

**Festkörperstruktur des Organo-lithium-(*-*)-Spartein-Komplexes
 η^3 -N-Boc-N-(*p*-methoxyphenyl)-3-phenylallyllithium · (*-*)-Spartein****

Daniel J. Pippel, Gerald A. Weisenburger,
 Scott R. Wilson und Peter Beak*

Viele Organolithiumverbindungen sind für Reaktionen zur enantioselektiven Knüpfung von C-C-Bindungen in Gegenwart von (*-*)-Spartein bemerkenswert nützlich.^[1] Um die Methode zu verstehen und gezielt zu verbessern, ist es notwendig, genaue Informationen über die Struktur der an diesen Reaktionen beteiligten lithiierten Spezies zu haben. Wir berichten hier über die Isolierung und Röntgenstrukturanalyse von η^3 -N-Boc-N-(*p*-methoxyphenyl)-3-phenylallyllithium · (*-*)-Spartein **1**. Dieser konfigurativ stabile Komplex, der durch asymmetrische Deprotonierung von *N*-Boc-N-(*p*-methoxyphenyl)cinnamylamin **2** mit *n*BuLi in Gegenwart von (*-*)-Spartein **3** entsteht, gibt bei der Umsetzung mit alkylie-

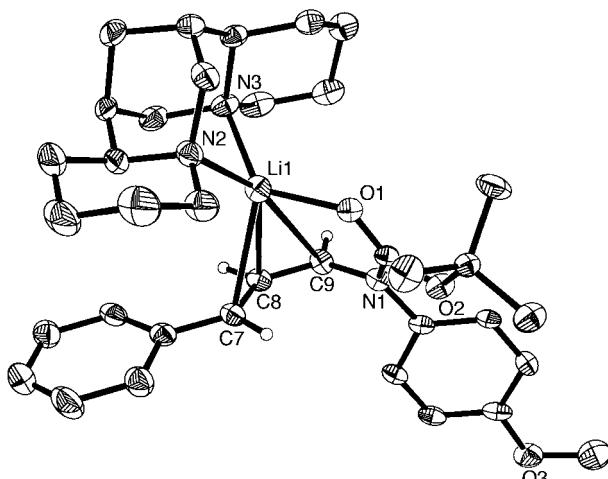
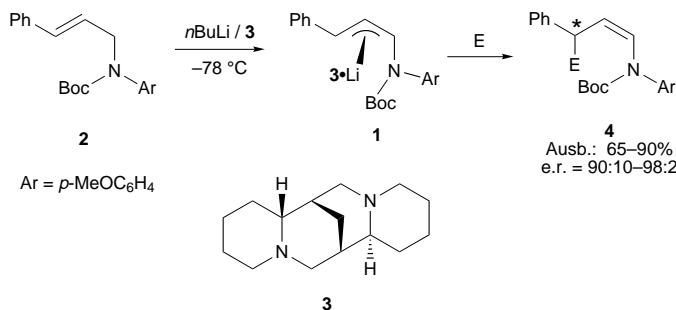


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall.^[3, 6] Wichtige Abstände [pm] sowie Bindungs- und Torsionswinkel [$^\circ$]: C7-C8 141.0(0.9), C8-C9 137.5(0.9), Li1-C7 258.2(1.3), Li1-C8 244.2(1.3), Li1-C9 274.0(1.4), Li1-N2 121.3(1.3), Li1-N3 212.3(1.2), Li1-O1 191.7(1.2), C9-N1 142.6(0.8), N1-C17 137.4(0.8), O1-C17 123.4(0.7), C17-O2 134.2(0.7); C7-C8-C9 129.3(0.6); Li1-C7-C8-C9 77.1(0.7).



renden und acylierenden Reagentien und bei 1,4-Additionen die hoch enantiomerenangereicherten Produkte **4**.^[2] Die Aufklärung der Struktur dieses entscheidenden Zwischenproduktes ermöglicht eindeutige Schlussfolgerungen bezüglich des stereochemischen Verlaufs der Umsetzungen von **1** zu **4**.

Die Organolithiumverbindung **1** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P1*.^[3] Die Elementarzelle enthält zwei nahezu identische Komplexe sowie vier Moleküle von nicht-koordiniertem Diethylether.^[6] Die Kristallstruktur des einen Moleküls **1** ist in Abbildung 1 dargestellt. Interessant ist, daß Li1 in **1** η^3 -artig an die Allyleinheit gebunden ist (Li1-C7 258.2(1.3), Li1-C8 244.2(1.3), Li1-C9 274.0(1.4) pm). Hierin

unterscheidet sich **1** von einem analogen Carbamoyloxy-3-trimethylsilylallyllithium-(*-*)-Spartein-Komplex, in dem das Li-Kation η^1 -artig koordiniert ist.^[7a] In der Struktur des dimeren, 3-metallierten (3*S*)-3-Lithio-1-[*(S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidino]-1,3-diphenylpropens liegt das Lithiumion im festen Zustand ebenfalls nicht überbrückend vor.^[7b] Der 1-Butylindenidlithium · (*-*)-Spartein-Komplex, der von Boche und Hoppe charakterisiert wurde, ähnelt **1**, weist aber eine engere Bindung zwischen dem Lithiumkation und den η^3 -Allylkohlenstoffatomen auf.^[7c]

Eine andere bedeutsame Eigenschaft der Struktur von **1** ist der Winkel von 68° zwischen den durch die Allyleinheit (C7-C8-C9) und die Amidgruppe (O1-C17-N1) gegebenen Ebenen. Diese Verdrehung ermöglicht es der Carbonylgruppe, das überbrückende Lithiumatom zu binden, und verringert abstoßende Wechselwirkungen zwischen den Elektronenpaaren in den HOMOs der Amid- π -Bindung und des sp^2 -Carbanions.^[8]

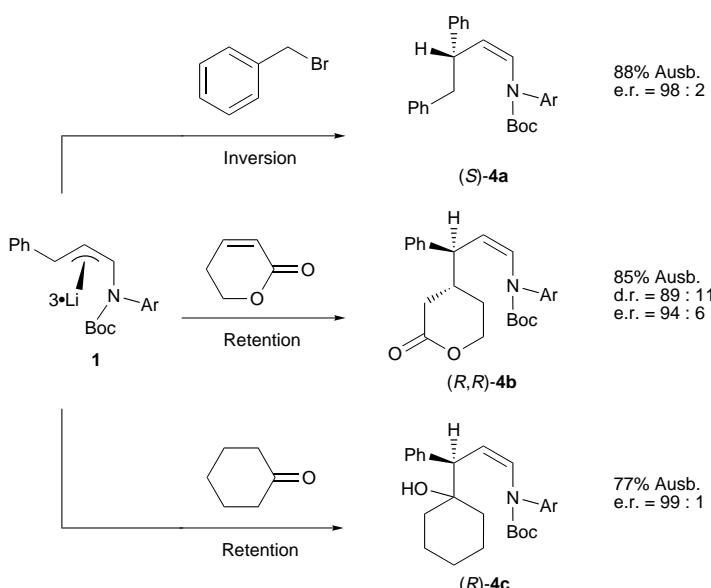
Um zu überprüfen, ob das isolierte Zwischenprodukt mit der während der Standard-Reaktionsfolge in Lösung überwiegend auftretenden Spezies identisch ist, wurden isolierte Kristalle von **1** bei -78°C in Diethylether gelöst, und es wurde Benzylbromid zugegeben. Man erhielt (*S*)-**4a** mit einem Enantiomerenverhältnis (e.r.) von 99:1. Die absolute Konfiguration des Hauptenantiomers war, wie durch die Elutionsreihenfolge der HPLC an einer chiralen stationären Phase ermittelt wurde, identisch mit derjenigen, welche bei der gewöhnlichen Lithierung/Substitutions-Sequenz erhalten wurde. Somit kann auch durch die über das kristalline Zwischenprodukt **1** verlaufende Sequenz eine hohe Enantiomerenanreicherung erzielt werden.^[9]

Aus der Konfiguration von **1**, bei dem sich der Lithium · (*-*)-Spartein-Komplex auf der *re*-Seite der Allyleinheit befindet, geht der stereochemische Verlauf der Substitution mit verschiedenen Elektrophilen klar hervor: Die Reaktion mit dem Alkylhalogenid Benzylbromid verläuft unter Inver-

[*] P. Beak, D. J. Pippel, G. A. Weisenburger, S. R. Wilson
 Department of Chemistry
 University of Illinois at Urbana-Champaign (USA)
 Fax: (+1)217-244-8068
 E-mail: beak@aries.scs.uiuc.edu

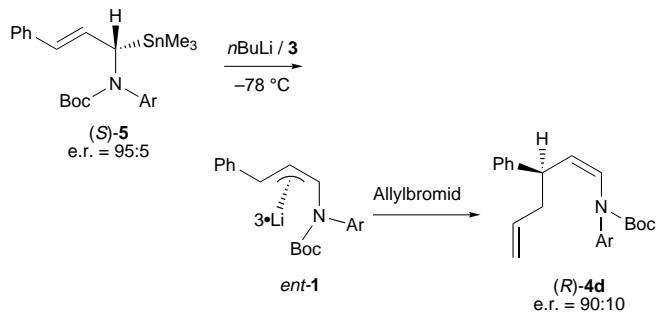
[**] Diese Arbeit wurden von den National Institutes of Health (GM18874) und der National Science Foundation (NSF-95-26355) gefördert. Insbesondere danken wir Professor Greg Girolami und Julia Brumaghim für die Hilfe bei der Züchtung von luft- und temperaturempfindlichen Kristallen. Boc = *tert*-Butoxycarbonyl.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können vom Autor angefordert werden.



sion der Konfiguration zu **(S)-4a**. Dagegen verlaufen die Reaktionen mit dem Michael-Acceptor 5,6-Dihydro-2*H*-pyran-2-on und dem Carbonyl-Elektrophil Cyclohexanon unter Retention der Konfiguration zu **(R,R)-4b** bzw. **(R)-4c**. Bei diesen Fällen gehen wir davon aus, daß es zu einer Präkomplexierung zwischen der Carbonylgruppe und dem Lithiumkation kommt; diese Wechselwirkung ist bei der trigonal-bipyramidalen Übergangsstruktur, die während der Reaktion von **1** mit einem Alkylhalogenid als Elektrophil auftritt, benachteiligt.^[10]

Wir berichteten über eine Transmetallierungssequenz mit Trimethylzinnchlorid, die zu den Enantiomeren der bei der Lithiierungs/Substitutions-Sequenz erhaltenen Reaktionsprodukte **4** führt.^[2] Wir haben durch die Kristallstrukturanalyse von **(S)-5** nachgewiesen, daß Trimethylzinnchlorid unter



Inversion der Konfiguration reagiert.^[3, 11] Die Transmetallierung von **(S)-5** mit *n*BuLi und die anschließende Reaktion mit Allylbromid liefern **(R)-4d**, wobei die Konfiguration des Hauptenantiomers der entgegengesetzt ist, die bei der gewöhnlichen Lithiierungs/Substitutions-Sequenz auftritt. Dies belegt, daß die Zinn-Lithium-Transmetallierung unter Retention der Konfiguration verläuft.^[12]

Wir haben den wichtigen η^3 -Allyllithium-(-)-Spartein-Komplex **1** isoliert und kristallographisch charakterisiert. Die Strukturmöglichkeit ermöglicht die Zuordnung des stereochemischen Verlaufes von hoch enantioselektiven C-C-Ver-

knüpfungen. Diese genauen Strukturzuordnungen sollten dabei helfen, das Synthesepotential dieser Spezies weiterzuentwickeln.

Experimentelles

1: Einkristalle von **1** wurden in einem getrockneten Schlenk-Rohr unter getrocknetem Argon hergestellt. Dazu wurde **2** (187 mg, 0.551 mmol) in 13 mL Diethylether (frisch über Natrium/Benzophenon destilliert) gelöst. Zur klaren Lösung wurde bei Raumtemperatur (-)-Spartein (**3**) (0.127 mL, 0.551 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wurde auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und *n*BuLi (0.404 mL, 1.5 M, 0.606 mmol) hinzugefügt. Nach 1 h Stehen unter Argon wurde die gelbe, homogene Lösung bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und 0.04 torr 1.5 h gerührt. Das Schlenk-Rohr wurde danach mit Argon belüftet und die homogene gelbe Lösung ohne weitere Störungen bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 36 h stehen gelassen. Während dieser Zeit bildeten sich leuchtend gelbe Kristalle von **1**. In einer Testreaktion wurden die Kristalle von der Lösung abfiltriert und in vorgekühltem Diethylether (10 mL) gelöst. Die Reaktion mit Benzylbromid (4 Äquiv.) lieferte bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in 1.5 h **(S)-4a** (33 % Ausbeute, bezogen auf **2**, e.r. = 99:1). Aus dem Filtrat wurde mit Benzylbromid (1.8 Äquiv.) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in 1.5 h ebenfalls **(S)-4a** erhalten (35 % Ausbeute, bezogen auf **2**, e.r. = 89:11).

Eingegangen am 26. März 1998 [Z11649]

Stichwörter: Asymmetrische Synthese • Lithium • Metallierungen • (-)-Spartein • Struktur-Aktivitäts-Beziehungen

- [1] a) P. Beak, A. Basu, D. J. Gallagher, Y. S. Park, S. Thayumanavan, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 552–560; b) D. Hoppe, T. Hense, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2376–2410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2232–2316, zit. Lit.
- [2] a) G. A. Weisenburger, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12218–12219; b) Y. S. Park, G. A. Weisenburger, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10537–10538.
- [3] Die Röntgenstrukturdaten wurden in 0.3°-Schritten im ω -Modus auf einem Siemens-SMART-Diffraktometer mit CCD-Detektor ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ pm}$) aufgenommen. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und mit dem Programm SHELXTL⁴ gegen F_o^2 verfeinert, wobei das Vollmatrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren auf alle Reflexe angewendet wurde. – Kristallstrukturanalyse von **1** · 2Et₂O ($\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{LiN}_3\text{O}_3 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, $M_r = 727.97$): Ein gelber Kristall mit den Abmessungen $0.30 \times 0.44 \times 1.10 \text{ mm}$ wurde bei 163(2) K auf eine Kryoschleife von 0.7 mm aufgesetzt. Triklin, Raumgruppe $P1$, $a = 946.57(7)$, $b = 1395.39(10)$, $c = 1796.55(12) \text{ pm}$, $\alpha = 111.6920(10)$, $\beta = 96.5740(10)$, $\gamma = 92.4160(10)^\circ$, $V = 2181.2(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.108 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu = 0.071 \text{ mm}^{-1}$ (keine Absorptionskorrektur); 10258 Daten, 8549 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0361$), $2\theta < 50.8^\circ$, 973 freie Parameter. $R1 = 0.075$ und $wR2 = 0.178$ für 7309 beobachtete Daten ($I > 2\sigma(I)$); max./min. Restelektronendichte $+0.357/-0.349 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Die allylischen H-Atome wurden unabhängig verfeinert; die verbleibenden H-Atome wurden als feste „idealisierte“ Beiträge betrachtet. – Kristallstrukturanalyse von **5** ($\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}_1\text{O}_3\text{Sn}$, $M_r = 502.21$): Ein farbloser Kristall mit den Abmessungen $0.10 \times 0.20 \times 0.30 \text{ mm}$ wurde bei 198(2) K in Paratonöl aufgesetzt. Monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 1040.63(6)$, $b = 682.02(4)$, $c = 1748.85(11) \text{ pm}$, $\beta = 101.690(2)$, $V = 1215.47(13) \times 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.372 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu = 1.073 \text{ mm}^{-1}$ (empirische Absorptionskorrektur, Transmission 0.4830–0.9369); 7723 Daten, 5242 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0840$), $2\theta < 56.8^\circ$, 269 freie Parameter. $R1 = 0.083$ und $wR2 = 0.192$ für 4314 beobachtete Daten ($I > 2\sigma(I)$), Flack-Parameter $-0.08(7)$; max./min. Restelektronendichte $+1.592/-1.699 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Alle verbleibenden H-Atome wurden als feste „idealisierte“ Beiträge betrachtet.^[5]
- [4] Das Siemens-Programmpaket zur Röntgenstrukturverfeinerung besteht aus den Programmen SAINT Version 4, SHELXTL Version 5 und SMART Version 4 und wird von Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, WI, vertrieben.
- [5] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementär“ bezeichnet.

- tary publication no. CCDC-101316“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [6] Der größte Unterschied in den Bindungslängen der beiden Komplexmoleküle 1 und 2 in der Elementarzelle tritt bei einer aromatischen C-C-Bindung am *p*-MeOC₆H₄-Ring auf und beträgt 3.5 pm. Die hier angegebenen Bindungslängen und Winkel beziehen sich auf das Molekül 1.
 - [7] a) M. Marsch, K. Harms, O. Zschage, D. Hoppe, G. Boche, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 338–339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 321–323; b) H. Ahlbrecht, G. Boche, K. Harms, M. Marsch, H. Sommer, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1853–1858; c) I. Hoppe, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2328–2330; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2158–2160.
 - [8] a) P. Beak, A. I. Meyers, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 356–363; b) P. Beak, W. K. Lee, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1109–1117, zit. Lit.
 - [9] D. Hoppe, O. Zschage, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 67–69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 69–71.
 - [10] a) P. Beak, J. E. Hunter, Y. M. Jun, A. P. Wallin, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5403–5412; b) A. Carstens, D. Hoppe, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 6097–6108.
 - [11] Die absoluten Konfigurationen von **4b** und **5** sind entgegengesetzt zu denen unserer früheren vorläufigen Zuordnungen.^[2a] Die Bestimmung der absoluten Konfiguration von **4b** ist in den Hintergrundinformationen detailliert beschrieben.
 - [12] H. J. Reich, J. P. Borst, M. B. Coplien, N. H. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6577–6579.

Bildung eines Silylenkomplexes durch 1,2-H-Verschiebung von Silicium auf Platin**

Gregory P. Mitchell und T. Don Tilley*

Intramolekulare Verschiebungen in Übergangsmetall-Silicium-Verbindungen haben in den vergangenen Jahren beträchtliche Aufmerksamkeit auf sich gezogen.^[1] Bei vielen der Katalysecyclen und den interessantesten Umwandlungen von Metall-Silicium-Systemen scheinen solche Verschiebungen eine Rolle zu spielen;^[1, 2] diskrete Zwischenstufen dieser Schritte zu beobachten und zu charakterisieren erwies sich aber als schwierig. Die Zwischenprodukte, die bei mechanistischen Spekulationen über 1,2- und 1,3-Verschiebungen in der Regel eine Schlüsselrolle spielen, sind Silylenkomplexe des Typs [L_nM=SiR₂].^[1–3] Silylenkomplexe wurden erst vor kurzer Zeit isoliert,^[4] aber trotz großer Anstrengungen war es bisher nicht möglich, die Bildung eines Silylenliganden über eine intramolekulare Verschiebung zu erreichen. Eine kürzlich von uns beschriebene reversible 1,2-Wasserstoffverschiebung, bei der sich *cis*-[(PEt₃)₂Pt(H)Si(SiBu)₂][OTf] und *cis*-[(PEt₃)₂Pt(NCMe)SiH(SiBu)₂][OTf] ineinander umwandeln

(Tf = SO₂CF₃), verläuft möglicherweise über einen intermedialen Silylenkomplex.^[5] Hier berichten wir über eine leicht verlaufende 1,2-Hydridverschiebung, die zu einem Platin-Silylenkomplex führt.

Auf der Suche nach einer 1,2-Verschiebung, die einen Silylenliganden liefern könnte, strebten wir die Synthese eines Alkylsilylkomplexes des Typs [L₂PtR(SiHR₂)] an. Dem lag der Gedanke zugrunde, daß eine Wanderung des Wasserstoffatoms zum Platinzentrum unter Bildung des Alkylhydrids [L₂Pt(R)(H)=SiR₂]^[6] zur Eliminierung des Alkans^[6] und damit zu einem Silylenkomplex des Typs [L₂Pt=SiR₂] führen könnte. So wurde durch Reaktion von [(dippe)Pt-MeCl] (dippe = iPr₂PCH₂CH₂PiPr₂) mit [(thf)₂LiSiHMe₂]^[7] (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂) in Diethylether eine hellbraune Lösung erhalten, aus der der Platin-Silylkomplex [(dippe)Pt-(Me)SiHMe₂] **1** in 79 % Ausbeute in Form von farblosen, für eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) geeigneten Kristallen

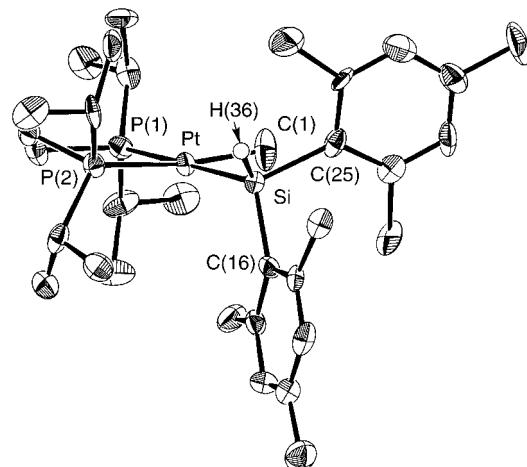


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Pt-Si 2.388(3), Pt-P(1) 2.329(3), Pt-P(2) 2.285(3), Pt-C(1) 2.09(1), Si-H(36) 1.46(3), Si-C(16) 1.93(1), Si-C(25) 1.91(1); P(1)-Pt-P(2) 86.1(1), P(1)-Pt-Si 177.7(1), P(1)-Pt-C(1) 91.0(4), P(2)-Pt-Si 96.1(1), P(2)-Pt-C(1) 172.0(4), Si-Pt-C(1) 86.8(4), Pt-Si-C(16) 119.3(4), Pt-Si-C(25) 117.7(4).

isoliert wurde.^[8] Der Pt-Si-Abstand von 2.388(3) Å ist ähnlich dem, der bei *cis*-[(MePh₂P)₂PtMe(SiPh₃)] (2.381(2) Å)^[9] auftritt, und das Si-gebundene Wasserstoffatom wurde in einem Abstand von 1.36(3) Å vom Siliciumzentrum lokalisiert und verfeinert.

Verbindung **1** ist bemerkenswert stabil: Nach zweiwöchigem Erhitzen auf 110 °C in [D₈]Toluol konnte ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopisch keine Zersetzung nachgewiesen werden. Ebenso reagierte **1** auch nicht mit Diphenylacetylen oder 2-Butin bei dreitägigem Erhitzen in [D₈]Toluol auf 100 °C. Jedoch reagiert **1** im Laufe eines Monats mit H₂ bei 110 °C, wahrscheinlich über die reduktive Eliminierung unter Bildung einer Si-C-Bindung, zu MeSi(H)Mes₂^[7] (nachgewiesen durch GC/MS und ¹H-NMR-Spektroskopie). Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, daß eine 1,2-H-Verschiebung vom Si- auf das Pt-Zentrum, die zu einer Platin-Silylen-Verbindung mit fünfachsig koordiniertem Pt führt, möglicherweise benachteiligt ist.

[*] Prof. Dr. T. D. Tilley, G. P. Mitchell
Department of Chemistry
University of California, Berkeley
Berkeley, CA 94720-1460 (USA)
Fax: (+1) 510-642-8940
E-mail: tdtalley@socrates.berkeley.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.