



Doctoral Thesis

## Beiträge zu Struktur und Reaktivität von Ester- und Amid-Lithiumenolaten

**Author(s):**

Laube, Thomas

**Publication Date:**

1984

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000334449> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

exB

Diss. ETH Nr. 7649

BEITRÄGE ZU STRUKTUR UND  
REAKTIVITÄT VON ESTER- UND  
AMID-LITHIUMENOLATEN


ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von  
THOMAS LAUBE  
Dipl. Chem. FU Berlin  
geboren am 20. September 1952  
in Berlin (Bundesrepublik Deutschland)

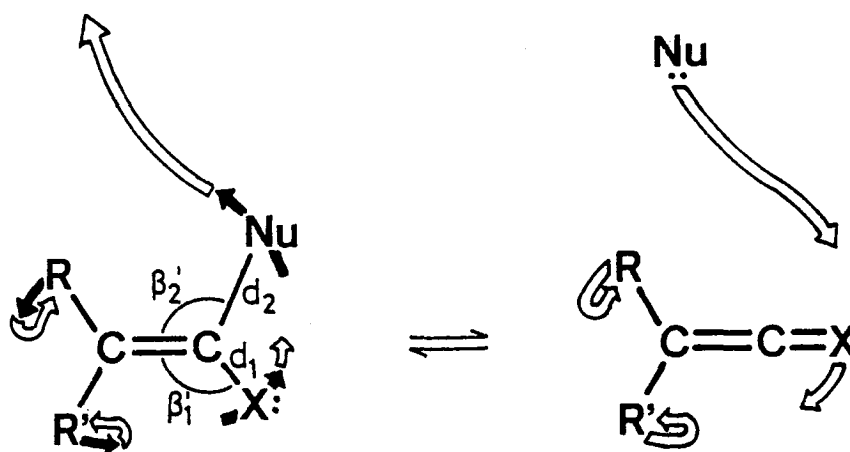
Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. D. Seebach, Referent  
Prof. Dr. J. D. Dunitz, Korreferent

Zürich 1984



## ZUSAMMENFASSUNG

Die Röntgenstrukturanalysen der Lithiumenolate von Isobuttersäure-tert.-butylester [2 21 · 2 TMEDA], Propionsäure-tert.-butylester [2 (Z)-13 · 2 TMEDA], N,N-Dimethylcycloheptatriencarbonsäureamid [2 29 · 4 THF] und N,N-Dimethylpropionsäureamid [2 (Z)-31 · 2 TriMEDA] zeigen, dass diese in der organischen Chemie wichtigen Zwischenstufen Dimere ausbilden. Die Zuordnungen der Konfigurationen der Enolat-C=C-Doppelbindungen in Ester- und Amidenolaten konnten bestätigt werden. Aus den Geometrieverzerrungen an den Enolat-Doppelbindungen der teilweise sehr instabilen Esterenolate (für die Montage der Propionester-enolatkristalle musste eine spezielle Technik entwickelt werden) kann in Analogie zur Bürgi-Dunitz-Regel die Trajektorie des Zerfalles von Esterenolaten in Ketene und Alkoxide hergeleitet werden (s. Abb.).



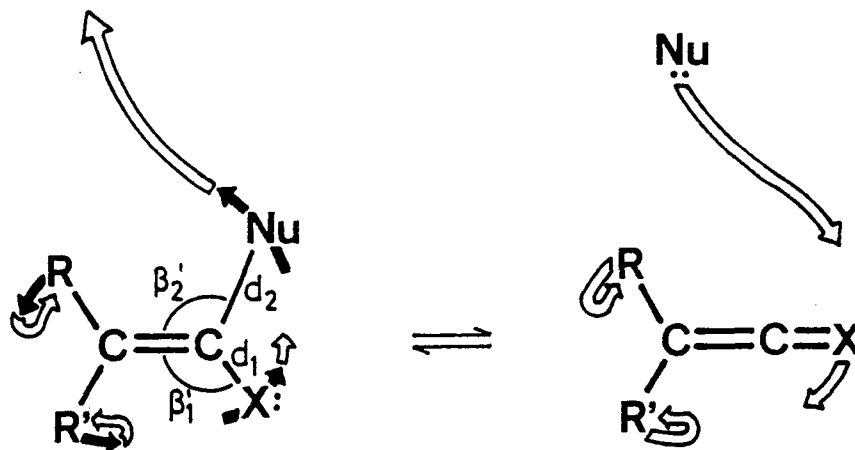
Die thermische Spaltung des Lithiumenolates von Isobuttersäure-BHT-Ester in Gegenwart von nButyllithium ergibt in hoher Ausbeute das Ketonenolat, das durch Addition des nButyllithiums an Dimethylketen gebildet wurde, wodurch die Interpretation der Geometrieverzerrungen bewiesen wird.

Die N-H...N-Wasserstoffbrücke in [2 (Z)-31 · 2 TriMEDA] ist ein Hinweis auf den Verlauf der Protonierung von Enaminen.

Die Michael-Additionen von Lithiumenolaten an (E)- bzw. (Z)-Nitropropen führen in Diastereomerenverhältnissen bis 8:1 zu 2,3-disubstituierten  $\gamma$ -Nitro-carbonylverbindungen mit entgegengesetzter Konfiguration.

## S U M M A R Y

The X-ray analyses of the lithium enolates of *t*-butyl isobutyrate [2 21 • 2 TMEDA], *t*-butyl propionate [2 (Z)-13 • 2 TMEDA], N,N-dimethylcycloheptatrienecarboxamide [2 29 • 4 THF] and N,N-dimethylpropionamide [2 (Z)-31 • 2 TriMEDA] show that these important organic intermediates are dimeric. The configurations of the enolate double bonds in ester and amide lithium enolates have been proven. From the deviations of the enolate double bonds from the ideal geometry, the trajectory of the decomposition of ester enolates to ketenes and alkoxides could be derived by analogy with the Bürgi-Dunitz rule (see figure). For the mounting of the very unstable propionic ester enolate crystals a special technique had to be developed.



The thermal cleavage of the lithium enolate of BHT isobutyrate in presence of *n* butyllithium gives in high yield the ketone enolate, which has been formed by addition of butyllithium to dimethylketene. The interpretation of the geometrical distortions is proven by this reaction.

The N-H...N-hydrogen bridge in [2 (Z)-31 • 2 TriMEDA] is a hint to the course of the protonation of enamines.

The Michael additions of lithium enolates to (E)- and (Z)-nitropropene give in diastereomeric ratios up to 8:1 2,3-disubstituted  $\gamma$ -nitrocarbonyl-compounds of opposite configuration.