

# Erste röntgenographische Charakterisierung *N*-lithierter 4-Alkyliden-1,4-dihydropyridine des Typs $[\{4-(\text{CH}_3\text{CR})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}\text{Li}(\text{TMEDA})\}_2]$ : Vergleich von Kristall- und MNDO-Strukturdaten sowie Untersuchungen zur Lithium-Koordination in Lösung

Ernst Anders<sup>\*a</sup>, Andreas Opitz<sup>a</sup> und Roland Boese<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg<sup>a</sup>,  
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen, F. R. G.

Institut für Anorganische Chemie der Universität-GH Essen<sup>b</sup>,  
Universitätsstraße 5–7, W-4300 Essen, F. R. G.

Eingegangen am 27. Dezember 1991

**Key Words:** 4-Alkylpyridines, lithiated / Lithium coordination in solution / Calculations, MNDO

## The First X-ray Structures of *N*-Lithiated 4-Alkylidene-1,4-dihydropyridines $[\{4-(\text{CH}_3\text{CR})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}\text{Li}(\text{TMEDA})\}_2]$ : Comparison of the X-ray and MNDO Geometries and Investigation of Lithium Coordination in Solution

The 4-ethyl- and -isopropylpyridines **5a** and **b** were transformed into the lithiated compounds  $[\{4-(\text{CH}_3\text{CH})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}\text{Li}(\text{TMEDA})\}_2$  (**6a**) and  $[\{4-(\text{CH}_3\text{CCH}_3)\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}\text{Li}(\text{TMEDA})\}_2$  (**6b**) by reaction with LDA and in the presence of TMEDA. These compounds were recrystallized from a toluene/hexane solution to obtain suitable crystals for X-ray investigations. Both structures are dimeric containing nonstoichiometric amounts of toluene in the crystals. The structural parameters of the heterocyclic moieties of **6a** or **b** are typical of *N*-lithiated 4-alkylidene-1,4-dihydropyridines. MNDO geometries com-

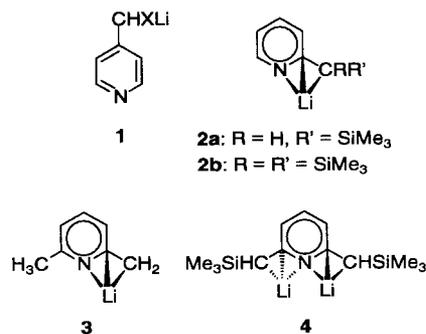
pare quite well with the X-ray structure of **6a**. The lithium atom of **6a** in solution prefers the same type of coordination as in the crystal: Two-dimensional  $^6\text{Li}, ^1\text{H}$ -HOESY showed Li contacts only to *ortho*-hydrogen atoms (Figure 3). **6a** and **b** react differently with chlorotrimethylsilane (**8**). The variations of the alkylidene moieties of **6a** and **b**, although seemingly small, are decisive: While the  $\alpha,\alpha$ -dimethyl compound **6b** reacts exclusively as an N nucleophile, the  $\alpha$ -methyl compound **6a** functions also exclusively as a  $\text{C}_\alpha$  nucleophile.

Lithiierte 4-Alkylpyridine **1** besitzen – ähnlich wie die analogen 2-Alkyl-Derivate **2** – erhebliche synthetische Bedeutung: Neben anderen Verwendungsmöglichkeiten<sup>[1]</sup> dienen sie insbesondere in Lösung als leicht zugängliche und reaktive Intermediate auf dem Weg zur Derivatisierung der jeweiligen Alkyl-Gruppe<sup>[2]</sup>. Demzufolge waren Verbindungen **1** schon häufig Gegenstand strukturorientierter Untersuchungen. Dennoch läßt sich für die Koordination des Li-Kations mit dem anionischen Teil von **1** aus der Literatur kein einheitliches Bild ableiten. Über Kristallstrukturen des Typs **1** wurde nach unserer Kenntnis bisher nicht berichtet. In Lösung wurde auf der Basis von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  für lithiiertes 4-Methyl-<sup>[3]</sup> und 4-Ethylpyridin die *N*-Koordination des Li-Kations postuliert<sup>[4]</sup>. Für lithiiertes 4-Benzylpyridin in demselben Solvens resultierte ein Strukturvorschlag, der das Li-Kation über dem Pyridin-Ring anordnet und in engem Kontakt zum N-Atom hält<sup>[5]</sup>.

Dieser Erkenntnisstand unterscheidet sich bemerkenswert von der Situation für 2-Alkylpyridine **2**: Lithiierte (seitenkettenfunktionalisierte) 2-Methylpyridine wie **2a** und **2b** oder 2,6-Dimethylpyridine wie **3** und **4** wurden kristallstrukturanalytisch, ergänzt durch (Gasphasen-)MNDO-Berechnungen, untersucht<sup>[6–8]</sup>.

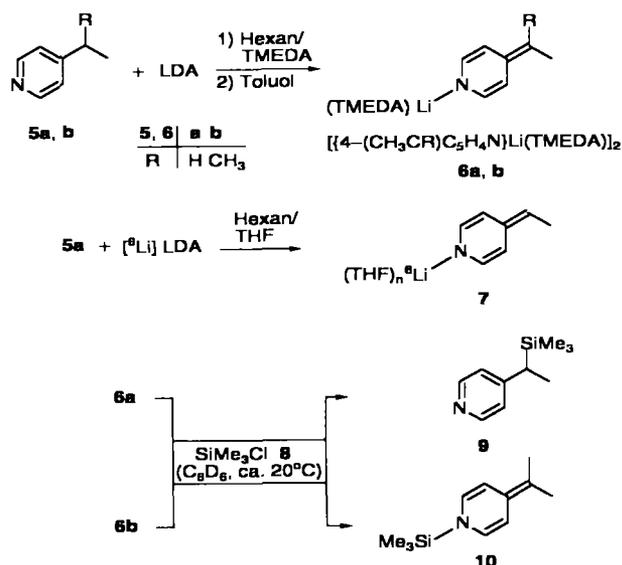
Anhand der Kristallstrukturen zweier Vertreter (**6a** und **b**) und des Produkts **7** berichten wir hier über Ergebnisse, mit denen die noch offenen Fragen der Li-Koordination der

Titelverbindungen im Festkörper und in Lösung beantwortet werden. Zusätzlich wird die MNDO<sup>[9]</sup>-Geometrie von **6a** mit derjenigen der Kristallstrukturanalyse verglichen. Schließlich wird über das Ergebnis der Umsetzung von **6a** und **b** mit Chlortrimethylsilan berichtet.



*Strukturen von 6a und b im Kristall:* Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse waren nur Kristalle geeignet, die Toluol im Kristallgitter eingeschlossen enthielten. 4-Ethylpyridin (**5a**) oder 4-Isopropylpyridin (**5b**) lassen sich in Hexan mit LDA lithiiieren. Durch Zugabe von TMEDA wurden  $[\{4-(\text{CH}_3\text{CH})\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}\text{Li}(\text{TMEDA})\}_2$  (**6a**) oder das analoge Dimethyl-Derivat **6b** als zitronengelbe, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche Pulver gefällt. Dieses mikrokristalline Material ist für röntgenstrukturanalytische Untersu-

chungen nicht geeignet. Durch Umkristallisation aus Toluol/Hexan wurden hingegen gelborange Prismen mit nichtstöchiometrischen Mengen Toluol erhalten.



Die Strukturanalysen wurden bei 200K durchgeführt. Bessere *R*-Werte durch mögliches Einfrieren der Fehlordnungen konnten nicht erhalten werden, da die Kristalle bei weiterem Abkühlen durch Phasenübergänge zersprangen. Fehlordnungen sind vor allem im TMEDA-Teil der Moleküle zu finden, wie dies häufig zu beobachten ist, für **6b** ist das als Solvens eingeschlossene Toluol ebenfalls fehlgeordnet. Signifikante Kontakte der Toluol-Moleküle zu **6a** bzw. **6b** sind nicht vorhanden.

Die Verbindungen **6a** und **b** (Abb. 1 und 3) zeigen ausschließlich die Li–N-Koordination. Beide sind dimer, wie es öfters für Li-Amide mit bi- oder monokomplexierten Lithium-Ionen beobachtet wird<sup>[10–12]</sup>. Weiterhin folgten aus den Strukturdaten, daß sich die Verbindungen **6** als *N*-lithiierte 4-Alkyliden-1,4-dihydropyridine auffassen lassen. So sind für **6a** im Vergleich zu 4-Methylpyridin<sup>[13]</sup> die Bindungslängen<sup>[14]</sup> C4'–C7', C2'–C3' und C5'–C6' mit 1.351(7), 1.335(7) und 1.341(7) Å um 0.155, 0.057 und 0.051 Å verkürzt; die Bindungen C3'–C4', C4'–C5', N1'–C2' und

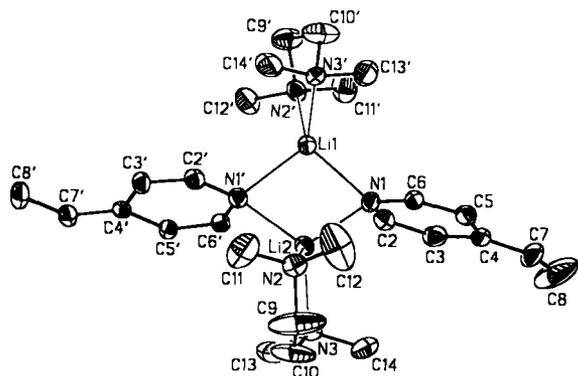


Abb. 1. Struktur von **6a** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen und -winkel siehe Text und Tab. 1

N1'–C6' mit 1.455(8), 1.436(7), 1.375(8) und 1.372(7) Å um 0.057, 0.052, 0.038 und 0.035 Å verlängert. Die Pyridin-Ringsysteme einschließlich des 4-Alkyliden-Teils sind planar; die größte Abweichung von der idealen Planarität resultiert für den Diederwinkel C6–C5–C4–C3 mit 4.2°. Die Ringebenen sind gegeneinander verkippt. Die Diederwinkel C6'–N1'–N1–C6 bzw. C2'–N1'–N1–C2 betragen 9.1° bzw. 21.4°. Zusammenfassend ist vor allem die Ähnlichkeit der beiden Kristallstrukturen von **6a** und **b** bemerkenswert. Obschon diese Verbindungen in unterschiedlichen Raumgruppen kristallisieren, wird die jeweilige Konformation nicht durch die Kristallsymmetrie, sondern offenbar überwiegend von den sterischen und elektronischen Moleküleigenschaften bestimmt. Die Durchführung vergleichender MNDO-Berechnungen lag demzufolge auf der Hand.

*MNDO-Struktur von 6a:* Von verschiedenen verwandten Startgeometrien ausgehend, resultiert als energetisch gün-

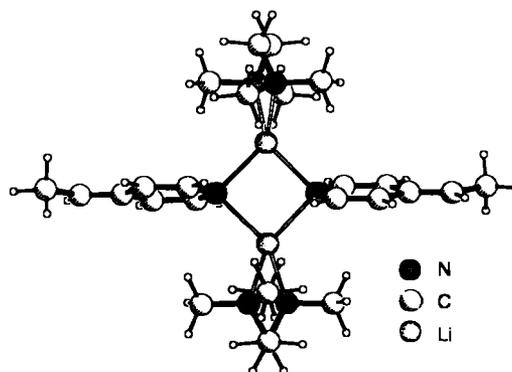


Abb. 2. Mit MNDO berechnete Struktur von **6a**; das globale Minimum hat  $C_2$ -Symmetrie; Abweichungen zur Kristallstruktur ergeben sich aus der Überschätzung der Li–N-Bindungslängen sowie Verzerrungen durch Kristallpackungseffekte, die nicht berechnet werden können

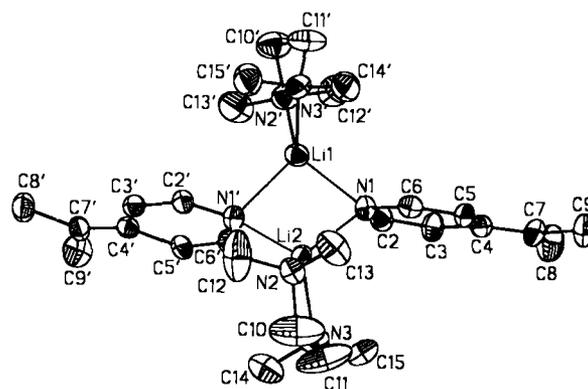


Abb. 3. Struktur von **6b** im Kristall; ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Li1–Li2 2.594(11), Li1–N2' 2.106(9), Li1–N3' 2.152(10), Li1–N1' 2.115(11), Li2–N1' 2.056(9), N1'–C2' 1.375(7), N1'–C6' 1.374(7), C2'–C3' 1.336(8), C6'–C5' 1.346(8), C3'–C4' 1.449(8), C5'–C4' 1.457(8), C4'–C7' 1.353(8), C7'–C8' 1.511(8), C7'–C9' 1.501(8); N2'–Li1–N3' 88.7(3), Li1–N1'–Li2 76.9(4), Li1–N1–Li2 75.9(4), N1'–Li1–N1 97.5(4), N1'–Li2–N1 98.3(4), C6'–N1'–C2' 111.5(5), N1'–C2'–C3' 126.3(5), N1'–C6'–C5' 126.8(5), C2'–C3'–C4' 123.0(5), C6'–C5'–C4' 121.8(5), C3'–C4'–C5' 110.3(5), C3'–C4'–C7' 125.4(5), C4'–C7'–C8' 123.6(5), C4'–C7'–C9' 122.0(5)

stigste Geometrie für **6a** das in Abb. 2 wiedergegebene,  $C_2$ -symmetrische Dimere ( $\Delta H_f = 1.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Dieses Dimere zeigt in vielen Details gute Übereinstimmung mit der Kristallstruktur, dies gilt insbesondere für die Dihydropyridin-Komponenten (s. Tab. 1). Die auffälligen Abweichungen gegenüber der MNDO-Struktur sind die im Kristall deutlicher erkennbaren gegenseitigen Verkipfungen der beiden Pyridin-Ringsysteme sowie die Verzerrungen der TMEDA-Komponenten; diese dürften auf Packungseffekte und auf den Einfluß des (in Abb. 1 und 3 nicht eingezeichneten) Toluols zurückzuführen sein.

Tab. 1. Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Struktur von **6a** im Kristall mit MNDO-Werten

Bindungslänge [Å]	Bindungswinkel [°]				
	Kristall	MNDO	Kristall	MNDO	
Li1-Li2	2.593(12)	3.188	N2'-Li1-N3'	87.9(3)	78.0
Li1-N2'	2.114(9)	2.420	Li1-N1'-Li2	76.4(3)	90.4
Li1-N3'	2.156(10)	2.420	Li1-N1-Li2	77.0(3)	90.4
Li1-N1'	2.099(9)	2.245	N1'-Li1-N1	100.1(4)	89.6
Li2-N1'	2.096(9)	2.247	N1'-Li2-N1	99.1(4)	89.6
N1'-C2'	1.375(8)	1.392	C6'-N1'-C2'	111.4(4)	115.4
N1'-C6'	1.372(7)	1.393	N1'-C2'-C3'	126.8(5)	124.1
C2'-C3'	1.335(7)	1.376	N1'-C6'-C5'	126.6(5)	124.2
C6'-C5'	1.341(7)	1.375	C2'-C3'-C4'	121.8(5)	121.9
C3'-C4'	1.455(8)	1.466	C6'-C5'-C4'	122.4(5)	121.8
C5'-C4'	1.436(7)	1.469	C3'-C4'-C5'	111.0(4)	112.7
C4'-C7'	1.351(7)	1.366	C3'-C4'-C7'	124.5(5)	125.5
C7'-C8'	1.509(8)	1.490	C4'-C7'-C8'	125.0(5)	128.4
N3'-C10'	1.479(8)	1.487	-	-	-
C10'-C9'	1.413(11)	1.555	-	-	-
C9'-N2'	1.486(8)	1.487	-	-	-

Hingegen werden die Li-N-Bindungen [Li1-N1' 2.099(9), Li2-N1' 2.100(9), Li1-N2' 2.114(9), Li1-N3' 2.156(10) Å] von der MNDO-Methode erwartungsgemäß als deutlich zu lang wiedergegeben<sup>[8,11]</sup> [Li1-N1' 2.245(9), Li2-N1' 2.247, Li1-N2' 2.420, Li1-N3' 2.420 Å]. Die Winkel Li1-N1'-Li2 [76.4(3)°] und Li1-N1'-Li2 [77.0(3)°] werden von MNDO mit jeweils 90.4° um ca. 13° zu groß errechnet, die Winkel N1'-Li1-N1 und N1'-Li2-N1 mit 100.1(4)° und 99.1(4)° werden mit jeweils 89.6° deutlich unterschätzt. Im Gegensatz zu den von Schleyer untersuchten Li-Carbazol-<sup>[11]</sup> und Li-Indol-Strukturen<sup>[12]</sup> ist für **6a** und **b** – dies wiederum in Übereinstimmung mit der MNDO-Struktur von **6a** – keine klar unterscheidbare „ $\sigma$ “- oder „ $\pi$ “-Koordination<sup>[15]</sup> der Lithium-Kationen erkennbar. Berücksichtigt man die bekannten Schwächen des MNDO-Modells<sup>[16]</sup>, ist jedoch insgesamt der Grad der Übereinstimmung mit Kristallstrukturdaten für den hier untersuchten Verbindungstyp durchaus erfreulich und stimulierend für unsere zukünftigen Untersuchungen an verwandten Systemen.

**Untersuchungen zur Li-Koordination in Lösung:** Zur Bestimmung kurzer Li-H-Abstände (< 3.5 Å) gelöster Lithiumorganyle hat sich methodisch das 2D-<sup>6</sup>Li,<sup>1</sup>H-HOESY-Experiment bewährt<sup>[17]</sup>. Hierzu wurde aus **5a** mittels <sup>6</sup>Li-markiertem LDA (bestehend aus zu 96% angereichertem <sup>6</sup>Li) in THF/Hexan<sup>[18]</sup> die Verbindung **7** hergestellt und in [D<sub>8</sub>]THF NMR-spektroskopisch untersucht. Im 2D-<sup>6</sup>Li,<sup>1</sup>H-HOESY-Experiment (Abb. 4) geben sich nun kurzreichende

<sup>6</sup>Li-<sup>1</sup>H-Abstände durch „Crosspeaks“ nur für die Wechselwirkung zwischen dem <sup>6</sup>Li-Kation und den Protonen 2-H und 6-H zu erkennen. Dies zeigt, daß im Rahmen der NMR-Genauigkeit auch in Lösung die Li-Koordination ausschließlich am Pyridin-Stickstoff-Atom erfolgt. Die in Abb. 4 nicht zugeordneten Signale stammen vom Hydrolyseprodukt **5** der extrem feuchtigkeitsempfindlichen Verbindung **7**.

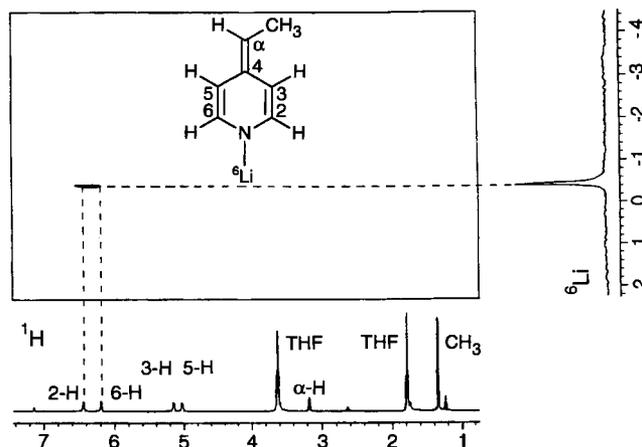


Abb. 4. 2D-<sup>6</sup>Li,<sup>1</sup>H-HOESY von **7** in [D<sub>8</sub>]THF ( $\delta$ -Skalen); die „Cross-peaks“ zeigen ausschließlich Kontakte zwischen <sup>6</sup>Li und den Protonen 2-H und 6-H, wie es für eine N-Koordination von Li zu erwarten ist; die nicht zugeordneten Signale stammen vom Hydrolyseprodukt **5** der extrem feuchtigkeitsempfindlichen Verbindung **7**

**Reaktionsverhalten der beiden Verbindungen 6a und b gegenüber Chlortrimethylsilan (8):** Überraschenderweise zeigen orientierende NMR-spektroskopische Untersuchungen, daß **6a** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei Raumtemperatur mittels **8** ausschließlich in das C<sub>α</sub>-silylierte Alkylpyridin **9** übergeführt wird, während unter identischen Bedingungen aus **6b** – ebenfalls ausschließlich – das N-silylierte 4-Alkyliden-1,4-dihydropyridin **10**<sup>[19]</sup> entsteht.

E. A. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der NATO Scientific Affairs Division für die finanzielle Unterstützung, A. O. der Universität Erlangen-Nürnberg für die Gewährung eines Promotions-Stipendiums. Wir danken Herrn Prof. Dr. P. v. R. Schleyer für hilfreiche Diskussionen und Herrn Dr. W. Bauer für die Durchführung der 2D-HOESY-NMR-Messungen.

## Experimenteller Teil

**6a und b:** Zu einer Lösung von Diisopropylamin (2.8 ml, 20 mmol) in Hexan (20 ml) wird bei 0°C nBuLi (12.5 ml einer 1.6 M Lösung in Hexan) gespritzt. Nach 30min. Rühren bei 0°C erfolgt Zugabe von jeweils 20 mmol der Pyridin-Derivate **5a** (2.14 g) oder **b** (2.42 g) zu dieser LDA-Lösung. Die nunmehr orange Lösung wird mit N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (TMEDA, 3.0 ml, 20 mmol) bei 0°C versetzt. Die resultierende gelbe Suspension wird auf Raumtemp. erwärmt, mit Toluol (50 ml) versetzt und filtriert. Aus der erhaltenen orangen Lösung scheiden sich nach mehrtägigem Stehen bei 8°C orangegelbe Kristalle ab. Nach Filtration, Waschen mit Hexan (2 × 10 ml) und kurzem Trocknen im Vakuum, das zur Zerstörung der Kristalle führt, werden orangegelbe Substanzen isoliert, die ca. 0.12 Äquivalente Toluol (NMR-Befund) er-

hielten. In den NMR-Spektren sind die Toluol-Signale nicht aufgeführt.

**6a:** <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, 26 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Toluol, TMS): δ = 1.70 (s, 4H, CH<sub>2</sub>, TMEDA), 1.93 (s, 12H, CH<sub>3</sub>, TMEDA), 1.99 [d, <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>) = 6.7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>], 4.34 [q, <sup>3</sup>J(H<sub>α</sub>,CH<sub>3</sub>) = 6.7 Hz, 1H, α-H], 5.78 [dd, <sup>3</sup>J(H<sub>5</sub>,H<sub>6</sub>) = 7.0 Hz, <sup>4</sup>J(H<sub>5</sub>,H<sub>3</sub>) = 2.4 Hz, 1H, 5-H], 5.84 [dd, <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>) = 7.0 Hz, <sup>4</sup>J(H<sub>3</sub>,H<sub>5</sub>) = 2.4 Hz, 1H, 3-H], 6.15 [d, <sup>3</sup>J(H<sub>6</sub>,H<sub>5</sub>) = 7.0 Hz, 1H, 6-H], 6.40 [d, <sup>3</sup>J(H<sub>2</sub>,H<sub>3</sub>) = 7.0 Hz, 1H, 2-H]. – <sup>13</sup>C-NMR (105.5 MHz, 26 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS): δ = 12.9 (CH<sub>3</sub>), 47.4 (CH<sub>3</sub>, TMEDA), 57.0 (CH<sub>2</sub>, TMEDA), 83.4 (C-α), 105.1 (C-5), 112.7 (C-3), 137.9 (C-4), 140.6 (C-6), 143.4 (C-2).

**6b:** <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, 26 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS): δ = 1.82 (s, 4H, CH<sub>2</sub>, TMEDA), 1.98 (s, 12H, CH<sub>3</sub>, TMEDA), 1.99 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.34 [d,

<sup>3</sup>J(H<sub>5</sub>,H<sub>6</sub>) = <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>,H<sub>2</sub>) = 7.0 Hz, 2H, 3-H, 5-H], 6.34 [d, <sup>3</sup>J(H<sub>2</sub>,H<sub>3</sub>) = <sup>3</sup>J(H<sub>6</sub>,H<sub>5</sub>) = 7.0 Hz, 2H, 2-H, 6-H]. – <sup>13</sup>C-NMR (105.5 MHz, 26 °C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS): δ = 19.6 (CH<sub>3</sub>), 46.4 (CH<sub>3</sub>, TMEDA), 57.2 (CH<sub>2</sub>, TMEDA), 86.5 (C-α), 107.0 (C-3, C-5), 130.5 (C-4), 141.7 (C-2, C-6).

**Röntgenstrukturanalysen:** Hierzu wurden in einem analogen Experiment Kristalle von **6a** und **6b** gezüchtet. Ein Großteil der überstehenden, mit Toluol versetzten Lösung wurde abdekantiert, und einzelne Kristalle wurden für die Röntgenstrukturanalyse entnommen. Zur Strukturbestimmung<sup>[20]</sup> wurden von einem 0.62 · 0.45 · 0.38

Tab. 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Versetzungsfaktoren ( $\times 10^{-3}$ ) [ $\text{\AA}$ ] von **6a**; \* $U_{\text{eq}}$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors; die Bezifferung erfolgt gemäß Abb. 1

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Li(1)	1844(3)	1592(7)	1235(3)	45(3)*
Li(2)	884(3)	1291(8)	1264(4)	46(3)*
N(1)	1292(2)	1791(4)	537(2)	45(2)*
C(2)	1224(2)	2893(5)	395(3)	54(2)*
C(3)	1077(2)	3305(5)	-159(3)	62(2)*
C(4)	968(2)	2603(7)	-676(3)	64(3)*
C(5)	1070(2)	1455(6)	-523(3)	59(3)*
C(6)	1214(2)	1117(5)	44(2)	47(2)*
C(7)	805(2)	2959(9)	-1239(3)	102(4)*
C(8)	700(4)	3821(14)	-1500(5)	305(12)*
N(1')	1408(2)	1705(4)	1982(2)	45(2)*
C(2')	1545(2)	1000(5)	2455(2)	48(2)*
C(3')	1568(2)	1244(5)	3045(2)	48(2)*
C(4')	1439(2)	2342(5)	3262(2)	39(2)*
C(5')	1298(2)	3073(4)	2765(2)	40(2)*
C(6')	1292(2)	2744(5)	2186(2)	42(2)*
C(7')	1449(2)	2632(5)	3852(2)	48(2)*
C(8')	1597(3)	1872(6)	4378(2)	70(3)*
N(2)	554(2)	-314(4)	1350(2)	59(2)*
N(3)	146(2)	1947(4)	1209(2)	58(2)*
C(9)	36(3)	-23(8)	1324(6)	173(7)*
C(10)	-146(3)	964(8)	1372(5)	127(5)*
C(11)	670(3)	-842(7)	1911(4)	125(4)*
C(12)	624(4)	-1079(8)	883(4)	161(6)*
C(13)	60(3)	2857(8)	1620(3)	107(4)*
C(14)	-14(2)	2308(7)	606(3)	93(3)*
N(2')	2470(2)	2668(4)	1361(2)	51(2)*
N(3')	2365(2)	249(4)	1132(2)	47(2)*
C(9')	2888(3)	1856(7)	1457(3)	88(3)*
C(10')	2829(3)	904(7)	1083(4)	102(4)*
C(11')	2535(3)	3390(6)	846(3)	90(3)*
C(12')	2467(3)	3351(7)	1904(3)	91(3)*
C(13')	2297(3)	-386(6)	576(3)	95(3)*
C(14')	2424(3)	-512(7)	1637(3)	97(3)*
C(15)	-980(4)	4090(6)	-952(4)	95(4)*
C(16)	-1400(5)	3874(7)	-669(4)	104(4)*
C(17)	-1861(5)	3655(7)	-982(6)	123(5)*
C(18)	-1891(5)	3666(8)	-1591(6)	126(5)*
C(19)	-1459(5)	3899(8)	-1877(4)	118(5)*
C(20)	-1007(4)	4109(6)	-1579(4)	105(4)*
C(21)	-473(4)	4272(8)	-613(5)	149(5)*

Tab. 3. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Versetzungsfaktoren ( $\times 10^{-3}$ ) [ $\text{\AA}$ ] von **6b**; \* $U_{\text{eq}}$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors; die Bezifferung erfolgt gemäß Abb. 3; C(01)–C(08) sind die zum fehlgeordneten Toluol gehörenden C-Atome

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Li(1)	4866(10)	8170(4)	-344(5)	45(3)*
Li(2)	2239(10)	7958(4)	-1254(4)	43(3)*
N(1)	4233(5)	8338(2)	-1500(2)	44(2)*
N(2)	1433(6)	6989(2)	-1523(3)	52(2)*
N(3)	295(6)	8266(2)	-2002(3)	60(2)*
N(1')	2671(5)	8222(2)	-144(2)	44(2)*
N(2')	6447(5)	8745(2)	399(3)	58(2)*
N(3')	6370(6)	7375(2)	-10(3)	56(2)*
C(2)	4350(6)	8990(3)	-1595(3)	51(2)*
C(3)	4733(6)	9290(3)	-2162(3)	49(2)*
C(4)	5116(6)	8947(3)	-2779(3)	44(2)*
C(5)	4987(6)	8262(3)	-2684(3)	41(2)*
C(6)	4590(6)	8012(3)	-2081(3)	46(2)*
C(7)	5561(7)	9222(3)	-3358(3)	52(2)*
C(8)	5701(9)	9939(3)	-3431(4)	81(3)*
C(9)	5953(7)	8856(3)	-3989(3)	67(3)*
C(10)	-34(11)	7125(4)	-2028(6)	135(5)*
C(11)	-282(11)	7694(4)	-2414(6)	134(5)*
C(12)	1176(11)	6652(4)	-886(4)	124(5)*
C(13)	2293(8)	6593(3)	-1902(4)	88(3)*
C(14)	-823(8)	8527(4)	-1641(5)	94(4)*
C(15)	607(8)	8735(4)	-2530(4)	84(3)*
C(2')	2466(6)	7883(3)	463(3)	43(2)*
C(3')	1984(6)	8114(3)	1042(3)	40(2)*
C(4')	1610(5)	8778(3)	1106(3)	42(2)*
C(5')	1728(6)	9124(3)	436(3)	43(2)*
C(6')	2230(6)	8844(3)	-117(3)	49(2)*
C(7')	1207(6)	9044(3)	1699(3)	45(2)*
C(8')	1077(7)	8676(3)	2387(3)	65(3)*
C(9')	859(8)	9740(3)	1724(3)	72(3)*
C(10')	7518(8)	8248(4)	816(4)	84(3)*
C(11')	7787(8)	7730(4)	356(4)	91(3)*
C(12')	7268(8)	9168(3)	13(4)	92(3)*
C(13')	5842(8)	9090(4)	949(4)	95(4)*
C(14')	6715(8)	7012(3)	-629(4)	82(3)*
C(15')	5902(9)	6931(3)	487(4)	87(3)*
C(01)	8989(38)	155(14)	5400(26)	131(13)
C(02)	10394(24)	-29(8)	5448(10)	92(5)
C(03)	11138(29)	-128(10)	4925(19)	78(7)
C(04)	10458(48)	-84(15)	4125(26)	160(12)
C(05)	8790(57)	103(17)	3907(21)	125(12)
C(06)	8235(29)	227(10)	4618(21)	128(8)
C(07)	10283(56)	38(16)	6230(18)	179(13)
C(08)	11723(51)	-151(23)	6038(33)	218(29)

mm (**6a**) bzw. 0.45 · 0.38 · 0.29 mm (**6b**) großen Einkristall bei 200K mit einem Nicolet R3m/V-Röntgenvierkreisdiffraktometer mit Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung und Graphitmonochromator im Winkelbereich von  $3 \leq 2\theta \leq 45^\circ$  nach Wyckoff 4267 (**6a**) bzw. 4438 (**6b**) unabhängige Reflexe abgetastet, davon 2638 (**6a**) bzw. 2547 (**6b**) mit  $F_o \geq 4 \sigma(F)$  als beobachtet eingestuft. Die Zellbestimmung erfolgte jeweils anhand der Diffraktometerwinkel von 50 Reflexen und ergab monokline Zellen: **6a** Raumgruppe *C* 2/c;  $a = 26.684(3)$ ,  $b = 12.028(2)$ ,  $c = 22.143(1)$  Å;  $\beta = 94.43(1)^\circ$ ;  $V = 7086(1)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 8$ ; **6b**: Raumgruppe *P* 2<sub>1</sub>/n;  $a = 9.076(3)$ ,  $b = 21.049(5)$ ,  $c = 18.404(6)$  Å;  $\beta = 104.47^\circ$ ;  $V = 3403(2)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ . Die Struktur wurde mit Hilfe des Programms SHELXTL-PLUS gelöst; alle Atome außer den Wasserstoff-Atomen wurden anisotrop, Wasserstoff-Atome als starre Gruppen (C–H = 0.96 Å, C–C–H und H–C–H 109.5°) isotrop verfeinert; **6a**: Parameterzahl 378;  $R = 0.0846$ ;  $R_w = 0.0957$ ; **6b**: Parameterzahl 364;  $R = 0.084$ ,  $R_w = 0.090$ .

*2D-NMR-spektroskopische Untersuchungen von 7 in [D<sub>8</sub>]THF*: Zu einer Lösung von Diisopropylamin (0.70 ml, 5 mmol) in THF (5 ml) wird bei  $-10^\circ\text{C}$  *n*Bu<sup>6</sup>Li (3.12 ml einer 1.58 m Lösung in Hexan)<sup>[18]</sup> gespritzt. Nach 15 min. Rühren wird zu dieser LDA-Lösung bei  $-10^\circ\text{C}$  4-Ethylpyridin (0.57 ml, 5 mmol) gegeben, ca. 10 min gerührt und dann Hexan (5 ml) hinzugespritzt. Dabei bildet sich ein zitronengelber Niederschlag von **7**, der abfiltriert, mit Hexan gewaschen und kurz bei Raumtemp. im Hochvakuum getrocknet wird. Die Verbindung **7** enthält ca. 1.22 Äquivalente THF (NMR-Befund). Eine Probe des gelben Pulvers (ca. 0.5 mg) wurde in [D<sub>8</sub>]THF (ca. 0.5 ml) aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Die 2D-NMR-Untersuchungen wurden mit einem JEOL-GX-400-Spektrometer (9.4 Tesla; <sup>1</sup>H: 400 MHz) durchgeführt. Es wurde ein 15-mm-<sup>13</sup>C,<sup>1</sup>H-Dual-Probenkopf und ein 10-mm-Multikern-Probenkopf verwendet. <sup>1</sup>H-NMR-chemische Verschiebungen beziehen sich auf die verbleibenden <sup>1</sup>H-Signale des Lösungsmittels {[D<sub>8</sub>]THF, δ(α-H) = 3.58} als Referenz. Die <sup>6</sup>Li-NMR Spektren (58.7 MHz) beziehen sich auf LiBr (1 m Lösung in THF). Die spektralen Parameter für die 2D-NMR-Messungen waren: Meßtemperatur 26°C; spektrale Weite 400 Hz (<sup>6</sup>Li, *f*<sub>2</sub>) und 2813 Hz (<sup>1</sup>H, *f*<sub>1</sub>); 90° – Pulslänge 27 μs (<sup>6</sup>Li) und 28 μs (<sup>1</sup>H); Mischzeit 2.0 s; pulse delay 2.5 s. 512 komplexe Datenpunkte in *t*<sub>2</sub>; 64 Datenpunkte in *t*<sub>1</sub> waren ungefüllt und ergaben 128 komplexe Datenpunkte in *t*<sub>1</sub>. Jedes *t*<sub>1</sub>-Inkrement wurde mit 64 Scans aufgenommen. Die reine phasenverschobene Absorption in *f*<sub>1</sub> wurde durch die Hyperkomplexmethode<sup>[21]</sup> erreicht. Vor der doppelten Fouriertransformation wurde ein exponentielles Fenster bei *t*<sub>2</sub> und eine Gauß-Filterfunktion bei *t*<sub>1</sub> angewendet. – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, 26°C, [D<sub>8</sub>]THF, TMS): δ = 1.33 [d, <sup>3</sup>J(H<sub>α</sub>,H<sub>β</sub>) = 6.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>], 3.16 [q, <sup>3</sup>J(H<sub>α</sub>,H) = 6.4 Hz, 1H, α-H], 5.01 [dd, <sup>3</sup>J(H<sub>5</sub>,H<sub>6</sub>) = 6.7 Hz, <sup>4</sup>J(H<sub>5</sub>,H<sub>3</sub>) = 2.4 Hz, 1H, 5-H], 5.14 [dd, <sup>3</sup>J(H<sub>3</sub>,H<sub>6</sub>) = 6.7 Hz, <sup>4</sup>J(H<sub>3</sub>,H<sub>3</sub>) = 2.7 Hz, 1H, 3-H], 6.19 [d, <sup>3</sup>J(H<sub>6</sub>,H<sub>3</sub>) = 6.7 Hz, 1H, 6-H], 6.44 [d, <sup>3</sup>J(H<sub>2</sub>,H<sub>3</sub>) = 6.7 Hz, 1H, 2-H]. – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, 26°C, [D<sub>8</sub>]THF, TMS): δ = 12.8 (CH<sub>3</sub>), 75.1 (C-α), 103.3 (C-3), 111.0 (C-5), 140.7 (C-4), 141.6 (C-6), 144.3 (C-2). – <sup>6</sup>Li-NMR (58.7 MHz, 26°C, [D<sub>8</sub>]THF, 1 m LiBr in THF): δ = -0.5 (s, <sup>6</sup>Li).

*Umsetzung von 6a (6b) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> mit 8*: Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale der Produkte **9** (**10**) sind von denen des synthesebedingt vorhandenen Begleitmoleküls (TMEDA) nicht überlagert. Beide Umsetzungen verlaufen im Rahmen der Meßgenauigkeit quantitativ zu den jeweiligen Produkten.

**9**: <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, 25°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -0.28 [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.08 [d, <sup>3</sup>J(CH<sub>3</sub>,H<sub>α</sub>) = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>], 1.72 [q, <sup>3</sup>J(H<sub>α</sub>,CH<sub>3</sub>) = 7.0 Hz, 1H, α-H], 6.78 (m, AA'BB', 2H, 3-H, 5-H), 8.52 (m, AA'BB', 2H, 2-H, 6-H).

**10**: <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, 25°C, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -0.08 [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 3.08 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 5.78 (m, AA'BB', 4H, 2-H, 6-H, 3-H, 5-H).

CAS-Registry-Nummern

**5a**: 536-75-4 / **5b**: 696-30-0 / **6a**: 139524-26-8 / **6b**: 139524-27-9 / **7**: 139524-24-6 / **9**: 129548-86-3 / **10**: 139524-25-7

- [1] E. Anders, U. Korn, A. Stankowiak, *Chem. Ber.* **1988**, *122*, 105–111.
- [2] Beispiele für Umsetzung lithierter 4-Alkylpyridine: T. A. Arrhenius, M. Blanchard-Desce, M. Dvolaitzky, J. M. Lehn, J. Malthete, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1986**, *83*, 5355–5359; M. A. Brook, Jahangir, *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 893–898; T. Kauffmann, M. D. Bisling, R. König, A. Rensing, F. Steineseifer, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4517–4530; T. Kauffmann, W. Faub, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2330–2342; A. R. Katritzky, H. Beltramy, M. P. Sammes, *J. Chem. Res. (S)* **1981**, 133–133; A. Fisher, W. Morgan, C. Earborn, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *136*, 323–332.
- [3] T. S. Mansour, T. C. Wong, E. M. Kaiser, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 2045–2048.
- [4] K. Konishi, H. Matsumoto, K. Saito, K. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 2294–2297.
- [5] S. Bank, R. Dorr, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 501–510.
- [6] R. Papasergio, B. W. Skelton, P. Twiss, A. H. White, C. L. Raston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1161–1172.
- [7] P. v. R. Schleyer, R. Hacker, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 622–624.
- [8] R. Hacker, P. v. R. Schleyer, G. Reber, G. Müller, L. Brandsma, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *316*, C4–C8.
- [9] Die MNDO-Berechnungen wurden mit einem CONVEX-C220-Computer unter Verwendung des Programmpakets VAMP 4.30 (Vectorized AMPAC; T. Clark, unveröffentlicht; AMPAC: Version 1.0, QCPE-Nr. 506; MNDO: M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899–4907) durchgeführt. Li-Parametrisierung: T. Clark, W. Thiel, unveröffentlicht. Die Geometrie wurde unter Anwendung der „PRECISE“-Option des Programmpakets optimiert und mittels einer Kraftkonstantenberechnung als echtes Minimum charakterisiert.
- [10] W. N. Setzer, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353–451.
- [11] R. Hacker, E. Kaufmann, P. v. R. Schleyer, W. Mahdi, H. Dietrich, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1533–1538.
- [12] K. Gregory, M. Bremer, W. Bauer, P. v. R. Schleyer, N. P. Lorenzen, J. Kopf, E. Weiss, *Organometallics* **1990**, *9*, 1485–1492.
- [13] K. Fan, J. E. Boggs, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1265–1274.
- [14] Die Diskussion der Bindungslängen bezieht sich auf den „linken“ Teil des Dimeren **6a**, der in der Kristallstruktur mit besserer Auflösung erhalten wurde.
- [15] Bei reiner σ-Koordination müßte ein Li-Kation in der Ringebene, bei π-Koordination senkrecht zur Ringebene über dem N-Atom angeordnet sein; vgl. hierzu Ref.<sup>[12]</sup>.
- [16] Vgl. hierzu: J. J. P. Stewart, *J. Comput.-Aided Mol. Des.* **1990**, *4*, 1–105.
- [17] W. Bauer, P. v. R. Schleyer, *Magn. Reson. Chem.* **1988**, *26*, 827–833; W. Bauer, T. Clark, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 970–977.
- [18] D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 308–337.
- [19] Semiempirische und ab-initio-MO-Berechnungen zur Erklärung der beobachteten Regioselektivität dieser Silylierungsreaktionen werden zur Zeit durchgeführt.
- [20] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, F. R. G. unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-320406 (**6a**) und CSD-320407 (**6b**), der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [21] D. J. States, R. A. Haberkorn, D. J. Ruben, *J. Magn. Reson.* **1982**, *48*, 286–289.

[502/91]