. Alle Berechnungen wurden auf DEC-Alpha-Stations unter VMS durchgeführt.^[5d–f] b) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Program for the Solution of Crystal Structures*, Göttingen, **1997**; c) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for the Refinement of Crystal Structures*, Göttingen, **1997**; d) A. L. Spek, Platon 94, *Program for Geometrical Analysis of Crystal Structures*, Utrecht, **1994**; e) E. Keller, SCHAKAL-88B, *A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Freiburg, **1988**. f) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-111982“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [6] A. Tulinsky, J. H. van den Hende, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2905–2911.
- [7] J. Hvoslef, H. Hope, B. D. Murray, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1438–1439.
- [8] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *International Tables for Crystallography, Vol. C* (Hrsg.: A. J. C. Wilson), Kluwer, Boston, **1992**, S. 685–706.
- [9] a) H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, E. Shefter, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5065–5067; b) H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, E. Shefter, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 1517–1527.
- [10] $[\text{CH}_3\text{O}^- \text{Li}^+ \cdot \text{THF}] + \text{NH}_3 \rightarrow [\text{CH}_3\text{O}^- \text{Li}^+ \cdot \text{THF} \cdot \text{NH}_3]$ führt zu einer Stabilisierung von -20.0 kcal mol $^{-1}$ (RHF/3-21G//PM3).
- [11] P. G. Williard, J. M. Salvino, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1–3.
- [12] a) P. Deslongchamps, *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*, Pergamon, Oxford, **1983**; b) A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer, Berlin, **1983**; c) U. Salzner, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2138–2155.
- [13] Ohne anomeren Effekt in **10** sollte C1-N1 somit länger und C1-O1 kürzer sein.
- [14] J. E. Davies, P. R. Raithby, R. Snaith und A. E. H. Wheatley (*Chem. Commun.* **1997**, 1721–1722) veröffentlichten, nachdem wir mit unseren Untersuchungen über α -Aminolithiumalkoxide begonnen hatten,^[15] die erste Festkörperstruktur einer solchen Verbindung, ohne jedoch auf C-C-, C-O- oder C-N-Bindungslängen bzw. die Bindungswinkel an diesen Atomen einzugehen. Für diese Autoren waren ausschließlich O-Li- und N-Li-Wechselwirkungen von Interesse. Dies ist auch der Fall in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit: D. R. Armstrong, J. E. Davies, R. P. Davies, P. R. Raithby, R. Snaith, A. E. H. Wheatley, *New J. Chem.* **1999**, 35–41.
- [15] N. S. Nudelman, H. Schulz, G. G. Liñares, A. Bonatti, G. Boche, *Organometallics* **1998**, *17*, 146–150.
- [16] Die chemische Verschiebung von C1 im ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta = 94.3$) entspricht der verwandter tetraedrischer C-Atome: $\delta = 88.6$ ^[14] und 105.9.^[15]

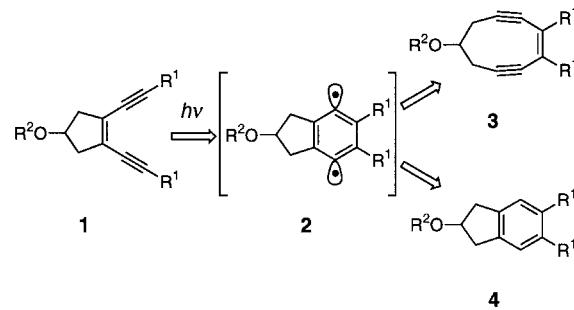
Photochemische Cycloaromatisierung nichtbenzoïder Endiine**

Toshio Kaneko, Miki Takahashi und
Masahiro Hirama*

Professor Satoru Masamune zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Bergman-Reaktion ist eine bekannte Methode zur Herstellung benzoïder Verbindungen durch thermische Cycloaromatisierung von Hexa-1,5-diin-3-en-Verbindungen.^[1, 2] Bislang sind nur wenige photochemische Beispiele bekannt, die allerdings auf arylverknüpfte Endiine beschränkt sind.^[3–5] Eine Photo-Bergman-Reaktion aliphatischer Endiine könnte eine wichtige Rolle in der Chemie der 1,4-Didehydrobenzole (*p*-Benz-in) spielen, weil sie bei niedriger Temperatur durchgeführt werden kann und so die Charakterisierung der reaktiven Zwischenstufen ermöglicht.^[6] Wir berichten hier über die erfolgreiche Photo-Cycloaromatisierung einiger aliphatischer Endiine.

Ausgehend von unseren Arbeiten zur Synthese neungliedriger cyclischer Endiine^[7] haben wir zunächst die Photoreaktion von 1,2-Diethinylcyclopenten-Derivaten **1** untersucht. Dabei sollte **3** photochemisch über das 1,4-Didehydrobenzol-Intermediat **2** gebildet werden (Schema 1). Eine entgaste



Schema 1. Plausibler Verlauf der Photo-Bergman-Reaktion. $R^2 =$ TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.

Lösung von **1a**^[8] in Hexan wurde in einem Quarzkolben 6 h bei Raumtemperatur mit einer Quecksilberniederdrucklampe (4 × 20 W) bestrahlt. Das Endiin **1a** verschwand vollständig, das aromatische Produkt **4a** wurde jedoch nur in sehr geringer Ausbeute (3 %) erhalten, und das neungliedrige Endiin **3** ($R^1 = H$) konnte nicht nachgewiesen werden (Tabelle 1). Weder **1b**^[8] noch **1c**^[8] mit sterisch anspruchsvollen Substituenten am Alkinende bildeten unter den gleichen Reaktionsbedingungen Indanderivate, vielmehr isolierte man nahezu quantitativ die Ausgangsverbindungen. Erst das Dipro-

[*] Prof. Dr. M. Hirama, T. Kaneko, M. Takahashi
Department of Chemistry, Graduate School of Science
Tohoku University
and CREST, Japan Science and Technology Corporation (JST)
Sendai 980–8578 (Japan)
Fax: (+81)22-217-6566
E-mail: hirama@ykbsc.chem.tohoku.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur sowie durch ein Stipendium an T.K. von der Japanese Society for the Promotion of Science for Young Japanese Scientists gefördert.