

„Ferngesteuerte“ nucleophile Eigenschaften der Anionen einiger 4-Alkylpyridine: AM1- und MNDO-Berechnungen sowie experimentelle Untersuchungen

Ernst Anders*, Uwe Korn¹⁾ und Achim Stankowiak²⁾

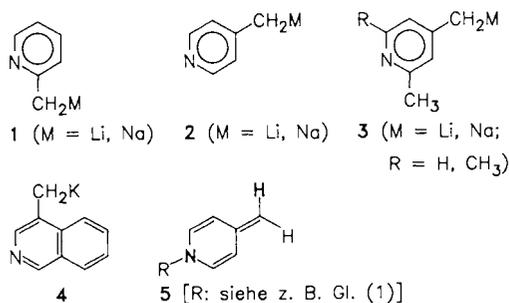
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 30. Juni 1988

Keywords: 4-Alkylpyridines / Nucleophilicity of anions

Aus einfach zugänglichen Pyridinderivaten **10** gelingt mittels Natriumbis(trimethylsilyl)amid (**11**) die Herstellung der Natriumsalze **12a–c**. In ihrer Reaktionsweise gegenüber Elektrophilen **13** weichen die Salze **12** von dem bisher beobachteten Verhalten seitenkettenmetallierter N-Heteroaromaten **1–4** ab, indem sie sich überwiegend zu N-derivatisierten 4-Alkyliden-1,4-dihydropyridinen **5a–f** umsetzen. Auf der Basis von MNDO- und AM1-Berechnungen an vereinfachten Modellverbindungen **2a–j** wird dieser Befund erklärt.

Seit den Untersuchungen von Ziegler und Zeiser³⁾ über die Herstellung lithierter Picoline **1** besitzen seitenkettenmetallierte N-Heteroaromaten wie **1–4** zentrale Bedeutung als einfach zugängliche reaktive Zwischenstufen; die aus ihnen herstellbare Produktpalette ist groß^{4–15)}.



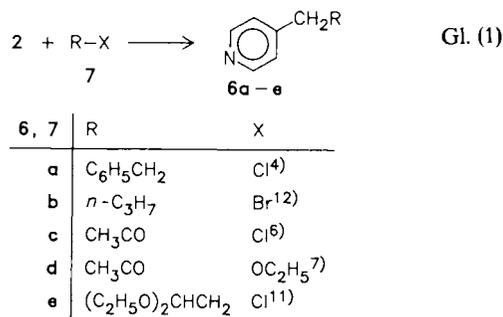
Experimentell wurde nach unserer Kenntnis bisher die ausschließliche Bevorzugung des C(α)-Zentrums für den Angriff zahlreicher, elektronisch recht unterschiedlicher Elektrophile **7** nachgewiesen; Gl. (1) faßt einige Umsetzungen für das Beispiel des 4-Picolins unter Bildung von **6** zusammen. Die Natur der Metalle beeinflusst bei Anwesenheit mehrerer deprotonierbarer Alkylseitenketten (etwa in der 2- oder 4-Position des Pyridinrings) den Ort der Deprotonierung¹⁴⁾.

Wir berichten hier einerseits über die Ergebnisse semiempirischer quantenmechanischer Berechnungen mittels der MNDO¹⁷⁾- und (sofern möglich¹⁷⁾) der AM1¹⁸⁾-Methode an den Modellverbindungen **2a–2j**, mit deren Hilfe die bisherigen experimentellen Befunde erklärt werden können. Andererseits folgt aus dieser Studie eine experimentell überprüfbar Möglichkeit, die relative Nucleophilie der N(1)-

“Remote Controlled” Nucleophilicity of Anions of some 4-Alkylpyridines: AM1- and MNDO-Calculations, Experimental Tests

The easily accessible pyridines **10** are transformed into sodium salts **12a–c** by reaction with sodium bis(trimethylsilyl)amide (**11**). With electrophiles **13**, the salts **12** usually react to give N-substituted 4-alkylidene-1,4-dihydropyridines **5a–f**. This reaction behaviour differs from the normal behaviour of side chain metalated N-heteromatic compounds **1–4**. Explanations are provided by MNDO and AM1 calculations using the model compounds **2a–j**.

und C(α)-Zentren durch Variation der Substituenten an C(α) zu steuern.



Der dominante Baustein von **2**, das mesomeriestabilisierte Anion **2a**, zeigt die Charakteristika eines ambidenten Nucleophils¹⁹⁾. In der Reihe der vom Picolin (**2f**) abgeleiteten Anionen **2a–2c** sollte **2a** am leichtesten entstehen (Tab. 1; Bildungswärmen). Die nach dem MNDO- und AM1-Verfahren berechneten Überschubladungen der Zentren N(1), C(α), C(2), C(3) und C(4) in **2a** verdeutlichen diesen Aspekt der vorgeprägten C(α)/N(1)-Ambidenz, er ist unabhängig von der verwendeten semiempirischen Methode und läßt bei überwiegender Ladungskontrolle des elektrophilen Angriffs neben der Bildung von **6** auch die Entstehung N-derivatisierter 4-Methylen-1,4-dihydropyridine **5** denkbar erscheinen. Infolge der C(α)-Lithiierung (Verbindung **2d**, Abb. 1) wird die Ladung dieses Zentrums stark betont, **2d** verhält sich in Übereinstimmung mit den voranstehend erwähnten experimentellen Ergebnissen wie ein kräftiges C-Nucleophil. Zusätzlich wird auch von der Produktseite her die Bildung von **2d** gegenüber der N-lithiierten Verbindung **2e** unterstützt, die beiden Isomeren unterscheiden sich in ihren Bil-

Tab. 1. Charakteristische Bindungslängen [Å], Überschubladungen und Bildungswärmen ΔH_f [kcal/mol] der Verbindungen **2a–2j**: MNDO- und AM1-Berechnungen

Verbindung	Bindungslängen [Å]					Überschubladungen $q(i)$					Q = $q(N_1)/q(C_\alpha)$	ΔH_f [kcal/mol]
	N(1)–C(2)	C(2)–C(3)	C(3)–C(4)	C(4)–C(α)	Li(7)–C(α) Li(7)–N(1)	N(1)	C(α)	C(2)	C(3)	C(4)		
<u>2a</u> ^{a)}	1.364	1.385	1.459	1.369	--	-0.41	-0.34	0.07	-0.28	0.10	1.20	17.23
<u>2a</u> ^{b)}	1.359	1.382	1.443	1.360	--	-0.33	-0.51	-0.05	-0.33	0.10	0.65	22.20
<u>2b</u> ^{a)}	1.358	1.404	1.419	1.498	--	-0.28	0.13	-0.07	-0.12	-0.11	-2.15	51.18
<u>2b</u> ^{b)}	1.351	1.407	1.402	1.480	--	-0.20	-0.13	-0.15	-0.41	-0.12	1.53	52.60
<u>2c</u> ^{a)}	1.362	1.400	1.424	1.500	--	-0.28	0.11	0.01	-0.22	-0.12	-2.55	49.03
<u>2c</u> ^{b)}	1.337	1.427	1.390	1.481	--	-0.21	-0.15	-0.32	-0.22	-0.10	1.40	46.87
<u>2d</u> ^{a,c)}	1.347	1.417	1.448	1.482	1.908	-0.28	-0.36	0.10	-0.27	0.12	0.78	18.95
<u>2e</u> ^{a,d)}	1.397	1.369	1.472	1.357	1.846	-0.45	-0.16	0.06	-0.17	0.02	2.81	35.25
<u>2f</u> ^{a)}	1.353	1.410	1.414	1.504	--	-0.22	0.07	0.05	-0.11	-0.05	-3.14	21.14
<u>2f</u> ^{b)}	1.345	1.405	1.400	1.479	--	-0.14	-0.19	-0.07	-0.19	-0.03	0.74	24.17
<u>2g</u> ^{a,e)}	1.357	1.398	1.440	1.428	--	-0.34	-0.31	0.05	-0.17	-0.20	1.10	-4.28
<u>2g</u> ^{b,f)}	1.352	1.392	1.431	1.392	--	-0.27	-0.53	-0.06	-0.30	0.15	0.51	24.90
<u>2h</u> ^{a,g)}	1.357	1.394	1.447	1.409	--	-0.35	-0.45	0.05	-0.24	0.18	0.78	-33.33
<u>2h</u> ^{b,h)}	1.351	1.394	1.424	1.400	--	-0.26	-0.52	-0.07	-0.29	0.15	0.50	-32.11
<u>2i</u> ^{a,i)}	1.360	1.389	1.456	1.385	--	-0.40	-0.20	0.07	-0.28	0.10	2.00	-39.24
<u>2i</u> ^{b,j)}	1.356	1.385	1.438	1.373	--	-0.32	-0.34	-0.05	-0.33	0.08	0.94	-33.06
<u>2j</u> ^{a,k)}	1.325	1.449	1.491	1.393	2.559	-0.32	-0.15	0.17	-0.41	0.11	2.13	-37.61

a) MNDO-Berechnungen. — b) AM1-Berechnungen.

c) Bindungslängen (B): Li(7)–C(3): 2.323, C(4)–C(5): 1.430, C(5)–C(6): 1.400 Å; Überschubladungen ($q(i)$): C(5): -0.17, C(6): 0.08.

d) (B): C(4)–C(5): 1.469, C(5)–C(6): 1.370 Å; $q(i)$: C(5): -0.19, C(6): 0.10.

e) (B): C(4)–C(5): 1.435, C(5)–C(6): 1.379, B–C(α): 1.482 Å; $q(i)$: C(5): -0.20, C(6): 0.04, B: -0.13.

f) (B): C(4)–C(5): 1.430, C(5)–C(6): 1.388, B–C(α): 1.472 Å; $q(i)$: C(5): -0.29, C(6): -0.07, B: 0.12.

g) (B): C(4)–C(5): 1.440, C(5)–C(6): 1.396, C(α)–C(7): 1.429, C(7)–O(8): 1.240 Å; $q(i)$: C(5): -0.22, C(6): 0.05, C(7): 0.33, O(8): -0.46.

h) (B): C(4)–C(5): 1.424, C(5)–C(6): 1.392, C(α)–C(7): 1.407, C(7)–O(8): 1.255 Å, $q(i)$: C(5): -0.26, C(6): -0.08, C(7): 0.23, O(8): -0.48.

i) (B): C(4)–C(5): 1.455, C(5)–C(6): 1.387, F–C(α): 1.336 Å; $q(i)$: C(5): -0.26, C(6): 0.07, F: -0.24.

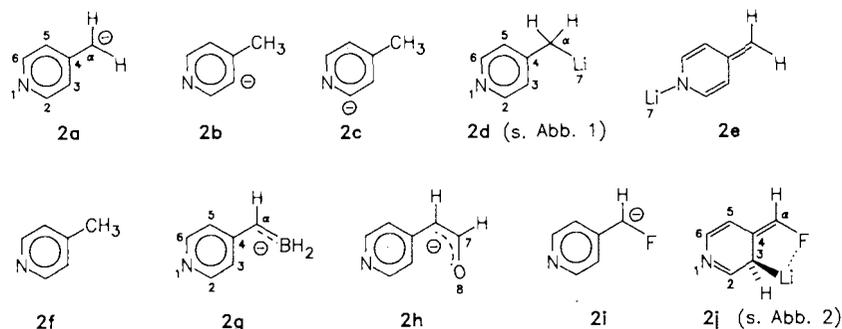
j) (B): C(4)–C(5): 1.437, C(5)–C(6): 1.384, F–C(α): 1.362 Å; $q(i)$: C(5): -0.32, C(6): -0.05, F: -0.18.

k) (B): C(4)–C(5): 1.461, C(5)–C(6): 1.374, C(3)–Li: 2.000, Li–F: 1.957 Å; $q(i)$: C(5): -0.19, C(6): 0.09, Li: 0.46, F: -0.13.

ungswärmen um ca. 16 kcal/mol zugunsten von **2d** (Tab. 1)²⁰.

Wie die MNDO-Ergebnisse zeigen¹⁷, findet in **2d** das Metallkation eine weitere intramolekulare Koordinationsstelle in Gestalt des C(3)-Ringatoms (Abb. 1): Der kurze C(3)–

Li(7)-Abstand (2.323 Å), der Bindungswinkel Li(7)–C(α)–C(4) (81.33°) und der Diederwinkel Li(7)–C(α)–C(4)–C(5) (132.04°) verdeutlichen die ausgeprägte Wechselwirkung dieser beiden Zentren²¹. Der Ort höchster negativer Überschubladung findet sich in **2d** an C(α) (-0.36), diejenige des



N(1)-Zentrums wird im Vergleich zur Situation in **2a** (-0.41) deutlich verringert (-0.23) und entspricht nunmehr nur noch der N(1)-Ladung des 4-Picolins (**2f**, -0.22)²².

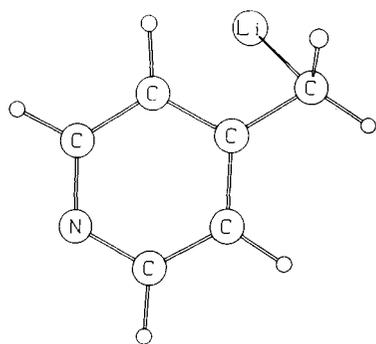


Abb. 1. Struktur der Verbindung **2d** (MNDO-Ergebnis)

Elektronische Veränderungen in Anionen des Typs **2a** durch Variation der C(α)-Substituenten

Wir suchten nun nach Möglichkeiten, die C(α)-Nucleophilie von **2a** zugunsten einer größeren N-Nucleophilie zu steuern. Als (sicherlich grobes²³) Maß für die veränderten nucleophilen Eigenschaften verwendeten wir die Werte der Überschussladungen $q(N_1)$ und $q(C_\alpha)$ dieser Zentren sowie den Quotientenwert $Q = q(N_1)/q(C_\alpha)$ (Tab. 1). Die Wahl des zu variierenden C(α)-Substituenten basiert auf seinen vermuteten π - bzw. σ -Elektronenakzeptor-Eigenschaften.

Koplanar zum Pyridinring angebrachte π -Akzeptoren [BH_2 (**2g**) und CHO (**2h**)] stabilisieren erwartungsgemäß den exocyclischen Anionenteil²⁴, der resultierende Koeffizientenwert Q wird verkleinert.

Wird in **2a** ein C(α)-H-Atom durch Fluor ersetzt (**2i**), ändern sich die Ladungsverhältnisse deutlich zugunsten der relativen Betonung der Ladung am weit entfernten N(1)-Atom des ohne Berücksichtigung des Metallkations berechneten „nackten“ Anions: Im Vergleich zu **2a** bleibt $q(N_1)$ nahezu unverändert, während $q(C_\alpha)$ infolge der σ -Akzeptorwirkung des F-Atoms abnimmt. Dieser Befund ist hinsichtlich des Trends methodenunabhängig (vgl. Tab. 1, AM 1- und MNDO-Ergebnisse für die genannten Ladungswerte).

Einfluß des Metallkations¹⁷⁾

In **2j** (Abb. 2) findet das Lithium-Ion aufgrund der stark reduzierten C(α)-Ladung (-0.15) keine Koordinationsmög-

lichkeit zu diesem Zentrum und bevorzugt die C(3)-F-Koordination (Abb. 2). Dieser Befund begründet unter Berücksichtigung der in Tab. 1 aufgeführten Ladungswerte unsere Vermutung, daß mittels der Intermediate vom Typ **2j** die allgemein bei Substitutionsreaktionen schlecht zugängliche C(3)-Position [$q(C_3) = -0.41$] des Pyridinrings verfügbar werden könnte.

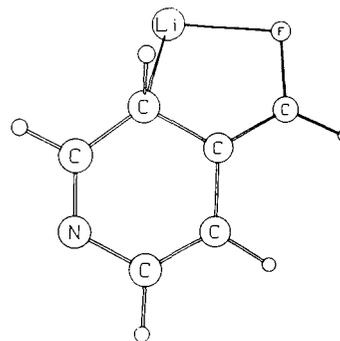


Abb. 2. Struktur der Verbindung **2j** (MNDO-Ergebnis)

Der $q(N_1)$ -Wert (-0.32) wird im Vergleich zu demjenigen von **2d** (-0.28) negativer. Hinsichtlich der gesteigerten N-Nucleophilie wird somit wiederum – wie im Fall des Anions **2i** – der über 5 Bindungen wirksame fernsteuernde Einfluß des C(α)-Fluoratoms erkennbar.

Experimentelle Überprüfung der theoretischen Ergebnisse

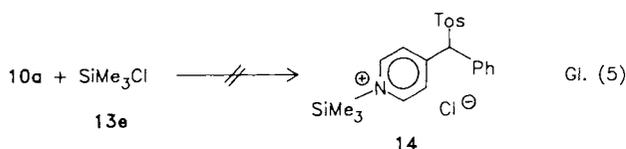
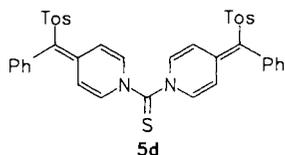
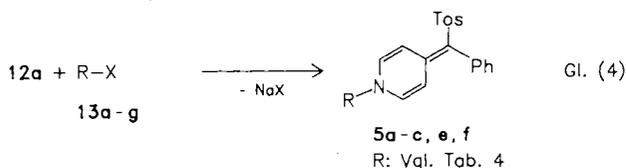
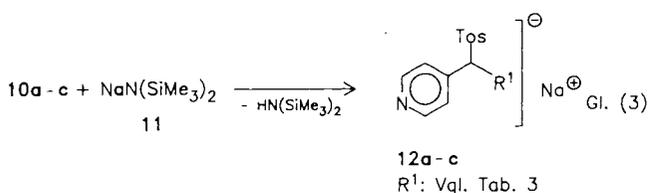
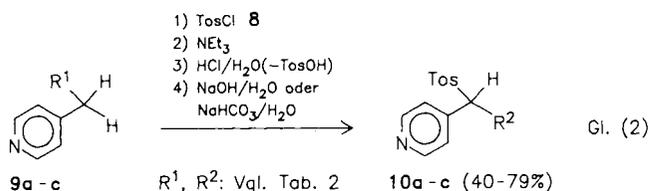
Ziel dieses experimentellen Teils ist die Herstellung spezieller seitenkettenmetallierter 4-Alkylpyridin-Anionen, die aufgrund der Fernsteuerung durch geeignete C(α)-Substituenten eine überwiegende N-Nucleophilie erwarten lassen. Um die C(3)-Nucleophilie der Modellverbindung **2j** zu unterdrücken, muß dem Metallkation eine zusätzliche intramolekulare Koordinationstelle angeboten werden, ohne daß die sonstigen elektronischen Verhältnisse [insbesondere am N(1)] drastisch verändert werden.

Sowohl aus der Sicht der voranstehenden theoretischen Untersuchungen als auch aus der Sicht einer möglichen experimentellen Verwendbarkeit der aus **12** dann herstellbaren Folgeprodukte des Typs **5** fiel die Wahl auf die Substanzklasse der C(α)-tosylsubstituierten Anionen **12a–c**.

Wie wir unlängst zeigen konnten, lassen sich einige der Derivate **5** (z. B. $R = \text{Tos}$, CF_3SO_2) als Gruppenübertragungsreagenzien einsetzen^{25a)}.

Zusätzliche Koordinationstellen mit einem vorgegebenen hohen negativen Ladungsanteil finden sich im SO_2 -Molekülteil. Aufgrund der (extremen) positiven Überschubladung des Schwefelatoms²⁶⁾ ist insgesamt ein kräftiger σ -Akzeptor-Einfluß der Tosylgruppe zu erwarten²⁷⁾.

Ausgangsverbindungen für **12** sind die 4-(1-Tosylalkyl)pyridinderivate **10** (Erweiterung des in Lit.^{25b)} beschriebenen Verfahrens). Hierzu werden die 4-Alkylpyridine **9** mit Tosylchlorid (**8**) umgesetzt, Aufarbeitung liefert **10** in Ausbeuten zwischen 40 und 79% [Gl. (2), Tab. 2].



Die Pyridinderivate **10** werden mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid (**11**)²⁸⁾ in THF bei -70 bis -80°C zu den Salzen **12** · Na deprotoniert [Gl. (3), Tab. 3]. Die z. T. farbigen Salze **12** · Na sind bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß unbegrenzt haltbar. Im kristallinen Material **12a** · Na sind 2 mol THF enthalten, **12b** · Na und **12c** · Na enthalten THF in wechselnden (nichtstöchiometrischen) Mengen.

Hinweise über die Entschirmung infolge elektronischer Veränderungen im Phenyl-Substituenten an C(α) erhält man durch den Vergleich der ^{13}C -Signale dieses Zentrums der Salze **12a** · Na (82.80 ppm) und **12b** · Na (98.68 ppm)²⁹⁾.

Wird in **12a** · Na Natrium durch Lithium ersetzt, bleibt die Signallage sämtlicher C-Atome nahezu unverändert. Die größte Abweichung (Tiefeldverschiebung von ca. 2 ppm) wird für C(α) der Lithiumverbindung gefunden²⁹⁾. Zusätzlich scheint sich die Vermutung zu bestätigen, daß infolge des

elektronenziehenden Einflusses des C(α)-Tosylrests das Ladungsverhältnis Q durch Absenkung des C(α)-Werts u. U. vergrößert wird^{26,27)}. Wie sich im Fall des breiter untersuchten Anions **12a** zeigt, ist in Abhängigkeit von der Natur des Elektrophils überwiegend der *N*-Angriff unter Bildung der Dihydropyridine **5** durchführbar.

Tab. 2. Substitutionsprodukte **10** aus 4-Alkylpyridinen **9** [Gl. (2)]

9	R^1	10	R^2	Schmp. [°C]	% Ausb. ^{a)}
a	C_6H_5	a ^{25b)}	C_6H_5	203	72
b	<i>p</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	b	<i>p</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	175	79
c	H	c	Tos	183	40

a) Isolierte Ausbeuten, analysenreine Produkte.

Tab. 3. Salze **12** · Na aus **10** und **11** [Gl. (3)]

12	R^1	Farbe	Schmp. ^{a)} [°C]	% Ausb.
a	C_6H_5	gelb	235	87 ^{b)}
b	<i>p</i> - $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	violett	127	84 ^{c)}
c	Tos	beige	144	92 ^{c)}

a) Zersetzung. — b) Analysenreines Produkt mit 2 mol THF. — c) Enthält THF in nichtstöchiometrischen Anteilen. Verunreinigungen sind ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch nicht zu erkennen.

Tab. 4. Reaktionsprodukte **5** und **6** aus **12a** · Na und elektrophilen Reaktionspartnern **13a-g** [Gl. (4)]

5, 6	13	R	X	Schmp. [°C]	% Ausb. ^{b)}
5a	a	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}$	Cl	157	87
5b	b	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHCO}$	Cl	186	86
5c	c	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCO}$	Cl	183	76
5d	d	$(\text{CSCl}_2)^{\text{d)}$	Cl	205	49
5e	e	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	Cl	172	99 ^{d)}
6f	f	CH_3	I	141	65
5f/6f	g	CH_3	O_3SCF_3	—	84 ^{d)} (Verhältnis 5f:6f = 80:20)

a) **12a** · Na wurde in doppelmolarer Menge mit **13d** zu **5d** umgesetzt. — b) Isolierte Ausbeuten, analysenreine Produkte. — c) ^1H -NMR-spektroskopisch sind Verunreinigungen nicht zu erkennen.

Für diese weiteren Umsetzungen wird **12a** · Na ohne Isolierung in der ursprünglichen THF-Lösung mit den Elektrophilen **13a-g** bei -70 bis -80°C äquimolar zu **5a-f** umgesetzt [Gl. (4), Tab. 4].

Aus der Produktanalyse folgt, daß Acylchloride **13a** und **13b**, Chlorameisensäure-ethylester (**13c**), Thiophosgen (**13d**) und Chlortrimethylsilan (**13e**) ausschließlich das Stickstoffatom angreifen. Iodmethan (**13f**) reagiert ausschließlich an der C(α)-Position, Trifluormethansulfonsäure-methylester (**13g**) bevorzugt im Verhältnis 4:1 die *N*-Position (^1H -NMR-spektroskopische Mengenbestimmung). Das Ergebnis der Umsetzung von **13e** verdeutlicht das Ausmaß der gegenüber dem Pyridinderivat **10a** gesteigerten Nucleophilie des Anions **12a**. Aufgrund der nicht hinreichenden Ab-

gangsgruppenqualität des Chloratoms in **13e** gelingt die Umsetzung zu **14** – einer denkbaren Vorstufe von **5e** – nicht [Gl. (5)]. Die Resultate der Methylierungsreaktionen mit **13f** und **13g** lassen sich auf der Basis zusätzlicher Argumente erklären: Vermutlich wird insbesondere das Iodalkan **13f** durch das Metallkation im Bereich des C(α)-Zentrums koordinativ vorfixiert³⁰.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung. E. A. dankt Herrn Prof. Dr. P. v. R. Schleyer und Herrn Dr. T. Clark (Erlangen) für anregende Diskussionen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Acculab 1, 3 und 8 (Beckman). – ¹H-NMR-Spektren: JNM-PMX 60 und C 60 (beide 60 MHz) sowie JNM-GX 400 FT (400 MHz) (Jeol). – ¹³C-NMR-Spektren: JNM-PS 100 und JNM-GX 400. – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kupferblock nach Linström. – Elementaranalysen: Verbrennungsautomat Heraeus CHN Rapid. – Massenspektren: CH 4 B MAT (Varian), Direkt-einlaß, und MAT 311 A (Varian Bremen). – Dichlormethan und Trichlormethan werden durch Destillation über P₄O₁₀ oder durch Säulenchromatographie (basisches und neutrales Aluminiumoxid) gereinigt. Diethylether wird mit Natriumdraht getrocknet. THF wird mit Natriumdraht vorgetrocknet, nach Abdestillieren über LiAlH₄ 2 h zum Sieden erhitzt und abdestilliert (N₂-Schutz). Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie werden mit Molekularsieben (4 Å) getrocknet. Im allgemeinen werden alle Operationen vor eventuell anfallenden wäßrigen Aufarbeitungen unter nachgereinigtem und mit P₄O₁₀ getrocknetem Stickstoff durchgeführt.

4-[(4-Methylphenylsulfonyl) (4-nitrophenyl) methyl]pyridin (**10b**): 43 g (0.23 mol) *p*-Toluolsulfonylchlorid (**8**) werden in 200 ml Dichlormethan gelöst, mit 19.2 g (0.09 mol) 4-(4-Nitrobenzyl)pyridin (**9b**) versetzt und eine halbe Stunde gerührt (rote Lösung). Bei Zugabe von 27.3 g (0.27 mol) Triethylamin verdunkelt sich die Lösung, nach 60 h Rühren ist eine gelb-orange Suspension entstanden. Das Dichlormethan wird zur Hälfte im Rotationsverdampfer entfernt und mit 200 ml halbkonzentrierter Salzsäure 4 h kräftig gerührt. Nach Versetzen mit 50 ml Ether wird nochmals 1 h gerührt, dann der beige Niederschlag abgesaugt und mit insgesamt 300 ml Ether gewaschen. Der weiße Rückstand wird mit 300 ml konzentrierter NaHCO₃-Lösung und 300 ml Dichlormethan so lange gerührt, bis sich die Lösung klärt (ca. 30 min). Die gelbe organische Phase wird abgetrennt, mit Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und bis auf wenige ml eingeengt. Der gelblich-weiße Feststoff, der bei ca. 10°C auskristallisiert ist, wird mit 150 ml Ether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet; Ausb. 26 g (79%), Schmp. 175–176°C. – IR (KBr): $\nu = 1590 \text{ cm}^{-1}$ s (C=C), 1520 ss (NO), 1340 ss (NO), 1305 m, 1295 m, 1290 s (SO), 1135 ss (SO). – ¹H-NMR ([D₅]Pyridin): $\delta = 2.13$ (s, 3H, CH₃); 6.53 (s, 1H, exocycl. H); 7.16 (AA'BB', Tosyl, 2H); 7.84 (AA'BB', Tosyl; AA'BB' Pyridin, 4H); 8.05 (AA'BB', Nitrophenyl, 2H); 8.23 (AA'BB', Nitrophenyl, 2H); 8.80 (AA'BB', Pyridin, 2H). – ¹³C-NMR ([D₅]Pyridin): $\delta = 150.94, 125.18, 141.97$ (Pyridin); 73.57 (exocycl. C); 135.29, 129.54, 130.10, 145.83, 21.27 (Tosyl); 140.06, 131.68, 124.20, 148.41 (Nitrophenyl).

C₁₉H₁₆N₂O₄S (368.4) Ber. C 61.94 H 4.38 N 7.60
Gef. C 61.94 H 4.54 N 7.77

4-[Bis(4-methylphenylsulfonyl)methyl]pyridin (**10c**): 45 g (0.24 mol) *p*-Toluolsulfonylchlorid (**8**) werden in 200 ml Trichlormethan gelöst, mit 6.2 g (0.067 mol) 4-Picolin (**9c**) versetzt und eine halbe

Stunde gerührt, wobei sich die Lösung allmählich rot färbt. Unter Eis/Kochsalzkühlung werden 27 g (0.27 mol) Triethylamin zugegeben (Farbverdunkelung), dann wird 70 h bei ca. 20°C gerührt, unter Rühren 32 h unter Rückfluß gekocht und schließlich nochmals 15 h bei ca. 20°C gerührt (dunkelbraune Suspension). Es wird mit 300 ml Dichlormethan versetzt, zweimal mit je 300 ml Wasser ausgeschüttelt und die organische Phase nach kurzem Trocknen mit Magnesiumsulfat weitgehend eingedampft. Anschließend wird die breiige Masse abfiltriert und so lange mit Dichlormethan gewaschen, bis die Waschlösung hellgelb abläuft. Die erhaltene gelbe Substanz wird mit 100 ml halbkonzentrierter Salzsäure und 100 ml Dichlormethan versetzt und 1 h bei ca. 20°C gerührt. Nach dem Abfiltrieren wird die weiße Substanz mit dreimal je 50 ml Ether gewaschen, mit 100 ml konzentrierter NaHCO₃-Lösung und 150 ml Dichlormethan versetzt und bis zum Aufklaren gerührt. Die organische Phase wird kurz mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft, die erhaltene weiße Substanz im Hochvakuum getrocknet; Ausb. 10.1 g (40%), Schmp. 183–184°C. – IR (KBr): $\nu = 1595 \text{ cm}^{-1}$ ss (C=C), 1335 ss, 1155 ss (SO). – ¹H-NMR ([D₅]Pyridin): $\delta = 2.14$ (s, 6H, CH₃); 7.15 (AA'BB', Tosyl, 4H); 7.36 (s, br., 1H, exocycl. H); 7.85 (s, br., β -H, Pyridin, 2H); 7.91 (AA'BB', Tosyl, 4H); 8.71 (AA'BB', Pyridin, 2H). – ¹³C-NMR ([D₅]Pyridin): $\delta = 150.67, 126.49, 136.48$ (Pyridin), 86.17 (exocycl. C); 130.04, 130.45, 146.39, 21.45 (Tosyl). – MS (70 eV): m/z (%) = 401 (100) [M⁺], 91 (68) [M⁺ – 2 Tosyl].

C₂₀H₁₉NO₄S₂ (401.5) Ber. C 59.83 H 4.77 N 3.49
Gef. C 59.49 H 4.96 N 3.23

Synthese der Verbindungen **12a–c** · Na. – Allgemeine Vorschrift: *a* g Natriumbis(trimethylsilyl)amid (**11**) werden in *b* ml Tetrahydrofuran gelöst, bei –70 bis –80°C mit *c* g Neutralverbindung **10** versetzt, 1 h bei Kälte, *d* h bei ca. 20°C gerührt.

4-[(4-Methylphenylsulfonyl) phenylmethyl]pyridin-Natrium (**12a** · Na): *a* = 1.8 g (9.8 mmol); *b* = 40 ml; *c* = 2.8 g (8.7 mmol) **10a**; *d* = 3 h. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit zweimal je 20 ml Ether nachgewaschen und aus Tetrahydrofuran umkristallisiert; Ausb. 2.6 g (87%), Schmp. 235°C (Zers.). – IR (THF-Film): $\nu = 1600 \text{ cm}^{-1}$ ss, 1590 ss (C=C), 1250 s, 1210 m, 1120 ss (SO). – ¹H-NMR ([D₅]Pyridin): $\delta = 2.19$ (s, 3H, CH₃); 7.07 (AA'BB', Tosyl, 2H); 7.28 (AA'BB'C, Phenyl, 1H); 7.39 (AA'BB'C, Phenyl, 2H); 7.43 (AA'BB', Pyridin, 2H); 7.79 (AA'BB'C, Phenyl, 2H); 7.99 (AA'BB', Pyridin, 2H); 8.10 (AA'BB', Tosyl, 2H). – ¹³C-NMR ([D₅]Pyridin): $\delta = 148.04, 113.39, 150.35$ (Pyridin); 82.80 (exocycl. C); 146.97, 125.96, 129.10, 139.62, 21.13 (Tosyl); 141.53, 134.99, 128.63, 125.21 (Phenyl).

C₁₉H₁₆NNaO₂S · 2 THF (489.6) Ber. C 66.24 H 6.59 N 2.86
Gef. C 66.13 H 6.53 N 2.85

4-[(4-Methylphenylsulfonyl) (4-nitrophenyl) methyl]pyridin-Natrium (**12b** · Na): *a* = 2.2 g (12.0 mmol); *b* = 60 ml; *c* = 3.7 g (10.0 mmol) **10b**; *d* = 3 h. Nach Versetzen mit 40 ml Ether fällt eine violette Verbindung, die eine nicht stöchiometrische Menge an Tetrahydrofuran enthält; Ausb. 3.3 g (84%), Schmp. 127°C (Zers.). – IR (THF-Film): $\nu = 1590 \text{ cm}^{-1}$ s, 1575 ss (C=C), 1515 m, 1340 ss (NO), 1265 ss, 1170 ss, 1120 ss (SO). – ¹H-NMR ([D₅]Pyridin): $\delta = 2.21$ (s, 3H, CH₃); 7.18 (AA'BB', Tosyl, 2H); 7.51 (AA'BB', Nitrophenyl, 2H); 7.65 (AA'BB', Pyridin, 2H); 8.07 (AA'BB', Tosyl; AA'BB', Nitrophenyl, 4H); 8.67 (AA'BB', Pyridin, 2H). – ¹³C-NMR ([D₅]Pyridin): $\delta = 149.98, 127.17, 148.25$ (Pyridin); 98.68 (exocycl. C); 144.75, 126.23, 129.54, 141.45, 21.10 (Tosyl); 148.25, 119.28, 125.64, 133.39 (Nitrophenyl).

4-[Bis(4-methylphenylsulfonyl)methyl]pyridin-Natrium (**12c** · Na): *a* = 1.8 g (9.8 mmol); *b* = 45 ml; *c* = 3.3 g (8.2 mmol) **10c**; *d* = 19 h. Der beige Niederschlag enthält eine nichtstöchiometri-

sche Menge an Tetrahydrofuran; Ausb. 3.2 g (92%), Schmp. 144 °C (Zers.). — IR (THF-Film): $\nu = 1590 \text{ cm}^{-1}$ ss (C=C), 1305 s, 1290 ss, 1280 s, 1140 s, 1120 ss (SO). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_5]$ Pyridin): $\delta = 2.14$ (s, 6H, CH_3); 7.04 (AA'BB', Tosyl, 4H); 7.92 (AA'BB', Pyridin, 2H); 8.30 (AA'BB', Tosyl, 4H); 8.48 (AA'BB', Pyridin, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_5]$ Pyridin): $\delta = 148.76, 122.06, 146.95$ (Pyridin); 80.65 (exocycl. C); 146.57, 126.60, 129.48, 141.17, 21.12 (Tosyl).

4-[4-Methylphenylsulfon]phenylmethylpyridin-Lithium (**12a** · Li): 2.3 g (7.1 mmol) **10a** werden in 40 ml Tetrahydrofuran gelöst, bei -70 bis -80°C mit 5 ml Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (8 mmol *n*-Butyllithium) versetzt, 1 h bei Kälte, 3 h bei ca. 20°C gerührt. Der gelbe Niederschlag enthält eine nichtstöchiometrische Menge an Tetrahydrofuran; es wurden lediglich die NMR-spektroskopischen Daten bestimmt. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_5]$ Pyridin): $\delta = 2.15$ (s, 3H, CH_3); 7.08 (AA'BB', Tosyl, 2H); 7.28 (AA'BB'C, Phenyl, 1H); 7.40 (AA'BB'C, Phenyl, 2H); 7.35 (AA'BB', Pyridin, 2H); 7.78 (AA'BB'C, Phenyl, 2H); 7.80 (AA'BB', Pyridin, 2H); 8.16 (AA'BB', Tosyl, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_5]$ Pyridin): $\delta = 147.05, 113.10, 150.35$ (Pyridin); 84.79 (exocycl. C); 146.97, 125.97, 129.10, 139.73, 21.00 (Tosyl); 141.29, 135.07, 128.62, 125.38 (Phenyl).

Reaktionen von 4-[4-Methylphenylsulfon]phenylmethylpyridin-Natrium (**12a** · Na). — Allgemeine Vorschrift: *a* g Natriumbis(trimethylsilyl)amid (**11**) werden in *b* ml Tetrahydrofuran gelöst, bei -70 bis -80°C mit *c* g **10a** versetzt, 1 h in der Kälte, 3 h bei ca. 20°C gerührt. Bei -70 bis -80°C werden *d* g Elektrophil **13** zugesetzt, das Kältebad wird entfernt und 15 min bei ca. 20°C gerührt. Nach äußerst vorsichtigem Abfiltrieren wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet.

Umsetzung mit 4-Methylbenzoylchlorid (**13a**) zu **5a**: *a* = 2.37 g (12.9 mmol); *b* = 50 ml; *c* = 3.60 g (11.2 mmol); *d* = 2.0 g (12.6 mmol) **13a**; gelbe Substanz; Ausb. 5.0 g (88%), Schmp. 157°C . — IR (KBr): $\nu = 1690 \text{ cm}^{-1}$ s (C=C), 1645 ss (C=O), 1270 ss, 1130 ss (SO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.42$ (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{S}$); 2.47 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}$); 6.70 (m_c , 1H, Dihydropyridyl-H); 7.03–7.70 (m, 15H, 2 Dihydropyridyl-H und 13 Ar-H); 7.87 (m_c , 1H, Dihydropyridyl-H). — MS (70 eV): m/z (%) = 441 (20) [M^+], 168 (100) [$\text{M} + 1 - \text{Tos} - \text{Tol}$], 119 (100) [ToCO].

$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{S}$ (441.6) Ber. C 73.45 H 5.25 N 3.17
Gef. C 73.87 H 5.60 N 3.24

Umsetzung mit Cinnamoylchlorid (**13b**) zu **5b**: *a* = 1.5 g (8.18 mmol); *b* = 40 ml; *c* = 2.4 g (7.42 mmol); *d* = 1.36 g (8.16 mmol) **13b**; gelbe Substanz; Ausb. 2.9 g (86%), Schmp. $186\text{--}187^\circ\text{C}$. — IR (CDCl_3 -Film): $\nu = 1690 \text{ cm}^{-1}$ m, 1650 ss, 1620 s, 1595 m (C=C, C=O); 1275 s, 1300 m, 1165 ss, 1130 ss (SO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.37$ (s, 3H, CH_3); 5.7 (m_c , 1H, Dihydropyridyl-H); 6.87–8.03 (m, 19H, Ar–H + 3 Dihydropyridyl-H + 2 Alken-H).

$\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{S}$ (453.6) Ber. C 74.15 H 5.11 N 3.09
Gef. C 74.42 H 5.38 N 3.16

Umsetzung mit Chlorameisensäure-ethylester (**13c**) zu **5c**: *a* = 1.7 g (9.3 mmol); *b* = 40 ml; *c* = 2.6 g (8.0 mmol); *d* = 1.0 g (9.2 mmol) **13c**; weiße Substanz; Ausb. 2.4 g (76%), Schmp. $183\text{--}184^\circ\text{C}$. — IR (KBr): $\nu = 1755 \text{ cm}^{-1}$ ss (C=O); 1655 ss (C=C); 1275 ss, 1130 ss (SO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.03$ (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7 \text{ Hz}$, 3H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 2.37 (s, 3H, Ar– CH_3); 4.38 (q, $^3J_{\text{H-H}} = 7 \text{ Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 5.61 ($m_c = 1\text{H}$, Dihydropyridyl-H); 6.93–8.0 (m, 12H, Ar–H + 3 Dihydropyridyl-H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{S}$ (395.5) Ber. C 66.82 H 5.35 N 3.54
Gef. C 66.83 H 5.42 N 3.71

Umsetzung mit Thiophosgen (**13d**) zu **5d**: *a* = 1.8 g (9.8 mmol); *b* = 45 ml; *c* = 2.9 g (9.0 mmol); *d* = 0.52 g (4.5 mmol) **13d**;

orange-rote Substanz; Ausb. 3.0 g (49%), Schmp. $205\text{--}206^\circ\text{C}$. — IR (KBr): $\nu = 1650 \text{ cm}^{-1}$ ss (C=C); 1280 ss, 1135 ss (SO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.38$ (s, 6H, Ar– CH_3); 5.70 (m_c , 2H, 1H je Dihydropyridin-Ring); 6.83–8.03 (m, 24H, Ar–H + 3H je Dihydropyridin-Ring).

$\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_3$ (688.9) Ber. C 68.00 H 4.68 N 4.07
Gef. C 67.82 H 4.73 N 4.25

Umsetzung mit Trimethylsilylchlorid (**13e**) zu **5e**: *a* = 2.3 g (12.7 mmol); *b* = 100 ml; *c* = 3.2 g (10 mmol); *d* = 1.5 g (14 mmol) **13e**; Ausb. 3.9 g (99%), Schmp. 172°C . — IR (CDCl_3): $\nu = 1645 \text{ cm}^{-1}$ ss (C=C); 1275 s, 1135 s (SO); 1260 m, 840 ss (C–SiMe₃). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.35$ [s, 9H, Si(CH₃)₃]; 2.45 (s, 3H, Ar– CH_3); 5.68 (m_c , 1H, Dihydropyridin-Ring); 6.55–7.70 (m, 12H, Ar–H + 3 Dihydropyridin-H). — MS (70 eV): m/z (%) = 395 (100) [M^+], 168 (90.5) [$\text{M} + 1 - \text{SiMe}_3 - \text{Tos}$], 73 (49) [SiMe₃].

Eine korrekte Elementaranalyse ließ sich aufgrund der Empfindlichkeit von **5e** nicht anfertigen. NMR-spektroskopisch sind Verunreinigungen nicht zu erkennen.

Umsetzung mit Methyljodid (**13f**) zu **6f**: *a* = 3.0 g (16.4 mmol); *b* = 60 ml; *c* = 4.6 g (14.2 mmol); *d* = 2.3 g (16.2 mmol) **13f**; Zugabe bei -60°C ; Umkristallisieren aus Trichlormethan/Ether; weiße Substanz; Ausb. 3.1 g (65%), Schmp. $141\text{--}142^\circ\text{C}$. — IR (KBr): $\nu = 1590 \text{ cm}^{-1}$ ss (C=C); 1290 ss, 1140 ss (SO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.07$ (s, 3H, CCH_3); 2.33 (s, 3H, Ar– CH_3); 6.90–7.7 (m, 11H, Ar–H + 2 Pyridin-H); 8.53 (AA'BB', 2 Pyridin-H). — MS (70 eV): m/z (%) = 337 (50) [M^+], 182 (100) [$\text{M}^+ - \text{Tos}$].

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$ (337.4) Ber. C 71.19 H 5.68 N 4.15
Gef. C 71.20 H 5.74 N 4.21

Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure-methylester (**13g**) zu **5f** und **6f**: *a* = 1.6 g (8.7 mmol); *b* = 40 ml; *c* = 2.5 g (7.7 mmol); *d* = 1.31 g (8.0 mmol) **13g**. Nach Abziehen des Lösungsmittels und einständiger Trocknung bei 50°C im Hochvakuum wird mit 130 ml Dichlormethan versetzt, zweimal mit je 100 ml Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase kurz über Kaliumcarbonat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert; Ausb. 2.19 g (84%). — Es handelt sich um ein Gemisch aus *C*- und *N*-Methylierungsprodukt **6f** und **5f**, dessen Zusammensetzung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (CDCl_3) bestimmt wurde.

A) *C*-Methylierungsprodukt **6f**: 1) Methylgruppe bei 2.07 ppm (s, 3H). — 2) α -Protonen des Pyridin-Rings bei 8.53 ppm (AA'BB', 2H).

B) *N*-Methylierungsprodukt **5f**: 1) Methylgruppe bei 3.33 ppm (s, 3H). — 2) 1H des Dihydropyridin-Rings bei 5.63 ppm (m_c , 1H).

6f:5f = 21%:79% (1)

= 18%:82% (2)

Das *N*-Methylierungsprodukt (1,4-Dihydro-1-methyl-4-[4-methylphenylsulfon]phenylmethylpyridin) (**5f**) wurde gesondert wie folgt dargestellt: 1.6 g (4.9 mmol) **10a** werden in 30 ml Dichlormethan mit 0.912 g (6.4 mmol) Methyljodid (**13f**) versetzt und insgesamt 30 d bei ca. 20°C gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, zweimal mit 5 ml Dichlormethan nachgewaschen, in 30 ml Dichlormethan aufgeschlämmt und mit 0.726 g (7.2 mmol) Triethylamin versetzt. Nach 1 h werden 20 ml Wasser zugesetzt, und es wird 3 h kräftig gerührt. Anschließend wird die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Die Substanz wird aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet; Ausb. 1.0 g (60%), Schmp. $190\text{--}191^\circ\text{C}$ (Zers.). — IR (KBr): $\nu = 1645 \text{ cm}^{-1}$ ss,

„Ferngesteuerte“ nucleophile Eigenschaften der Anionen einiger 4-Alkylpyridine

1510 ss (C=C); 1270 s, 1130 ss (SO). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.35 (s, 3H, Ar—CH₃); 3.33 (s, 3H, NCH₃); 5.63 (m, 1H, Dihydropyridin-H); 6.33–7.80 (m, 12H, Ar—H + 3 Dihydropyridin-H).

C₂₀H₁₉NO₂S (337.4) Ber. C 71.19 H 5.68 N 4.15
Gef. C 70.87 H 5.74 N 4.16

CAS-Registry-Nummern

2a: 18860-18-9 / **2b**: 116665-13-5 / **2c**: 116665-18-0 / **2d**: 26954-25-6 / **2g**: 116665-15-7 / **2h**: 116665-16-8 / **2i**: 116665-17-9 / (*E*)-**2j**: 116665-14-6 / **5a**: 95377-92-7 / **5b**: 116665-04-4 / **5c**: 116665-05-5 / **5d**: 116665-06-6 / **5e**: 116665-07-7 / **5f**: 116665-08-8 / **6f**: 116665-09-9 / **9b**: 1083-48-3 / **9c**: 108-89-4 / **10a**: 87732-48-7 / **10b**: 116665-01-1 / **10c**: 116665-02-2 / **12a** · Li: 116665-12-4 / **12a** · Na: 116665-03-3 / **12b** · Na: 116665-10-2 / **12c** · Na: 116665-11-3 / **13a**: 874-60-2 / **13b**: 102-92-1 / **13c**: 108-28-2 / **13d**: 463-71-8 / **13e**: 75-77-4 / **13f**: 74-88-4 / **13g**: 333-27-7 / 4-Methylen-1,4-dihydropyridin · Lithium: 101905-85-5

- ¹⁾ Aus der *Diplomarbeit* U. Korn, Univ. Erlangen 1986.
²⁾ Aus der *Dissertation* A. Stankowiak, Univ. Erlangen, 1986.
³⁾ K. Ziegler, H. Zeiser, *Liebigs Ann. Chem.* **485** (1931) 174.
⁴⁾ C. Osuch, R. Levine, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 1723.
⁵⁾ O. F. Beumel, Jr., W. N. Smith, B. Rybalka, *Synthesis* **1974**, 43.
⁶⁾ C. C. Cloppenburg, J. P. Wibaut, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **65** (1946) 395.
⁷⁾ J. P. Wibaut, C. C. Cloppenburg, M. G. J. Beets, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **63** (1944) 134.
⁸⁾ N. N. Goldberg, L. B. Barkley, R. Levine, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 4301.
⁹⁾ H. Feuer, J. P. Lawrence, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 1856.
¹⁰⁾ R. Levine, S. Reynolds, *J. Org. Chem.* **25** (1960) 530.
¹¹⁾ A. E. Tschitschibabin, *Bull. Soc. Chim.* **V** (1938) 429.
¹²⁾ J. W. Hey, J. R. Wibaut, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **72** (1953) 513.
¹³⁾ Siehe Lit.¹¹⁾, S. 436.
¹⁴⁾ J. E. M. Kaiser, G. J. Barthing, W. R. Thomas, S. B. Nichols, D. R. Nash, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 71.
¹⁵⁾ M. J. Weiss, C. R. Hauser 4, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 2023.
¹⁶⁾ ^{16a)} M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899. —
^{16b)} M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4907. —
^{16c)} M. J. S. Dewar, M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 5231. — Verwendet wurde das VAMP-Programmpaket (T. Clark, unveröffentlicht). VAMP ist eine vektorisierte Version von AMPAC 1.0 für CONVEX-C-Computer, die Parametrisierung entspricht MOPAC 4.0.
¹⁷⁾ Speziell lithiierte Verbindungen lassen sich bisher nur mit der MNDO-Methode berechnen.
¹⁸⁾ M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3902.
¹⁹⁾ R. Gompper, H. U. Wagner, *Angew. Chem.* **88** (1976) 389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 321.
²⁰⁾ Das Ausmaß dieses Energieunterschieds gilt für die monomeren Isomeren **2d** und **2e** in der Gasphase unter dem semiempirischen Näherungsstandpunkt der MNDO-Methode. Für die Verhältnisse in THF-Lösungen sollte der Betrag nicht überbewertet werden, vgl. auch Lit.²¹⁾.
²¹⁾ Vergleichbare Resultate wurden im Rahmen einer Studie über Aggregationen und intramolekulare Koordinationen lithiiertes 2,6-Lutidin-Derivate unter Beteiligung von Lösungsmittelmolekülen gefunden: Teil der *Dissertation* R. Hacker, Univ. Erlangen 1988. Vgl. hierzu auch: R. Hacker, P. v. R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **316** (1986) C4; P. v. R. Schleyer, R. Hacker, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 622.
²²⁾ Eine vergleichbare Studie (über den Ort der bevorzugten Deprotonierung von Pyridiniumsystemen) wurde unlängst berichtet: E. Anders, T. Clark, A. Stankowiak, H. G. Boldt, R. Fuchs, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **94** (1985) 485.
²³⁾ Die summarischen Ladungswerte $q(i)$ variieren deutlich beim Übergang von der MNDO- zur AM 1-Methode und unterscheiden nicht deutlich zwischen σ - und π -Effekten. Dennoch haben sie sich bei der Beurteilung von Reaktionsabläufen bei vergleichbaren Substanzklassen bewährt; vgl. hierzu Lit.²²⁾.
²⁴⁾ P. v. R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* **59** (1987) 1647.
²⁵⁾ ^{25a)} E. Anders, A. Stankowiak, *Synthesis* **1984**, 1039. — ^{25b)} E. Anders, W. Will, A. Stankowiak, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3192.
²⁶⁾ Vgl. hierzu: A. Strömberg, O. Gropen, U. Wahlgren, O. Lindquist, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 1129; B. Meyer, L. Peter, K. Spitzer, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 27.
²⁷⁾ Moleküle mit SO₂-Teilen lassen sich bisher nicht zuverlässig mit der MNDO-Methode berechnen: M. J. S. Dewar, C. H. Reynolds, *J. Computational Chem.* **7** (1986) 140.
²⁸⁾ H.-J. Bestmann, W. Stransky, O. Vostrowsky, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1694.
²⁹⁾ Diese Befunde stehen im Einklang mit den Ergebnissen einer ¹³C-NMR-Studie über Benzylpyridin-Anionen: S. Bank, R. Dorr, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 501.
³⁰⁾ Eine vergleichbare Kation/Anion-Wechselwirkung im Fall des *N*-Methylpyridinium-iodids findet E. M. Kosower durch den Nachweis von CT-Komplexen: E. M. Kosower, J. C. Burbach, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1965) 5838; E. M. Kosower, J. A. Skorcz, W. M. Schwarz jr., J. W. Patton, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 2188.

[175/88]