

Chirale Homo-enolat-Äquivalente, IV¹⁾**Kristallstruktur einer chiralen 1-Aminoallyllithium-Verbindung: dimeres, intramolekular chelatisiertes (3*S*)-3-Lithio-1-[(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidino]-1,3-diphenylpropen**Hubertus Ahlbrecht^{*a}, Gernot Boche^{*b}, Klaus Harms^b, Michael Marsch^b und Horst Sommer^{2)a}Institut für Organische Chemie der Universität Gießen^a,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 GießenFachbereich Chemie der Universität Marburg^b,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Eingegangen am 15. Februar 1990

Key Words: 1-Aminoallyl anion, chiral / Homo-enolate equivalents / Calculations, MNDO**Chiral Homo-enolate Equivalents, IV¹⁾. – Crystal Structure of a Chiral 1-Aminoallyllithium Compound: Dimeric, Intramolecularly Chelated (3*S*)-3-Lithio-1-[(*S*)-2-(methoxymethyl)pyrrolidino]-1,3-diphenylpropene**

The chiral title compound crystallizes from toluene as a dimer. Two molecules toluene cocrystallize outside the aggregate. The 1-aminoallyl group is nearly planar. Both *exo*-placed phenyl groups and the *endo*-placed pyrrolidine group are twisted against the allylic plane. The nitrogen atom is pyramidal, the lone pair is directed to the allyl group (*in-conformer*). The bond angle C1–C2–C3 is widened, and the bond distances C1–C2 and C2–C3 alternate slightly. This is indicative of a strongly delocalized 3-metallated enamine structure.

The lithium atom of one monomer unit is bound to the C3 atom and chelated intramolecularly by the nitrogen and oxygen atoms. Therefore it is placed on the *Si* side of the allylic plane. Its free coordination site is occupied by the benzyl group of the second monomer unit. The dimer can hence be regarded as being an allyl- as well as a benzyl lithium compound at the same time. MNDO calculations reproduce the results of the X-ray structure determination satisfactorily and allow some insight into possible structures in solution.

Für die Interpretation und möglicherweise das Verständnis der Selektivität chemischer Reaktionen ist die Kenntnis der Struktur der reagierenden Spezies eine wichtige Voraussetzung. Hier hat sich die Röntgenstrukturanalyse in jüngster Zeit zunehmend als ein wertvolles Hilfsmittel erwiesen, besonders auch bei der Untersuchung der synthetisch wertvollen lithiumorganischen Verbindungen²⁾.

Allyl-Anionen oder Allylmetall-Verbindungen haben wegen ihres ambidenten Charakters und der Frage des Bindungstyps schon immer ein besonderes Interesse erweckt⁴⁾. Trotzdem sind bisher nur wenige Festkörperstrukturen aus dieser Substanzklasse bekannt.

Die einfachste Verbindung, Allyllithium, wurde von Weiss untersucht⁵⁾. Sie ist ein Polymer, bei dem ein mit Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) chelatisiertes Lithiumatom je ein endständiges Kohlenstoffatom zweier Allyleinheiten überbrückt. Im Einklang mit theoretischen Voraussagen⁶⁾ ist der Bindungswinkel C1–C2–C3 mit 126.7° gegenüber dem „normalen“ Wert der sp²-Hybridisierung deutlich aufgeweitet. Die Bindungsabstände C1–C2 und C2–C3 sind mit 120.5 und 154.1 pm allerdings so verschieden, daß man, im Gegensatz zu den erwähnten Berechnungen⁶⁾, von einer lokalisierten Allyllithium-Verbindung mit alternierenden Bindungen sprechen kann. Dies gilt nicht mehr für das mit Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) komplexierte monomere Allyllithium⁷⁾, denn die Abstände der Kohlenstoffatome in der Allylgruppe sind nun mit 136.1 und 137.9 pm sehr ähnlich. Allerdings findet man auch hier nicht die theoretisch erwartete⁶⁾ und auch durch Experimente mit der Isotopenstörmethode nach Saunders favorisierte, leicht unsymmetrische^{8a)} oder symmetrische^{8b,c)} η³-Struktur mit etwa gleichen Abständen zwischen dem Lithiumatom und den ter-

minalen Kohlenstoffatomen. Vielmehr überbrückt das Lithiumatom zwei benachbarte Allylkohlenstoffatome η²-artig (Abstände Li–C1 225.5, Li–C2 232.6 pm), während der Abstand zum dritten Kohlenstoffatom mit 272 pm relativ groß ist, eine Anordnung, die mit anderen MNDO-Rechnungen übereinstimmt und durch weitere Experimente mit der Isotopenstörmethode bestätigt wurde^{8d)}. Die Aufweitung des Winkels C1–C2–C3 ist mit 131.5° noch stärker als beim polymeren Allyllithium.

Erst die Bestimmung der Kristallstruktur des symmetrisch substituierten 1,3-Diphenylallyllithiums⁹⁾ lieferte das für ein delokalisiertes Allyl-Anion „erwartete“ Ergebnis: Ein aus symmetrischen Allyllithium-Einheiten aufgebautes Polymeres¹⁰⁾, bei dem die annähernd in der Mitte über bzw. unter der Allylebene sitzenden Lithiumatome (Abstand C1–Li 248, C3–Li 250 pm) von jeweils einem Ethermolekül solvatisiert sind. Der Winkel C1–C2–C3 ist mit 131° ebenfalls stark aufgeweitet. Die Bindungsabstände C1–C2 (139 pm) und C2–C3 (138 pm) sind fast gleich, die Allyleinheiten sind annähernd planar, und die beiden *exo*-ständigen Phenylkerne liegen coplanar zur Allylebene.

In 1-Stellung mit einer Donorgruppe substituierte Allylmetall-Verbindungen sind für synthetische Zwecke besonders interessante Reagentien, da sie bei „richtiger“ Regioselektivität als Homo-enolat-Äquivalente¹¹⁾ genutzt werden können: Der Angriff eines Elektrophils in 3-Stellung und eine anschließende Hydrolyse der erhaltenen Heterovinyl-Verbindung ergibt eine 3-substituierte Carbonyl-Verbindung, wie in Schema 1 für die Aminogruppe gezeigt ist. In zahlreichen Arbeiten wurde der Einfluß des Heteroatoms auf die Regioselektivität untersucht¹²⁾. Wichtig in diesem Zusammenhang sind aber auch Fragen nach der Konfiguration des Allylsystems,

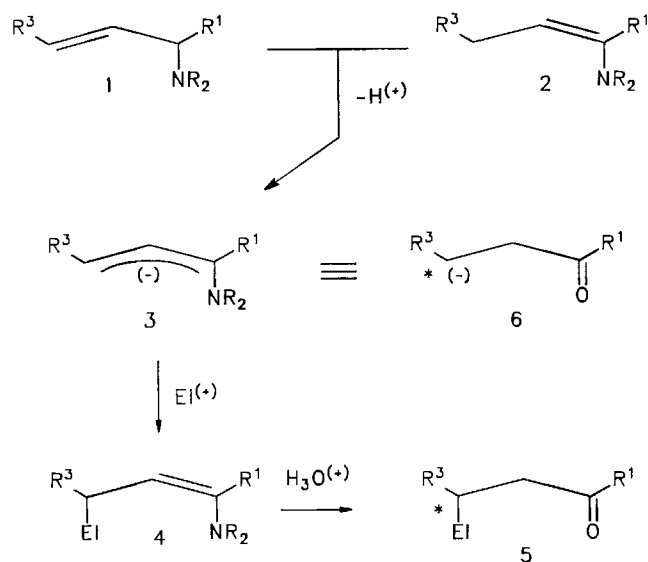
des Aggregationsgrades und besonders der räumlichen Lage des Metall-Ions¹³.

Erstaunlicherweise sind Antworten auf solche Fragen erst für einen Vertreter dieser Verbindungsklasse möglich¹⁴: Das in 1-Stellung mit einer *tert*-Butylthiogruppe substituierte Butenyllithium kristallisiert als monomere TMEDA-Komplex. Das 1-Thioallyl-System ist planar: der Schwefel und die vier Kohlenstoffatome der Butenylgruppe liegen in einer Ebene, wobei das Lithiumatom und der *tert*-Butylrest oberhalb bzw. unterhalb dieser Ebene angeordnet sind. Der Winkel C1–C2–C3 beträgt 125° und ist gegenüber monomere Allyllithium weniger stark aufgeweitet. Die Bindungsabstände C1–C2 (147 pm) und C2–C3 (134 pm) alternieren deutlich und stehen mit der Struktur eines 1-Lithio-allylthioethers in Einklang. Andererseits liegt das Lithiumatom in der Mitte der Allyl-Einheit, und der Bindungsabstand zu C3 (238 pm) ist relativ klein, ein Befund, der eher für eine unsymmetrisch verbrückte Allyllithium-Struktur mit allerdings engerem Kontakt zu C1 (218 pm) spricht. Wegen dieser besonderen Verhältnisse läßt sich eine bestimmte Regioselektivität des elektrophilen Angriffs über eine Steuerung durch das Metall-Ion allerdings nur schwer erklären¹⁴.

Zur Struktur von 1-Aminoallyl-Anionen

Mit die ältesten^{15,16} Homoenolat-Äquivalente sind die durch De-protonierung der Allylamine **1** oder Enamine **2** zugänglichen 1-Aminoallyl-Anionen **3**, denn sie reagieren in der Regel mit Elektrophilen regioselektiv zu den in 3-Stellung substituierten Enaminen **4**, die nach saurer Hydrolyse die Carbonylverbindungen **5** ergeben¹³ (s. Schema 1).

Schema 1



Das Allyl-Anion **3** fungiert somit als Äquivalent für das direkt nicht zugängliche und synthetisch in vielfältiger Weise interessante Homoenolat-Synthon **6**.

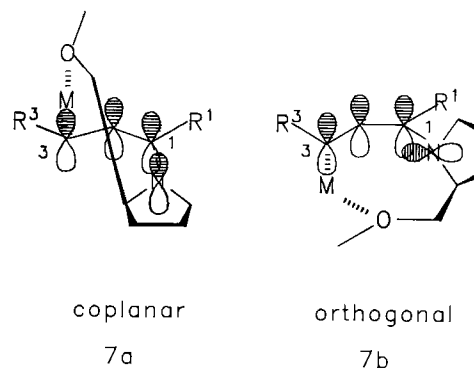
In jüngster Zeit haben Reagentien vom Typ **3** mit (*S*)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidin als chiraler Aminkomponente neues Interesse gefunden, da sie mit teilweise hoher Induktion „3-chirale“ Carbonylverbindungen **5** liefern^{1,17}.

In diesem Zusammenhang stellte sich für uns erneut die schon früher^{13,16} behandelte Frage nach der Struktur der reaktiven Zwischenstufen des Typs **3**.

Bekannt ist bisher die Konfiguration an der 1-Aminoallyl-Anion-Gruppe: Wie bei 1-Heteroallyl-Anionen wegen des „*cis*-Effektes“¹⁹

üblich, bevorzugt die Aminogruppe die *endo*-Position, während Alkyl- oder Phenyl-Substituenten *exo*-ständig angeordnet sind. Erzeugt man aus einem *E*-Enamin ein *exo*-1-Aminoallyl-Anion, so lagert es sich quantitativ in das *endo*-Isomer um^{13,20}. Weiter sprechen die ¹H-NMR-Daten für eine delokalisierte, planare Allyl-Anion-Gruppe¹³. Offen war bisher noch die Frage nach der Konformation an der C–N-Bindung und nach der Lage des Gegenions.

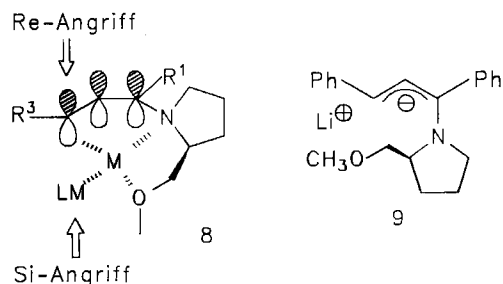
Wir haben seinerzeit¹³ zwei Möglichkeiten diskutiert: Eine coplanare Anordnung (**7a**), in der das Elektronenpaar am Stickstoffatom in das Allyl-Anion-System delokalisiert ist und das somit als 1-Azabutadien-Dianion aufgefaßt werden kann, und eine orthogonale Anordnung (**7b**), bei der die *n*- und *π*-Elektronen entkoppelt sind und die daher besser als 1-Aminoallyl-Anion beschrieben wird. Im Falle der chiralen Prolinoether-Verbindungen sollte das Gegenion jeweils von der Methoxygruppe chelatisiert werden. Damit könnten sich die beiden Anordnungen **7a** und **7b** mit jeweils entgegengesetzter Konfiguration an C3 ergeben.



Später von uns durchgeführte UV-spektroskopische Untersuchungen¹⁸ und MNDO-Rechnungen² sowie ab-initio-Rechnungen²¹ favorisieren die zweite Möglichkeit der orthogonalen Konformation.

Zur Interpretation der bei der Alkylierung der chiralen Aminoallyl-Anionen beobachteten Selektivitäten haben wir daher bisher als Modell das extern solvatisierte Kontakt-Ionenpaar **8** angenommen^{1,17}.

Bestätigt wurde diese Vorstellung jetzt durch die Röntgenstrukturanalyse der 1,3-Diphenyl-1-aminoallyllithium-Verbindung **9**, über die im folgenden berichtet wird.



Diskussion der Struktur von **9**

Aus Toluol kristallisiert **9** als Dimer. Wie die in Abb. 1 dargestellte Struktur und wie die in Tab. 1 zusammengestellten Daten zeigen, kann man **9** sowohl als *Benzyl*lithium- wie auch als *Allyllithium*-Verbindung auffassen.

Jedes der beiden Lithiumatome Li1 und Li2 ist zunächst an jedes der beiden benzyllischen C-Atome C3 und C103 gebunden, wobei eine unsymmetrische Raute mit dem gr-

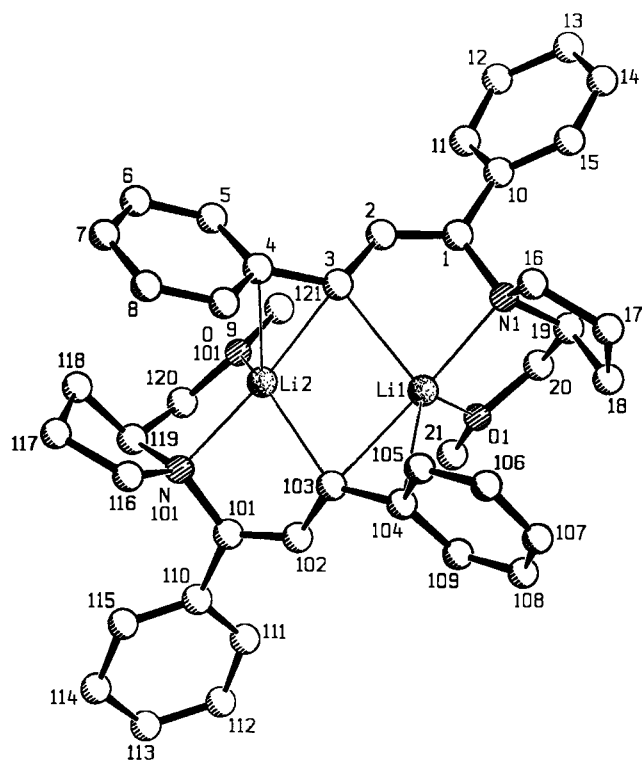


Abb. 1. Kristallstruktur des Dimeren von 9

Tab. 1. Bindungslängen [pm], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] in Verbindung (9 · Toluol)₂^{a)}

C1-C2	136 (1)	{138}	C1-C2-C3	129.3 (7)	{131.9}
C1-C10	149 (1)	{149}	C1-C2-H2	121.2 (4.7)	{113.8}
C2-C3	140 (1)	{147}	C3-C2-H2	109.4 (4.7)	{114.2}
C3-C4	146 (1)	{150}	N1-C1-C2	118.0 (7)	{120.7}
C1-N1	146 (1)	{146}	N1-C1-C10	118.2 (6)	{120.2}
Li1-C1	278 (1)	{287}	C10-C1-C2	123.6 (7)	{119.2}
Li1-C2	279 (1)	{264}	Li1-N1-C1	98.5 (5)	{85.6}
Li1-C3	244 (1)	{230}	C16-N1-C1	117.0 (5)	{115.4}
Li1-C103	237 (1)	{224}	C19-N1-C1	117.5 (5)	{117.2}
Li1-C104	237 (1)	{243}	C19-N1-C16	107.5 (5)	{109.6}
Li1-O1	185 (1)	{230}	C2-C3-C4	121.7 (7)	{120.5}
Li1-N1	216 (1)	{259}	C2-C3-H3	117.6 (4.6)	{114.9}
Li2-N101	210 (1)	{259}	C4-C3-H3	111.1 (4.5)	{107.6}
Li2-C3	239 (1)	{225}	Li1-C3-C2	88.8 (5)	{86.0}
Li2-C4	239 (1)	{242}	Li1-N1-C16	114.8 (5)	{119.8}
Li2-C103	240 (1)	{230}	Li1-N1-C19	100.2 (5)	{107.7}
Li2-O101	188 (1)	{230}			
Li1-Li2	285 (2)	{280}			
			N1-C1-C2-C3	2.9 (1.1)	{6.7}
			C2-C1-C10-C11	-42.0 (1.0)	{-73.3}
			C16-N1-C1-C2	-86.3 (7)	{-85.1}
			C19-N1-C1-C2	143.4 (6)	{143.6}
			Li1-N1-C1-C2	37.2 (7)	{35.9}
			Li1-C3-C2-C1	-35.2 (8)	{-50.0}
			C2-C3-C4-C5	20.0 (1.0)	{-12.7}
			C1-C2-C3-C4	170.1 (7)	{146.9}
			C3-C2-C1-C10	180.0 (7)	{-172.4}
			C1-C2-C3-H3	27.1 (4.9)	{15.7}
			N1-C1-C2-H2	-173.9 (5.2)	{-176.0}

^{a)} Die Zahlen in geschweiften Klammern geben die berechneten MNDO-Daten an.

Beren Winkel am Lithium (an Li1 92.9°, an Li2 93.5°) und dem kleineren am Kohlenstoff (an C3 72.4°, an C103 73.4°) entsteht. Während die Lithium-Kohlenstoffabstände Li2-C3 (239 pm) und Li2-C103 (240 pm) praktisch übereinstimmen, sind die Abstände Li1-C3 (244 pm) und

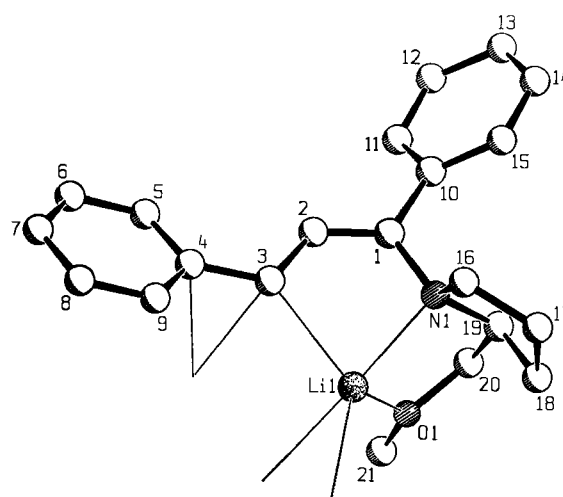


Abb. 2. Struktur einer Monomer-Einheit des Dimeren von 9

Li1-C103 (237 pm) verschieden groß. Li2 ist dann noch an das *ipso*-C-Atom C4 (239 pm) und Li1 an C104 (237 pm) gebunden, so daß die Benzylgruppe als η^2 -Ligand benutzt wird. Diese η^2 -Koordinat ion findet man in Benzyl lithium-Verbindungen häufig²²⁻²⁴). Außerdem ist jedes Li-Atom an ein O- und N-Atom des „anderen“ Anions gebunden (Li1-N1 216, Li1-O1 185, Li2-N101 210, Li2-O101 188 pm), so daß jedes Lithium-Atom pentakordiniert ist.

Andererseits kann man in dem Dimer von 9 auch ein 3-Lithio-1-aminoallyl-System erkennen, dessen Eigenschaften der besseren Übersichtlichkeit wegen an der oberen Einheit in Abb. 1 diskutiert werden soll (Abb. 2).

Die 1-Aminoallylgruppe ist fast planar, der Diederwinkel N1-C1-C2-C3 beträgt 2.9°. Die beiden Phenylringe sind erwartungsgemäß *exo*-ständig angeordnet, der Pyrrolidinring *endo*-ständig. Die Ebenen aller drei Substituenten sind gegenüber der des Aminoallylsystems verdreht: am wenigsten der Phenylring an C3 (20°), stärker der an C1 (42°) und am stärksten der Pyrrolidinring. Die eine C-N-Bindung steht nahezu orthogonal (Diederwinkel C16-N1-C1-C2 = -86.3°), während die andere vom Allylteil weggebogen ist (C19-N1-C1-C2 = 143.4°). Dadurch weist das pyramidale Stickstoffatom (Winkelsumme = 342°) mit seinem Elektronenpaar (Hybridisierung sp^{6,9}, 87% p-Charakter) zum Allylsystem (*in*-Konformer) und damit zum Lithiumatom hin. Es ist sogar relativ genau auf das Lithiumatom ausgerichtet, denn die Interorbitalwinkel zwischen diesem Elektronenpaar und den Bindungen zu den drei Substituenten am Stickstoffatom errechnen sich zu 102° (C16, C19) und 108.5° (C1). Die entsprechenden Winkel zum Lithiumatom betragen 100° (C19), 115° (C16) und 98° (C1). Das Lithiumatom liegt also mit einer Abweichung von nur etwas mehr als 10° in der Orbitalrichtung des Elektronenpaares am Stickstoffatom.

Die Kohlenstoffatome C1 und C2 sind planar (Winkelsumme = 360°), ihr Abstand (136 pm) ist gegenüber dem für eine Enamin-Doppelbindung typischen Wert (134 pm)²⁵ nur etwas vergrößert. Kohlenstoffatom C3 ist leicht pyramidal (Winkelsumme = 350.4°), sein freies Elektronenpaar

(Hybridisierung $sp^{1.9}$, 93% p-Charakter) ebenfalls zum Lithiumatom hin orientiert.

Der Abstand C2–C3 (140 pm) ist deutlich kleiner als in einem vergleichbaren Z-Enamin (150 pm)²⁶⁾ und zeigt eine starke Wechselwirkung mit der Doppelbindung an. Gleiches gilt für den 3-ständigen Phenylring (C3–C4 = 146 pm), während der in 1-Stellung angeordnete weniger beteiligt zu sein scheint (C1–C10 = 149 pm). Zu ähnlichen Schlüssen über die verschiedene Wechselwirkung 1- oder 3-ständiger Phenylringe führten auch ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Ladungsverteilung in vergleichbaren Systemen¹⁸⁾.

Obwohl das Allylsystem also offenbar stark delokalisiert ist – auch der zentrale Winkel C1–C2–C3 ist mit 129.3° in der typischen Weise aufgeweitet – wird es dennoch nur als η^1 -Ligand verwendet. Eine Verbrückung ist nicht nachweisbar, denn die Abstände Li1...C1 (278 pm) und Li1...C2 (279 pm) liegen deutlich außerhalb des für Lithium–Kohlenstoff-Wechselwirkungen als Grenzfall erachteten Wertes von 250 pm.

Bei dieser Betrachtungsweise läßt sich das Dimer von 9 als ein 3-lithiiertes Enamin mit allerdings deutlicher Delokalisierung der negativen Ladung auffassen. Es unterscheidet sich somit wesentlich von dem eingangs erwähnten lithiierten Butenylthioether.

Überträgt man seine Strukturmerkmale allgemein auf 1-Aminoallyl-Anionen, so läßt sich deren hohe 3-Regioselektivität bei Umsetzung mit Elektrophilen als metallgesteuerten Direktangriff daher gut verstehen.

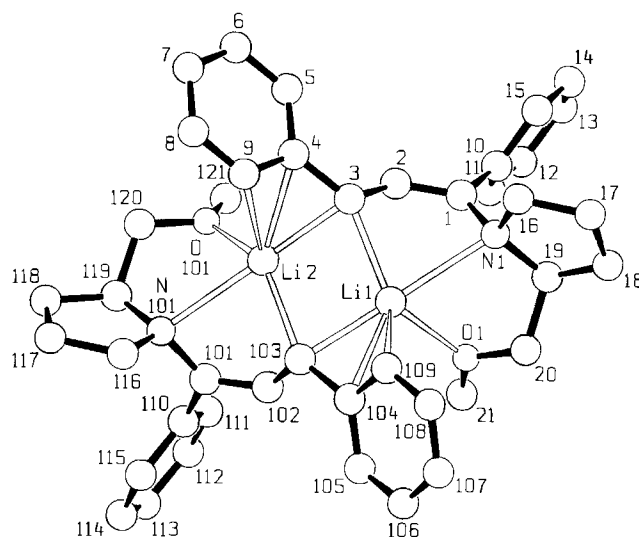
Das Dimer von 9 ist die erste nicht racemische chirale Allyllithium-Verbindung bekannter Struktur. Wie Abb. 1 zeigt, wird wegen der Chelatisierung durch die Atome N1 und O1 der chiralen Prolinoethergruppe das Lithiumatom Li1 auf der Si-Seite der Allylebene fixiert. Gleiches gilt für Li2 und die Atome N101 und O101, so daß unabhängig davon, welches Lithiumatom man welcher 1-Aminoallyl-Einheit zuordnet, stets die 3S-Lithioverbindung vorliegt.

In Ethern wie Tetrahydrofuran oder *tert*-Butylmethylether ist 9 nach kryoskopischen²⁾ Messungen monomer. Diese monomeren Ether-Addukte sind die für das Verständnis der Selektivität eigentlich interessanten Verbindungen, da sie für die „Chemie“ verantwortlich sind. Über den starken Einfluß des als Lösungsmittel verwendeten Ethers auf die Selektivität bei der Alkylierung von 9 haben wir gerade berichtet¹⁾. Für eine Röntgenstrukturanalyse verwertbare Kristalle ließen sich aus Ethern bisher nicht erhalten, so daß die Struktur der monomeren Ether-Addukte noch unbekannt ist. Läßt sie sich aus der Struktur des Dimeren von 9 erschließen?

Nach dem Prinzip der kleinsten Strukturänderung sollte eine Dissoziation des Dimeren durch Lösung des Kontaktes zum benzyllischen Liganden am Lithium erfolgen (also Spaltung von Li1–C103, Li1–C104 bzw. Li2–C3, Li2–C4). Man erhält dann eine monomere Spezies, wie sie in Abb. 2 dargestellt ist. Deren freiwerdende Koordinationsstelle(n) am Lithiumatom wird (werden) durch den die Spaltung induzierenden Ether besetzt. Die so abgeleitete Struktur entspricht recht genau dem von uns benutzten Modell 8 und

stützt damit die aus ihm abgeleiteten Überlegungen^{1,17)} zur Diastereoselektivität der Alkylierung. Dieser gedachte Prozeß läßt sich auch experimentell nachvollziehen: Fügt man vor der Erzeugung von 9 in Toluol genau ein Äquivalent *tert*-Butylmethylether hinzu, so erhält man statt der Suspension des Dimeren die Lösung einer offenbar monomeren Spezies, denn sie wird mit der gleichen Selektivität alkyliert, wie in *tert*-Butylmethylether direkt erzeugtes, monomeres 9¹⁾.

Auch MNDO-Rechnungen^{2,27)} stehen mit dieser Vorstellung gut in Einklang. Wie Abb. 3 und die in Tab. 1 zusätzlich angeführten Daten zeigen, stimmt die von MNDO errechnete Struktur mit der aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen gut überein, denn die wesentlichen Charakteristika bleiben erhalten.



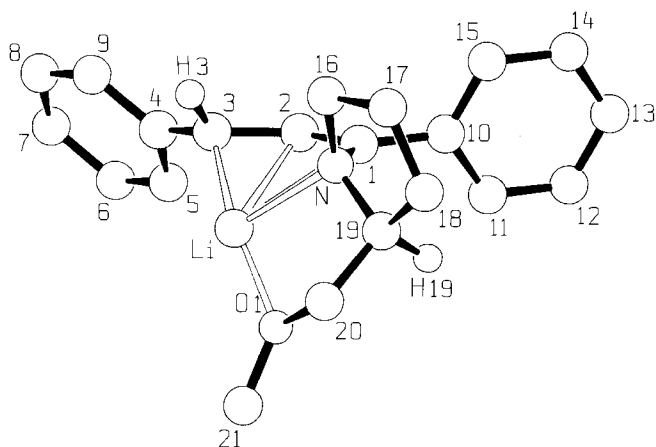
Bildungsenthalpie = –19 kcal/mol

Abb. 3. MNDO-Struktur des Dimeren von 9

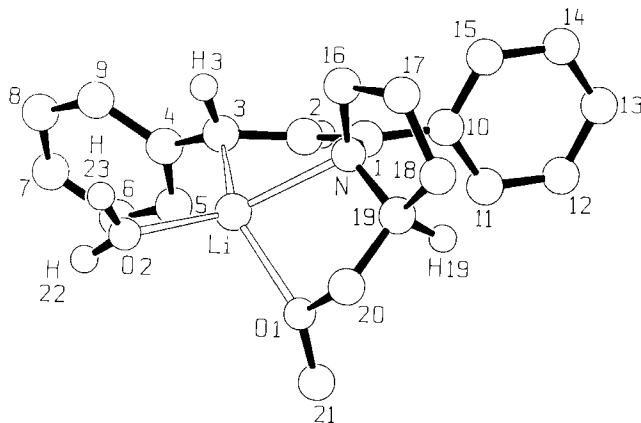
Die beobachteten Abweichungen werden durch die bekannte³⁰⁾ Überbewertung der Li–C-Bindung in der MNDO-Methode hervorgerufen. Sie führt hier zu einer stärkeren Betonung des Charakters eines 3-Lithio-Enamins durch Verkürzung der Abstände zwischen den Lithiumatomen und den Benzyl-Kohlenstoffatomen (Li1–C3 von 244 auf 230 pm; Li1–C103 von 237 auf 224 pm; Li2–C3 von 239 auf 225 pm; Li2–C103 von 240 auf 230 pm) sowie der Verlängerung des Abstandes zu den *ipso*-Kohlenstoffatomen (etwa Li1–C104 von 237 auf 243 pm), einhergehend mit einer stärkeren Lokalisierung des Allyl-Systems (Verlängerung der C2–C3-Bindung von 140 auf 147 pm), stärkeren Pyramidalisierung an C3 (die Winkelsumme sinkt von 350.4 auf 343°) und, besonders auffallend, einer Verminderung der Chelatisierung durch die Heteroatome (Verlängerung Li1–N1 von 216 auf 259 pm und Li1–O1 von 185 auf 230 pm).

Abgesehen von diesen zu verstehenden Abweichungen wird die Festkörperstruktur in ihren wesentlichen Aspekten von MNDO richtig wiedergegeben: S-Konfiguration an den

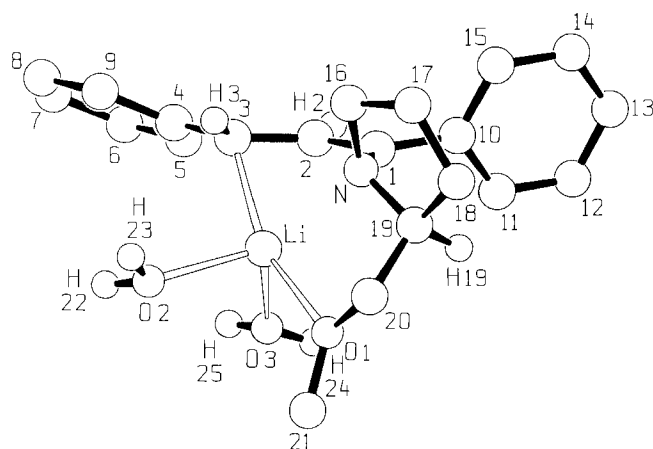
Atomen C3 und C103, Verdrillung von Amin- und Allyl-ebene, Pyramidalisierung am Stickstoffatom, in-Konformation und Chelatisierung des Lithiumatoms. Dies macht sich auch in einer recht guten Übereinstimmung der meisten Bindungs- und Diederwinkel bemerkbar.



Unsolvatisiertes **9**: Bildungsenthalpie = -0.7 kcal/mol



Monohydrat von **9**: Bildungsenthalpie = -71.3 kcal/mol



Dihydrat von **9**: Bildungsenthalpie = -134.6 kcal/mol

Abb. 4. MNDO-Strukturen von **9** sowie seinem Mono- und Dihydrat

In Abb. 4 sind die Ergebnisse von MNDO-Rechnungen zur oben skizzierten, etherinduzierten Dissoziation des Dimers von **9** wiedergegeben.

Während die Dissoziation ohne zusätzliche Solvation erwartungsgemäß mit 17.6 kcal/mol stark endotherm ist, wird die Energiebilanz bei Solvation mit Wassermolekülen als Modell für Ether-Lösungsmittel im Monohydrat mit -1.8 kcal/mol und im Dihydrat gar mit -6.6 kcal/mol deutlich exotherm. Wie die Abbildungen 3 und 4 zeigen, wird nach MNDO weder durch Dissoziation noch Solvation die Geometrie von **9** nachhaltig verändert.

Wir sehen dies als Bestätigung des von uns bisher verwendeten Modells **8** und der oben gemachten, eher intuitiven Ableitung der Lösungsstruktur aus der Festkörperstruktur an.

Tab. 2. Koordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für **9**. $U(\text{eq.}) = 1/3 \sum_{ij} (U_{ij} \cdot a_i^* \cdot a_j^* \cdot a_i \cdot a_j)$

Atom	x/a	y/b	z/c	U(eq.)
O1	0.4382(3)	0.2616(3)	0.0179(2)	0.048(2)
O101	0.4847(4)	0.2040(3)	0.2212(3)	0.052(2)
N1	0.4213(3)	0.4377(3)	0.0385(3)	0.034(2)
N101	0.6630(4)	0.1763(3)	0.2069(3)	0.034(2)
C1	0.3751(5)	0.4392(4)	0.1001(4)	0.032(3)
C2	0.4234(5)	0.4271(4)	0.1542(3)	0.030(3)
C3	0.5146(5)	0.4162(4)	0.1610(3)	0.035(3)
C4	0.5573(5)	0.4176(4)	0.2241(3)	0.028(3)
C5	0.5114(5)	0.4031(4)	0.2822(4)	0.036(3)
C6	0.5539(6)	0.4101(4)	0.3419(3)	0.045(4)
C7	0.6428(6)	0.4293(4)	0.3447(4)	0.049(4)
C8	0.6902(5)	0.4408(4)	0.2898(4)	0.051(3)
C9	0.6472(5)	0.4347(4)	0.2294(4)	0.038(3)
C10	0.2797(5)	0.4625(5)	0.1004(3)	0.034(3)
C11	0.2237(5)	0.4208(5)	0.1438(3)	0.044(3)
C12	0.1356(6)	0.4438(6)	0.1495(4)	0.064(4)
C13	0.0994(6)	0.5090(6)	0.1087(4)	0.057(4)
C14	0.1533(6)	0.5469(5)	0.0649(4)	0.050(3)
C15	0.2387(6)	0.5242(5)	0.0606(3)	0.041(3)
C16	0.4614(5)	0.5226(5)	0.0157(3)	0.050(3)
C17	0.4588(6)	0.5182(5)	-0.0578(3)	0.064(4)
C18	0.4351(5)	0.4211(5)	-0.0715(3)	0.057(4)
C19	0.3750(5)	0.3981(5)	-0.0166(3)	0.045(3)
C20	0.3581(5)	0.3020(5)	-0.0032(4)	0.055(4)
C21	0.4272(6)	0.1747(5)	0.0261(4)	0.065(4)
C101	0.6699(5)	0.1301(4)	0.1463(3)	0.037(3)
C102	0.6629(5)	0.1756(5)	0.0914(3)	0.034(3)
C103	0.6519(5)	0.2675(4)	0.0830(3)	0.034(3)
C104	0.6600(5)	0.3079(4)	0.0212(4)	0.029(3)
C105	0.6821(5)	0.3983(5)	0.0168(3)	0.042(3)
C106	0.6921(5)	0.4391(5)	-0.0422(4)	0.047(3)
C107	0.6818(5)	0.3935(6)	-0.0986(4)	0.058(4)
C108	0.6566(5)	0.3053(5)	-0.0956(4)	0.047(3)
C109	0.6446(5)	0.2657(4)	-0.0372(3)	0.039(3)
C110	0.6930(5)	0.0347(4)	0.1467(3)	0.029(3)
C111	0.6565(5)	-0.0212(4)	0.1008(3)	0.042(3)
C112	0.6795(6)	-0.1061(5)	0.0968(4)	0.055(4)
C113	0.7380(6)	-0.1402(5)	0.1404(4)	0.052(3)
C114	0.7748(5)	-0.0890(5)	0.1871(4)	0.055(4)
C115	0.7507(5)	-0.0006(5)	0.1895(3)	0.038(3)
C116	0.7458(6)	0.2117(4)	0.2344(3)	0.052(3)
C117	0.7352(7)	0.2024(5)	0.3070(4)	0.079(4)
C118	0.6378(7)	0.1833(5)	0.3173(3)	0.070(4)
C119	0.6148(7)	0.1306(5)	0.2592(4)	0.057(4)
C120	0.5188(7)	0.1223(5)	0.2444(4)	0.069(4)
C121	0.3921(6)	0.2026(6)	0.2143(5)	0.086(5)
Li1	0.5155(9)	0.3363(8)	0.0597(6)	0.051(5)
Li2	0.5712(8)	0.2736(7)	0.1821(6)	0.044(5)
C201	0.0605(5)	0.8044(6)	0.3219(4)	0.086(5)
C202	0.0930(5)	0.8887(6)	0.3307(4)	0.083(5)
C203	0.0888(5)	0.9491(6)	0.2807(4)	0.079(4)
C204	0.0237(5)	0.7806(6)	0.2630(4)	0.092(5)
C205	0.0520(5)	0.9252(6)	0.2219(4)	0.108(6)
C206	0.0195(5)	0.8409(6)	0.2130(4)	0.109(6)
C207	-0.0099(9)	0.6906(6)	0.2467(5)	0.151(7)
C301	0.166(1)	0.1732(5)	0.4710(3)	0.148(8)
C302	0.236(1)	0.2025(5)	0.5084(3)	0.158(9)
C303	0.323(1)	0.1879(5)	0.4884(3)	0.29(2)
C304	0.339(1)	0.1441(5)	0.4309(3)	0.32(2)
C305	0.269(1)	0.1147(5)	0.3935(3)	0.30(1)
C306	0.182(1)	0.1293(5)	0.4135(3)	0.18(1)
C307	0.0709(9)	0.190(1)	0.4858(7)	0.30(1)

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 260) und dem Fonds der chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. W. Thiel, Wuppertal, danken wir für die MNDO-Berechnung des Dimeren von 9.

Experimenteller Teil

Darstellung der Kristalle von 9: Eine Lösung von 0.10 g (0.32 mmol) 3-[(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidino]-1,3-diphenylpropen²⁾ in 2.5 ml absol. Toluol wird bei 0°C mit 0.39 mmol *n*-BuLi in Hexan (1.7 M) versetzt. Nach 24 h bei Raumtemp. lassen sich tiefrote Einkristalle unregelmäßiger Form isolieren.

Röntgenstrukturanalyse der 1-Aminoallyllithium-Verbindung 9: Ein Kristall der Größe 0.7 × 0.5 × 0.35 mm wurde für die Aufnahme der Reflexintensitäten benutzt. Summenformel C₂₂H₂₈Li₂N₂O₂ · (C₇H₈)₂, Molmasse 811.01; *F*(000) = 1744; orthorhombisch, Raumgruppe *P*2₁2₁2₁ (Nr. 19). Gitterkonstanten *a* = 1514.1(2), *b* = 1533.8(2), *c* = 2082.7(2) pm, *V* = 4837(1) · 10⁶ pm³, ermittelt nach Zentrierung von 25 Reflexen im Bereich Θ = 30–40°, *Z* = 4, *D_r* = 1.114 gcm⁻³, μ(Cu-Kα) = 4.7 cm⁻¹, Messung mit einem CAD4-Diffraktometer (Enraf-Nonius, Cu-Kα-Strahlung, λ = 154.184 pm, Graphit-Monochromator), Meßtemperatur = 193 ± 5 K, Meßbereich 2.0° ≤ Θ < 55°, *h*(0/13), *k*(-14/14), *l*(0/19), ω-Scan, Scanbreite (0.8 + 0.14 tgΘ)° ± 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung. Kontrollreflexe: alle 3600 s je 3 Reflexe auf Zersetzung, alle 250 s je 3 auf Orientierung. Nach Lp-Korrektur und Mittelung verbleiben von 4199 gemessenen Reflexen 3777 (*R_{int}* = 0.0207), von denen 3665 mit *F_o* ≥ 3σ(*F_o*) als beobachtet angesehen wurden. Lösung mit Direkten Methoden³¹⁾, Verfeinerung mit der „full-matrix-least-squares“-Methode³²⁾, alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome außer denen an C2, C3, C102, C103 auf berechneten Positionen mit festen isotropen Temperaturfaktoren, Extinktionsparameter 3.5(2) · 10⁻⁷, *R* = 0.066, *wR* = 0.059, 554 Parameter. Minimiert wurde der Ausdruck Σw(|*F_o* - |*F_c*||², Gewichtung: *w* = 1/σ²(*F_o*). Mittlerer „Shift/Error“ 0.003 im letzten Verfeinerungszyklus, maximale Restelektronendichte 0.39 e/Å³. Ungewöhnlich hohe Temperaturfaktoren deuten auf eine Fehlordnung der Toluolmoleküle hin. Alle Berechnungen wurden auf einem Rechner Micro-VAX II durchgeführt^{33–35)}. Koordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tab. 2 aufgeführt.

CAS-Registry-Nummern

9: 126898-95-1 / 9 · H₂O: 126898-96-2 / 9 · 2 H₂O: 126925-15-3 / (9 · PhMe)₂: 126925-42-6 / (3S)-[(S)-2-(Methoxymethyl)pyrrolidino]-1,3-diphenylpropene: 123624-40-8

¹⁾ III. Mitteilung: H. Ahlbrecht, H. Sommer, *Chem. Ber.* **123** (1990) 829.

²⁾ H. Sommer, *Dissertation*, Universität Gießen, 1990.

³⁾ W. N. Setzer, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 353; D. Seebach, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1624; G. Boche, *Angew. Chem.* **101** (1989) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 277.

⁴⁾ H. Ahlbrecht, K. Zimmermann, G. Boche, G. Decher, *J. Organomet. Chem.* **262** (1984) 1, und dort zitierte Literatur.

⁵⁾ H. Köster, E. Weiss, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3422.

⁶⁾ G. Decher, G. Boche, *J. Organomet. Chem.* **259** (1983) 31; T. Clark, C. Rohde, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **2** (1983) 1344.

⁷⁾ U. Schürmann, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **322** (1987) 299.

⁸⁾ Anwendung der Isotopen-Störmethode von Saunders durch drei Arbeitsgruppen: ^{8a)} M. Schlosser, M. Stähle, *Angew. Chem.* **92**

(1980) 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 487; M. Stähle, M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* **220** (1981) 277. — ^{8b)} S. Brownstein, S. Bywater, D. J. Worsfold, *J. Organomet. Chem.* **199** (1980) 1. — ^{8c)} W. Neugebauer, P. v. R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **198** (1980) C1. — ^{8d)} W. R. Winchester, W. Bauer, P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 177.

⁹⁾ 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.

¹⁰⁾ Allyllithium ist in THF dimer^{8d)}. Nach eigenen Messungen²⁾ mit einer Kryoskopieapparatur nach Bauer und Seebach [W. Bauer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 1972] liegt 1,3-Diphenylallyllithium in THF bei -108°C in einem Monomer-Dimer-Gleichgewicht vor: *n* = 1.11 ± 0.03 (*c* = 37.42 mmol/kg), *n* = 1.40 ± 0.01 (*c* = 75.59 mmol/kg), *n* = 1.42 ± 0.03 (*c* = 118.99 mmol/kg).

¹¹⁾ Letzte Zusammenfassungen zur Homoconolat-Problematik: D. Hoppe, *Angew. Chem.* **96** (1984) 930; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 932; N. H. Werstik in *Unpoled Synthons* (T. A. Hase, Ed.), S. 173, Wiley, New York 1987.

¹²⁾ J. F. Biellmann, J.-B. Ducep, *Org. React.* **27** (1982) 1.

¹³⁾ H. Ahlbrecht, *Chimia* **31** (1977) 391.

¹⁴⁾ D. Seebach, T. Maetzke, R. K. Haynes, M. N. Paddon-Row, S. S. Wong, *Helv. Chim. Acta* **71** (1988) 299.

¹⁵⁾ H. Ahlbrecht, G. Rauchsvalbe, *Synthesis* **1973**, 417; G. Rauchsvalbe, H. Ahlbrecht, *ibid.* **1974**, 663.

¹⁶⁾ H. Ahlbrecht, J. Eichler, *Synthesis* **1974**, 672.

¹⁷⁾ ^{17a)} H. Ahlbrecht, G. Bonnet, D. Enders, G. Zimmermann, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 3175. — ^{17b)} H. Ahlbrecht, D. Enders, L. Santowski, G. Zimmermann, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1995.

¹⁸⁾ H. Ahlbrecht, K. Zimmermann, unveröffentlichte Ergebnisse; K. Zimmermann, *Dissertation*, Universität Gießen, 1983.

¹⁹⁾ R. C. Bingham, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 535.

²⁰⁾ J. Eichler, *Dissertation*, Universität Gießen, 1976.

²¹⁾ S. Inagaki, K. Iwase, N. Goto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1984**, 2019.

²²⁾ S. P. Patterman, I. L. Karle, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 1150.

²³⁾ M. A. Beno, H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **4** (1985) 2117.

²⁴⁾ Jüngste Zusammenfassung zur Struktur von Benzylolithiumverbindungen: W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2303.

²⁵⁾ K. L. Brown, L. Damm, J. D. Dunitz, A. Eschenmoser, R. Hobi, C. Kratky, *Helv. Chim. Acta* **61** (1978) 3108.

²⁶⁾ P. M. VanMeerssche, G. Germain, J. P. Declercq, A. Collens, *Acta Cryst., Sect. B*, **35** (1979) 907.

²⁷⁾ Die MNDO-Rechnungen²⁾ wurden mit dem QCPE-Programm 353²⁸⁾, das auf 55 Atome und 135 Basissätze hochgesetzt und mit den Parametern für Lithium²⁹⁾ erweitert wurde, mit dem Rechner CDC-Cyber 860 des Hochschulrechenzentrums der Universität Gießen durchgeführt. Die Berechnung des Dimeren 9 erfolgte durch Prof. Dr. W. Thiel, Wuppertal.

²⁸⁾ M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899, 4907; *Quantum Chemistry Program Exchange Newsletters*, Bd. 63, Programm 353, Indiana University, Bloomington.

²⁹⁾ Die Parameter (W. Thiel, T. Clark; unveröffentlicht) wurden entnommen: *Quantum Chemistry Program Exchange Bulletin*, Bd. 3, Programm 455, Indiana University, Bloomington.

³⁰⁾ P. v. R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* **55** (1983) 355; **56** (1984) 151.

³¹⁾ G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen 1986.

³²⁾ G. M. Sheldrick, SHELXS-76, *Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.

³³⁾ A. L. Spek, PLATON 88, *Program for Geometrical Analysis of Crystal Structures*, Utrecht 1988.

³⁴⁾ E. Keller, SCHAKAL-88B, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg 1988.

³⁵⁾ Weitere Einzelheiten zu Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320098, der Autorennamen und des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.