

147. Über die Wechselwirkung zwischen Lithium-enolaten und sekundären Aminen in Lösung und im Kristall

von Thomas Laube¹⁾, Jack D. Dunitz und Dieter Seebach*

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum,
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich

Herrn Prof. Dr. Albert Eschenmoser, dem verehrten Kollegen und Freund, zum 60. Geburtstag gewidmet

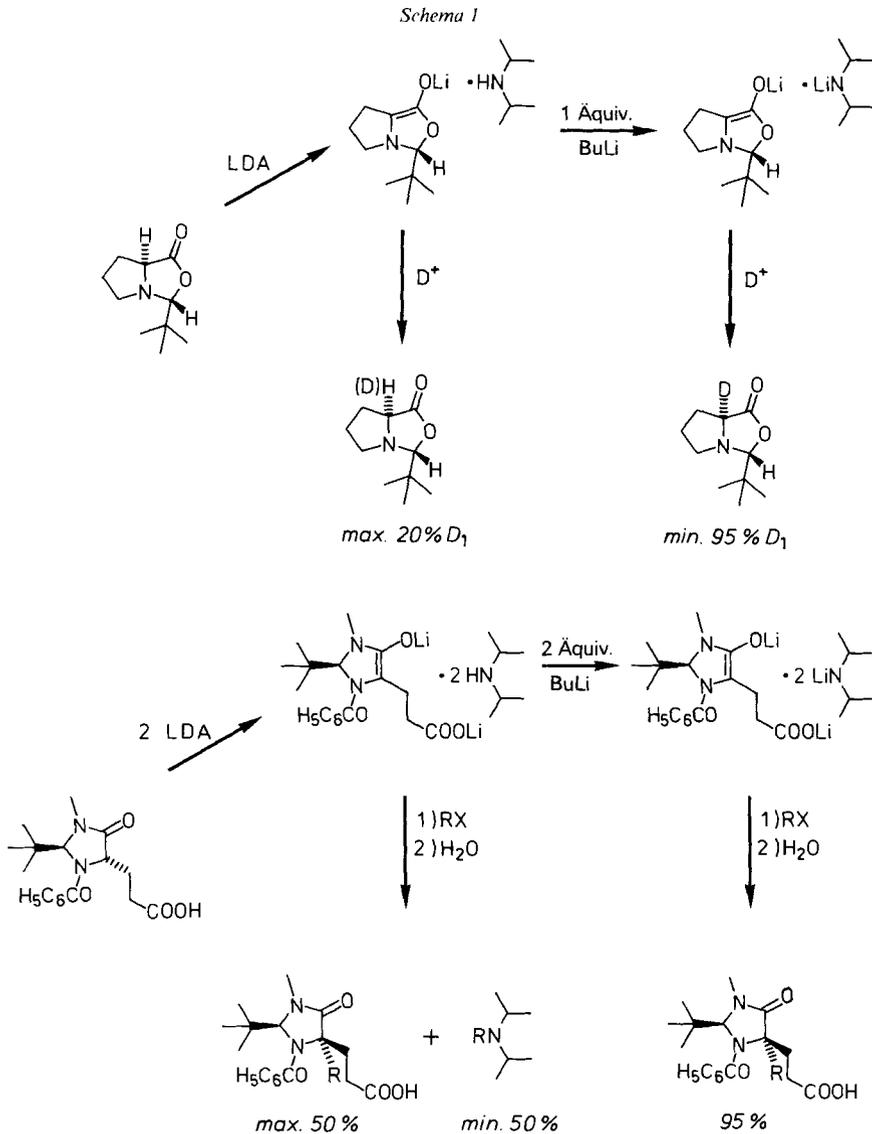
(12.VI.85)

On the Interaction between Lithium Enolates and Secondary Amines in Solution and in the Crystal

When lithium derivatives generated by lithium diisopropylamide (LDA) are quenched with a D^+ source (large excess of ROD), there is frequently only partial deuterium incorporation (non-stoichiometric effect, *Scheme 1*). Experiments with *tert*-butyl 2-methylpropionate (**1**) and its deuterated derivative (2-D)-**1** and LDA indicate that the lack of deuteration is not caused by an isotope effect (*Scheme 2*). A H-bonded complex between the amine (R_2NH) and the Li-derivative was envisioned as being responsible for the observed effects. Some crystalline Li-enolate solvates with secondary amines were isolated, and gave rise to only partially deuterated products upon quenching with AcOD/CD₃OD (*Table 1*). Enolates containing the Li-chelating diamine *N,N,N'*-trimethylethylenediamine (TriMEDA) turned out to be especially suitable for the isolation of single crystals. Thus, two X-ray crystal-structure analyses were undertaken to obtain detailed information about the geometry and bonding in such complexes. The structures of the dimeric *N,N*-dimethyl-propionamide lithium (*Z*)-enolate ($[2(Z)-4 \cdot 2 \text{TriMEDA}]$; *R* value 0,049, see *Eqn. 2, Figs. 2, 4 and 5*) and of the dimeric pinacolone lithium enolate ($[26 \cdot 2 \text{TriMEDA}]$; *R* value 0,082, see *Eqn. 3 and Figs. 3, and 6*) were determined. In both centrosymmetric dimeric structures there is a Li-O-Li-O four-membered ring and a H-bridge between TriMEDA and the enolate moiety. In the case of the amide enolate (*Z*)-4·TriMEDA the bridge points from the amine N-atom to the pyramidalized, enamine-type N-atom of the enolate ($N \cdots N$ distance 3.173(1) Å, $H \cdots N$ distance 2.21 Å). In the complex 6·TriMEDA of the ketone enolate there is a H-bridge pointing from the amine N-atom to the enolate double bond ($N \cdots C_{\text{terminal}}$ distance 3.45(1) Å, $H \cdots C_{\text{terminal}}$ distance 2.62 Å; see *Table 3*). The geometries of the TriMEDA-Li fragments in the two structures are compared with those of standard TMEDA-Li moieties (*Table 2*). The two structures are discussed and interpreted using the structure correlation principle: the intermolecular interactions seen in these complexes are considered as points on the reaction coordinates of conversions between the species involved. Thus, they resemble the approach of a secondary amine in the protonation of an enamine N-atom and of an enolate C-atom. At the same time, they represent the final stages of deprotonation of an enammonium ion and of a ketone. The $N-H \cdots N$ bridge in **4** is in agreement with experimental observations and with calculations by Müller, indicating that enamines are kinetically protonated on the N-atom. From the pinacolone enolate structures which are now known, *a*) possible transition states of deprotonation of carbonyl compounds by Li-amide bases (*Figs. 7 and 8*), *b*) the hypothetical structure of a (*i*-Pr)₂NH/ethyl *tert*-butyl ketone (*E*)-enolate (*Fig. 8b* and *Fig. in Footnote 18*), *c*) the approach of the two trigonal centers in an aldol-addition reaction, and the *d*) trajectory of electrophile attack on a double bond (*Fig. 9*) are deduced using simple molecular modeling without energy minimization. A comparison with and a discussion of the experimental and theoretical investigations about these same processes by Ireland, Corey, Dauben, Williard, and Houk are given. Finally, we believe that the H-bonding discovered in the crystal structures (*Z*)-4·TriMEDA and 6·TriMEDA is relevant to what Cram once called the 'conducted-tour' mechanism of base-catalyzed racemizations.

¹⁾ Enthält Teile der Dissertation von Th. L., ETH Zürich, Nr. 7649 (1984).

1. Beobachtungen nicht-stöchiometrischer Effekte bei der Deuterolyse von Li-Verbindungen. – In der lithiorganischen Chemie stellt man oft fest, dass die Reaktion zwischen Enolaten, die durch Deprotonierung von Carbonylverbindungen mit sekundären Lithiumamiden wie Lithiumdiisopropylamid (LDA) hergestellt wurden, und D^+ -Quellen wie D_2O , CD_3OD , CD_3COOD nur eine unvollständige Deuterierung ergibt. So beschrieb Creger [1] 1970, dass das Li_2 -Derivat von Isobuttersäure ein (1:1)-Addukt mit $(i-Pr)_2NH$ bildet, das beim Versetzen mit D_2O keine α -deuterierte Isobuttersäure ergibt. Pfeffer [2] berichtete, dass von *o*- und *p*-Tolylsäure nach der doppelten Deprotonierung

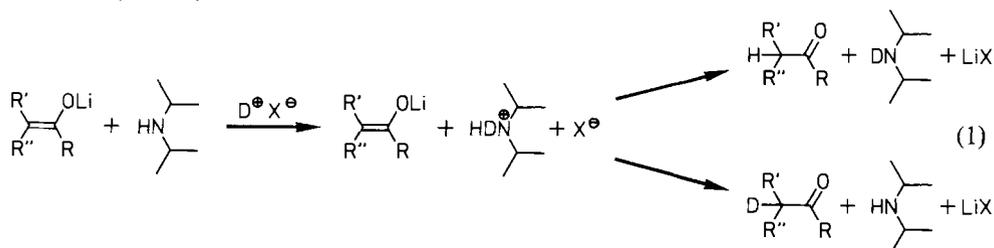


mit 2 Äquiv. LDA und Umsetzung mit D₂O nur 6 bzw. 32% der Moleküle D enthalten, und dass umgekehrt aus dem Li₂-Derivat von *p*-Tolylsäure nach Entfernen des (i-Pr)₂NH, Zugabe von (i-Pr)₂ND und anschliessender Umsetzung mit H₂O ein Produkt entstand, von dem noch 52% der Moleküle D enthielten. Wir bemerkten [3], dass nach Versetzen der Li-Enolate von Oxazolidinonen und Imidazolidinonen mit D⁺-Quellen die Produkte einen Deuterierungsgrad von weniger als 20% aufwiesen, dass aber Entfernen des (i-Pr)₂NH durch Abpumpen oder Umwandeln mit 1 Äquiv. BuLi in LDA vor der Umsetzung mit der D⁺-Quelle eine praktisch quantitative Deuterierung der α-Position bewirkt (s. *Schema 1*).

Ebenfalls in unserer Arbeitsgruppe wurde beobachtet [4], dass die von Asparagin- und Glutaminsäure abgeleiteten Imidazolidinon-enolate in Gegenwart von (i-Pr)₂NH nur zu max. 50% methyliert oder benzyliert werden, und dass daneben Me(i-Pr)₂N bzw. Bzl(i-Pr)₂N bei der Umsetzung mit MeI bzw. BzlBr entstehen (s. *Schema 1*). *Newcomb* und *Davenport* [5] konnten das mit LDA hergestellte Enolat eines *N*-Benzoylglycineresters durch Abfangen mit DCl/D₂O nur zu 62% deuterieren.

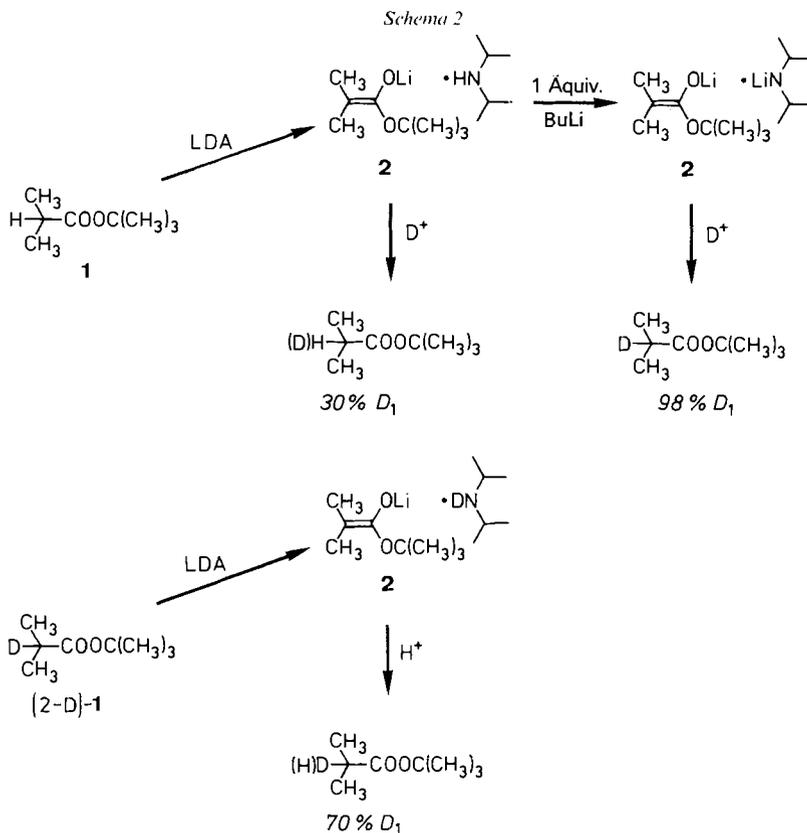
Ganz allgemein ist festzustellen, dass bei LDA-erzeugten Li-Derivaten die Deuterolyse oft *kein* Kriterium für deren erreichten Lithiierungsgrad liefert!

2. Welche Mechanismen erklären die unvollständige Deuterierung? – Die in *Schema 1* beschriebenen Ergebnisse liessen sich erklären, wenn man annehmen würde, dass die sich *frei in Lösung* bewegendes (i-Pr)₂NH-Moleküle bei der Zugabe einer D⁺-Quelle zuerst in Ammoniumionen (i-Pr)₂NHD⁺ verwandelt werden, welche dann als die *eigentlichen* Säuremoleküle die Enolate protonieren bzw. deuterieren. Da bei diesem Prozess in Konkurrenz zueinander eine (N–H)- oder eine (N–D)-Bindung gebrochen werden muss, könnten die von 50% verschiedenen Deuterierungsgrade durch einen Isotopeneffekt erklärt werden (s. *Gl. 1*).



Allerdings könnten die (i-Pr)₂NH-Moleküle auch *koordinativ* an die in Lösung im allgemeinen aggregierten Lithium-enolat-Moleküle *gebunden* sein, was nicht in Widerspruch zu den obengenannten Ergebnissen stünde. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu unterscheiden, führten wir ein ähnliches Experiment wie *Pfeffer* [2] durch, s. *Schema 2*: die Deuterolyse der durch LDA-Deprotonierung und die Hydrolyse des durch LDA-Dedeuterierung erzeugten Isobuttersäureester-enolates **2**.

Wenn die (i-Pr)₂NH- bzw. (i-Pr)₂ND-Moleküle in der Lösung frei beweglich wären und bei Zugabe des Abfangreagens (CD₃OD/CD₃COOD bzw. CH₃OH/CH₃COOH im unteren Fall in *Schema 2*) zuerst in (i-Pr)₂NHD⁺-Ionen verwandelt würden, so sollte der Deuterierungsgrad des isolierten Isobuttersäureesters in beiden Fällen *gleich* sein. Wenn die (i-Pr)₂NH- bzw. (i-Pr)₂ND-Moleküle aber an die Enolat-Aggregate gebunden bleiben, so könnte bei Annäherung eines D⁺(H⁺)-übertragenden Moleküls (*Schema 2*) zuerst das

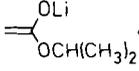
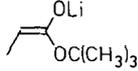
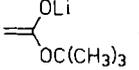
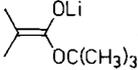
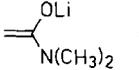
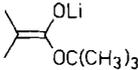
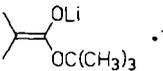


H- bzw. das D-Atom, das ursprünglich vom Estermolekül abstrahiert wurde, vom sekundären Amin auf das Enolat übertragen werden, da dieser Prozess intramolekularen Charakter besäße und somit schneller wäre. Eine solche Reaktion wäre formal eine elektrophile Substitution am N-Atom des sekundären Amins²⁾.

Die in Schema 2 dargestellten Ergebnisse lassen sich eher mit dem Modell der koordinativ gebundenen Amin-Moleküle als mit dem Modell der frei beweglichen Amin-Moleküle erklären. Da die gefundenen Deuterierungsgrade von 30 bzw. 70% aber deutlich von den Idealwerten dieses Modells 0 bzw. 100% verschieden sind, müssen neben dem postulierten Weg noch andere Reaktionswege verfügbar sein. So kann ein Teil der Protonierung bzw. Deuterierung vielleicht doch über frei in der Lösung bewegliche Amin-Moleküle ablaufen, da die Amin-Moleküle möglicherweise von den Enolat-Aggregaten abdissoziieren, was besonders in guten Donorlösungsmitteln wie THF denkbar ist, oder die Enolat-Einheit wird direkt protoniert bzw. deuteriert. Schliesslich muss noch in Betracht gezogen werden, dass die Carbonylverbindung **1** vielleicht – entgegen den meisten Beobachtungen – gar nicht vollständig deprotoniert (bzw. im Falle von (2-D)-**1** 'dedeuteriert') ist, so dass bei der Zugabe von D⁺-Quellen (bzw. H⁺-Quellen) prinzipiell

²⁾ Die Protonenleitfähigkeit in kristallinem *syn*-1,6:8,13-Bis(imino)[14]annulen [6] kann ebenfalls auf eine elektrophile Substitution am N-Atom zurückgeführt werden.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmte Deuterierungsgrade ($\pm 5\%$; bei CH_3CO -Verbindungen $\pm 10\%$) von Carbonylverbindungen, die durch Deuterolyse von sekundäre-Amine- (links) bzw. tertiäre-Amine- oder Ether-enthaltenen (rechts) Li-Enolat-Kristallen mit $\text{CD}_3\text{COOD}/\text{CD}_3\text{OD}$ erzeugt wurden

Zusammensetzung des Kristalls	Deuterierungsgrad	Zusammensetzung des Kristalls	Deuterierungsgrad
 • HNEt_2	30 %	 • TMEDA	95 %
 • HNEt_2	25 %	 • TMEDA	95 %
 • HNEt_2	60 %	 • 2 THF	95 %
 • TriMEDA	40 %		
6 • TriMEDA	50 %		
(Z)-4 • TriMEDA	30 %	(Z)-4 • TMEDA	95 %

nur ein Teil der Moleküle überhaupt reagieren kann. Um diese Möglichkeit auszuschließen, haben wir einige Li-Enolate mit sekundären Aminen kristallisiert (es bilden sich stets (1:1)-Komplexe). Nach Abtrennen von der Mutterlauge, Waschen und Trocknen wurden die Kristalle in NMR-Röhrchen übergeführt und bei tiefer Temperatur in $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CD}_3\text{COOD}$ gelöst. Die Deuterierungsgrade wurden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt (s. Tab. 1 und Fig. 1): sie ähneln denen, die man bei normal in Lösung hergestellten und

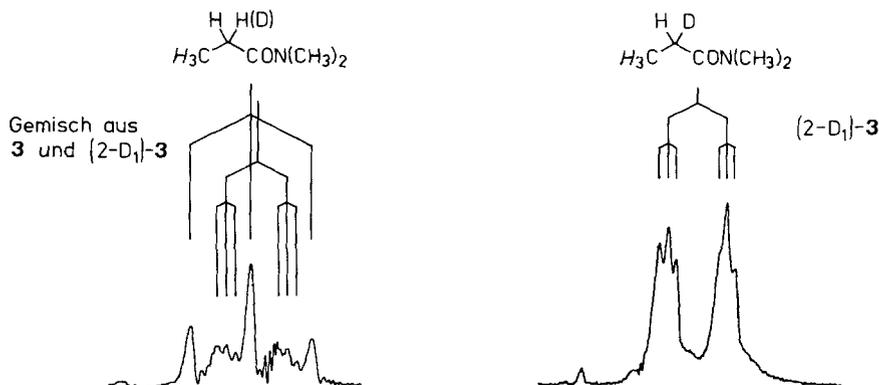


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Signale der $\text{CH}_3(3)$ -Gruppe von N,N-Dimethylpropionamid (3), nach Deuterolyse von Kristallen der Zusammensetzung **(Z)-4** • TriMEDA (links) bzw. **(Z)-4** • TMEDA (rechts). $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}, \text{D}) = 1,2 \text{ Hz}$.

dann abgefängenen Enolaten misst. Die Deuterolyse von Lithium-enolat-Kristallen, die keine sekundären, sondern nur tertiäre Amine (z. B. *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA)) oder Ether (z. B. THF) enthalten, ergibt stets vollständige Deuterierung (1D) in α -Stellung zur Carbonylgruppe.

3. Kristallstrukturen von Komplexen aus sekundären Aminen und Li-Enolaten. – Auch um mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse detaillierte Information über die Struktur von Assoziaten aus Li-Enolaten und sekundären Aminen zu erhalten, haben wir versucht, (*i*-Pr)₂NH-haltige Kristalle von Li-Enolaten zu züchten, was jedoch misslang. Erst die Verwendung von Et₂NH gestattete es uns, verschiedene Kristalle mit der Molzusammensetzung Li-Enolat/Amin 1:1 zu züchten (auch LiNEt₂ wird gelegentlich für die Deprotonierung von sterisch stark gehinderten Carbonylverbindungen verwendet [4] [7]). Leider waren die meisten dieser Kristalle *sehr* temperaturempfindlich. Trotz grossen Aufwands gelang es nicht, Röntgenstrukturanalysen durchzuführen, da alle im Diffraktometer montierten Kristalle nur sehr breite und schwache Reflexe zeigten, was ein Indiz für starke Unordnung sein kann (auch bei THF-haltigen Li-Enolat-Kristallen beobachtet man oft, dass die C-Atome der THF-Moleküle ungeordnet sind). Um dennoch Kristalle ausreichenden Streuvermögens zu erhalten, wurde den Lösungen mit LDA erzeugter Enolate *N,N,N'*-Trimethylethyldiamin (TriMEDA) zugesetzt, da aus vielen Vorversuchen bekannt war, dass der in der lithiumorganischen Chemie oft verwendete zweizählige Ligand *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) die Ausbildung guter Kristalle bewirkt und TriMEDA und TMEDA das gleiche Fragment N-CH₂-CH₂-N enthalten. Auf diese Weise gelang es uns, Kristalle des Li-(*Z*)-Enolates von *N,N*-Dime-

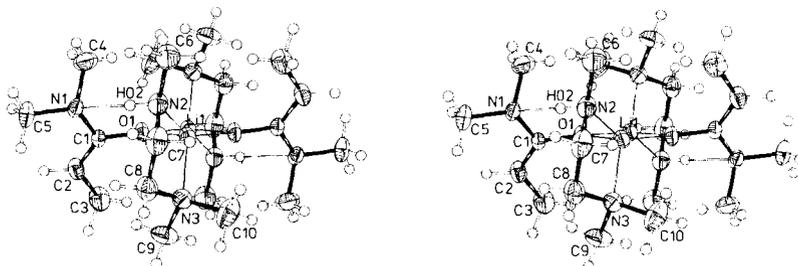


Fig. 2. Struktur des *N,N*-Dimethylpropionamid-lithium-(*Z*)-enolat/TriMEDA-Komplexes [2 (*Z*)-4 · 2 TriMEDA]. ORTEP-Stereozeichnung; die Ellipsoide wurden auf dem 50%-Niveau gezeichnet.

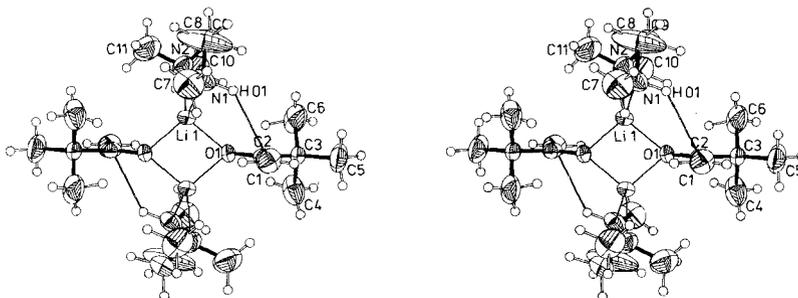
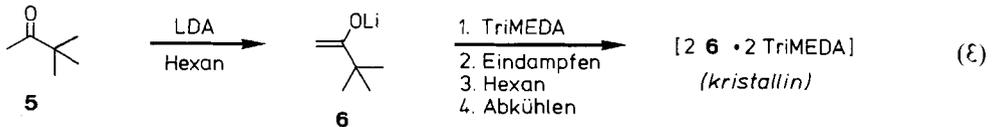
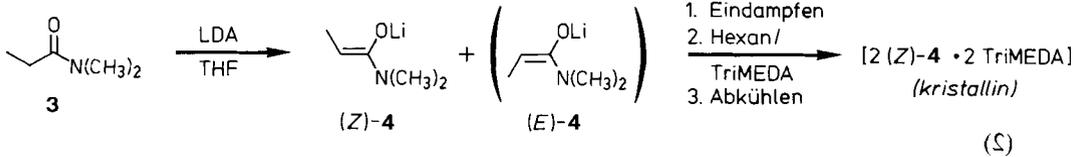
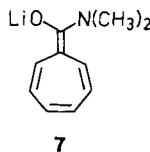


Fig. 3. Struktur des Pinakolon-lithium-enolat/TriMEDA-Komplexes [2 6 · 2 TriMEDA]. ORTEP-Stereozeichnung; die Ellipsoide wurden auf dem 50%-Niveau gezeichnet.

thylpropionamid ((*Z*)-**4**, s. *Gl. 2*) und des Li-Enolates **6** von Pinakolon (**5**; s. *Gl. 3*) mit je 1 Äquiv. TriMEDA zu erhalten und davon Röntgenstrukturanalysen anzufertigen. Beide Enolate bilden im Kristall zentrosymmetrische Dimere (s. *Fig. 2* und *3*) – im Gegensatz zu den THF- und TMEDA-solvatisierten Li-Enolat-Dimeren, welche C_2 -Symmetrie aufweisen [8] [9].



3.1. *Kristallstruktur des N,N-Dimethylpropionamid-lithium-(Z)-enolat Komplexes [2 (Z)-4 · 2 TriMEDA]*. Der zentrale (Li–O–Li–O)-Vierring besitzt leicht unterschiedliche Bindungslängen (Li(1)–O(1) = 1,896(2) Å, Li(1)–O(1') = 1,840(2) Å). Die (Li–O–Li)-Winkel betragen 85,00(9)°, die (O–Li–O)-Winkel 95,00(9)°. Die TriMEDA-Moleküle sind, ähnlich wie TMEDA-Moleküle in vielen anderen Fällen³⁾, chelatartig an jeweils ein Li-Atom gebunden. Das Enolat-Fragment in (*Z*)-**4**·TriMEDA ist, wie bei fast allen bisher bekannten Li-Enolaten⁴⁾, eben: die Pyramidalisierungen⁵⁾ Δ der Doppelbindung-C-Atome C(1) und C(2) sind nicht signifikant von Null verschieden, alle Diederwinkel sind nahe 0° bzw. nahe 180°. Die Bindung C(1)=C(2) ist 1,355(1) Å lang und damit gleich lang wie die entsprechenden (C=C)-Bindungen in den Ester-enolaten. Im Vergleich zum Cycloheptatriencarboxamid-enolat **7** [9] ist sie kürzer, da sie in (*Z*)-**4**·TriMEDA nicht in



Wechselwirkung mit einem anderen Doppelbindungssystem steht. Die Doppelbindung C(1)=C(2) ist (*Z*)-konfiguriert und entspricht damit den Vorhersagen [12] [13] (s. *Fig. 4*). Die Winkel um die Doppelbindungsatome weichen kaum von den erwarteten Werten ab. Das Amid-enolat-N-Atom N(1) ist wie bei **7** stark pyramidal ($\Delta = 0,394$ Å) und die beiden *N*-CH₃-Gruppen (C(4) und C(5)) stehen zur Doppelbindung wie bei den üblichen Enaminen [14] anticlinal bzw. synperiplanar (s. *Fig. 5*).

Die Geometrie des TriMEDA-Moleküls ist im Bereich des tertiären N-Atoms N(3) der Standardgeometrie von TMEDA-Molekülen sehr ähnlich, lediglich im Bereich um

³⁾ Die Standardgeometrie eines an ein Li-Atom gebundenen TMEDA-Moleküls ist in [10] beschrieben; s.a. das Propionsäure-(*tert*-butyl)ester-lithium-(*Z*)-enolat/TMEDA-Dimer in [8].

⁴⁾ Für Keton-enolate s. [11]; für Ester-enolate s. [8]; eine Ausnahme bildet das Heptafulvenolat aus [9].

⁵⁾ Unter der Pyramidalisierung versteht man den Abstand eines trivalenten Atomes von der durch seine drei Ligandatome aufgespannten Ebene.

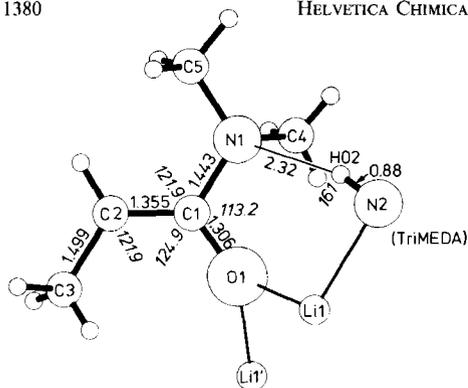


Fig. 4. Die wichtigsten geometrischen Daten aus der Kristallstruktur des *N,N*-Dimethylpropionamid-lithium-enolates (*Z*)-4·TriMEDA. Das TriMEDA-Molekül ist nur teilweise gezeichnet, um die H-Brücke zu verdeutlichen.

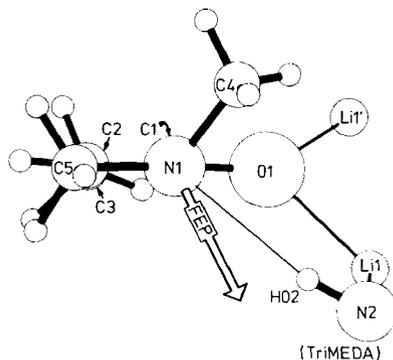


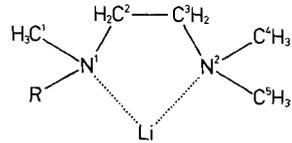
Fig. 5. Newman-Projektion entlang der Bindung $N(1)-C(1)$ im *N,N*-Dimethylpropionamid-lithium-enolat (*Z*)-4·TriMEDA. Der Pfeil beschreibt die angenommene Richtung des freien Elektronenpaares.

das sekundäre N-Atom $N(2)$ treten konformationelle Unterschiede auf. So steht die $[CH_3(6)-N(2)]$ -Bindung exakt antiplanar zur Bindung $C(7)-C(8)$, und das Proton $H(02)$ steht synclinal (s. Fig. 2). Die $N-CH_3$ -Gruppen in TMEDA-Molekülen weichen normalerweise um 10 bis 20° (Torsionswinkel $CH_3-N-CH_2-CH_2$) von diesen idealen Konformationen ab (s. Tab. 2).

Bemerkenswert ist die Ausbildung einer *H-Brücke* vom H-Atom $H(02)$ am N-Atom $N(2)$ des TriMEDA-Moleküls zum N-Atom $N(1)$ des Amid-enolat-Moleküls (s. Fig. 4 und 5). Die *H-Brücke* $N(2)-H(02)\cdots N(1)$ ist fast linear ($N(2)-H(02)\cdots N(1) = 161(2)^\circ$), allerdings ist die experimentell gefundene Bindungslänge $N(2)-H(02) = 0,88(3)$ Å sicher zu kurz. Daraus resultiert ein $[H(02)\cdots N(1)]$ -Abstand von $2,32(2)$ Å. Wenn man das Proton $H(02)$ entlang der Verbindungslinie $N(2)-H(02)$ so verschiebt, dass es einen Bindungsabstand $N(2)-H(02_{th}) = 1,01$ Å erhält [15], dann betragen der Abstand $N(1)\cdots H(02_{th}) = 2,21$ Å und der Winkel $N(2)-H(02_{th})\cdots N(1) = 159^\circ$. Wenn man für die Beschreibung der Richtung des freien Elektronenpaares (FEP; s. Fig. 5) am Amid-enolat-N-Atom annimmt, dass der Vektor $N(1)-FEP$ mit den Bindungen $N(1)-C(1)$, $N(1)-C(4)$ und $N(1)-C(5)$ jeweils den gleichen Winkel (in diesem Fall: $105,8^\circ$) einschliesst, dann betragen die Winkel $H(02)\cdots N(1)-FEP = 24^\circ$ und $H(02_{th})\cdots N(1)-FEP = 23^\circ$. Das Amin-Proton $H(02)$ kann sich also (wahrscheinlich aus sterischen Gründen) nicht auf der $[N(1)-FEP]$ -Geraden dem Amid-enolat-N-Atom nähern. Der $[N(1)\cdots N(2)]$ -Abstand beträgt $3,173(1)$ Å und liegt damit sehr nahe beim Mittelwert für $(N\cdots N)$ -Abstände bei $(N-H\cdots N)$ -Brücken ($3,10$ Å; [16]).

3.2. Kristallstruktur des Pinakolon-lithium-enolat-Komplexes [$2 \cdot 6 \cdot 2$ TriMEDA]. Um eine Wechselwirkung des sekundärenamins mit dem eigentlichen Enolat-Fragment ($C=C-O$) sichtbar zu machen, durfte das Enolat also keine weiteren elektronenreichen Heteroatome wie N (Amid-enolate) oder O (Ester-enolate) enthalten. Damit blieben nur noch Keton-enolate (und Aldehyd-enolate) als geeignete Untersuchungsobjekte übrig. Von mehreren getesteten Li-Enolaten bildete lediglich das Pinakolon-enolat **6** für die Röntgenstrukturanalyse geeignete TriMEDA-haltige Kristalle, die jedoch auf Grund von Unordnung wesentlich ungenauere Ergebnisse als (*Z*)-4·TriMEDA lieferten.

Tab. 2. Vergleich der Geometrien der TriMEDA-Li-Fragmente ($R = H$) von [2 (Z)-4·2TriMEDA] und [2 6·2 TriMEDA] mit der Geometrie von TMEDA-Li-Fragmenten ($R = CH_3$).



Abstände in Å, Winkel und Torsionswinkel in °.

	[2 (Z)-4·2 TriMEDA]	[2 6·2 TriMEDA]	TMEDA-Standardgeometrie [10]
R	H(02)	H(01X) ^{a)}	CH ₃
N ¹	N(2)	N(1)	
N ²	N(3)	N(2)	
C ¹	C(6)	C(7)	
C ²	C(7)	C(8)	
C ³	C(8)	C(9)	
C ⁴	C(9)	C(10)	
C ⁵	C(10)	C(11)	
Li	Li(1)	Li(1)	
N ¹ -C ¹	1,457(3)	1,44(2)	1,468(3)
N ¹ -C ²	1,457(2)	1,39(1)	1,477(2)
N ¹ -R	0,88(3)	1,01 ^{a)}	1,468(3)
N ² -C ³	1,462(2)	1,53(1)	1,477(2)
N ² -C ⁴	1,461(3)	1,48(1)	1,468(3)
N ² -C ⁵	1,456(2)	1,38(1)	1,468(3)
C ² -C ³	1,518(3)	1,49(1)	1,515(2)
Li-N ¹	2,152(2)	2,11(1)	
Li-N ²	2,128(2)	2,09(1)	
C ¹ -N ¹ -C ²	111,9(1)	114(1)	109,6(2)
C ¹ -N ¹ -R	111(2)	109 ^{a)}	109,6(2)
R-N ¹ -C ²	106(2)	108 ^{a)}	109,6(2)
N ¹ -C ² -C ³	109,8(1)	112(1)	111,4(4)
C ² -C ³ -N ²	111,7(1)	112,6(8)	111,4(4)
C ³ -N ² -C ⁴	109,9(1)	110,5(7)	109,6(2)
C ³ -N ² -C ⁵	111,7(1)	106,3(8)	109,6(2)
C ⁴ -N ² -C ⁵	110,0(1)	115,3(7)	109,6(2)
C ¹ -N ¹ -C ² -C ³	-179,8(1)	-168(1)	
Li-N ¹ -C ² -C ³	-34,9(1)	-24(1)	
R-N ¹ -C ² -C ³	+59(2)	+71 ^{a)}	
N ¹ -C ² -C ³ -N ²	+57,8(1)	+50(1)	60(1)
C ² -C ³ -N ² -C ⁴	-164,1(1)	-168,4(8)	
C ² -C ³ -N ² -C ⁵	+73,4(1)	+74,0(9)	

^{a)} Die Koordinaten von H(01X) wurden berechnet⁶⁾.

Der zentrale Vierring von [2 6·2 TriMEDA] besitzt näherungsweise gleiche (Li-O)-Abstände (Li(1)-O(1) = 1,90(1) Å; Li(1)-O(1') = 1,87(1) Å), die Winkel betragen Li(1)-O(1)-Li(1') = 82,6(5)° und O(1)-Li(1)-O(1') = 97,4(5)°. Das Enolat-Anion von **6** in [2 6·2 TriMEDA] unterscheidet sich nicht signifikant von den Enolat-Anionen von **6** in

⁶⁾ Die Berechnung der Koordinaten von H(01) geschah unter der Annahme, dass sich die TriMEDA-Li-Fragmente in den beiden hier beschriebenen Komplexen so ähnlich wie möglich sein sollten, was angesichts des Vergleiches der inneren Koordinaten, die nur Nicht-H-Atome betreffen, gerechtfertigt erscheint. Die Verfeinerung unter Nebenbedingungen bereitet im SHELX-System keine Schwierigkeiten. Bei der anschließenden Verfeinerung im XRAY-System wurde H(01) fixiert. Für Tab. 2 und die Diskussion haben wir die Position des an N(1) gebundenen Protons noch einmal in Bezug auf die endgültigen Koordinaten der Nicht-H-Atome berechnet und nennen diese Lage des Protons H(01X); es hat die Kristallkoordinaten $x = 0,0432$; $y = 0,0242$; $z = 0,3198$.

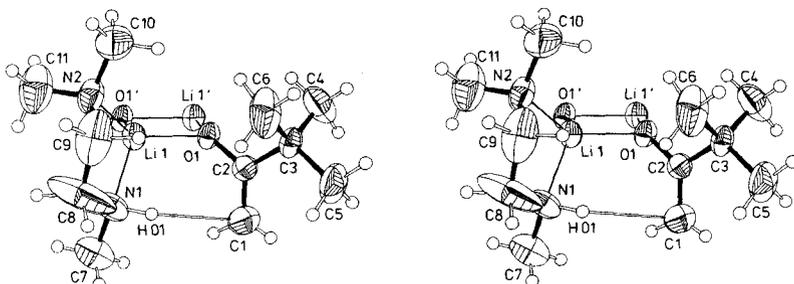


Fig. 6. Ausschnitt aus dem Pinakolon-lithium-enolat/TriMEDA-Komplex [2·6·2 TriMEDA]. ORTEP-Stereoezeichnung; die Ellipsoide wurden auf dem 50%-Niveau gezeichnet.

Tab. 3. Die wichtigsten Abstände, Winkel und Torsionswinkel für die Beschreibung der (N-H···C)-Brücke in [2·6·2 TriMEDA]

Abstände [Å]	Winkel [°]	Torsionswinkel [°]
H(01X)···C(1) 2,62	N(1)-H(01X)···C(1) 140	O(1)-C(2)-C(1)···H(01X) -60
H(01X)···C(2) 2,73	N(1)-H(01X)···C(2) 135	
H(01X)···O(1) 2,76	N(1)-H(01X)···O(1) 108	C(1)-C(2)-O(1)···H(01X) +57

[4·6·4 THF] ([11], s.a.⁷⁾). Das TriMEDA-Molekül weist einige ungewöhnliche Bindungslängen auf, was eine Folge der Unordnung ist (s. Tab. 2). Besonders die C-Atome CH₂(8) und CH₂(9) weisen mit ihren grossen Schwingungsellipsoiden darauf hin. Daher konnten nur einige H-Atome experimentell gefunden werden, die anderen (auch das an das N-Atom gebundene Proton H(01) bzw. H(01X)⁶) mussten berechnet werden. Wegen der Unordnung der CH₂-C-Atome des Liganden (möglicherweise eine Folge verschiedener twistartiger Konformationen des (Li-N-C-C-N)-«Fünfringes»⁸⁾) stellt die berechnete Position von H(01X) nur einen Mittelwert dar. Der bemerkenswerteste Aspekt dieser Struktur ist die Wechselwirkung von H(01X) mit dem Enolat- π -System. Die wichtigsten geometrischen Daten dieses Fragments sind in Tab. 3 dargestellt.

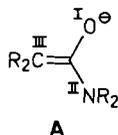
Da die Summe der *van-der-Waals*-Radien [18] für H und C 1,2 Å + 1,7 Å = 2,9 Å beträgt, die Abstände von H(01X) zu C(1) bzw. C(2) jedoch um 0,3 bzw. 0,2 Å kleiner sind, ist es (auch unter Anwendung strengerer Kriterien bzw. Verwendung des *van-der-Waals*-Radius $r_H = 1,0$ Å [19]) gerechtfertigt, von einer (N-H···C)-H-Brücke zu sprechen. Eine (N-H···O)-Brücke kann wegen des grossen (H···O)-Abstandes und wegen des (N-H···O)-Winkels von 108° ausgeschlossen werden, da H-Brücken eine allgemeine Tendenz zur Linearität haben [19] [20a]. Die Abstände und Winkel deuten darauf hin, dass die H-Brücke auf die [C(1)=C(2)]- π -Elektronenwolke gerichtet ist, wobei die Wechselwirkung mit C(1) stärker ist (s. Fig. 6). Eine Präzedenz für eine intramolekulare H-Brücke zu einem (C=C)- π -System findet man in der Struktur von *anti*^{9,10}-10-*exo*-Butyl-10-*endo*-hydroxytricyclo[4.2.1.1^{2,5}]deca-3,7-dien-9-on [20b].

⁷⁾ Vor kurzem gelang es Williard und Carpenter, neben dem Li-Enolat auch die Na- und K-Enolate von Pinakolon als Tetra- oder Hexamere, z. T. sogar ohne Solvensmoleküle, zu kristallisieren und ihre Struktur durch Röntgenbeugung zu ermitteln [17]. Die Geometrien der Enolat-Moleküle in den verschiedenen Strukturen differieren, von Rotationen der *t*-Bu-Gruppen abgesehen, wenig.

⁸⁾ Wir beobachteten ein ähnliches Phänomen auch im Li-TMEDA-Fragment des dimeren Isobuttersäure-*tert*-butylester-lithium-enolat/TMEDA-Komplexes [8]. Die beiden N-Atome und das Li-Atom konnten genauer bestimmt werden und hatten viel kleinere Schwingungsellipsoide als die TMEDA-C-Atome, was wir auf die koordinativen (Li-N)-Bindungen zurückführen.

4. Diskussion der Strukturen unter dynamischen Aspekten. – Die beiden hier beschriebenen Strukturen sind Assoziate aus starken Basen (den Enolat-Molekülen) und schwachen Säuren (den Amin-Molekülen), sie enthalten Information über intermolekulare Wechselwirkungen zwischen diesen beiden Typen von Teilchen. Daher bieten sie sich besonders an, im Sinne des Korrelationsprinzips [21], d. h. unter der Annahme, dass die Geometrie dieser ‘Supermoleküle’ einen Punkt auf dem Reaktionsweg in einer Energiehyperfläche beschreibt, diskutiert zu werden. Die Reaktion, die sich aus den experimentell gefundenen H-Brücken andeutet, ist die *Protonierung* eines Amid- bzw. eines Ketonenolates durch ein sekundäres Amin. Umgekehrt kann man die Strukturen auch als Endstufe der *Deprotonierung* von Carbonylverbindungen durch Lithiumamide ansehen.

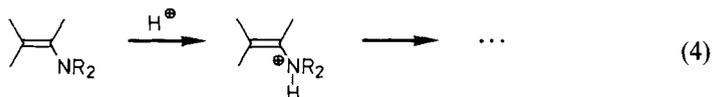
4.1. *Der Amid-enolat-Komplex und die Protonierung von Enaminen.* Das Amid-enolat-Fragment von **4** enthält prinzipiell drei Zentren hoher Elektronendichte (s. A): das O-Atom (das den grössten Teil der negativen Ladung trägt; I), das N-Atom (das über ein einsames Elektronenpaar in einem sp³-artigen Orbital verfügt; II) und das C-Atom, von



dem das Proton abstrahiert wurde (III). Damit stellt sich die Frage nach der Regioselektivität der Protonierung. Das partiell positiv geladene H-Atom am sekundären N-Atom des TriMEDA-Moleküls kann als harte Säure angesehen werden und sollte daher das O-Atom des Enolats wegen dessen hoher negativer Partiaalladung bevorzugen. Dass dies nicht geschieht, führen wir auf die ungünstige räumliche Anordnung des an ein Li-Atom koordinativ gebundenen sekundärenamins zurück; möglicherweise schränkt in diesem besonderen Fall die Zweizähigkeit des Amin-Liganden die konformative Mobilität ein, da in den meisten von uns beobachteten Fällen das Li-Atom eine näherungsweise tetraedrische Anordnung seiner vier Koordinationspartner bevorzugt. Somit verbleiben als leichter verfügbare reaktive Zentren nur noch das N- und das C-Atom (Möglichkeiten II und III), d. h. das Problem reduziert sich auf die Frage nach der Regioselektivität der *Protonierung von Enaminen*. Besonders bemerkenswert ist hierbei, dass die Anordnung des (C=C–N)-Fragmentes in (*Z*)-**4**·TriMEDA der Geometrie von Enaminen ähnelt⁹⁾.

⁹⁾ *Eschenmoser, Dunitz* und Mitarbeiter [14] untersuchten die Struktur kristalliner Enamine und fanden, dass eine (N–R)-Bindung der NR₂-Gruppe stets synperiplanar ($|\text{C}=\text{C}-\text{N}-\text{R}| \leq 11^\circ$) zur (C=C)-Bindung angeordnet ist, während die andere (N–R)-Bindung, je nach der Pyramidalisierung⁵⁾ am N-Atom, anticlinal bis antiperiplanar zur (C=C)-Bindung steht. Die in (*Z*)-**4**·TriMEDA gefundenen Torsionswinkel C(2)–C(1)–N(1)–C(4) = $-126,9(1)^\circ$ und C(2)–C(1)–N(1)–C(5) = $+1,3(1)^\circ$ sowie die Pyramidalisierung von N(1) ($\Delta = 0,394 \text{ \AA}$; s. *Fig. 4* und *5*) beweisen die geometrische Ähnlichkeit. Auffallend ist jedoch, dass die Bindung C(1)–N(1) = $1,443(1) \text{ \AA}$ etwas länger als die längste entsprechende Bindung ($1,426 \text{ \AA}$) in den von *Eschenmoser* und *Dunitz* untersuchten Beispielen ist. Andererseits liegt der Winkel C(2)–C(1)–N(1) = $121,87(8)^\circ$ an der unteren Grenze des Bereiches der entsprechenden Winkel. Wir deuten dies als Folge eines Anomereffektes: O(1) ist ein starker σ - und π -Donor, während die [C(1)–N(1)]-Bindung als Akzeptor wirkt. Durch diese Delokalisation werden die Bindung C(1)–O(1) verkürzt und die Bindung C(1)–N(1) verlängert. Dieser Effekt ist in den Ester-enolaten viel stärker und führte dort zur Konstruktion der Trajektore des Zerfalles in ein Keten- und ein Alkoxid-Molekül [8]. Da Me₂N jedoch eine viel schlechtere Abgangsgruppe als z. B. *t*-BuO ist, sind Amid-enolate im allgemeinen viel stabiler als Ester-enolate (s. Diskussion in [8]).

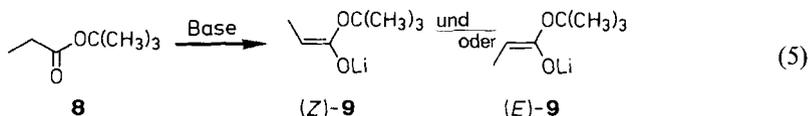
Die (N···H–N)-Brücke in (Z)-4 kann als Hinweis darauf angesehen werden, dass die Protonierung eines Enamins mit einem sp³-N-Atom an diesem N erfolgt¹⁰⁾ (Gl. 4).



Es erscheint uns wenig wahrscheinlich, dass die Ausbildung der (N···H–N)-Brücke eine Folge der Kristallpackung oder der Aggregation der Li-Enolate ist, da sich das Enolat-Molekül für die Ausbildung einer (C···H–N)-Brücke nur um ca. 180° um die [O(1)–C(1)]-Achse oder eine ähnlich liegende Achse drehen müsste. Das entsprechende C-Atom (C(2)) hat topologisch den gleichen Abstand zu O(1) wie das N-Atom N(1), die sterische Behinderung an C(2) ist eher geringer als die an N(1), die Elektronendichte an C(2) ist sicher grösser als an dem entsprechenden C-Atom normaler Enamine – dennoch wird keine (C···H–N)-Brücke gebildet¹¹⁾! Diese Interpretation der (N···H–N)-Brücke in (Z)-4 steht im Einklang mit den theoretischen Berechnungen von Müller [24] und vielen experimentellen Ergebnissen [25]. Auf die sich aufdrängende Frage nach der Umwandlung der N- in eine C-protonierte Molekel können wir keine Antwort geben, und wir können auch nicht ausschliessen, dass vielleicht ein Teil der Enamin- bzw. Enolat-Moleküle *direkt* am C protoniert wird.

4.2. Der Keton-enolat-Komplex und die Deprotonierung von Carbonylverbindungen.

Die Deprotonierung von Carbonylverbindungen zu Enolaten ist heute ein sehr wichtiger Schritt in vielen Synthesen, da auf diese Weise oftmals regio- und stereoselektiv eine Doppelbindung in ein Zwischenprodukt eingeführt wird, dessen Konfiguration den stereochemischen Verlauf der nachfolgenden Umsetzung mit einem Elektrophil (z. B. bei einer Aldol- oder bei einer *Michael*-Addition) beeinflussen kann. So ist z. B. die Deprotonierung von Propionsäure-(*tert*-butyl)ester (8), wie aller Carbonsäurederivate des Typs RR'CH–COX (X = OR'', NR'', SR'' etc.), zu zwei Diastereoisomeren möglich, dem (Z)-Li-Enolat (Z)-9 und dem (E)-Li-Enolat (E)-9 (s. Gl. 5).



Die kontrollierte Einführung dieser stereogenen Einheit haben Ireland und Mitarbeiter 1976 in einer sehr bekannten Publikation beschrieben [26]. Es gelang ihnen, durch Wahl der Deprotonierungsbedingungen (Base: LDA; Lösungsmittel: THF oder THF/HMPT), entweder das (Z)- oder das (E)-Enolat eines Esters herzustellen¹²⁾. Unklar blieb

¹⁰⁾ Eine ähnliche (N–H···N)-Brücke wurde in der Kristallstruktur von 2-Aminoacrylonitril beobachtet [22]. Die näherungsweise sp³-hybridisierten Amino-N-Atome von zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen weisen einen (N···N)-Abstand von 3,103(1) Å auf und werden durch eine H-Brücke mit folgenden Daten verbunden: N···H = 2,10 Å, N···H–N = 173°, Winkel zwischen dem einsamen Elektronenpaar am N und der (N···H)-Bindung gleich 8°.

¹¹⁾ Die freie Assoziationsenthalpie für die Bildung einer (N–H···N)-Brücke beträgt –1,0 kcal/mol für Et₂NH und +0,54 kcal/mol für Anilin. Für die Bildung einer (N–H···π)-Brücke im System Anilin/Benzol wurde Δ*G*_{ass.} = +0,77 kcal/mol bestimmt [23].

¹²⁾ Der Beweis der von Ireland und Mitarbeitern vorgeschlagenen Konfigurationen der (C=C)-Bindungen gelang durch Röntgenstrukturanalyse [8].

jedoch für lange Zeit, aus welchen Gründen bei dieser Reaktion einmal das (*Z*)- und einmal das (*E*)-Enolat gebildet wurde. *Ireland* deutete die Befunde als Folge verschieden verlaufender kinetisch kontrollierter Reaktionen. *Corey* und *Gross* [27] konnten jedoch vor einem Jahr durch *in-situ*-Abfangreaktionen zeigen, dass die Bildung von Ester-lithium (*E*)-enolaten in Gegenwart von HMPT die Folge einer Äquilibration der Enolat-Moleküle mit Ester-Molekülen während der Deprotonierung ist¹³⁾14). Die Bildung von Ester-(*Z*)-enolaten bzw. von Keton-(*E*)-enolaten wird von allen Autoren auf eine kinetische Steuerung der Deprotonierung zurückgeführt, bei der die sterische Wechselwirkung der sperrigen Amidbase mit den Substituenten C(α)-Atom der Carbonylverbindung den Verlauf der Reaktion bestimmt (s. *Fig. 7*).

Mit Hilfe der experimentellen Daten des Pinakolon-enolat-Komplexes [2 6·2 TriMEDA] kann man unter entsprechenden Einschränkungen¹⁵⁾16) versuchen, diese Argu-

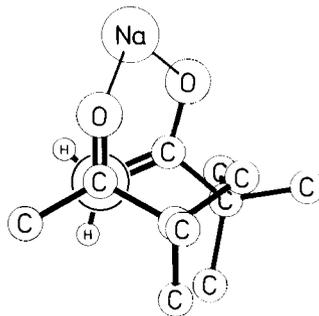
¹³⁾ *Rathke* und Mitarbeiter [28] interpretierten die Beobachtung, dass in Gegenwart von HMPT ein grosser Basenüberschuss die bevorzugte Bildung desjenigen Enolates bewirkt, welches auch in reinem THF bevorzugt gebildet wird, als eine Folge thermodynamischer Kontrolle der Deprotonierung.

¹⁴⁾ *Moreland* und *Dauben* [29a] haben vor kurzem die experimentell gefundenen (*E*)/(*Z*)-Verhältnisse (ohne Berücksichtigung von Äquilibrationen, wie sie von *Corey* and *Gross* [27] beschrieben wurden) mit den berechneten Enthalpiedifferenzen zwischen den beiden Konformationen des Ketons, die unter Berücksichtigung stereoelektronischer Effekte bei der Deprotonierung zum (*E*)- oder (*Z*)-Enolat führen (\leftarrow Carbonyl Model \rightleftarrows) bzw. mit den berechneten Enthalpiedifferenzen der entsprechenden Enole (\leftarrow Enol Model \rightleftarrows) korreliert. Aus ihren Ergebnissen schliessen die Autoren auf eine starke sterische Wechselwirkung der Substituenten am C-Atom in α -Stellung zur CO-Gruppe mit der Base, dem Gegenion und Lösungsmittelmolekülen (obwohl diese Spezies in ihren Rechnungen nicht berücksichtigt wurden).

Narula [29b] versuchte, die möglichen Richtungen der koordinativen Bindung von einem Carbonyl-O-Atom zum Li-Atom eines LDA-Moleküls zu analysieren und schloss ebenfalls, dass der aktivierte Komplex, der zum (*E*)-Enolat führt, energetisch niedriger liegt als der der zum (*Z*)-Enolat führt.

¹⁵⁾ Das hier entworfene Bild von den sterischen Wechselwirkungen im aktivierten Komplex aus einer Lithiumamid-Base und einer Carbonylverbindung wird durch die Tatsache, dass die Röntgenstrukturdaten nur die Geometrie des Assoziates der Produkte wiedergeben, verzerrt. Bis heute ist kein stabiler Komplex aus den Edukten einer Deprotonierung (d. h. aus einem Lithiumamid und einer Carbonylverbindung) bekannt. Es gibt allerdings Röntgenstrukturanalysen einiger Lithiumamide [30], und man weiss, dass die koordinative Bindung zwischen einem Li-Kation und einem Carbonyl-O-Atom *ca.* 1,9 bis 2,0 Å lang ist (d. h. genauso lang wie die (Li \cdots O)-Abstände in den Enolat-Komplexen), und dass der Winkel Li \cdots O=C und der Torsionswinkel Li \cdots O=C-R aber mit geringem Energieaufwand (z. B. Packungseffekt im Kristall) variiert werden können [31]. Wir setzen also voraus, dass der erste Schritt bei der Deprotonierung die Koordination eines Moleküls der Carbonylverbindung an ein Li-Atom eines Lithiumamid-Moleküls oder -Clusters ist (s. Diskussion in [31]). Schliesslich muss man noch bedenken, dass die Koordinationssphäre der Li-Atome in den hier beschriebenen TriMEDA-Komplexen wegen der Zweizähigkeit des Liganden und der damit verbundenen Reduktion der Freiheitsgrade des Liganden von der Li-Koordinationssphäre eines Komplexes mit einem einfachen sekundären Amin abweichen kann.

¹⁶⁾ Einen Hinweis auf die Geometrie des aktivierten Komplexes aus einem Keton-Molekül und einem Keton-enolat-Molekül (Aldol- und verwandte Reaktionen) kann man der Kristallstruktur des mit 1 Äquiv. Pinakolon solvatisierten Na-Enolates von Pinakolon [17] entnehmen. In zwei Keton/Keton-enolat-Einheiten dieses C₂-symmetrischen tetrameren Aggregates befinden sich das Keton-Molekül und das Enolat-Molekül in einer räumlichen Anordnung zueinander, die empirisch für die Annäherung zweier derartiger Reaktionspartner vorhergesagt wurde [32]. Allerdings befinden sich die beiden potentiellen Reaktionspartner *nicht* in *van-der-Waals*-Kontakt: der Abstand des Carbonyl-C-Atoms des Pinakolon-Moleküls zum nukleophilen C-Atom des Pinakolon-enolat-Moleküls beträgt 3,821(6) Å,



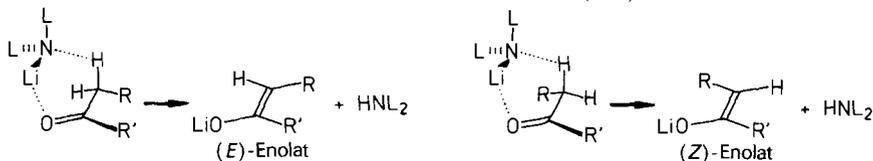


Fig. 7. Mögliche Übergangszustände der α -Deprotonierung von Carbonylverbindungen mit Lithiumamid-Basen und die resultierenden Produkte [27]. (E) und (Z) gilt für Keton- und Amid-enolate ($\text{R}' = \text{Alkyl}$ bzw. NR'_2); bei Li-Ester-enolaten ($\text{R}' = \text{OR}''$) ergibt sich bei gleicher Anordnung der Substituenten eine umgekehrte Spezifikation der Doppelbindungskonfiguration.

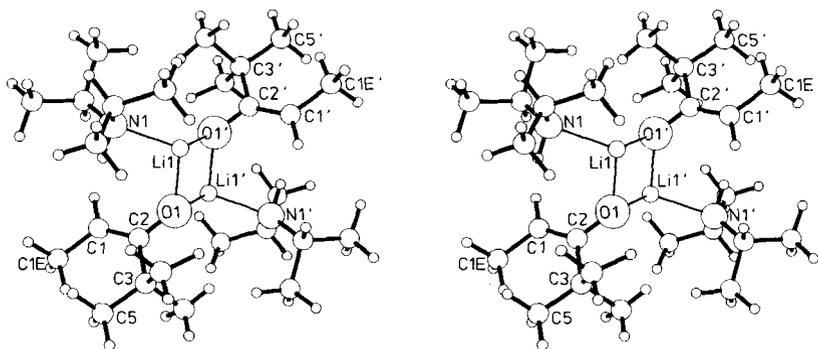
mente zu überprüfen. Wenn man die inneren Koordinaten des Pinakolon-enolat-Moleküls und des daran gebundenen Amin-Fragmentes aus den Atomen N(1), H(01X), C(7) und C(8) unverändert lässt und dann rechnerisch das Amin-Fragment zu einem (i-Pr)₂NH-Molekül (zwei Konformere möglich¹⁷) und das Pinakolon-enolat-Gerüst zu einem (tert-Butyl)ethylketon-enolat-Gerüst ergänzt, erhält man die in Fig. 8 gezeigten Modelle¹⁸.

Man erkennt sofort, dass das (Z)-Enolat unmöglich in der gezeigten Anordnung (Fig. 8a) mit dem (i-Pr)₂NH-Molekül vorliegen kann, da der Abstand $\text{C}(1\text{Z}) \cdots \text{C}(7)$ nur 3,0 Å beträgt ($\text{C}(1) \cdots \text{C}(7) = 3,9 \text{ Å}$); diese extreme sterische Wechselwirkung entfällt, wenn das Enolat (E)-konfiguriert ist (Fig. 8b). Im (E)-Enolat tritt jedoch eine starke Wechselwirkung zwischen den an der Doppelbindung *cis*-ständigen Gruppen Me und *t*-Bu auf (das (E)-Enolat wäre also thermodynamisch benachteiligt, würde aber

die kürzesten ($\text{H} \cdots \text{H}$)-Abstände zwischen H-Atomen der beiden *t*-Bu-Gruppen betragen 2,77 bzw. 2,89 Å. Die Newman-Projektion entlang der Verbindungslinie Ketoncarbonyl-C-Atom/Enolat-Donor-C-Atom zeigt die synclinal Anordnung der beiden Doppelbindungen. Dass dieser Komplex überhaupt isoliert werden konnte, ist möglicherweise eine Folge der grossen ($\text{Na} \cdots \text{O}$)-Abstände (ca. 2,3 Å) im Vergleich zu ($\text{Li} \cdots \text{O}$)-Abständen (ca. 1,9 Å).

¹⁷) Eine Recherche im Cambridge File [33] ergab, dass die Konformation von (i-Pr)₂N-Gruppen, bei der die eine (N–C)-Bindung synclinal zu zwei (C–C)-Bindungen und die andere (N–C)-Bindung anticlinal zu zwei (C–C)-Bindungen steht, am häufigsten auftritt. Diese Konformation wird auch in Fig. 8 dargestellt. Viel seltener wird die Konformation beobachtet, bei der beide (N–C)-Bindungen zu jeweils einer (C–C)-Bindung antiperiplanar und zu einer (C–C)-Bindung synclinal stehen.

¹⁸) Die aus den monomeren Einheiten (Fig. 8) aufgebauten zentrosymmetrischen Dimeren erscheinen nicht unrealistisch (s. Stereobild des hypothetischen (E)-Enolat-Dimeren), wenn man dreifach koordinierte Li-Atome [34] zulässt.



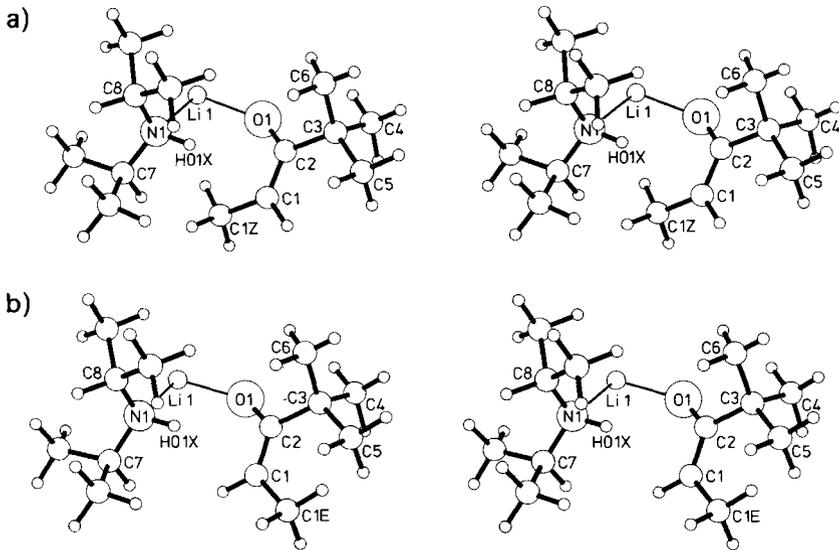


Fig. 8. Stereobilder von Modellen, die die möglichen sterischen Wechselwirkungen zwischen einem $(i\text{-Pr})_2\text{NH}$ -Molekül und einem $(\text{tert-Butyl})\text{ethylketon-lithium-}(Z)\text{-enolat}$ (Fig. 8a, oben) bzw. einem $(\text{tert-Butyl})\text{ethylketon-lithium-}(E)\text{-enolat}$ (Fig. 8b, unten) verdeutlichen sollen. Die bezeichneten Atome (ausser C(1Z) und C(1E)) haben die gleichen Positionen wie die Atome in der experimentell bestimmten Struktur von **6**·TriMEDA, die Positionen der restlichen Atome wurden berechnet. Da im (E) -Enolat (Fig. 8b) der Abstand C(1E)···C(5) nur 2,47 Å beträgt, würde sich die $t\text{-Bu}$ -Gruppe sicher um 60° drehen, denn dadurch würde der Abstand auf 3,10 Å vergrößert.

kinetisch bevorzugt gebildet). Da C(1Z) und C(7) $\text{sp}^3\text{-C}$ -Atome sind, muss man für sie einen *van-der-Waals*-Radius von 2,0 Å annehmen, d. h. C(7) müsste sich um *ca.* 1 Å von der (Z) -Enolat-Einheit *fortbewegen*, um *van-der-Waals*-Kontakt zu erreichen! Andererseits hat in diesem Modell die $t\text{-Bu}$ -Gruppe des Enolates auch schon beinahe *van-der-Waals*-Kontakt mit der anderen $(i\text{-Pr})$ -Gruppe [C(8)H(CH₃)₂] des Amin-Moleküls (C···C = 4,1 Å), so dass sich die Konformation des ganzen Komplexes (Z) -Enolat·Amin stark ändern müsste, wobei möglicherweise die (N–H···C)-Brücke verloren ginge. Da sich im aktivierten Komplex aber das Amid- und das Keton-Molekül mindestens so nahe sein müssen wie in **6**·TriMEDA, erklärt dieses Modell den stereochemischen Verlauf der kinetisch kontrollierten Deprotonierung, welche zum (E) -Enolat führt (vgl. Fig. 7).

Schliesslich kann man die Geometrie der (N–H···C)-Brücke als ein Indiz für die Trajektorie des elektrophilen Angriffes auf ein $\text{sp}^2\text{-C}$ -Atom ansehen. In Einklang mit den

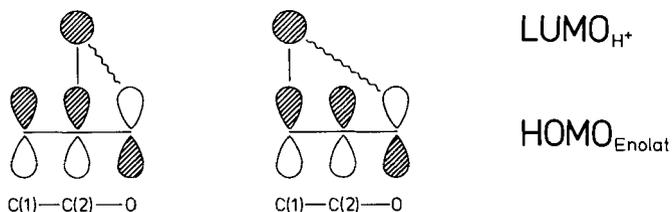


Fig. 9. Wechselwirkung des LUMO eines Elektrophils (H^+) mit dem HOMO eines Enolates an C(1) und C(2) in Analogie zu Houk und Mitarbeitern [35a]. –: bindende, ~: antibindende Wechselwirkung.

von *Houtk* und Mitarbeitern angeführten Sekundärorbital-Wechselwirkungen [35] nähert sich das Elektrophil (R_2NH bzw. H^+) von der Mitte der Doppelbindung dem C-Atom (s. Fig. 9).

5. Schlussbemerkungen – das sekundäre Amin als ‘Reiseleiter’ für ein Proton? – *Cram* [36] beobachtete vor mehr als 20 Jahren, dass sich verschiedene (C–H)-acide Verbindungen in Gegenwart von *tertiären* Aminen in *deutierten Alkoholen* ohne nennenswerten H/D-Austausch racemisieren oder tautomerisiert werden und erklärte diesen Befund mit der Bildung H-verbrückter Ionenpaare, in denen das Proton mit Hilfe des ‘Reiseleiters’ Amin auf die andere Seite des Anions bzw. an ein anderes anionisches Zentrum geführt wird, und nannte diesen Prozess ‘conducted tour’. Unsere Beobachtungen können unter dem gleichen Aspekt betrachtet werden, denn das sekundäre Amin kann offensichtlich in einem gewissen Ausmass verhindern, dass das abstrahierte Proton den letzten Kontakt zum Enolat verliert. Dass *Cram*’s Beispiele eine viel höhere Intramolekularität aufweisen, ist nicht verwunderlich, denn es handelt sich dort um *Ionenpaare*, während in unseren Fällen ein *neutrales Molekül* von einem *Cluster* abdissoziiert, ohne dass Ladungen getrennt werden müssen.

Über die *Beweglichkeit* des Brückenprotons liegen bis jetzt nur wenige Informationen¹⁹⁾ vor. Möglicherweise treten in den Kristallen Tunneleffekte [37] auf, die Geometrieänderungen in den Enolat- und in den Amin-Molekülen bewirken und damit für die Unordnung in vielen der untersuchten Kristalle verantwortlich sind.

Wir danken den Herren Dr. *W.B. Schweizer* und *P. Seiler* herzlich für die Hilfe bei den Messungen und Auswertungen. Prof. Dr. *P. G. Williard* (Brown University, Providence, Richmond, USA) sandte uns freundlicherweise mehrere Manuskripte, für die wir ihm sehr dankbar sind.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die 1H -NMR-Spektren wurden auf einem *Varian EM-390*, die Massenspektren auf einem *Varian MAT 311* aufgenommen. *N,N,N'*-Trimethylethylendiamin (TriMEDA) wurde von *Fluka AG* bezogen und vor Gebrauch über CaH_2 destilliert. Die Kristalle wurden bei RT. in einem mit Ar gefüllten Handschuhsack in *Mark*-Röhrchen (\varnothing 0,5 mm) montiert. Für alle Röntgenmessungen wurde ein *Enraf-Nonius-CAD-4*-Diffraktometer (MoK_α -Strahlung, Graphit-Monochromator) eingesetzt. Die Elementarzellen wurden mit max. 25 Reflexen bestimmt. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden (Programm: MULTAN 80 [38]) gelöst und mit Hilfe der Programmpakete SHELX-76 [39] und XRAY [40] verfeinert, wobei die Nicht-H-Atome anisotrop und die H-Atome isotrop behandelt wurden. Die Zeichnungen wurden mit den Programmen ORTEP [41] und PLUTO [42] angefertigt. In den *Tab. 4–7* sind die Standardabweichungen (bezogen auf die letzte angegebene Dezimalstelle) in Klammern angegeben.

Deuterierung des mit LDA aus 1 hergestellten Lithium-[1-(tert-butoxy)-2-methyl-1-propen-1-olats] (2). Zu einer Lsg. von 28,5 mmol LDA in 30 ml THF wurden bei -78° innerhalb von 5 min 3,196 g (27,9 mmol) **1**²⁰⁾ zugetropft, dann wurde das Gemisch nach 4 min Rühren²¹⁾ bei dieser Temp. mit 4 ml (ca. 66 mmol) CD_3COOD in

¹⁹⁾ 1H -NMR-Untersuchungen von $(D_6)THF$ -Lösungen von umkristallisiertem (Z)-**4**-TMEDA bzw. umkristallisiertem (Z)-**4**-TriMEDA zeigen grosse Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit. Das Spektrum des TMEDA-Komplexes ist, von Linienbreiteneffekten abgesehen, nicht temperaturabhängig, während das TriMEDA-Komplex-Spektrum eine starke Temperaturabhängigkeit zeigt. ^{15}N -NMR-Untersuchungen werden z. Z. von *von Philipsborn* und Mitarbeitern an der Universität Zürich durchgeführt.

²⁰⁾ Isobuttersäure-(*tert*-butyl)ester (**1**) wurde nach [43] hergestellt und 2mal unter Zusatz von CaH_2 über eine 10-cm-*Vigreux*-Kolonnen destilliert (Sdp. $40^\circ/38$ mbar).

²¹⁾ Für die Deprotonierungsdauer s. [26].

Tab. 4. *Atomkoordinaten und Schwingungsparameter von (Z)-4-TriMEDA. Die zweite Einheit des Dimers wird durch die Symmetrioperation 1-x, 1-y, 1-z erzeugt.*

Atom	x	y	z	U ₁₁ (od. U)	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
O1	0,57773(9)	0,36520(8)	0,42577(8)	0,0301(3)	0,0294(3)	0,0290(3)	-0,0086(2)	-0,0023(2)	-0,0137(2)
N1	0,82098(9)	0,22437(9)	0,25656(9)	0,0261(3)	0,0267(3)	0,0287(3)	-0,0034(2)	-0,0050(2)	-0,0077(2)
C1	0,6429(1)	0,25635(8)	0,33316(9)	0,0278(3)	0,0213(3)	0,0234(3)	-0,0060(2)	-0,0049(2)	-0,0058(2)
C2	0,552(1)	0,1818(1)	0,3056(1)	0,0391(4)	0,0354(4)	0,0400(5)	-0,0174(3)	-0,0038(3)	-0,0151(3)
C3	0,3696(2)	0,2171(2)	0,3831(2)	0,0415(5)	0,0581(7)	0,0583(7)	-0,0278(5)	-0,0025(5)	-0,0192(6)
C4	0,9171(2)	0,1824(2)	0,3615(2)	0,0359(5)	0,0663(8)	0,0456(6)	-0,0002(5)	-0,0200(4)	-0,0107(5)
C5	0,9000(1)	0,1104(1)	0,1459(1)	0,0400(5)	0,0339(4)	0,0397(5)	-0,0070(3)	0,0031(4)	-0,0170(4)
L11	0,5671(2)	0,5807(2)	0,3864(2)	0,0257(6)	0,0325(7)	0,0280(6)	-0,0115(5)	-0,0047(5)	-0,0093(5)
N2	0,8084(1)	0,5799(1)	0,2285(1)	0,0253(3)	0,0395(4)	0,0465(5)	-0,0155(3)	-0,0006(3)	-0,0145(3)
N3	0,4742(1)	0,7004(1)	0,2005(1)	0,0343(4)	0,0325(4)	0,0326(4)	-0,0134(3)	-0,0103(3)	-0,0027(2)
C6	0,9497(2)	0,5947(2)	0,2559(3)	0,0295(4)	0,0703(9)	0,083(1)	-0,0220(5)	-0,0048(6)	-0,0327(9)
C7	0,7739(2)	0,6792(1)	0,0932(1)	0,0395(5)	0,0433(5)	0,0428(5)	-0,0210(4)	0,0083(4)	-0,0086(4)
C8	0,6257(2)	0,6597(1)	0,0703(1)	0,0485(5)	0,0445(5)	0,0280(4)	-0,0149(4)	-0,0059(3)	-0,0055(3)
C9	0,3511(2)	0,6388(2)	0,1937(2)	0,0521(6)	0,0588(7)	0,0565(7)	-0,0279(5)	-0,0311(5)	0,0015(5)
C10	0,3990(2)	0,8718(2)	0,2087(2)	0,0461(6)	0,0322(5)	0,080(1)	-0,0102(4)	-0,0052(6)	-0,0084(5)
H2	0,614(4)	0,099(4)	0,237(4)	0,057(7)					
H31	0,317(8)	0,307(8)	0,420(7)	0,10(2)					
H32	0,337(9)	0,134(9)	0,453(8)	0,11(2)					
H33	0,31(1)	0,23(1)	0,31(1)	0,12(2)					
H41	0,868(4)	0,233(3)	0,434(4)	0,046(5)					
H42	0,919(6)	0,081(6)	0,416(6)	0,08(1)					
H43	1,021(5)	0,186(4)	0,313(4)	0,063(8)					
H51	0,834(3)	0,151(3)	0,068(3)	0,046(5)					
H52	1,023(3)	0,107(3)	0,090(3)	0,046(5)					
H53	0,898(4)	0,007(4)	0,193(4)	0,059(7)					
H02	0,830(3)	0,481(3)	0,214(3)	0,043(5)					
H61	0,974(3)	0,528(3)	0,319(3)	0,035(5)					
H62	1,043(6)	0,584(5)	0,165(6)	0,07(1)					
H63	0,910(6)	0,695(5)	0,288(5)	0,072(9)					
H71	0,747(4)	0,793(3)	0,105(3)	0,048(6)					
H72	0,875(5)	0,656(5)	0,002(5)	0,071(9)					
H81	0,610(5)	0,717(5)	-0,020(5)	0,068(9)					
H82	0,662(5)	0,548(4)	0,053(4)	0,062(8)					
H91	0,402(3)	0,524(3)	0,193(3)	0,045(5)					
H92	0,320(6)	0,676(6)	0,101(6)	0,07(1)					
H93	0,251(7)	0,678(6)	0,280(6)	0,08(1)					
H101	0,478(6)	0,914(6)	0,209(6)	0,08(1)					
H102	0,292(4)	0,899(4)	0,302(4)	0,054(6)					
H103	0,369(6)	0,923(6)	0,097(6)	0,08(1)					

5 ml THF versetzt, wobei die Temp. unterhalb von -50° blieb. Das Gemisch wurde innerhalb von 5 min auf -20° erwärmt, in 100 ml halbg. NaCl-Lsg. gegossen und 3mal mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden 2mal mit halbg. NaCl-Lsg. gewaschen und getrocknet (Na_2SO_4). Nach dem Abdampfen des Lsgm. wurde der Rückstand über CaH_2 destilliert (Sdp. $37^\circ/35$ mbar). Der Deuterierungsgrad betrug laut $^1\text{H-NMR}$ ca. 30% und laut MS ca. 36%.

Protonierung des mit LDA aus (2-D)-1 hergestellten Enolates. 2. Zu einer Lsg. von 8,0 mmol LDA in 8 ml THF wurden bei 78° 1,155 g (8,0 mmol) (2-D)-1²² innerhalb von 6 min zugetropft. Nach 2 h Rühren²³ bei -78° wurde das Enolat mit 1 ml (ca. 18 mmol) CH_3COOH in 2 ml THF abgefangen und wie oben aufgearbeitet. Der über CaH_2 destillierte Ester wies laut $^1\text{H-NMR}$ und MS einen Deuterierungsgrad von ca. 70% auf.

Lithium-(Z)-1-dimethylamino-1-propen-1-olat · N,N,N'-Trimethylethylenämin ((Z)-4 · TriMEDA). In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Dreiweghahnaufsatz, HV-Anschluss zu einer Kühlfalle und einer Umkehrfritte (mit einem 50-ml-Zweihalskolben mit Dreiweghahnaufsatz als Filtrationsvorlage) wurden unter Ar bei -78° 0,981 g (9,7 mmol) 3²⁴ langsam zu einer Lsg. von 10 mmol LDA in 30 ml THF getropft. Nach 25 min Rühren bei -78° wurden 1,7 ml TriMEDA (ca. 13 mmol) zugegeben, dann wurden das Lsgm.-Gemisch und das (i-Pr)₂NH bei einer Badtemp. von -40° i. HV. abdestilliert. Nach kurzem Trocknen bei RT. i. HV. wurde der Rückstand bei -15° mit 15 ml Hexan und 2 ml TriMEDA versetzt und 10 min gerührt. Durch Umdrehen der Apparatur wurde das Gemisch filtriert und dann innerhalb von 21 h auf -55° abgekühlt. Nach dem Entfernen der Mutterlauge wurden die Kristalle bei -50° mit Hexan gewaschen und i. HV. getrocknet. Die Deuterolyse einer kleinen Menge der Kristalle in einem NMR-Rohr unter Ar mit $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CD}_3\text{COOD}$ -ergab laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Molverhältnis Enolat/TriMEDA von 1:1 (s. a. Tab. 1).

Röntgenstrukturanalyse von (Z)-4 · TriMEDA. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{LiNO} \cdot \text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2$, $M = 209,26$. Triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 9,049$ (4), $b = 9,186$ (4), $c = 9,580$ (3) Å, $\alpha = 76,32$ (3), $\beta = 68,52$ (3), $\gamma = 66,75^\circ$ (4) bei -93° , $V = 676,90$ Å³, $Z = 2$, $d_x = 1,03$ g · cm⁻³. Von 3939 gemessenen Reflexen wurden 2613 ($I > 3\sigma(I)$) für die Verfeinerung verwendet. Der endgültige R -Wert betrug 0,049 ($R_w = 0,054$ mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$). Die Atomkoordinaten sind in Tab. 4, die wichtigsten inneren Koordinaten in Tab. 5 angegeben.

Lithium-(3,3-dimethyl-1-buten-2-olat) · N,N,N'-Trimethylethylenämin (6 · TriMEDA). Wie für (Z)-4 · TriMEDA beschrieben wurden unter Ar bei -78° innerhalb von 10 min 0,986 g 5 (9,8 mmol) zu einer Lsg. von 10 mmol LDA in 30 ml Hexan getropft. Nach $\frac{1}{2}$ h Rühren wurden 1,5 ml TriMEDA (ca. 12 mmol) zugespritzt. Nach 1 weiteren h Rühren bei -78° wurde das Gemisch bei -40° Badtemp. i. HV. zur Trockne eingedampft (zum Schluss kurze Trocknung bei RT.). Der weisse Rückstand wurde in 20 ml Hexan und 1,5 ml TriMEDA bei -20° gelöst, dann wurde die Lsg. filtriert und innerhalb von 16 h von -20° auf -60° abgekühlt. Nach Entfernen der Mutter-

Tab. 5. Die wichtigsten Abstände, Winkel und Torsionswinkel von [2 (Z)-4 · 2 TriMEDA]

Abstände [Å]	Winkel [°]	Torsionswinkel [°]			
C(1)–C(2)	1,356(2)	C(2)–C(1)–N(1)	121,87(8)	C(3)–C(2)–C(1)–O(1)	–0,9(2)
C(1)–N(1)	1,443(1)	C(2)–C(1)–O(1)	124,85(8)	C(3)–C(2)–C(1)–N(1)	–178,9(1)
C(1)–O(1)	1,306(1)	N(1)–C(1)–O(1)	113,25(9)	C(2)–C(1)–N(1)–C(4)	–126,9(1)
C(2)–C(3)	1,499(2)	C(1)–C(2)–C(3)	121,9(1)	C(2)–C(1)–N(1)–C(5)	+1,3(1)
C(4)–N(1)	1,452(2)	C(1)–N(1)–C(4)	112,06(8)	O(1)–C(1)–N(1)–C(4)	+54,8(1)
C(5)–N(1)	1,452(2)	C(1)–N(1)–C(5)	116,2(1)	O(1)–C(1)–N(1)–C(5)	–176,92(8)
		C(4)–N(1)–C(5)	110,4(1)	C(2)–C(1)–O(1)–Li(1)	–118,8(1)
		C(1)–O(1)–Li(1)	129,63(8)	C(2)–C(1)–O(1)–Li(1')	+44,0(2)
		C(1)–O(1)–Li(1')	144,20(9)		
		N(2)–Li(1)–N(3)	84,33(7)		
		N(2)–Li(1)–O(1)	105,59(7)		
		N(2)–Li(1)–O(1')	143,2(1)		
		N(3)–Li(1)–O(1)	111,5(1)		
		N(3)–Li(1)–O(1')	116,25(8)		
		O(1)–Li(1)–O(1')	95,00(9)		

²²) Hergestellt aus 1 durch Deprotonierung mit LDA, Zugabe 1 Äquiv. BuLi und anschliessende Deuterolyse; s. a. Schema 2.

²³) Bei einer Deduterierung ist ein Isotopeneffekt zu erwarten.

²⁴) *N,N*-Dimethylpropionamid (3) wurde aus Propionylchlorid und Dimethylamin gemäss *Rappoport* und *Bonner* [44] hergestellt und über CaH_2 i. V. destilliert.

Tab. 6. Atomkoordinaten und Schwingungsparameter von 6-TrimEDA. Die zweite Einheit des Dimers wird durch die Symmetrieeoperation $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ erzeugt.

Atom	x	y	z	U_{11} (od. U)	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
O1	0,1133(6)	-0,0471(2)	0,0981(4)	0,047(3)	0,036(3)	0,029(3)	0,006(2)	0,002(2)	0,006(2)
C1	0,023(1)	-0,1150(6)	0,262(1)	0,077(8)	0,064(7)	0,065(6)	-0,002(6)	0,031(6)	0,005(5)
C2	0,142(1)	-0,0949(4)	0,2009(7)	0,051(5)	0,037(4)	0,037(4)	-0,003(4)	0,015(4)	-0,006(4)
C3	0,3200(9)	-0,1279(4)	0,2477(7)	0,056(5)	0,035(4)	0,036(4)	0,007(4)	0,003(3)	0,005(4)
C4	0,341(2)	-0,1699(8)	0,120(1)	0,083(9)	0,12(1)	0,063(7)	0,051(8)	0,024(6)	0,006(7)
C5	0,350(1)	-0,1813(5)	0,3707(9)	0,126(9)	0,068(6)	0,062(6)	0,038(6)	0,023(6)	0,026(5)
C6	0,446(1)	0,0664(6)	0,293(2)	0,046(6)	0,073(8)	0,15(1)	0,014(6)	0,012(8)	0,012(8)
LI1	0,035(1)	0,0503(6)	0,089(1)	0,041(7)	0,035(6)	0,037(6)	-0,003(6)	0,004(5)	-0,008(6)
N1	-0,0163(8)	0,0713(4)	0,2814(6)	0,049(4)	0,078(5)	0,041(4)	0,004(4)	0,014(3)	-0,013(3)
N2	0,2022(8)	0,1383(3)	0,1482(8)	0,049(4)	0,039(4)	0,086(6)	-0,004(3)	0,010(4)	0,004(4)
C7	-0,183(2)	0,0696(9)	0,296(2)	0,087(9)	0,11(1)	0,086(9)	0,007(9)	0,044(7)	-0,010(9)
C8	0,084(1)	0,1282(8)	0,353(1)	0,103(9)	0,26(2)	0,16(1)	-0,09(1)	0,093(9)	-0,15(1)
C9	0,240(1)	0,1366(5)	0,310(1)	0,112(9)	0,074(7)	0,090(8)	-0,005(7)	-0,034(7)	-0,014(7)
C10	0,360(1)	0,1315(5)	0,110(1)	0,065(6)	0,082(7)	0,15(1)	-0,012(6)	0,045(7)	0,008(7)
C11	0,132(1)	0,2056(5)	0,104(1)	0,093(8)	0,065(7)	0,15(1)	-0,007(6)	0,007(7)	-0,011(7)
H51	0,4793	-0,2000	0,4029	0,1497					
H52	0,2655	-0,2273	0,3388	0,1255					
H53	0,3253	-0,1536	0,4589	0,1548					
H81	0,01007	0,1794	0,3208	0,2043					
H82	0,1154	0,1226	0,4654	0,2070					
H91	0,3107	0,1841	0,3549	0,1179					
H92	0,3233	0,08834	0,3524	0,1179					
H101	0,4173	0,07987	0,1505	0,1917					
H102	0,4476	0,1749	0,1553	0,1550					
H103	0,3296	0,1322	-0,005110	0,1121					
H111	0,01555	0,2127	0,1283	0,1808					
H112	0,0987	0,2068	-0,01554	0,006586					
H113	0,2167	0,2495	0,1449	0,08850					
H01	0,04477	0,02412	0,3273	0,1240					
H11	0,06(1)	-0,147(4)	0,326(9)	0,07(3)					
H12	-0,10(1)	-0,091(4)	0,221(9)	0,10(3)					
H41	0,25(2)	-0,216(7)	0,11(1)	0,21(8)					
H42	0,45(1)	-0,187(5)	0,151(9)	0,10(4)					
H43	0,34(2)	-0,128(6)	0,06(1)	0,16(6)					
H61	0,42(1)	-0,037(6)	0,18(1)	0,14(4)					
H62	0,41(1)	-0,039(5)	0,377(8)	0,09(3)					
H63	0,54(1)	-0,087(5)	0,307(9)	0,08(3)					
H71	-0,21(1)	0,119(6)	0,28(1)	0,13(5)					
H72	-0,23(1)	0,020(6)	0,27(1)	0,11(4)					
H73	-0,18(1)	0,062(5)	0,39(1)	0,12(4)					

Tab. 7. Die wichtigsten Abstände, Winkel und Torsionswinkel von [2·6·2 TriMEDA]

Abstände [Å]		Winkel [°]		Torsionswinkel [°]	
C(1)–C(2)	1,36(2)	C(1)–C(2)–C(3)	121,8(7)	C(1)–C(2)–C(3)–C(4)	+115,9(9)
C(2)–C(3)	1,53(1)	C(1)–C(2)–O(1)	123,2(7)	C(1)–C(2)–C(3)–C(5)	–3(1)
C(2)–O(1)	1,30(1)	C(3)–C(2)–O(1)	115,0(7)	C(1)–C(2)–C(3)–C(6)	–123,2(9)
C(3)–C(4)	1,53(2)	C(2)–C(3)–C(4)	107,5(7)	O(1)–C(2)–C(3)–C(4)	–63,5(9)
C(3)–C(5)	1,52(1)	C(2)–C(3)–C(5)	113,4(8)	O(1)–C(2)–C(3)–C(5)	+178,1(6)
C(3)–C(6)	1,51(1)	C(2)–C(3)–C(6)	107,9(7)	O(1)–C(2)–C(3)–C(6)	+57,4(9)
		C(4)–C(3)–C(5)	107,2(8)	C(1)–C(2)–O(1)–Li(1)	+55(1)
		C(4)–C(3)–C(6)	112 (1)	C(1)–C(2)–O(1)–Li(1')	–65(1)
		C(5)–C(3)–C(6)	108,9(8)		
		C(2)–O(1)–Li(1)	130,5(6)		
		C(2)–O(1)–Li(1')	130,3(6)		
		N(1)–Li(1)–N(2)	84,8(5)		
		N(1)–Li(1)–O(1)	106,9(6)		
		N(1)–Li(1)–O(1')	129,5(7)		
		N(2)–Li(1)–O(1)	121,8(6)		
		N(2)–Li(1)–O(1')	118,5(6)		
		O(1)–Li(1)–O(1')	97,4(5)		

lauge wurden die Kristalle bei tiefer Temp. mehrmals mit Hexan gewaschen und dann i. HV. getrocknet. Die Deuterolyse einer kleinen Menge der Kristalle mit CD₃OD/CD₃COOD ergab ein Molverhältnis Enolat/TriMEDA von 1:1 (¹H-NMR, s. Tab. 7).

Röntgenstrukturanalyse von 6·TriMEDA. C₆H₁₁LiO·C₅H₁₄N₂, *M* = 208,27. Monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*c*, *a* = 8,315 (3), *b* = 18,383 (6), *c* = 9,854 (6) Å, β = 108,16(4)° bei –100°, *V* = 1431,3 Å³, *Z* = 4, *d*_x = 0,97 g·cm^{–3}. Von 3124 gemessenen Reflexen wurden 937 (*I* > 3σ(*I*)) für die Verfeinerung verwendet. Die Positionen der meisten H-Atome mussten berechnet und im SHELX-System [39] nach dem Reitermodell verfeinert werden⁶⁾. Der endgültige *R*-Wert betrug 0,082. Die Atomkoordinaten sind in Tab. 6, die wichtigsten inneren Koordinaten in Tab. 7 angegeben.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. L. Creger, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1396.
- [2] P. E. Pfeffer, L. S. Silbert, J. M. Chirinko, Jr., *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 451.
- [3] a) D. Seebach, M. Boes, R. Naef, W. B. Schweizer, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5390; b) R. Naef, Diss. ETH Zürich Nr. 7442, 1983.
- [4] a) J. D. Aebi, Diss. ETH Zürich, in Vorbereitung; b) J. D. Aebi, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, im Druck.
- [5] K. G. Davenport, Thesis, Texas A & M University, Texas, 1982, S. 12.
- [6] E. Vogel (Universität Köln, BRD), Vortrag an die Chemische Gesellschaft Zürich am 15.5.1985.
- [7] a) D. Seebach, D. Wasmuth, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1007; *ibid. Int. Ed.* **1981**, *20*, 971; b) D. Seebach, A. Fadel, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1243.
- [8] D. Seebach, R. Amstutz, Th. Laube, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, im Druck.
- [9] W. Bauer, Th. Laube, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 764.
- [10] R. Amstutz, Th. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 224.
- [11] R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2617.
- [12] D. A. Evans, *Topics Stereochem.* **1982**, *13*, 1.
- [13] D. A. Evans, *Aldrichim. Acta* **1982**, *15*, 23.
- [14] K. L. Brown, L. Damm, J. D. Dunitz, A. Eschenmoser, R. Hobi, C. Kratky, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 3108.
- [15] J. D. Dunitz, 'X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules', Cornell University Press, Ithaca–London, 1979, S. 388.
- [16] a) S. N. Vinogradov, R. H. Linnell, 'Hydrogen Bonding', Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1971, S. 177; b) G. C. Pimentel, A. L. McClellan, 'The Hydrogen Bond', W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1960, S. 282.

- [17] P. G. Williard, G. B. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3345 und im Druck.
- [18] A. Weiss, H. Witte, 'Kristallstruktur und chemische Bindung', Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 329.
- [19] I. Olovsson, P.-G. Jönsson, in 'The Hydrogen Bond', Bd. II: 'Structure and Spectroscopy', Eds. P. Schuster, G. Zundel und C. Sandorfy, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1976, S. 401.
- [20] a) R. Taylor, O. Kennard, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 320; b) W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, R. A. Pfund, G. M. Ramos Tombo, C. Ganter, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2738.
- [21] a) P. Murray-Rust, H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 921; b) H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 153; c) J. D. Dunitz, 'X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules', Cornell University Press, Ithaca–London, 1979.
- [22] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, in Vorbereitung.
- [23] G. Geiseler, H. Seidel, 'Die Wasserstoffbrückenbindung', Verlag Vieweg, Braunschweig, 1976, S. 145.
- [24] a) K. Müller, L. D. Brown, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 1407; b) K. Müller, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 1; *ibid. Int. Ed.* **1980**, *19*, 1.
- [25] a) S. F. Dyke, 'The Chemistry of Enamines', Cambridge University Press, Cambridge, 1973, S. 7; b) A. G. Cook, 'Enamines: Synthesis, Structure and Reactions', Marcel Dekker, New York, 1969, S. 102; c) J. Elguero, R. Jacquier, G. Tarrago, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 4719; d) *ibid.* **1966**, 1112; e) G. Opitz, A. Griesinger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *665*, 101; f) P. W. Hickmott, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 1975; g) *ibid.* **1982**, *38*, 3363; h) *ibid.* **1984**, *40*, 2989.
- [26] R. E. Ireland, R. H. Mueller, A. K. Willard, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2868.
- [27] E. J. Corey, A. W. Gross, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 495.
- [28] Z. A. Fataftah, I. E. Kopka, M. W. Rathke, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3950.
- [29] a) D. W. Moreland, W. G. Dauben, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2264; b) A. S. Narula, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4119.
- [30] a) M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, J. L. Atwood, R. D. Rogers, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 302; b) D. Mootz, A. Zinnius, B. Böttcher, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 398; *ibid. Int. Ed.* **1969**, *8*, 378; c) R. D. Rogers, J. L. Atwood, R. Grüning, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *157*, 229.
- [31] R. Amstutz, J. D. Dunitz, Th. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, im Druck.
- [32] D. Seebach, J. Goliński, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1413.
- [33] Cambridge Crystallographic Database, Version vom 3.1.1985; Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England.
- [34] B. Cetinkaya, I. Gümrükçü, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2086.
- [35] a) P. Caramella, N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2438; b) M. N. Paddon-Row, N. G. Rondan, K. N. Houk, *ibid.* **1982**, *104*, 7162.
- [36] D. J. Cram, 'Fundamentals of Carbanion Chemistry', Academic Press, New York, 1965, S. 101.
- [37] J. Brickmann, in 'The Hydrogen Bond', 'Theory', Eds. P. Schuster, G. Zundel und C. Sandorfy, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1976, Bd. I, S. 221.
- [38] P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, 'MULTAN 80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data', University of York, York, England, 1980.
- [39] G. Sheldrick, 'SHELX-76. Program for Crystal Structure Determination', 1976.
- [40] J. M. Stewart, G. J. Kruger, H. L. Ammon, C. Dickinson, S. R. Hall, 'The X-Ray System, Version of June 1972. Technical Report 192'. Computer Science Centre, University of Maryland, 1972.
- [41] C. K. Johnson, 'ORTEP-III. Report ORNL-5138', Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1976.
- [42] 'PLUTO 78', Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge CB2 1EW, England.
- [43] C. R. Hauser, B. E. Hudson, B. Abramovitch, J. C. Shivers, *Org. Synt. Coll.* **1955**, *3*, 142.
- [44] H. Rappoport, R. M. Bonner, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2783.