

**4-Iminomethylpyridine – neuartige Azomethine
und
metallierte 4-Iminomethylen-4*H*-pyridin-1-ide:**

**Reaktionen mit Heterocumulenen
und anderen Elektrophilen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Umweltchemikerin

Diana Hampe

aus

Neuhaus a. Rwg.

Gutachter: 1. Prof. Dr. Ernst Anders
2. Prof. Dr. Rainer Beckert

Tag der Disputation: 13.06.2007

Inhaltsverzeichnis

0	Abkürzungen	6
1	Einleitung	7
1.1	Die Vielseitigkeit der Pyridinchemie	7
1.2	Konzept der Arbeit	16
1.3	Das natürliche Vorbild: Vitamin B ₆	20
2	Azomethine des 4-Picolylamins	24
2.1	Synthese und Eigenschaften	24
2.2	<i>E/Z</i> -Stereoisomerie des Azomethins 3c	29
2.3	NMR-Untersuchungen der Azomethine 3a-e	33
2.4	Kristallstrukturanalysen der Azomethine <i>Z</i> -3c und <i>E</i> -3e	36
3	Metallierte 4-Iminomethylen-4<i>H</i>-pyridin-1-ide	38
3.1	Synthese und Eigenschaften	38
3.2	Koordinationsmöglichkeiten des Metallkations	42
3.3	NMR-Untersuchungen der Lithium-4-iminomethylen-4 <i>H</i> -pyridin-1-ide	53
3.4	Schlussfolgerungen	58
4	Reaktionen der 4-Iminomethylen-4<i>H</i>-pyridin-1-ide	60
4.1	Übersicht	60
4.2	Umsetzungen mit Heterocumulenen X=C=Y	64
4.2.1	Kohlenstoffdisulfid CS ₂	64
4.2.2	Phenyliso(thio)cyanat PhNCX (X = O, S)	80
4.2.3	Kohlendioxid CO ₂	87
4.3	Umsetzungen mit anderen Elektrophilen	97
4.3.1	Das Proton H ⁺	97
4.3.2	Dicyclopentadienyltitan(IV)chlorid Cp ₂ TiCl ₂	97
4.3.3	Kohlensäurediethylester 76a und Arylsäureethylester 76b-d	100
4.3.4	Cyclohexenoxid (CHO)	102
4.3.5	<i>p</i> -Tolylaldehyd (und 4-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)benzaldehyd)	103
4.3.6	Mehrfachbindungssysteme – Versuche zur 1,3-anionischen Cycloaddition	104
4.3.7	<i>p</i> -Tolylsäurechlorid und Methyljodid – <i>N</i> -Acyl- und <i>N</i> -Methyl-4-iminomethylen-1,4-dihydropyridine	105

5 DFT-Rechnungen	109
5.1 <i>E/Z</i> -Isomerie des Azomethins 3c und seines 4 <i>H</i> -Pyridin-1-idaniums 3c(–)	109
5.2 Koordinationsmodi m2a-e des Lithiumions an das 4 <i>H</i> -Pyridin-1-idanium m1(–)	114
5.3 Anlagerung von CS ₂ an die Lithium-4 <i>H</i> -pyridin-1-ide m2a-e ohne und mit Berücksichtigung der CS ₂ -Koordination am Lithium	118
5.3.1 Getrennte Reaktanden (GR): die Lithiummonomere m2a-e und CS ₂	119
5.3.2 CS ₂ -Angriff ohne Koordination an das Lithiumion (Unterseite)	120
5.3.3 CS ₂ -Angriff mit Koordination über ein Schwefelatom an das Lithiumion	129
5.3.4 Cyclisierung des offenkettigen Produktes m7-of-SN zum cyclischen Produkt m7-cy	136
5.3.5 Zusammenfassung	139
6 Zusammenfassung	143
6.1 Darstellung neuartig funktionalisierter 4-Alkylpyridine ausgehend von 4-Picolylamin und Ketonen	143
6.2 Metall-4-iminomethylen-4 <i>H</i> -pyridin-1-ide MPa-e	143
6.3 Umsetzung der Lithium-4 <i>H</i> -pyridin-1-ide LiPa-e mit Heterocumulenen X=C=Y	145
6.4 Umsetzung von LiPa mit Dicyclopentadienyltitan(IV)chlorid Cp ₂ TiCl ₂	148
6.5 Umsetzung des Lithium-4 <i>H</i> -pyridin-1-ids LiPe mit Estern RCOOEt	149
6.6 Umsetzung von LiPb mit Cyclohexenoxid	149
6.7 Umsetzung von LiPe mit <i>p</i> -Tolylaldehyd (4-Dimethylaminobenzaldehyd)	149
6.8 Umsetzung von LiPe mit aktivierten Mehrfachbindungssystemen	150
6.9 <i>N</i> ¹ -(<i>p</i> -Methylphenyl)- und <i>N</i> ¹ -Methyl-4-iminomethylen-1,4-dihydropyridine	150
6.10 DFT-Rechnungen	151
7 Ausblick	153
8 Experimenteller Teil	157
8.1 Vorbemerkungen	157
8.2 Azomethine 3a-e	159
8.3 Metall-4 <i>H</i> -pyridin-1-ide MP (M = Li, Mg, Na, K)	159
8.3.1 <i>in situ</i> -Darstellung der Lithium-4 <i>H</i> -pyridin-1-ide LiP	159
8.4 Reaktionen der Lithium-4 <i>H</i> -pyridin-1-ide LiPa-e mit Elektrophilen	159
8.4.1 Reaktionen mit Heterocumulenen	159
8.4.1.1 Schwefelkohlenstoff CS ₂	159
8.4.1.2 Phenylisocyanat PhNCO	160
8.4.1.3 Phenylisothiocyanat PhNCS	162
8.4.1.4 Kohlendioxid CO ₂	166
8.4.2 Reaktion von LiPa mit Cp ₂ TiCl ₂	170
8.4.3 Reaktionen von LiPe mit Estern 76a-d	170
8.4.4 Reaktion von LiPb mit Cyclohexenoxid	173

8.4.5	Reaktion von LiPe mit <i>p</i> -Tolyl- und 4-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)benzaldehyd	174
8.4.6	Reaktionen von LiPe mit aktivierten Mehrfachbindungssystemen	177
8.5	Reaktionen der Azomethine 3 mit <i>p</i> -Tolylsäurechlorid und Methyliodid	179
8.5.1	<i>p</i> -Tolylsäurechlorid und Base – <i>N</i> -Acyl-4-iminomethylen-1,4-dihydropyridine	179
8.5.2	Methyliodid und Base – <i>N</i> -Methyl-4-iminomethylen-1,4-dihydropyridine	181
9	Referenzen	184
10	Anhang	196

0 Abkürzungen

Abb. – Abbildung

B3LYP – Dichtefunktionaltheorie: Becke-Lee-Young-Parr-Funktional

ber. – berechnet

n-BuLi – *n*-Butyllithium

CI – Chemische Ionisierung

COSY – Correlation Spectroscopy

δ – chemische Verschiebung

d – Dublett

dd – Doppeldublett

2D-NMR – zweidimensionale (2D) NMR

DFT – Dichte-Funktional-Theorie

DMF – Dimethylformamid

DMSO – Dimethylsulfoxid

EI – Elektronenionisierung

ESI – Electron Spray-Ionisation

FAB – Fast Atom Bombardment (Ionisationsart)

gef. – gefunden

HMBC – Heteronuclear Multiple Bond Coherence

HMQC – Heteronuclear Multiple Quantum Coherence

HOESY – Heteronuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy

IR – Infrarot(-Spektroskopie)

J – Kopplungskonstante (Hz)

m – Multiplett

NAD(P) – Nicotinsäureamid-Adenin-Dinucleotid(-Phosphat)

NOESY – Nuclear Overhauser Enhancement Spektroskopie

q – Quartett

RT – Raumtemperatur

s – Singulett

Tab. – Tabelle

THF – Tetrahydrofuran

T_K – Koaleszenztemperatur

t – Triplett

TOCSY – Total Correlated Spectroscopy

ZPE – Zero Point Energy

1 Einleitung

1.1 Die Vielseitigkeit der Pyridinchemie

Pyridin sowie neutrale, kationische oder anionische, am Kohlenstoff und / oder am Stickstoff substituierte Derivate haben in den verschiedensten Bereichen der Chemie, Biochemie und Medizin einen festen Platz eingenommen, z. B. als Lösungsmittel, Katalysatoren, Gruppentransferreagenzien, Puffer, Pharmaka, als vielseitige Ausgangsstoffe, Intermediate oder Endprodukte in der chemischen Synthese, als Ausgangsstoffe oder Intermediate für die Synthese von Naturstoffen und Medikamenten u.v.a.m.

Auch die Natur bedient sich des Pyridinrings als einen wertvollen Baustein biologischer Systeme (Abb. 1-1) wie in der Klasse der Pyridin-, (Iso)Chinolin- oder Chinolizidinalkaloide (z. B. (Nor-)Nicotin, Cinchonidin, Chinin, Papaverin, Berberin), in den Coenzymen NAD^+ und NADP^+ , die die enzymatische Reduktion verschiedener Substrate im Stoffwechsel ermöglichen, und im Vitamin-B₆-Komplex, der eine entscheidende Rolle im Aminosäurestoffwechsel spielt (S. 20).

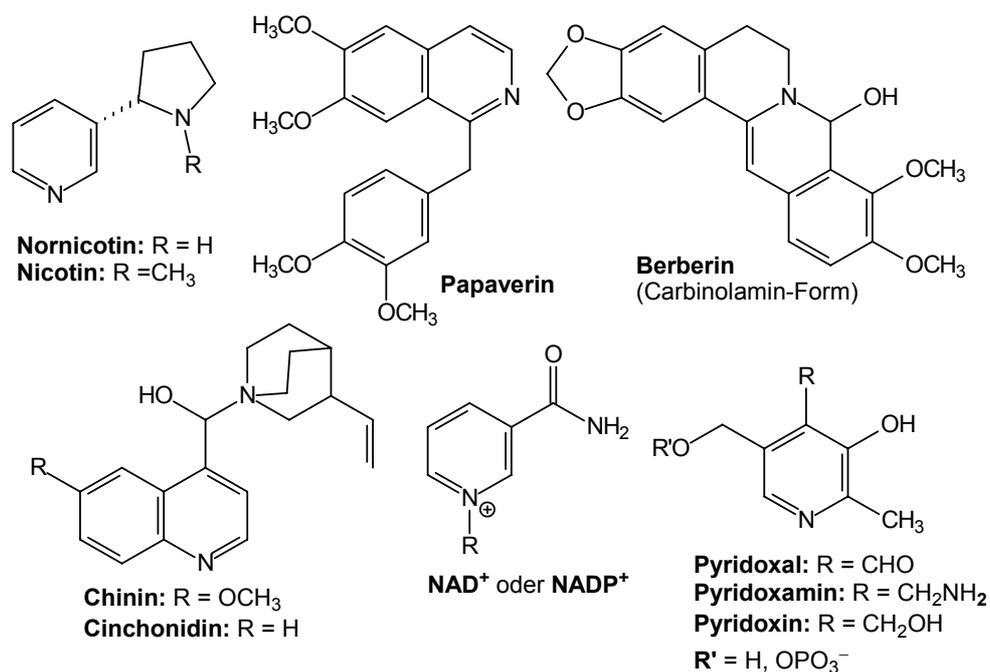


Abbildung 1-1. Pyridinderivate in biologischen Systemen

Auf einige wenige Anwendungsbeispiele des chemisch-synthetischen Aspekts sei im Folgenden etwas näher eingegangen.

Die Wechselbeziehungen zwischen Pyridin, Pyridiniumsalz und Dihydropyridin bzw. zwischen neutralen, geladenen und radikalischen Pyridinderivaten sind oft Gegenstand intensiver Studien.^[1a-d] F. KRÖHNKES Reihe „Synthesen mit Hilfe von Pyridinium-Salzen“ ist

eine bemerkenswerte Übersicht breit gefächerter und eleganter Reaktionen zur Derivatisierung von Pyridinen oder Pyridiniumsalzen sowie zur Darstellung der verschiedensten Substanzklassen wie Aldehyde, Ketone, Nitrone, Carbonsäuren, α -Ketoaldehyde, α -Ketocarbonsäuren, Azulene, Cyanine, Enamine, Desoxybenzoine, Heterocyclen u. a. (Abb. 1-2).^[1]

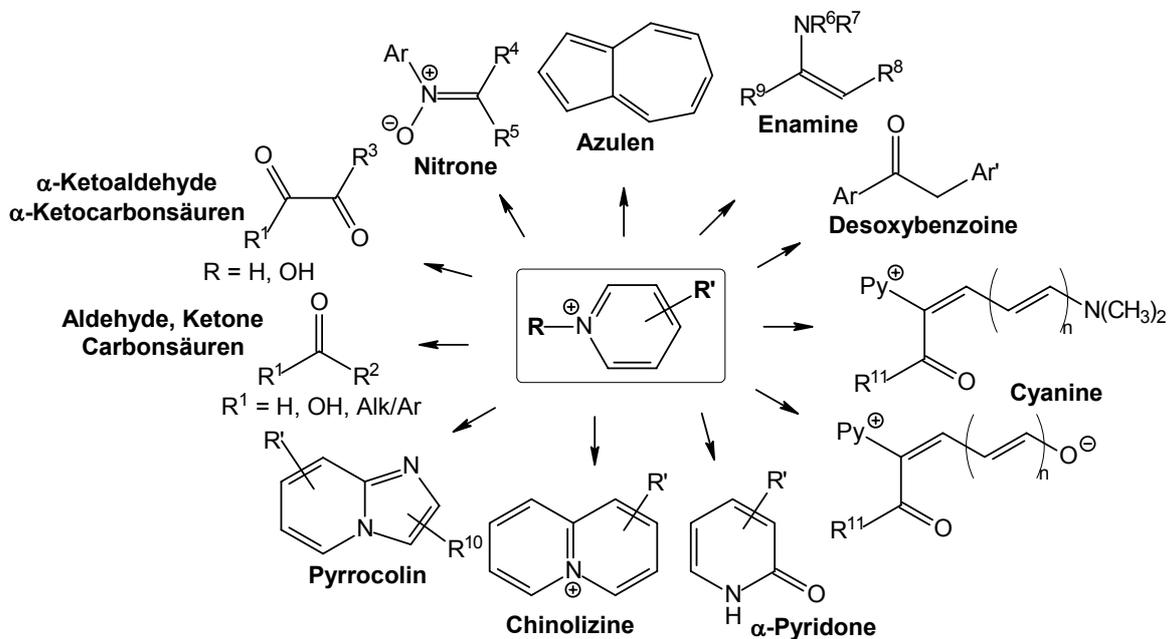


Abbildung 1-2. Verschiedene aus Pyridiniumsalzen zugängliche Substanzklassen^[1]

Reaktionen unter Zuhilfenahme eines Pyridiniumrestes profitieren durch die elektronenziehende Wirkung des Pyridiniumrings und laufen so schneller und mit besseren Ausbeuten ab oder sind auf diese Weise überhaupt erst möglich. Wird der Pyridinring nach der Umsetzung ohne seinen Stickstoffsubstituenten abgespalten, kann man von dem Pyridiniumsalz als einem *Gruppenübertragungsreagenz* sprechen.

Die Anlagerung einer elektrophilen Gruppierung R (Alkyl, Aryl, Carbonyl, Carbonyloxy, Nitro, Cyano, Sulfo u. a.) an das Ringstickstoffatom wirkt in vierfacher Weise auf das heterocyclische System ein (Abb. 1-3).

1) Die Positionen 2, 4 und 6 im Pyridinring, die Positionen 2 und 4 im Chinolinring sowie die Positionen 1 und 3 im Isochinolinring werden durch den Elektronenzug des geladenen Stickstoffatoms zusätzlich polarisiert und sind damit dem Angriff eines Nukleophils leichter zugänglich als im nicht positivierten Heterocyclen (Abb. 1-3). So bilden sich nach Angriff des Hydroxidions (OH^-) in der 2-Position von Pyridinium- oder Chinoliniumionen die sog. „Pseudobasen“ oder bei Angriff des Cyanidions (CN^-) die sog. „REISSERT-Verbindungen“^[2]. Der Angriff des Hydroxidions ist oftmals nur durch die Oxidation der Pseudobase zum α -Pyridon nachweisbar, z. B. mit Kaliumhexacyanoferrat(III). REISSERT-Verbindungen der Chinolinium-Reihe mit einem Acylsubstituenten am heterocyclischen Stickstoff setzen bei

saurer Hydrolyse Aldehyde frei (unter Bildung von Chinaldinsäure), was vor allem für die Synthese aromatischer Aldehyde nutzbar ist.^[3]

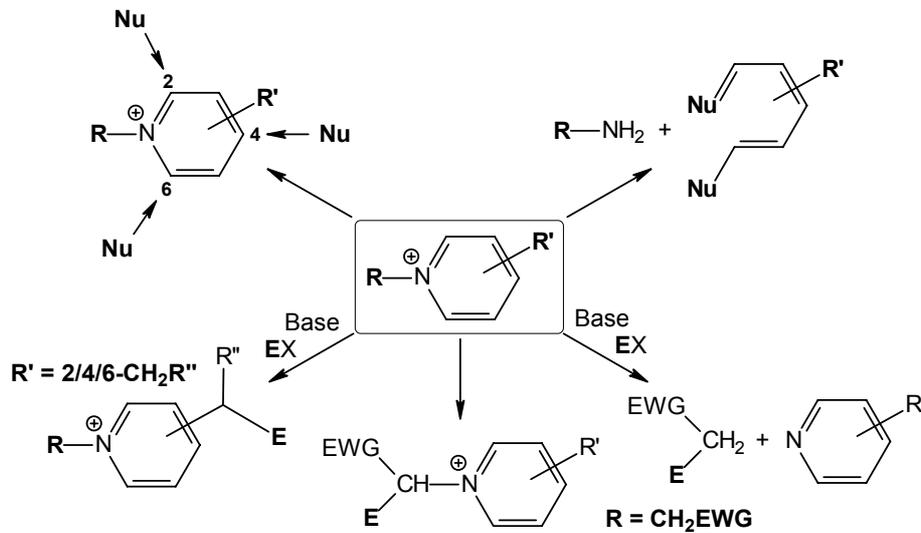


Abbildung 1-3. Vierfache Aktivierung von Pyridinium- oder anderen Hetarylumsalzen

Befindet sich eine genügend nukleophile Aminogruppe im *N*-Substituenten und in geeignetem Abstand zum benachbarten C2-Atom, können durch intramolekularen Ringschluss Imidazopyridinderivate entstehen. Auch elektronenreiche Aromaten wie *N,N*-Dimethylanilin^[4] oder *in situ* gebildete Enole^[5] sind in der Lage, den stark positiv polarisierten Ring von *N*-Acylpyridiniumsalzen in C4-Position anzugreifen.

2) Darüber hinaus kann bei Anlagerung einer sehr stark elektronenziehenden Gruppe (z. B. 2,4-Dinitrophenyl, CN, SOCl) der Angriff eines passenden Nucleophils am zum Ringstickstoff benachbarten Kohlenstoffatom (C2/6) zu einer Öffnung des Pyridinrings führen (Abb. 1-3), was *ZINCKE* am *N*-(2,4-Dinitrophenyl)pyridiniumchlorid^[6] und *KÖNIG* am *N*-Cyanopyridiniumbromid^[7] beobachtet haben. Diese Reaktion ermöglicht zum einen die Synthese von schwer zugänglichen (aromatischen) Aminen, zum anderen liefert die Aufspaltung des aromatischen Rings ein Derivat des Glutacondialdehyds, das als wertvolle Zwischenstufe eine Pentamethinkette für die Gewinnung von Cyaninen (auch Mero- und Anionocyaninen) oder neuen (poly)aromatischen Kohlenwasserstoffen (z. B. Azulenen) zur Verfügung stellt.

3) Methyl-, Methylen- und Methingruppen in den Positionen 2, 4, 6 von Pyridinen oder Chinolinen bzw. 1, 3 von Isochinolinen erfahren eine Erhöhung der Acidität ihrer Wasserstoffatome. Die Abstraktion eines Protons gelingt *in situ* schon mit einer vergleichsweise schwachen Base wie Piperidin, so dass die Addition von Elektrophilen wie Aldehyden, Nitrosoarylverbindungen oder Säurechloriden in guten Ausbeuten möglich ist (Abb. 1-3). *ANDERS et al.* machten sich diese Acidität zur Darstellung verschiedenster *N*-Acyl-4-alkylden-1,4-dihydropyridine zu nutze.^[8]

4) Die vierte Position, an der eine ebenso vielschichtige wie überaus interessante Chemie möglich ist, stellt die Methyl-, Methylen- oder Methinposition direkt am substituierten

heterocyclischen Stickstoff dar. Befindet sich an diesem Kohlenstoff zusätzlich eine elektronenziehende Funktionalität (z. B. Acyl, Sulfonyl, CN, Methylthiothiocarbonyl, Aryl), kann die Acidität der dort befindlichen Wasserstoffatome die von Protonen in 1,3-Dicarbonylverbindungen oder ähnlichen methylenaktiven Verbindungen (z. B. Cyanessigsäurederivate, Malononitrile, Acetessigesterderivate) erreichen (Abb. 1-3).

Im Zusammenhang mit *N*-Methylenpyridiniumsalzen ist wohl als bekannteste Reaktion die Darstellung von *Nitronen* ausgehend von (aromatischen) Nitrosoverbindungen und darauf aufbauend die Synthese empfindlicher Carbonylverbindungen wie α -Ketoaldehyden, α,β -ungesättigten Aldehyden, α -Ketocarbonsäuren oder Acyldiphenylmethanen zu nennen.

Bei der Anwesenheit von Cyanidionen entsteht aus *N*-Methylenpyridiniumsalzen und *p*-Nitrosodimethylanilin die Substanzklasse der roten α -Cyananile (Abb. 1-4), die Vorstufen für (α -Keto)Carbonsäuren, Aminoketo-, Aminohydroxycarbonsäuren, Benzimidazole oder Chinoxaline sind.^[1]

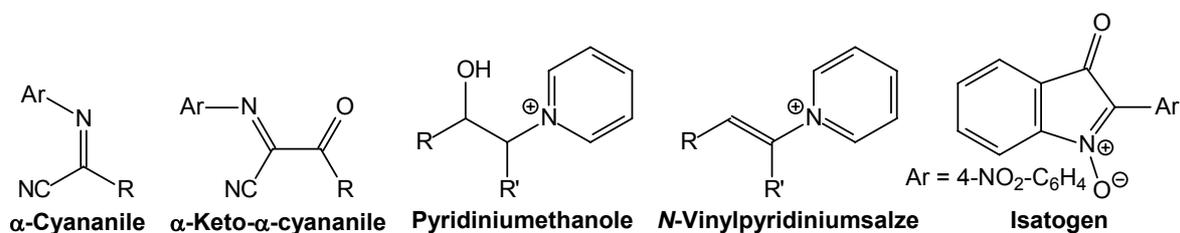


Abbildung 1-4. Interessante Zwischenprodukte: α -Cyananile, Pyridiniummethanole, *N*-Vinylpyridiniumsalze, Isatogene

Darüber hinaus eröffnet die Acidität der Protonen am *N*-gebundenen Kohlenstoff den Zugang zu einer Reihe weiterer interessanter Pyridiniumsalze, die eine vielseitige Folgechemie zulassen (Abb. 1-4). Mit Aldehyden bilden sich unter basischen Bedingungen *Pyridiniummethanole* in einer der Aldoladdition ähnlichen Reaktion, aus denen durch Eliminierung der OH-Funktion *N*-Vinylpyridiniumsalze hervorgehen. Handelt es sich bei dem Rest R' um einen *o*-Nitroarylsubstituenten, können aus den beiden Pyridiniumsalzen durch UV-Bestrahlung bzw. durch Einwirkung von Base und Temperatur *Isatogene* entstehen, die *N*-Oxide des 3-Oxindols darstellen.^[1d]

Als Zwischenprodukte dieser am *N*-gebundenen Kohlenstoff ablaufenden Reaktionen nahm man Pyridinium-Ylide an, früher als „Pyridiniumbetaine“ bezeichnet. In einigen Fällen sind bei geeigneter Substitution mit elektronegativen Atomen (O, N, S) oder elektronenziehenden Atomgruppen (z. B. CN, NO₂, COR, CO₂R, Aryl) die Ylide isolierbar (Abb. 1-5). Natürlich vorkommende Vertreter sind die gelben bis gelbroten Alkaloide Sempervirin und Serpentin (Abb. 1-5).^[9] Die nach Deprotonierung von Phenacylpyridiniumsalzen vorliegenden „inneren Salze“ sind unter den Namen „KRÖHNKE-Ylide“ bekannt (Abb. 1-5).^[1d,10]

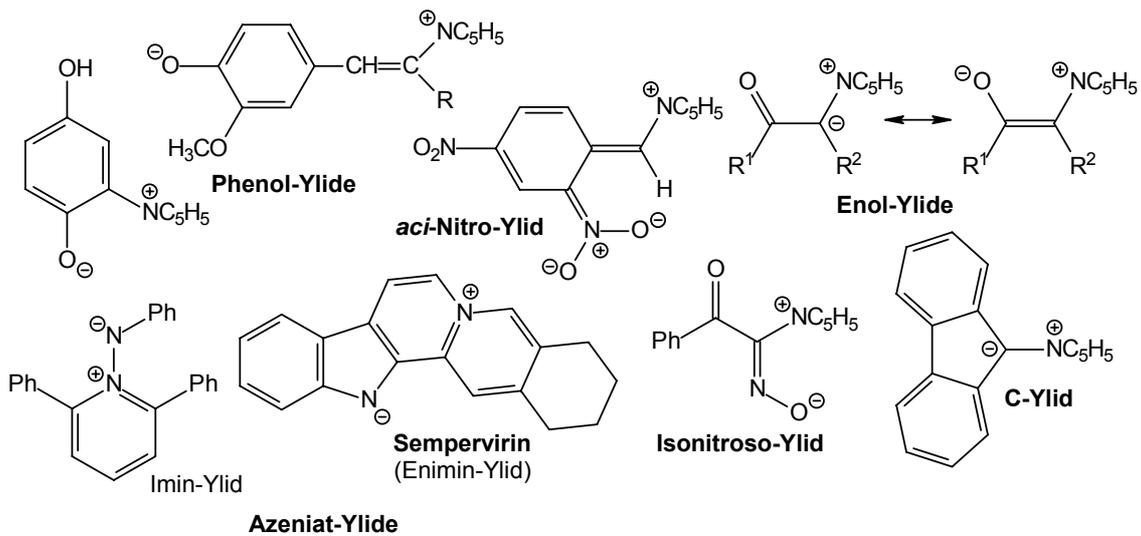


Abbildung 1-5. Einige isolierbare Pyridinium-Ylide

Durch intra- und intermolekulare Kondensation von Carbonylverbindungen mit *N*-gebundener CH_2 -Gruppe ist der Aufbau verschiedener fünf- oder sechsgliedriger *Heterocyclen* möglich, z. B. Thiophene, Phenazine, Alloxazine, Chinolizine, Indolizine oder Oxazepine (Abb. 1-6).^[1b,11]

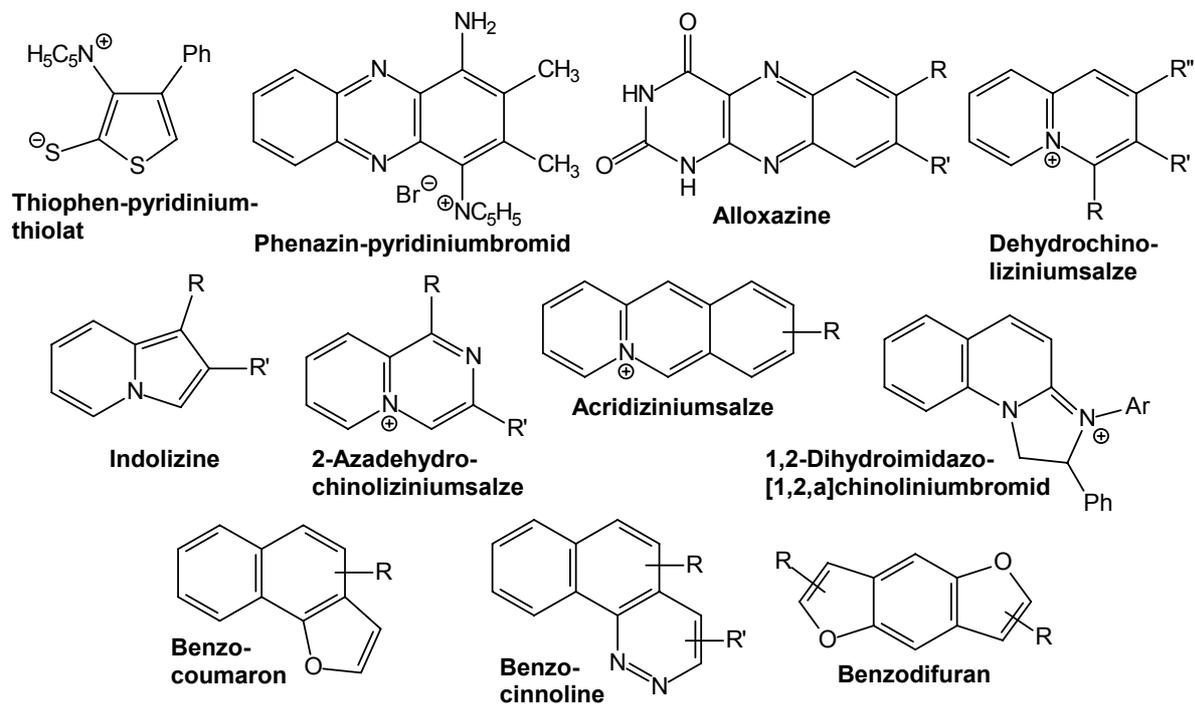


Abbildung 1-6. Ausgewählte Heterocyclen

(Iso)Chinoliniumsalze reagieren als methylenaktive Verbindungen auch mit 1,4-Chinonen zu Yliden, aus denen unter Abspaltung des heterocyclischen Restes acylmethyl-substituierte 1,4-Hydrochinone oder 1,4-Chinone resultieren, die einen Ringschluss zu Benzocumaronen eingehen können (Abb. 1-6).^[1c]

Viele Umsetzungen gehen mit einer Eliminierung des Pyridinium- oder (Iso)Chinoliniumrings einher, weshalb die heterocyclischen Salze auch als *Gruppentransferreagenzien* betrachtet werden können. In diesem Zusammenhang fanden *SUCKLING et al.* eine interessante Reaktion, in der Pyridiniumsalze als Transferreagenzien für die Nitrogruppe fungieren und zur selektiven Nitrierung von Phenolen herangezogen werden (Abb. 1-7). Dazu setzten sie Pyridin-3- oder -4-carboxylate, die am Stickstoff einen langkettigen Alkylsubstituenten (z. B. Dodecyl) tragen, mit Nitroniumtetrafluoroborat oder mit dem weniger teuren $\text{NO}_2\text{-N}_2\text{O}_4$ -Gas zu Acylnitrat um, die Phenol quantitativ und sehr selektiv in 2-Position (95 %, 4-Nitrophenol 5 %) nitrierten. Die Verwendung von *N*-Methyl-2-pyridon, anstatt der Pyridinium-carboxylate, und $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ erbrachte ebenfalls einen mehr als 98 %igen Umsatz mit höherer Selektivität: das 4-Nitrophenol war weniger als 1 % im Produkt enthalten.^[12]

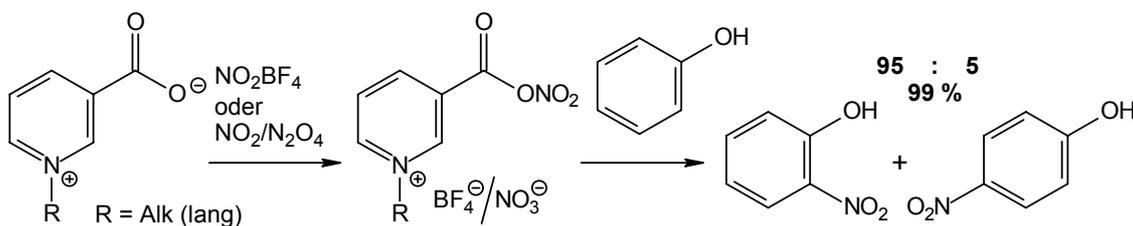


Abbildung 1-7. NO_2 -Übertragung durch Pyridiniumsalze

KATRITZKY et al. realisierten eine elegante Variante zur Synthese von unsymmetrischen Diarylaminen, die eine wertvolle Ergänzung zu anderen bereits existierenden Methoden für diese Zielgruppe darstellt (Abb. 1-8).^[13] In diesem Fall wird eine Arylgruppe intramolekular übertragen.

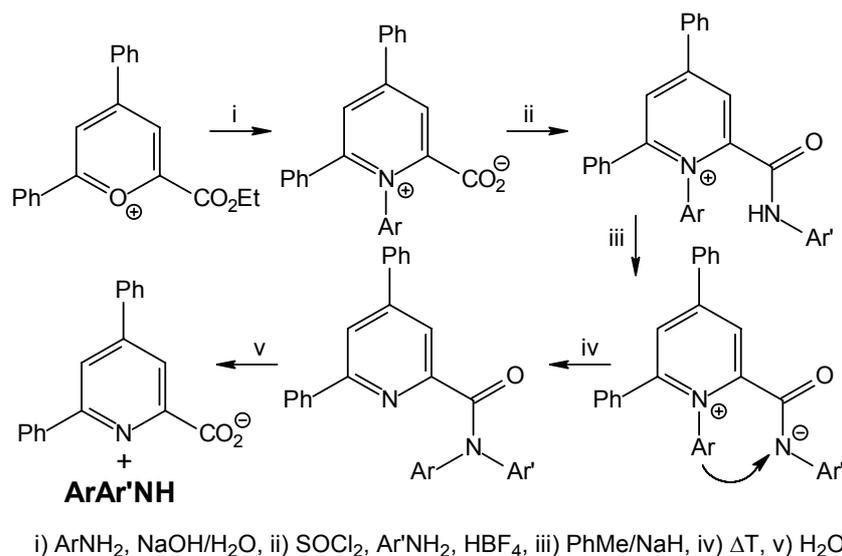


Abbildung 1-8. Synthese von unsymmetrisch substituierten Diarylaminen

NAGAMURA et al. untersuchten Ionenpaar-Charge-Transfer-(IPCT)-Komplexe von 4,4'-Bipyridiniumdikationen mit dem Tetrakis-(3,5-bis-trifluormethylphenyl)boratanion in Hinblick auf

ihre Nutzbarkeit als neue Materialien für die ultraschnelle Speicherung von Informationen oder für ultraschnelle Schaltelemente (Abb. 1-9). Der Schwerpunkt liegt dabei auf dem Auslösen eines ultraschnellen und vor allem 100 %ig reversiblen Elektronentransfers.^[14]

N-Benzylpyridiniumhexafluorantimonate mit variierbarem Substitutionsmuster im Phenyl- und Pyridinring sind vielversprechende, thermisch latente Initiatoren für die kationische Polymerisation von beispielsweise Styrol, Glycidylphenylether oder 1-Phenyl-4-ethyl-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan. Mit *N*-Alkoxy-pyridiniumsalzen steht eine neuartige Klasse von Photoinitiatoren für die kationische Polymerisation zur Verfügung (Abb. 1-9).^[15]

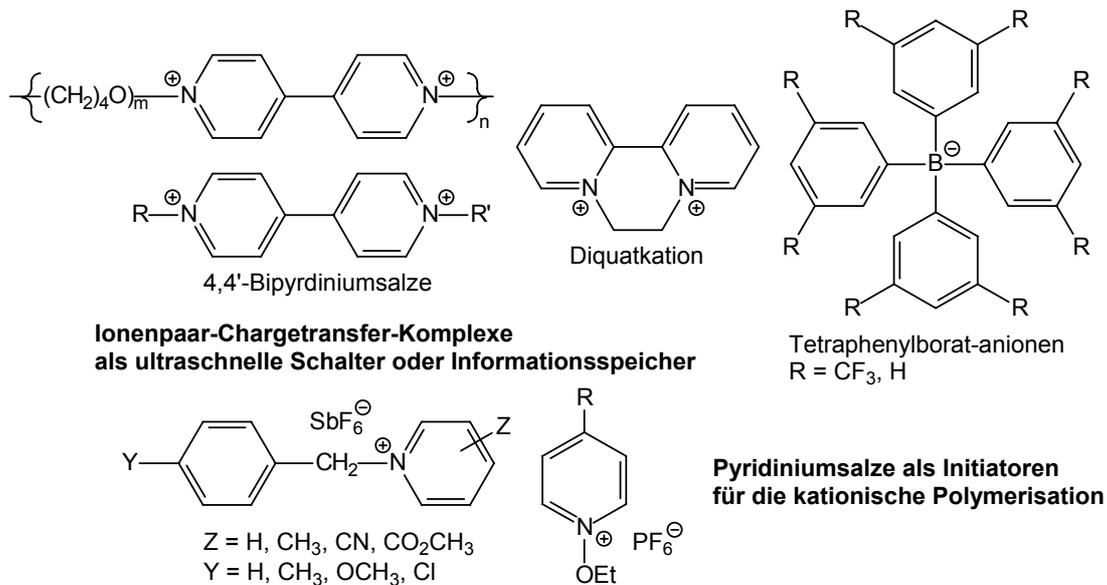


Abbildung 1-9. Ionenpaar-Chargetransfer-Komplexe von Bispyridiniumsalzen mit Borat-anionen und Pyridiniumsalze als Polymerisationsinitiatoren

Die inter- oder intramolekulare *1,3-dipolare Cycloaddition* an Pyridinium-Ylide eröffnet ebenfalls einen Zugang zu kondensierten Heterocyclen. Als Substrate können typische 1,3-Dipolarophile wie elektronenarme Mehrfachbindungssysteme (Alkene, Alkine) oder Dehydroaromaten zur Reaktion gebracht werden, woraus verschiedene Indolizinderivate als Produkte resultieren. Betaine bzw. Ylide, die sich von 3-Hydroxypyridiniumsalzen durch Deprotonierung der OH-Funktion ableiten (Oxidopyridiniumverbindungen), liefern Produkte, die das Grundgerüst der Tropanalkaloide besitzen (Abb. 1-10).^[16]

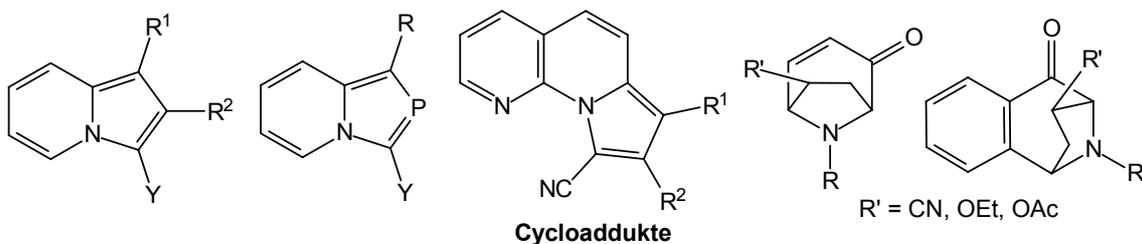


Abbildung 1-10. Mögliche Cycloaddukte aus 1,3-dipolaren Cycloadditionen^[16]

BOSCH und *BENNASAR* befassten sich mit der Darstellung von verbrückten Indolalkaloiden des C-Mavacurin-, Strychnos- und Akuammilintyps (Abb. 1-11), die trotz unterschiedlicher Gerüstverknüpfungen strukturelle Gemeinsamkeiten besitzen und damit die Möglichkeit eines ähnlichen Synthesewegs vermuten lassen.

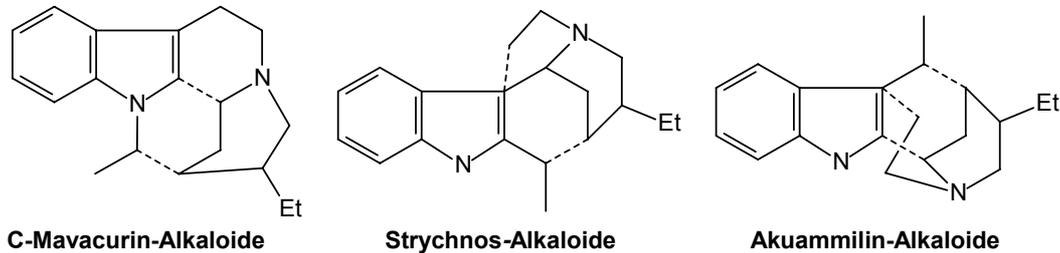


Abbildung 1-11. Verschiedene Indolalkaloid-Grundgerüste, die aus Pyridiniumsalzen zugänglich sind

Im Wesentlichen sollte der Aufbau der Alkaloide drei Reaktionsschritte umfassen: 1) die nukleophile Addition des Enolats von 1-, 2- oder 3-Indolylessigsäureester an die 4-Position eines Pyridiniumsalzes, 2) die nukleophile Addition des Indolrings über C2 oder C3 an die 2-Position des gebildeten 1,4-Dihydropyridins nach dessen Überführung in ein Dihydropyridiniumkation durch Protonierung der 5-Position (im Dihydropyridinring) und 3) die Cyclisierung über die 1/2/3-Position des Indolrings (vereinfacht in Abb. 1-12).^[17,18]

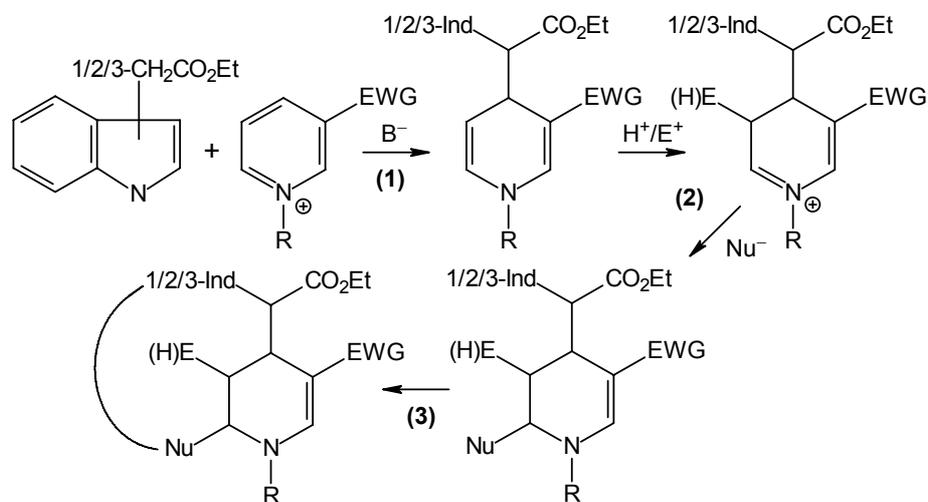


Abbildung 1-12. Synthesestrategie für Indolalkaloide aus Pyridiniumsalzen^[17]

Wie das zuletzt beschriebene Beispiel zeigt, besteht eine intensive Wechselbeziehung zwischen Pyridiniumsalzen und Dihydropyridinen.

HANTZSCH eröffnete bereits 1882^[19] mit der nach ihm benannten Synthese den Zugang zu einer neuen Klasse von Heterocyclen und ebnete damit den Weg für weitere Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie, Biochemie, Medizin und Pharmazie: 1,4-Dihydropyridine entstehen durch die Kondensation von 2 Äquivalenten eines β -Ketoesters mit jeweils einem Äquivalent eines Aldehyds und Ammoniaks. Die Weiterführung der *HANTZSCH*'en 1,4-Di-

hydropyridinsynthese beinhaltet unter anderem die Anpassung an die Erfordernisse der kombinatorischen Chemie in Form von verschiedenen Festphasensynthesen.^[21] Darüber hinaus sind einige interessante Varianten unter Verwendung vinyloger Amide, Aminocrotonate oder Enaminonitrile sowie der Kondensation von Aldehyden mit primären Aminen unter Lanthanoid-Katalyse zu 2,3-Dihydropyridinen oder der Reaktion zwischen (Vinylimino)Phosphoranen und aromatischen oder α,β -ungesättigten Aldehyden zu 1,4-Dihydropyridinen als Umgehung der *aza*-Wittig-Reaktion entwickelt worden.^[21]

Das einfache Nicotinsäureamid, das als Coenzym verschiedener Dehydrogenasen fungiert, löste eine intensive Forschungsarbeit in Richtung biomimetischer Moleküle und Reaktionen aus.^[20] Zahlreiche Untersuchungen zielten auf den Reaktionsmodus von NAD/NADH (insbesondere den Wasserstofftransfer), die Synthese von Naturstoffen (meist Alkaloide, z. B. Geissoschizin, Ervitsin, Ervatamin, Vallesiachotamin, Akagerin, Camptothecin) und pharmazeutischen Präparaten (z. B. der Calcium-Kanal-Blocker Nifedipin) ab.^[21]

Als einfacher und schneller Zugang zu Dihydropyridinen ist die nukleophile Addition an 4- und 2-Position von *N*-Alkylpyridiniumsalzen als Methode der Wahl zu nennen. Die 3-Position im 1,4-Dihydropyridin entspricht der β -Position eines Enamins und ermöglicht somit die Funktionalisierung dieser Position durch die Einwirkung von Elektrophilen (z. B. Protonen, *ESCHENMOSE*r's Salz, Anhydride, Ester, Ketone, Nitrile).^[21]

Azole wie Pyrrole, Indole oder Imidazole können über ihre 2-, 3- bzw. 4-Position auch direkt in 4-Position an Pyridiniumsalze addieren.^[21] Des Weiteren ist die Addition von Organokupfer- und *GRIGNARD*-Reagenzien beschrieben worden.^[21]

Die Verwendung von *N*-Acylpyridiniumsalzen (oder anderen Aziniumsalzen) ist hinsichtlich der höheren Reaktivität der Edukte und der größeren Stabilität der gebildeten Dihydropyridinsysteme von Vorteil. Die Reaktion kann *in situ* durchgeführt werden. Die Verwendung von wenig nukleophilen Anionen (z. B. Triflat, Tetrafluoroborat) verschiebt das Gleichgewicht zwischen Edukten und Pyridiniumsalzen deutlich auf die Seite der Produkte, erhöht aber zusätzlich deren Reaktivität.^[21]

Weitere wenig genutzte Methoden zur Darstellung von 1,4-(1,2-)-Dihydropyridinen sind die Reduktion von *N*-Alkylpyridiniumsalzen mit Dithionit, die Reduktion von *N*-Acylpyridiniumsalzen mit Borhydriden, die elektrochemische Reduktion, die *BIRCH*-Reduktion elektronenarmer Pyridiniumionen, pericyclische Reaktionen (z. B. die Photocyclisierung von 3-Styrylpyridinen, die thermische Elektrocyclisierung von 1-Azatrienen oder die Hetero-*DIELS-ALDER*-Reaktionen mit Azadienen oder Azadienophilen).^[21]

ANDERS et al. untersuchten die γ -Addition von Phosphiten und Phosphenen an *N*-(Halovinyl)pyridiniumsalze und *N*-Trifluormethylsulfonylpyridiniumtriflate und erhielten verschiedene 1,4-Dihydropyridine (Abb. 1-13).^[22,23]

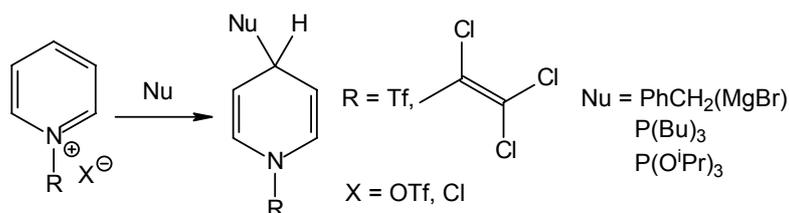


Abbildung 1-13. Nucleophile Addition in 4-Position von *N*-Vinyl- und *N*-Acylpyridiniumsalzen

Des Weiteren erarbeiteten ANDERS und seine Mitarbeiter ein hervorragendes und umfassendes Konzept zur Synthese von *N*-(1-Haloalkyl)pyridinium(hetarylium)salzen ausgehend von Aldehyden, Thionylchlorid und Pyridin. Verwendet man Thionylbromid, erhält man meistens die *N,N'*-(Alkyl)-bis-pyridiniumsalze (Abb. 1-14).

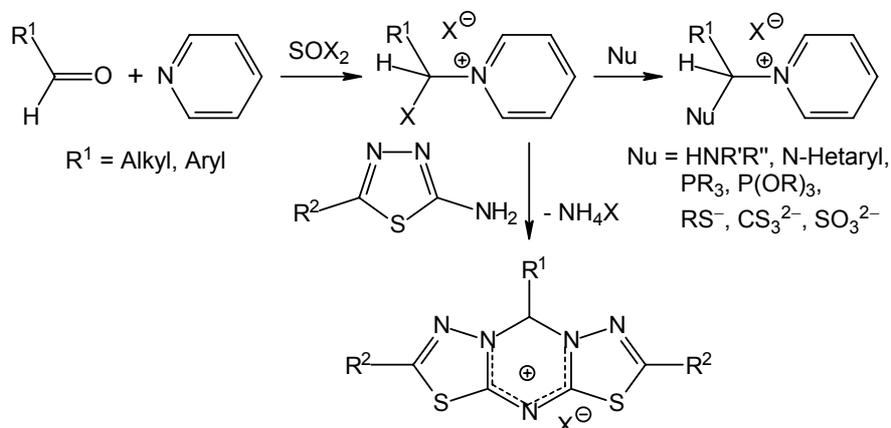


Abbildung 1-14. *N*-(1-Haloalkyl)pyridiniumsalze, einige ihrer Reaktionen und 5/6/5-Heterocyclen

Das Halogenatom und auch der Pyridiniumrest sind durch Nucleophile substituierbar. Die Substanzklasse der 2-Amino-1,3,4-thiadiazole löst eine Kaskadenreaktion aus, die die Bildung eines kondensierten tricyclischen Systems – als „5/6/5-Heterocyclen“ bezeichnet – zur Folge hat (Abb. 1-14).^[22,24]

1.2 Konzept der Arbeit

Die Nucleophilie des Pyridinstickstoffs lässt sich für die Übertragung unterschiedlichster synthetischer Einheiten wie Acyl-, Carboxyl-, Sulfonyl- oder Nitrogruppen nutzen. Für den Gruppentransfer im eigentlichen Sinne sind dabei die entsprechenden Pyridiniumsalze verantwortlich (Abb. 1-15). Aufgrund der großen Reaktivität erfolgt ihre direkte Darstellung oft nur *in situ* aus dem neutralen Pyridinderivat und dem Elektrophil (mit nicht oder wenig nucleophiler Abgangsgruppe). Dabei liegt aber das Gleichgewicht der Reaktion meist auf der Seite der Ausgangsstoffe.

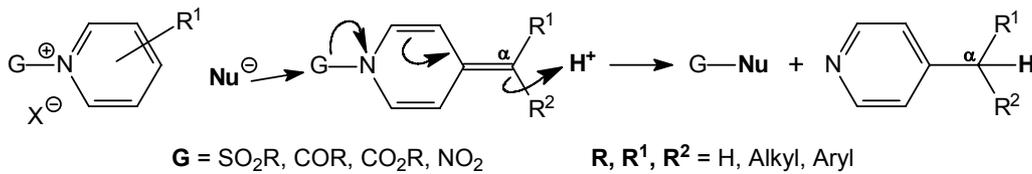


Abbildung 1-15. Pyridiniumsalze und 4-Alkyliden-1,4-dihydropyridine als Gruppentransferreagenzien

Die Erzeugung von *N*-substituierten 4-Alkyliden-1,4-dihydropyridinen ermöglicht die saubere Isolierung eines reaktiven Intermediats, das unter milden protischen Bedingungen (schwache Säuren oder protische Lösungsmittel wie Alkohole oder Wasser) das entsprechende Pyridiniumsalz wieder freisetzt und damit das zu übertragende Synthone zur Verfügung stellt. Auf diese Weise lassen sich in der Regel nur Elektrophile mit der Reaktivität von Säurechloriden oder -anhydriden aktivieren.

ANDERS *et al.* untersuchten einige *N*-Acyl-4-alkyliden-1,4-dihydropyridine auf ihre Fähigkeit, die *N*-Acyleinheit unter geeigneten Bedingungen auf ausgewählte Substrate zu übertragen. Sie sind in einfacher Weise aus dem entsprechenden 4-Alkylpyridin, einem Säurechlorid und einer Base (Triethylamin oder Kalium-*tert*-butoxid) zugänglich. Als Substrate sind Alkohole unterschiedlicher Reaktivität und die *N*-Acyl-4-alkyliden-1,4-dihydropyridine selbst ausgewählt worden. Reaktionsprodukte sind Ester und neuartig substituierte 4-Alkylpyridine.^[8]

Durch Deprotonierung der benzyliischen Position von 4-Alkylpyridinen der allgemeinen Struktur Py-4-CHR¹R² (R¹, R² = H, Alkyl, Aryl, SO₂R, TMS, OCH₃, N(CH₃)₂ u. a.) ist die Klasse der 4-Methylen-4*H*-pyridin-1-idanionen **17(-)** zugänglich (Abb. 1-16).

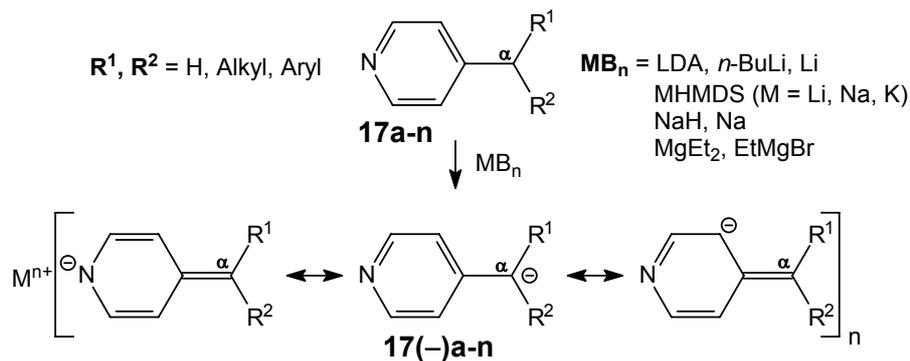


Abbildung 1-16. Ambidente 4*H*-Pyridin-1-idanionen **17(-)**

Ein hervorstechendes Merkmal der hochreaktiven 4*H*-Pyridin-1-idanionen **17(-)** ist ihre Ambidenz, die sich durch eine Vielzahl von mesomeren Grenzformeln ausdrückt. Aus theoretischen und experimentellen Untersuchungen wie semiempirischen Molekülberechnungen, Kristallstrukturanalysen und NMR-Messungen geht jedoch hervor, dass die Ladungsschwerpunkte auf dem Pyridinstickstoff N1, gefolgt von der benzyliischen Position (C α) und den Ringkohlenstoffatomen C3/5 liegen. Demnach sollte die Wechselwirkung eines

Elektrophils mit dem negativ geladenen 4-Alkyliden-1,4-dihydropyridinsystem bevorzugt am Heteroatom N1 erfolgen (Produkt **EN** oder **EC**, Abb. 1-17). Die Regioselektivität des elektrophilen Angriffs wird darüber hinaus auch durch die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Substituenten am benzyliischen C α -Atom und an den Ringpositionen C2/6 beeinflusst. Daneben haben auch die Art und Reaktivität des Elektrophils sowie das Metallion und seine Koordination an den anionischen Heterocyclus einen Einfluss auf die Position des Angriffs.

ANDERS und OPITZ untersuchten Reaktivität und Regioselektivität der metallierten 4-Alkylpyridine **17a-n** (Kap. 3, S. 46) gegenüber verschiedenen Elektrophilen wie Benzoylchlorid, *p*-Methylbenzoylchlorid, Chlorameisensäureethylester, Kohlendioxid, Methyltriflat, Thiophosgen, Benzophenon, Trimethylsilylchlorid, Trimethylsilyltriflat oder Diphenylphosphorylchlorid sowie verschiedenen Alkylhalogeniden (Abb. 1-17). Dabei beobachteten sie für einige 4-Alkylpyridinanionen **17(-)** ausschließlich den Angriff an einem Zentrum (N1 oder C α), für andere dagegen den Angriff an beiden Zentren (N1 und C α). Die Produkte eines Angriffs an den Ringatomen C3/5 wurden in keinem Fall beobachtet.^[25]

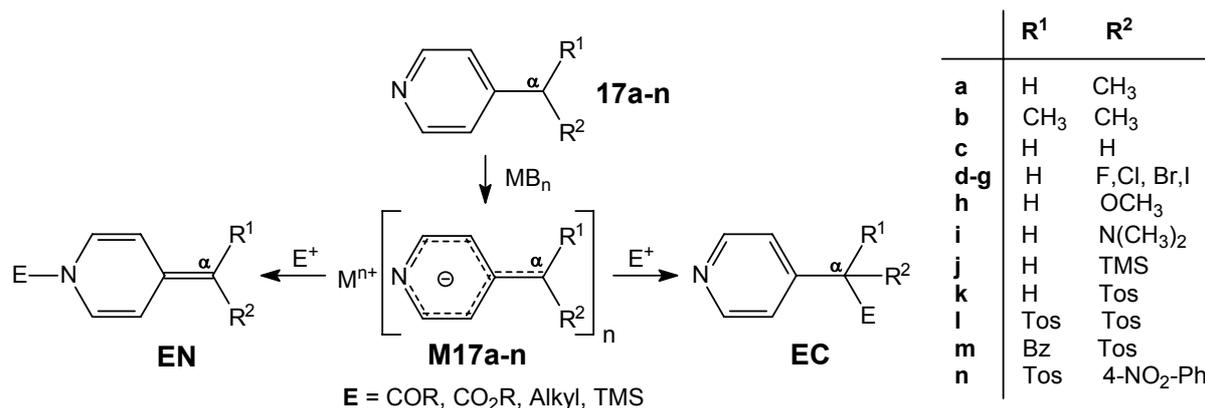


Abbildung 1-17. Umsetzung der metallierten 4-Alkylpyridine **17a-n** zu seitenkettenfunktionalisierten 4-Alkylpyridinen **EC** und / oder N-substituierten 4-Alkyliden-1,4-dihydropyridinen **EN**

Aufgrund ihrer im Vergleich zu neutralen Pyridinderivaten gesteigerten Nukleophilie sollten 4-Alkyliden-4*H*-pyridin-1-idanionen in der Lage sein, auch weniger reaktive Elektrophile wie Heterocumulene des Typs X=C=Y (z. B. CO₂, CS₂, Iso(thio)cyanate, Carbodiimide), Ester oder Aldehyde zu aktivieren.

In Abhängigkeit vom eingesetzten Elektrophil sowie von den räumlichen und elektronischen Eigenschaften des 4*H*-Pyridin-1-ids (Angriffsposition N1 oder C α) kann eine reversible oder irreversible Fixierung stattfinden. Der reversiblen Addition der Heterocumulene X=C=Y wird dabei eine größere Bedeutung beigemessen, da insbesondere das kleine Molekül CO₂ einen wertvollen C1-Baustein darstellt, aber auch CS₂, Iso(thio)cyanate und Carbodiimide eröffnen interessante Syntheseperspektiven.

Im Hinblick auf die Gruppentransfereigenschaften der *N*-Acyl-4-alkyliden-1,4-dihydropyridine (Abb. 1-15) erscheint die Anlagerung eines Elektrophils nur am Pyridinstickstoff N1 sinnvoll. Unter milden protischen Bedingungen (Spuren von Wasser, Alkoholen oder Säuren) kann dann ein Proton an der C α -Position des entsprechenden *N*-substituierten 4*H*-Pyridin-1-ids **P(-)** angreifen und intermediär ein Pyridiniumsalz erzeugen, das seinen „Fahrgast“ nun leicht wieder abgibt oder auf geeignete Substrate überträgt (Abb. 1-18, links). Diese Reaktionssequenz folgt dem natürlichen Vorbild des Biotins.

Aber auch die Addition an das C α -Atom ist unter bestimmten Umständen reversibel. Eine Protonierung des Pyridinstickstoffs N1 erzeugt – ähnlich wie bei den *N*-substituierten 4*H*-Pyridin-1-iden am C α -Atom – ebenfalls ein Pyridiniumsalz, aus dem das Elektrophil unter Ausbildung eines neutralen (*N*-protonierten) 4-Alkyliden-1,4-dihydropyridins wieder austreten kann (Abb. 1-18, rechts). Dieser Reaktionstyp findet sein natürliches Vorbild in einigen durch den Vitamin-B₆-Komplex katalysierten Reaktionen. Im ersten Fall scheint die Rearomatisierung des 4*H*-Pyridin-1-idrings, im zweiten Fall die Ausbildung eines ausgedehnten konjugierten π -Systems die treibende Kraft für die Freisetzung der fixierten Gruppe zu sein.

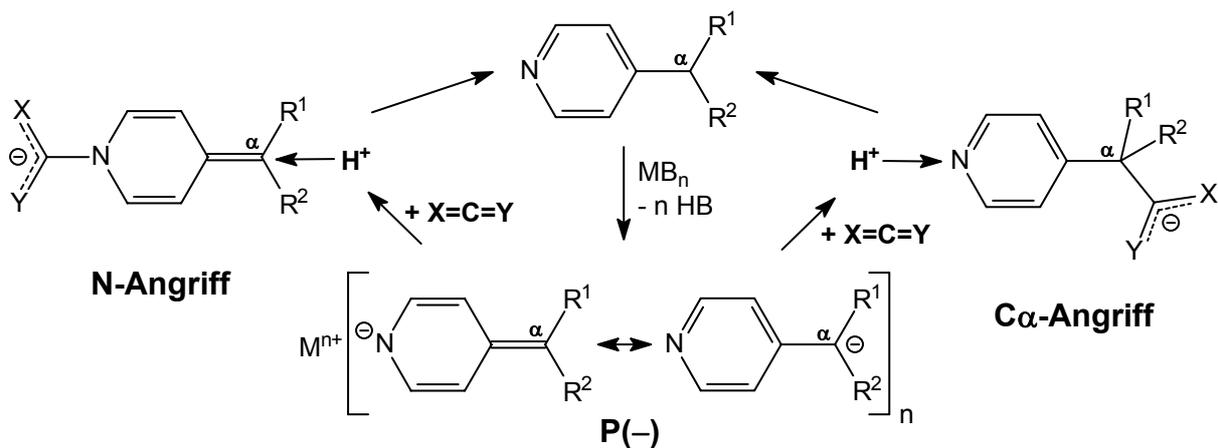


Abbildung 1-18. Mögliche Reaktionssequenzen der 4-Alkyliden-4*H*-pyridin-1-idanionen **P(-)**

Die Einführung einer *Azomethinfunktion* in die C α -Position von 4-Alkylpyridinen bzw. 4-Alkyliden-4*H*-pyridin-1-iden erweist sich in mehrfacher Hinsicht als vorteilhaft. Zum einen erweitert die C=N-Einheit nach Deprotonierung der benzyllischen Position das konjugierte System im 4-Alkyliden-4*H*-pyridin-1-id **P(-)** und trägt damit zur Stabilisierung des Anions bei. Des Weiteren erhöht sich durch die elektronenziehende Wirkung der C-N-Doppelbindung die Acidität der α -ständigen Wasserstoffatome. Die Wahl der Substituenten am Iminkohlenstoff beeinflusst ebenfalls die Acidität der α -ständigen Wasserstoffatome sowie die Stabilität bzw. Reaktivität der entsprechenden 4*H*-Pyridin-1-idanionen (Abb. 1-19).

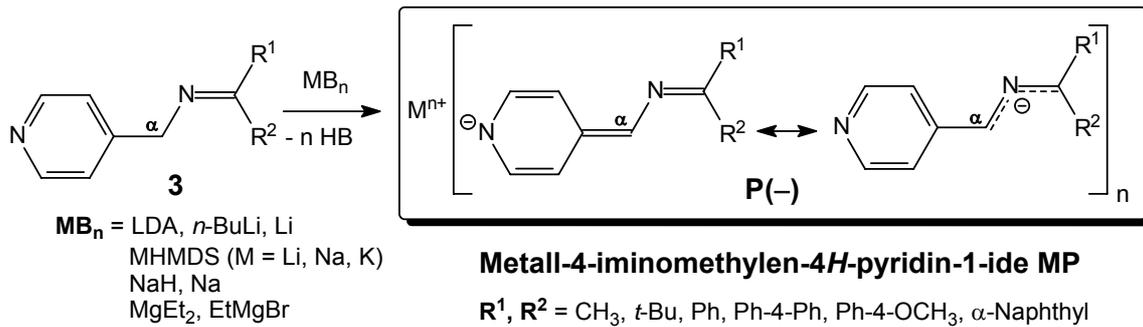


Abbildung 1-19. Einführung einer C-N-Doppelbindung in die C_α -Position führt zur neuen Klasse der Azomethine **3**, die den Ausgangspunkt für die neuen Metall-4H-pyridin-1-ide **MP** darstellen

Zum anderen eröffnet die Wahl von Elektrophilen, die nach ihrem Angriff in C_α -Position erneut eine negativ geladene und damit stark nukleophile Gruppe bilden können, durch den Angriff dieser Gruppe an der C-N-Doppelbindung einen Zugang zu neuartigen Heterocyclen (Kap. 4).

1.3 Das natürliche Vorbild Vitamin B₆ und das Modell

Der Einbindung der in den folgenden Kapiteln vorgestellten Untersuchungen und Ergebnisse in den Sonderforschungsbereich (SFB) 436 „Metallvermittelte Reaktionen nach dem Vorbild der Natur“ liegt das natürliche Vorbild des Vitamins B₆ zugrunde.

Die Entdeckung seiner Mitwirkung an zahlreichen Prozessen des Aminosäurestoffwechsels vollzog sich mit Riesenschritten in den 1940er Jahren. Wegbereiter waren u.a. I. C. GUNZALUS, E. SNELL oder E. GALE, die zahlreiche Enzyme als Pyridoxal-5'-phosphat-(PLP)-abhängige Biokatalysatoren erkannten und die Wirkungsweise anhand neuer Präparationstechniken untersuchten.^[26]

Der Vitamin-B₆-Komplex umfasst die Pyridinderivate Pyridoxin, Pyridoxal und Pyridoxamin, wobei Pyridoxal-5'-phosphat (PLP) die eigentlich biologisch aktive Form darstellt, doch auch Pyridoxamin bzw. sein 5'-Phosphat (PMP) können als Cofaktoren auftreten (Abb. 1-20).

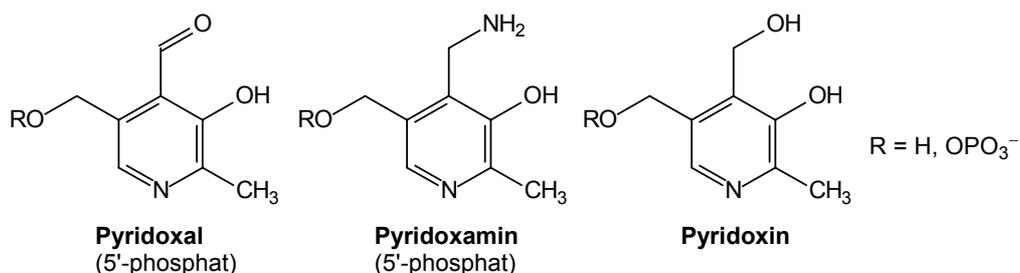


Abbildung 1-20. Der Vitamin-B₆-Komplex

Der Cofaktor Pyridoxal-5'-phosphat ist an der Biosynthese, der Umwandlung und dem Abbau von Aminosäuren und deren Metaboliten beteiligt und ist damit maßgeblich in viele essenzielle zelluläre Prozesse involviert. Im Jahre 2003 waren in der ENZYME-Datenbank mehr als hundert PLP-abhängige Enzyme aufgelistet, so dass diese Enzymgruppe die größte von *einem* Cofaktor abhängige Klasse darstellt. Ihre Struktur- und Substratvielfalt macht die Erkenntnis ihrer prinzipiellen Funktionsweise zu einem wertvollen Untersuchungsobjekt hinsichtlich der Entwicklung neuer Medikamente.^[27]

Den gemeinsamen Ausgangspunkt aller durch Vitamin-B₆ katalysierten Reaktionen bilden Azomethine, die sich hauptsächlich von der Seite des Pyridoxalphosphats und der Aminosäuren (AS) bzw. der eine Aminofunktion tragenden Substrate bilden (Abb. 1-21). Aber auch umgekehrt sind einige Reaktionen ausgehend von Pyridoxamin(-5'-phosphat) und Carbonyl-funktionalisierten Verbindungen (z. B. Pyruvat, α -Ketoglutar säure oder 7-Amino-8-oxopelargonsäure) von entscheidender Bedeutung.

Die variationsreiche Funktionalität des Vitamin-B₆-Komplexes ist anhand zahlreicher Modellreaktionen mit *in vivo*-Bakterienkulturen, isolierten Enzympräparaten, den reinen Cofaktoren (ohne und mit 5'-Phosphatgruppe), mit verschiedenen Metallkomplexen und vereinfachten PLP- oder PMP-Modellverbindungen untersucht worden. Einige Reaktionen entdeckte man zuerst im Modell, bevor sie auch in natürlichen Systemen beschrieben wurden. Der Übersichtsartikel von A. E. MARTELL bietet eine hervorragende Zusammenstellung zahlreicher interessanter Resultate.^[28]

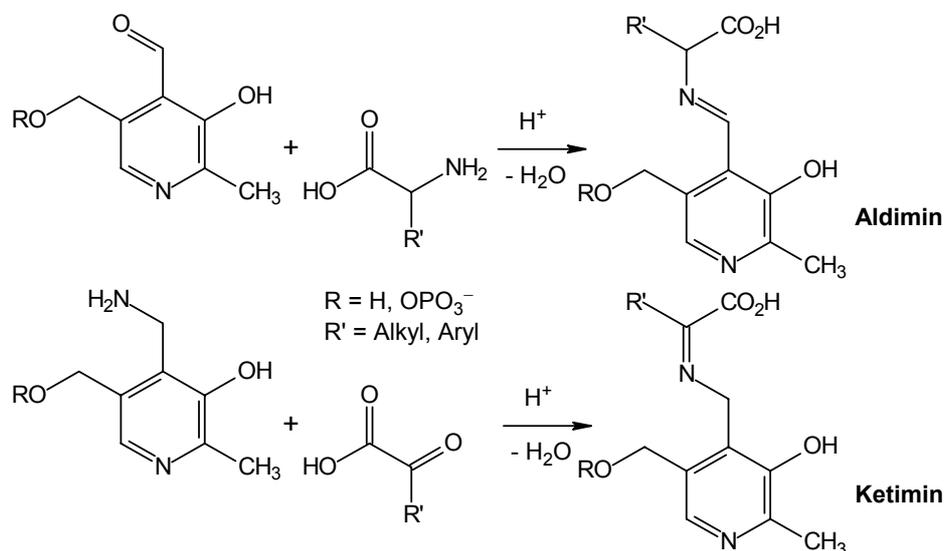


Abbildung 1-21. Azomethine als Ausgangspunkt der durch Vitamin B₆ katalysierten Reaktionen

Die aus Pyridoxal (oder PLP) und α -Aminosäuren bzw. aus Pyridoxamin (oder PMP) und α -Ketosäuren entstehenden Azomethine können folgende Reaktionen eingehen:

- 1) *Transaminierung*, d. h. Umwandlung der α -Amino- in α -Ketosäuren und umgekehrt
- 2) *Racemisierung* der α -Position zur Darstellung von D- aus L-Aminosäuren
- 3) *Decarboxylierung* an der α -, β - oder γ -Position, was den Zugang zu biogenen Aminen eröffnet
- 4) C-C-Bindungsbruch zwischen α - und β -Position in Form einer *Dealdolisierung*
- 5) α,β - oder β,γ -*Eliminierung* bei elektronegativen Substituenten in β - oder γ -Position
- 6) α - oder β -*Protonenaustausch*
- 7) Dephosphonylierung in β -Position

Die grundlegende Funktion des Vitamin-B₆-Komplexes besteht einerseits in der Labilisierung der Bindungen zu Protonen in α - oder β -Position (bzgl. der Aminosäurekette) oder zur Carboxylgruppe am α -, β - oder γ -Kohlenstoff des AS-Restes. Andererseits ermöglicht der substituierte (und protonierte) Pyridinring eine Stabilisierung der bei Abspaltung von H⁺ oder CO₂ entstehenden negativen Ladung durch die Ausbildung eines ausgedehnten konjugierten π -Systems unter Einbeziehung des heteroaromatischen Rings, des zum Iminstickstoff benachbarten Kohlenstoffatoms (C α -Atom der Aminosäure oder benzylisches C-Atom in 4-Position des Pyridinrings) und der C-N-Doppelbindung (Abb. 1-22).

Eine der mesomeren Grenzformen kann als chinoid bezeichnet werden, für deren Hauptanteil am Resonanzhybrid einige analytischen Daten sprechen.^[29,27]

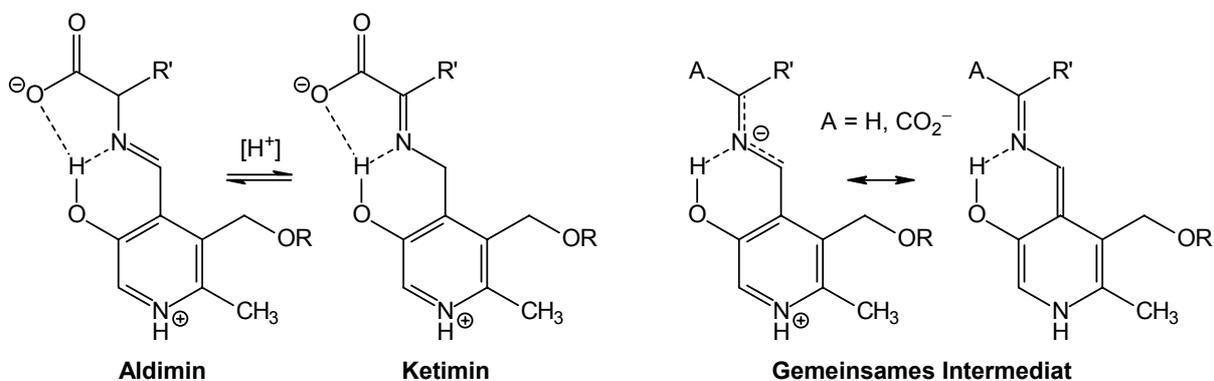


Abbildung 1-22. Tautomerie zwischen Aldimin und Ketimin sowie gemeinsames Intermediat zahlreicher Stoffwechselfvorgänge

Der Einfluss von Metallionen^[30] auf Stabilität und Reaktivität lässt sich anhand zahlreicher Komplexe des Pyridoxals, seines Phosphats oder verschiedener vereinfachter Modellverbindungen in vier wesentlichen Punkten zusammenfassen:

- 1) Die Metallionen (zwei- oder dreiwertig) beschleunigen durch Koordination beider Reaktanden die Kondensation zwischen Carbonyl- und Aminofunktion (Templateffekt).
- 2) Die benachbarten Bindungen in α -Position der Aminosäure oder der benzylichen Position erfahren eine verstärkte Labilisierung.

3) Das Anion, das durch Deprotonierung, Decarboxylierung oder Eliminierung entsteht, wird teilweise durch das positiviert Metallion stabilisiert, wodurch das Kation partiell die Funktion des Protons der phenolischen OH-Gruppe, das am Iminstickstoff bindet, übernimmt.

4) Die Einbindung der Carboxylgruppe (der Aminosäure) in die Metallkoordination erschwert die α -Decarboxylierung. Dagegen ist aufgrund der Redoxaktivität mancher Metallkationen eine oxidative CO_2 -Abspaltung möglich.

Die Vorteile, die Reaktionsmöglichkeiten eines Enzyms oder Cofaktors in Modellreaktionen und mit Modellverbindungen zu untersuchen, liegen z. B. in der Abdeckung eines weiten pH- oder Konzentrationsbereiches, was unter physiologischen Bedingungen meist nicht gegeben ist, sowie im Studium des Einflusses verschiedener Metallionen (Abhängigkeiten vom Ionenradius, Wertigkeit usw.), wobei für therapeutische oder pharmazeutische Zwecke auch enzymfremde Metalle (z. B. Platin, Palladium) in Frage kommen. Des Weiteren erlauben die Modellverbindungen/-reaktionen die Untersuchung der Stereochemie über die natürlichen Substrate hinaus, d. h. unter Verwendung naturfremder Konfiguration oder naturfremder chiraler Substrate.^[28]

Die folgenden Kapitel dieser Dissertation stellen Synthese und Reaktionsverhalten eines stark vereinfachten Modells des Vitamin-B₆-Komplexes vor. Die neuartigen Azomethine **3** aus 4-Picolylamin (**1**) und verschiedenen Ketonen **2** agieren als Modelle von der Seite des Pyridoxamins aus und entbehren jeglicher Seitenkettenfunktionalisierung, d. h., das heteroaromatische Gerüst ist frei von der phenolischen OH-Gruppe in 3-Position, der Hydroxymethylgruppe in 5-Position sowie der Methylgruppe in 2-Position (Abb. 1-23).

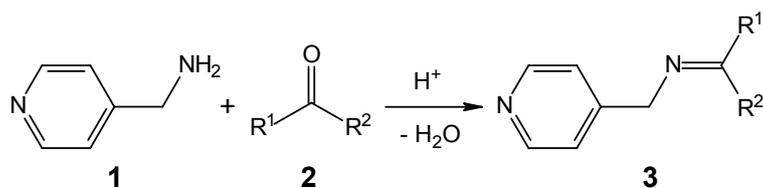


Abbildung 1-23. Azomethine **3** aus 4-Picolylamin und Ketonen als vereinfachte Modelle der Vitamin-B₆-Substrate

2 Azomethine des 4-Picolylamins¹ [31]

2.1 Synthese und Eigenschaften

Die Synthese der Azomethine **3** (Abb. 2-1) erfolgt als einfache Kondensationsreaktion zwischen 4-Picolylamin (**1**) und verschiedenen Ketonen **2** unter Zusatz katalytischer Mengen einer starken Säure (*p*-Toluensulfonsäure) und Abführung des Wassers aus dem Reaktionsgemisch unter Standardbedingungen (Rückfluss, Wasserabscheider). Nach entsprechender Aufarbeitung fallen die Azomethine **3a-g** in mäßigen bis guten Ausbeuten von 25-74 % als farblose bis schwach gelbe kristalline Feststoffe oder Pulver an (Tab. 2-1).

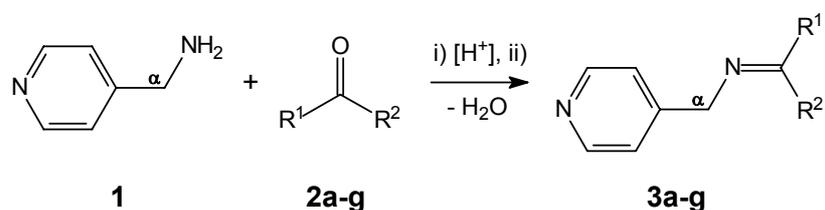


Abbildung 2-1. Synthese der Azomethine **3a-g**: i) [H⁺] = kat. *p*-Toluensulfonsäure, ii) Rückfluss in Toluol (110 °C) am Wasserabscheider

Wie der Einsatz der Ketone **2a-g** zeigt (Tab. 2-1), toleriert die Synthesevariante verschiedene Substituenten R¹ und R² (CH₃, *t*-Bu, Aryl; Ph-, Br- und CH₃O-Substituenten am Aromaten), wodurch sich die elektronischen Eigenschaften und damit die Reaktivität der Azomethine **3** beeinflussen lassen. Dagegen stößt die Methode bei Verwendung der Ketone **2h-n** an ihre Grenzen (Abb. 2-2, Tab. 2-1).

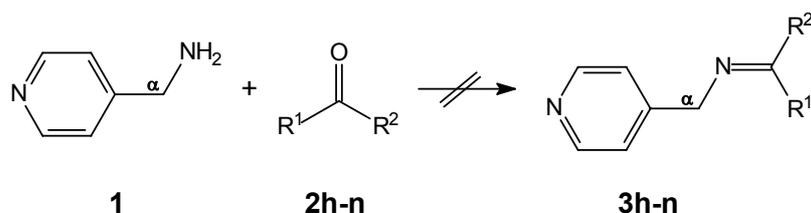


Abbildung 2-2. Die Umsetzung der Ketone **2h-n** mit **1** führt nicht zu den entsprechenden Azomethinen

Die Umsetzung von **1** mit 3,4-Dimethoxyacetophenon (**2h**) sowie den aliphatischen Ketonen Aceton (**2i**) und Cyclohexanon (**2j**) resultiert unmittelbar oder nach versuchter Aufarbeitung in hochviskosen, dunklen Verbindungen, bei denen es sich wahrscheinlich um oligomere oder polymere Kondensationsprodukte handelt, ähnlich denen der *MAILLARD*-Reaktion (S. 27), deren Bildung durch die hohe Reaktionstemperatur (110 °C / Rückfluss in Toluol) gefördert wird. Bei der Reaktion von **1** mit den Ketonen **2k-n** erhält man die Ausgangsstoffe unverändert zurück, wofür sterische und elektronische Ursachen verantwortlich sind: die

¹ IUPAC-Name: 4-(Aminomethyl)pyridin

Abschirmung des Carbonylkohlenstoffs durch die Methylgruppen in 2,6-Position von **2k** bzw. die durch den +M-Effekt der *N,N*-Dimethylaminogruppe stark herabgesetzte Elektrophilie des Carbonylkohlenstoffs im Diarylketon **2l**.

Tabelle 2-1. Übersicht der verwendeten Ketone **2a-n** und der Produkte **3**

2, 3	R¹	R²	Ausbeute von 3 (%)
a	Ph	Ph	59
b	CH ₃	C ₆ H ₄ -4-Ph	53
c	CH ₃	α-Naphthyl	60
d	CH ₃	C ₆ H ₄ -4-OCH ₃	60 (roh), 25 (rein)
e	CH ₃	C(CH ₃) ₃	74
f	CH ₃	Ph	40-60 ¹
g	CH ₃	C ₆ H ₄ -4-Br	40-60 ¹
h	CH ₃	C ₆ H ₃ -3,4-(OCH ₃) ₂	Bildung hochviskoser, dunkler Produkte
i	CH ₃	CH ₃	
j		-(CH ₂) ₅ -	
k	CH ₃	C ₆ H ₂ -2,4,6-(CH ₃) ₃	Isolierung der Ausgangsketone 2k-n
l	Ph	C ₆ H ₄ -4-N(CH ₃) ₂	
m	Ph	C ₆ H ₄ -4-NO ₂	
n		Fluorenon	

¹ Die genaue Ausbeute kann aufgrund der schnellen Zersetzung nicht angegeben werden.

Die σ/π-Akzeptoreigenschaften der Nitrogruppe (-I / -M-Effekt) sollten dagegen die Reaktivität des Ketons **2m** im Vergleich zu **2a** und **2l** erhöhen. Aus demselben Grund ist die Abspaltung des Wassers aus dem intermediären Halbaminol deutlich behindert, so dass die Bildung von **3m** nicht beobachtet wird (Abb. 2-3).

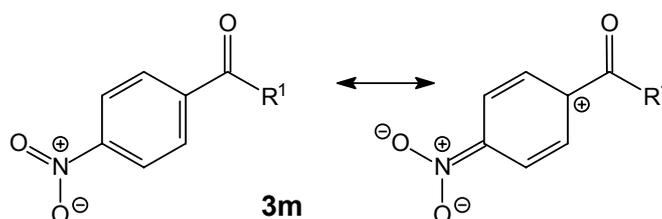


Abbildung 2-3. Der -M-Effekt der Nitrogruppe übt eine elektronenziehende Wirkung auf den Carbonylkohlenstoff aus

Fluorenon (**2n**) weist im Vergleich zu Benzophenon (**2a**) ein größeres konjugiertes π-System auf, was die Reaktivität der C=O-Bindung so stark vermindert, dass selbst unter schärferen Reaktionsbedingungen (Orthoameisensäuretriethylester / 146 °C) keine Umsetzung beobachtet wird.

Der +M-Effekt der Br-, OCH₃- und N(CH₃)₂-Substituenten beeinflusst ebenfalls die Reaktivität der Ausgangsketone **2d,g,l** sowie die Stabilität der Azomethine **3d,g,l**. Die π-Donor-

substituenten erhöhen durch Mesomerie die Basizität des Azomethinstickstoffs (Abb. 2-4) und erleichtern damit seine Protonierung und die Zersetzung des Azomethins durch Anlagerung von Wasser. In den Ketonen setzen sie durch ihre elektronenschiebende Wirkung die Elektrophilie des Carbonylkohlenstoffs herab und mindern dadurch die Reaktivität.

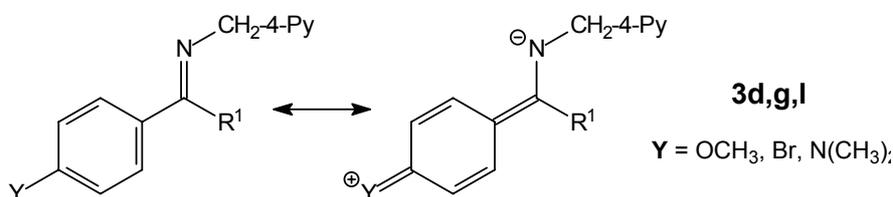


Abbildung 2-4. Die Mesomerie in Azomethinen mit +M-Effekt-Gruppen in 4-Position des Arylsubstituenten erhöht die Basizität des Azomethinstickstoffatoms

Bei der Umsetzung von Benzaldehyd und 4-Nitrobenzaldehyd mit **1** unter den oben (S. 24) beschriebenen Bedingungen (Toluol / 110 °C, [H⁺]) sind wie bei den Ketonen **2h-j** ebenfalls hochviskose, braune Produkte entstanden. Für die Darstellung der Ketimine **3h-j** und der Aldimine müssen also Synthesen mit mildereren Reaktionsbedingungen gewählt werden, z. B. die *STAUDINGER*-Reaktion von Alkylaziden mit Carbonylverbindungen in Gegenwart von Phosphinen^[32], die Verwendung von TiCl₄ als Katalysator für wenig reaktive Ketone (auch 1,2- oder 1,3-Diketone)^[33], die Festphasensynthese auf Aluminiumoxid (ohne Lösungsmittel)^[34] oder die Kondensation von *N,N*-Bis(trimethylsilyl)aminen mit Aldehyden und Ketonen^[35].

Beim vergeblichen Versuch, das niedrigschmelzende Azomethin **3f** (Smp. ca. 40 °C) des Acetophenons (**2f**, R¹ = CH₃, R² = Ph) destillativ zu reinigen (170-200 °C, 0.05 mbar), erstarrt die sich rotbraun färbende Schmelze nach dem Abkühlen zu einer glasartigen Masse, die beim Versetzen mit Diethylether einen gelben Feststoff in 80-85 % Ausbeute liefert.

Das MS-Spektrum (EI) zeigt zwei charakteristische Peaks bei $m/z = 297$ (100 %) und $m/z = 310$ (15 %) sowie einen weiteren Peak mit sehr geringer Intensität bei $m/z = 386$ (< 5 %).

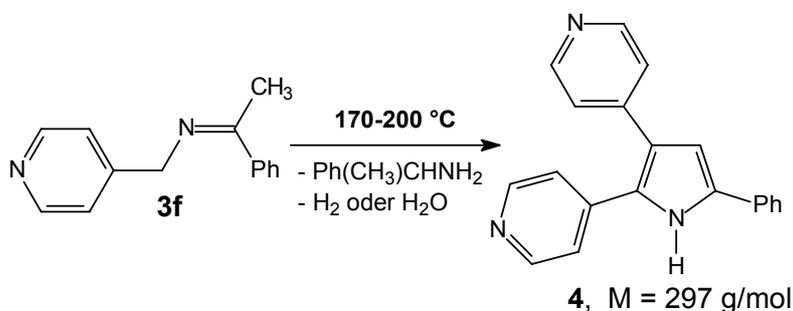


Abbildung 2-5. 2,3-Dipyridin-4-yl-5-phenylpyrrol (**4**) als Dimerisierungs- / Oxidationsprodukt des Azomethins **3f** bei hohen Temperaturen (180-200 °C)

Nach Auswertung von 2D-NMR-Spektren handelt es sich bei dem Feststoff hauptsächlich (ca. 90 %) um das 2,3-Dipyridin-4-yl-5-phenylpyrrol (**4**) mit einer molaren Masse von 297.35

g/mol (Abb. 2-5). Die Verbindung **4** ist ein cyclisches Dimerisierungsprodukt, das durch Kondensation zweier Imineinheiten entsteht und dessen cyclische Vorstufe bei den hohen Temperaturen einer Oxidation unterliegt.

In Abbildung 2-6 werden zwei mögliche Reaktionsmechanismen zur Bildung von **4** vorgeschlagen. Sowohl 1-Phenylethylamin als auch 4-Picolylamin (**1**) können im Destillat durch NMR-Messungen nachgewiesen werden.

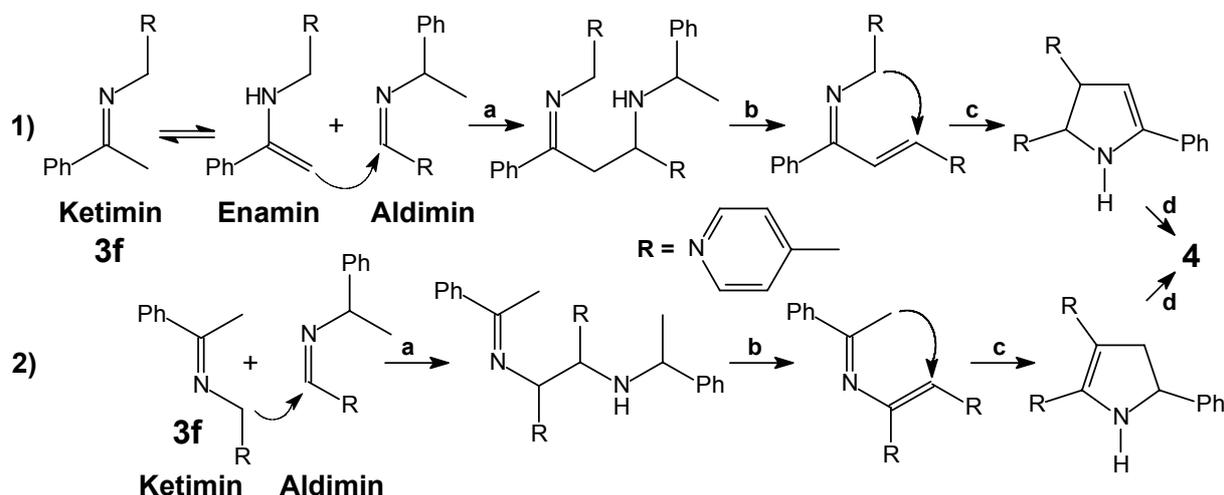


Abbildung 2-6. Mögliche Reaktionsabläufe zur Bildung von **4**: **a** aldolartige Addition an die C=N-Bindung, **b** Abspaltung von 1-Phenylethylamin, **c** Ringschluss unter Protonenverschiebung, **d** Oxidation (Abspaltung von H₂ od. H₂O)

Es ist nicht gelungen, die Nebenprodukte sauber zu isolieren und eindeutig zu charakterisieren. Der Massepeak $m/z = 310$ könnte auf die Verbindungen **5** oder **6**, $m/z = 386$ auf die Verbindung **7** (Abb. 2-7) zurückzuführen sein.

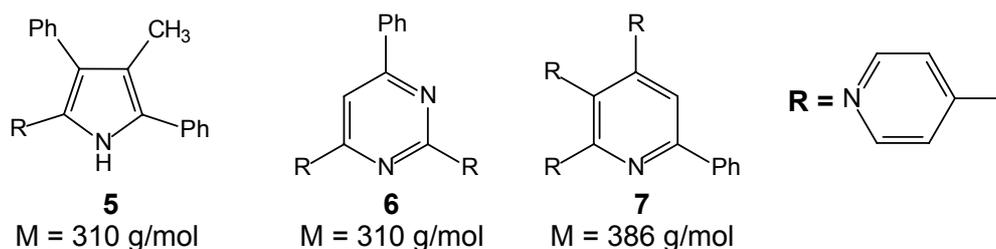


Abbildung 2-7. Mögliche Nebenprodukte **5**, **6** und **7** bei der Kondensationsreaktion von **3f**

Ähnliche Cyclisierungsreaktionen sind von *HURD* und *BUESS et al.* bei der Umsetzung von Aldehyden und Aminosäuren beschrieben worden^[36], wobei substituierte Pyrrole erhalten wurden. Diese Reaktionen simulieren die chemischen Abläufe bei der *MAILLARD*-Reaktion.^[37]

Im Hinblick auf spätere Untersuchungen zur Komplexierung von Metallen sollten α - oder β -Diimine besser geeignet sein als die einfachen Imine **3a-g**, da sie Metallkationen unter Ausbildung von Chelatsechs- bzw. Chelatfünfringen koordinieren können. Es stellt sich dabei

die Frage, ob ein Synergismus der Einzelstrukturen zu erwarten ist und die Diimine damit mehrfach deprotoniert werden können.

Die Umsetzung von 4-Picolylamin (**1**) mit α/β -Dicarbonylverbindungen oder Acyloinen in siedendem Xylen (138-145 °C) unter Säurekatalyse führte jedoch nicht zu den gewünschten Produkten **8** bzw. **10** (Abb. 2-8). β -Dicarbonylverbindungen kondensieren nur mit einem Molekül des Amins **1** zu einem Enamin, das unter Deprotonierung der benzylichen α -CH₂-Gruppe mit der verbliebenen C=O-Bindung cyclisiert. Anschließende Wasserabspaltung resultiert unter Aromatisierung in den Pyrrolen **9**.^[38]

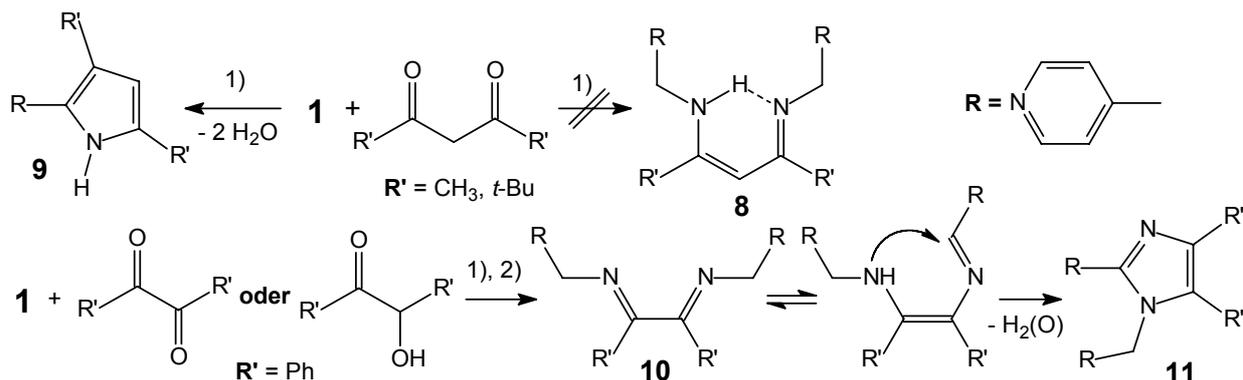


Abbildung 2-8. Umsetzung von **1** mit Dicarbonylverbindungen: 1) Xylen / 138-145 °C, $[\text{H}^+]$: *p*-Toluensulfonsäure, 2) direkt in Substanz (lösungsmittelfrei), 170-180 °C

Das α -Diketon Benzil ergibt mit dem 4-Picolylamin (**1**) ein orangerotes Öl von komplexer, nicht eindeutig aufklärbarer Zusammensetzung. Spuren des Diimins **10** sind im ¹H-NMR-Spektrum und im MS nachweisbar. HURD und BUESS^[36] erhitzen Benzylamin und das α -Hydroxyketon Benzoin ohne Lösungsmittel, d. h. direkt in Substanz miteinander, und erhielten so das entsprechende α -Diimin. Der Mechanismus der Reaktion umfasst vermutlich ähnliche Reaktionsabläufe wie bei der Bildung der Osazone aus Zuckern. Die Umsetzung von 4-Picolylamin (**1**) mit Benzoin (Abb. 2-8, unten) unter denselben Bedingungen (lösungsmittelfrei, 170-180 °C) resultierte wie bei der Reaktion mit Benzil in einem dunkelroten, zähen Öl komplexer Zusammensetzung. Auch hier ist wiederum die Bildung von MAILLARD-ähnlichen Produkten denkbar, wie z. B. die des Imidazolderivats **11** (Abb. 2-8)^[37a,39].

Für alle nachfolgenden Untersuchungen und Reaktionen (Kap. 2-4) sind die Azomethine **3a-e** (Abb. 2-9) ausgesucht worden, da sie sich hinsichtlich Reinheit und Ausbeute reproduzierbar darstellen lassen.

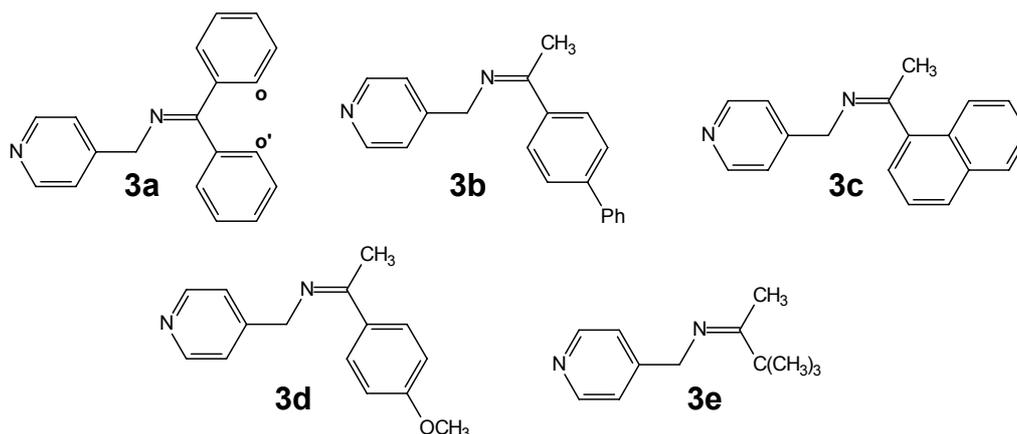


Abbildung 2-9. Die Azomethine **3a-e**: die Darstellung der Doppelbindung entspricht im Fall von **3b,d,e** nicht der tatsächlich vorliegenden Konfiguration (aus Platzgründen)

Mit Ausnahme von **3e** besitzen die Azomethine **3a-d** einen oder zwei aromatische Substituenten, die durch Konjugation mit ihrem π -System die Stabilität der C=N-Bindung erhöhen. Trotzdem sind die Azomethine **3a-d**, einschließlich **3e**, empfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit und zeigen eine klare Tendenz zur Zersetzung, deren Geschwindigkeit von den Substituenten R^1 , R^2 abhängt: **3a** ist am stabilsten (2-3 Wochen), da es zwei Aryleinheiten trägt; **3d** und **3e** (2-3 Tage) zersetzen sich am schnellsten, **3d** wegen des +M-Effekts der 4-Methoxygruppe in R^2 , **3e** besitzt keine Arylsubstituenten; **3b** nimmt eine Mittelstellung ein (1-1.5 Wochen), da der Phenylsubstituent in 4-Position sowohl einen +M- als auch einen -M-Effekt ausüben kann. Für das α -naphthyl-substituierte Azomethin **3c** liegt eine andere Situation vor, auf die weiter unten (S. 36) noch näher eingegangen wird, aber das Imin zeigt eine zu **3b** vergleichbare Stabilität. Für eine längere Lagerung empfiehlt es sich, die Azomethine unter einer Inertgasatmosphäre aufzubewahren.

2.2 *E/Z*-Stereoisomerie des Azomethins **3c**

Die unsymmetrische Substitution der C=N-Bindung in den Azomethinen **3b-e** legt die Existenz von *E/Z*-Isomeren nahe. Aber nur für das Azomethin **3c** lassen sich die beiden Isomere (Abb. 2-10, **a**) über NMR-Messungen nachweisen. Im ^1H - und ^{13}C -Spektrum sind zwei Signalsätze im Verhältnis 83 : 17 (Tab. 2-2) zu beobachten.

Ein Gleichgewicht zwischen Ketimin und seinem tautomeren Aldimin in Lösung (Abb. 2-10, **b**), die sich durch die Position der C=N-Bindung unterscheiden, kann ausgeschlossen werden, da das ^1H -NMR (Abb. 2-11) weder ein Quartett für das Methinproton (H7) noch ein Dublett für die Methylgruppe des Aldimins zeigt. Das gilt auch für die anderen Imine **3a,b,d,e**.

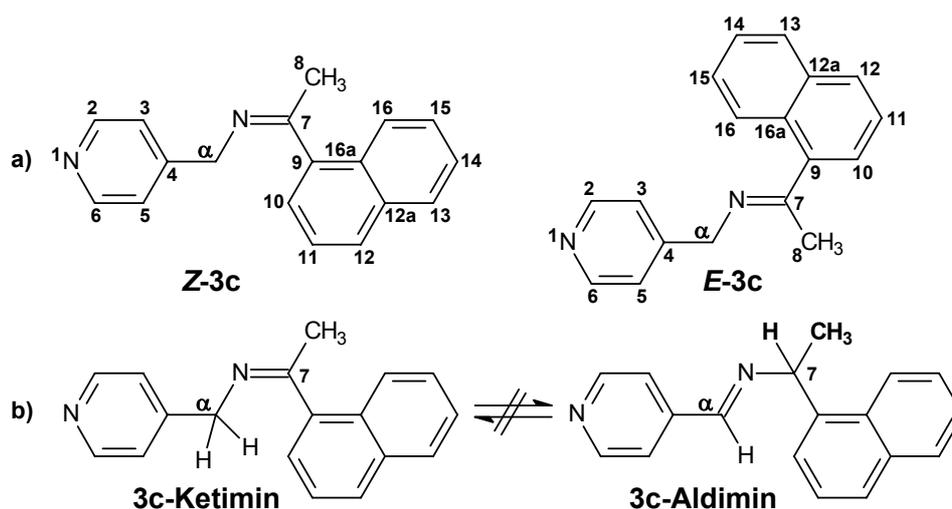


Abbildung 2-10. a) *E/Z*-Isomere von **3c**, die Nummerierung folgt nicht den IUPAC-Regeln, sondern dient zur Beschreibung der NMR-Spektren; b) Das Aldimin leitet sich von **3c** durch Protonenumlagerung vom C α zum C7 ab

Für eine umfassende Strukturaufklärung sind zweidimensionale NMR-Experimente (HMQC, HMBC, COSY und NOESY²) herangezogen worden. Die exakte Zuordnung der Konfiguration zu den beiden Isomeren ist durch ¹H,¹H-NOE-Spektroskopie (0 °C, CDCl₃) möglich, wobei die Wechselwirkung zwischen den Protonen der α -Methylen- und der Methylgruppe als Indikator dient: ein Crosspeak tritt nur für das *E*-Isomer auf, da sich nur hier die beiden Gruppen in ausreichendem Maße räumlich nahe kommen. Während überraschenderweise das im Überschuss vorliegende Isomer (17 %) diesen Crosspeak aufweist und damit *E*-Konfiguration hat, zeigt das in höherer Konzentration vorliegende Isomer (83 %) keinen entsprechenden Crosspeak und besitzt damit *Z*-Konfiguration, wohingegen man für den raumfüllenden α -Naphthylrest eher die Bevorzugung der *E*-Konfiguration erwarten würde.

Untersuchungen von *BOYD* und *JENNINGS* zur *E/Z*-Equilibrierung von Ketiminen, abgeleitet von Arylalkylketonen und aliphatischen Aminen, ergaben, dass sich der *N*-Alkylrest bevorzugt *cis* zum *C*-Arylrest anordnet, wenn letzterer einen *ortho*-Substituenten trägt.^[40] Diese Beobachtungen decken sich mit der Vorhersage der DFT-Rechnungen von ***E/Z*-3c** (Kap. 5, S. 109 ff), laut derer das *Z*-Isomer um 2.1 kcal/mol stabiler als das *E*-Isomer ist.

Die Aufspaltung des Signalsatzes durch eine gehinderte Rotation des α -Naphthylrestes um die C7-C9-Bindung im *Z*-Isomeren, die *BOYD* und *JENNINGS* für *Z*-konfigurierte, im *C*-Arylrest *ortho*-substituierte *N*-(1-Arylethyliden)alkylamine, u. a. Methyl- α -naphthylketimine, durch NMR-Messungen eingehend untersucht haben^[41], kann ausgeschlossen werden (Abschnitt 2.3, S. 34), da das im Überschuss vorliegende Isomer ebenfalls *Z*-konfiguriert sein müsste

² siehe Abkürzungsverzeichnis, S. 6

und damit keinen Crosspeak im NOESY-Spektrum zwischen α -CH₂- und CH₃-Gruppe zeigen dürfte.

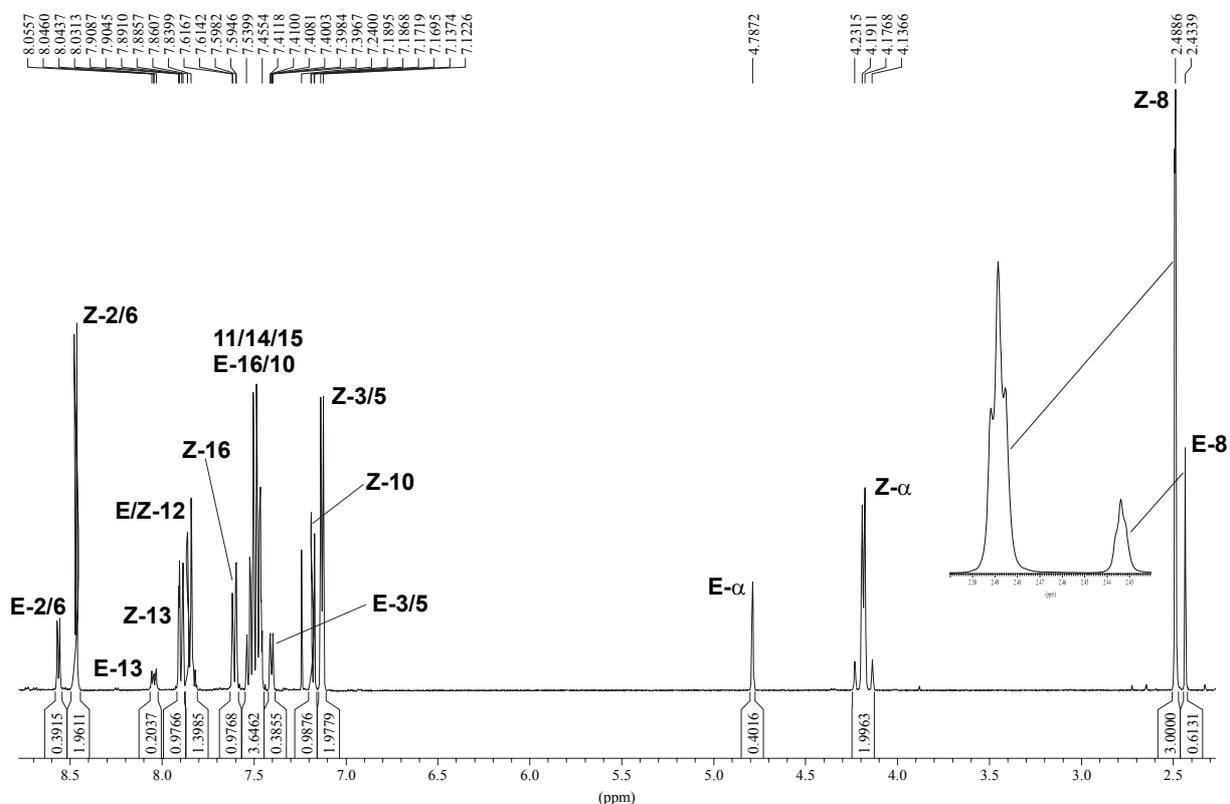


Abbildung 2-11. ¹H-NMR-Spektrum des *E/Z*-Gemisches von **3c** (400 MHz, CDCl₃, 0 °C); die Methylgruppen sind aufgrund der Homoallylkopplung zur α -CH₂-Gruppe zu Triplets aufgespalten

Die Erhöhung der Temperatur auf 75 °C (**3c** in DMSO-d₆) während der NMR-Messung bewirkt eine Änderung des relativen Verhältnisses von 83 : 17 auf 60 : 40 (¹H-NMR), was auf eine thermisch induzierte Isomerisierung der C-N-Doppelbindung zurückzuführen ist. Im ¹H-NMR-Spektrum sind keine Annäherung oder Verbreiterung der entsprechenden Signale von *E*- und *Z*-Isomer und im NOE-Spektrum (75 °C, DMSO-d₆) keine Austauschsignale zu beobachten, d. h., die Zeitdauer des Isomerisierungsprozesses ist bei 75 °C noch deutlich größer als die NMR-Relaxationszeit, was auf eine hohe Koaleszenztemperatur T_K (> 100 °C) hindeutet.

Prinzipiell sind zwei Mechanismen für die Umwandlung der beiden Isomeren denkbar: eine Rotation, bei der die C-N-Doppelbindung durch Verdrehung der p-Orbitale aufgebrochen wird, oder eine Inversion, d. h. ein Durchschwingen des N-Substituenten durch die C-N-Bindungsebene, bei der die C-N-Bindung partiellen Dreifachbindungscharakter annimmt und der Iminstickstoff partiell sp-hybridisiert ist (Abb. 2-12). Eine Inversion ist in der Regel immer möglich, wenn ein Atom an der Doppelbindung ein freies Elektronenpaar trägt. Es kann aber

auch ein kombinierter Mechanismus vorliegen, der sowohl Inversions- als auch Rotationskomponenten aufweist.^[42]

Als weitere Mechanismen sind die Dissoziation-Rekombination und die (katalytische) Tautomerisierung zu nennen, besitzen aber nur untergeordnete Bedeutung.^[43,44]

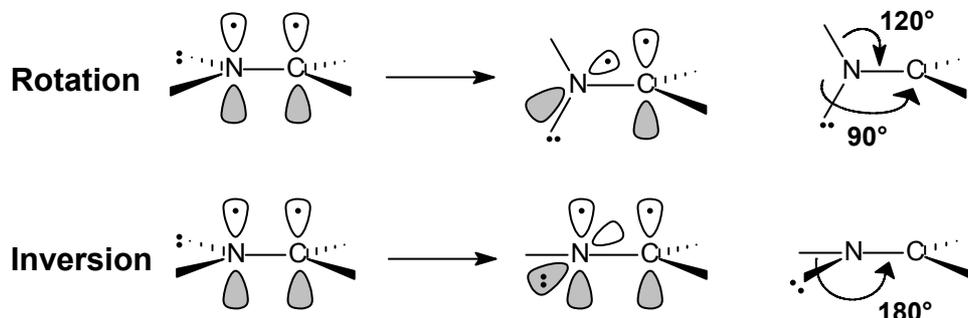


Abbildung 2-12. Mögliche Mechanismen zur *E/Z*-Isomerisierung an C-N-Doppelbindungen

Seit den 1960er Jahren beschäftigen sich zahlreiche Arbeitsgruppen mit experimentellen und theoretischen Untersuchungen zur *E/Z*-Isomerisierung von Verbindungen mit C-N-Doppelbindung wie Azomethinen, Guanidinen, Amidinen, Oximen, *N*-Halogenimininen u. a.^[42,45]

KESSLER et al. ziehen im Wesentlichen vier Punkte als Beweis des Inversionsmechanismus in C-N-Doppelbindungssystemen heran:

- 1) der sterische Einfluss von *ortho*-ständigen Substituenten in *N*-Aryliminen,
- 2) der Einfluss des Lösungsmittels auf die Isomerisierungsgeschwindigkeit,
- 3) die Parallelität von *N*-Substituenteneinflüssen auf die *E/Z*-Isomerisierung und auf die Inversion in Aminen und Aziridinen,
- 4) die magnetische Nichtäquivalenz bestimmter Signalgruppen in (un)symmetrischen Azomethinen.^[46]

Sie bestimmten die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger für die *E/Z*-Isomerisierung verschiedener *N*-2,4,6-Triisopropylphenyl-substituierter Verbindungen mit C-N-Doppelbindung über ¹H-NMR-Koaleszenzmessungen von diastereotopen Gruppen am Iminkohlenstoffatom (z. B. *t*-Bu, Me) und der enantiotopen Isopropylgruppen in 2,6-Position des *N*-Arylrestes. Aufgrund der Ähnlichkeit der ΔG^\ddagger -Werte für die Diastereomerisierung und die Enantiomerisierung liegt der Schluss auf einen gemeinsamen molekularen Prozess nahe. Nur für den Inversionsmechanismus ist ein Austausch der prochiralen (enantiotopen) Gruppen bei gleichzeitiger *E/Z*-Isomerisierung gegeben. Der höchste von *KESSLER* ermittelte Wert beträgt 19.8 kcal/mol ($T_K = 102^\circ\text{C}$) für das *p*-Benzochinonmonoanil **12** (Abb. 2-13). Bei den anderen untersuchten Systemen handelt es sich um Guanidine, Iminocarbonate und Iminodithiocarbonate, die wesentlich kleinere Energiebarrieren und Koaleszenztemperaturen ($\Delta G^\ddagger = 11\text{-}13$ kcal/mol; $T_K = -50$ bis -10°C) aufweisen.^[47]

MARULLO und *WAGENER* zogen ebenfalls NMR-Messungen von T_K zur Bestimmung der freien Aktivierungsenthalpie heran und erhielten für die Azomethine **13a,b**, die sich von

Aceton und Anilin bzw. Benzylamin ableiten, Werte von 21 kcal/mol ($T_K = 140\text{ °C}$) bzw. > 23 kcal/mol ($T_K > 170\text{ °C}$) für die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger (Abb. 2-13).^[48] Für die Isomerisierung von Iminocarbonaten fanden sie ähnliche Werte wie *KESSLER et al.*: $\Delta G^\ddagger = 13\text{-}17$ kcal/mol und $T_K = -2$ bis 6 °C .^[49]

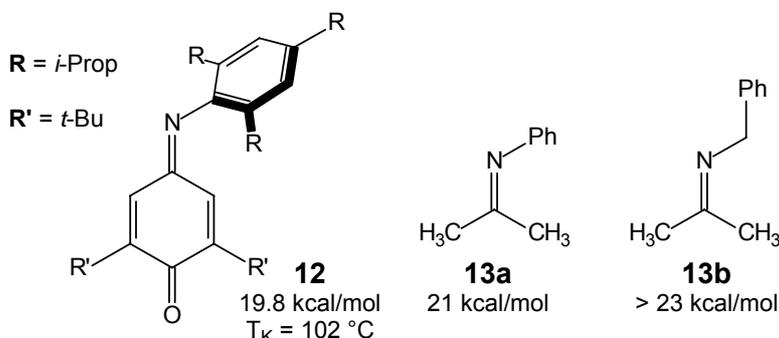


Abbildung 2-13. Einige Literaturbeispiele für C-N-Doppelbindungssysteme mit freier Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger und T_K für die *E/Z*-Isomerisierung^[47,48]

Um Einblick in den Mechanismus der *E/Z*-Isomerisierung von **3c** zu gewinnen und eine Aussage über die Energiebarriere machen zu können, sind DFT-Berechnungen auf hohem Niveau (B3LYP/6-311++G(d,p))³ durchgeführt worden. Danach läuft die Isomerisierung nach einer Inversion am Iminstickstoffatom mit einer Aktivierungsenergie von $\Delta G^\ddagger = 25.0$ kcal/mol ab. Weitere Informationen zu den DFT-Rechnungen sind dem *Kapitel 5*, S. 109 zu entnehmen.

Im Fall der anderen unsymmetrisch substituierten Azomethine **3b,d,e** zeigen die NMR-Spektren nur einen Signalsatz, was durch die Bildung nur eines Isomers bei der Synthese oder durch eine schnelle Isomerisierung hinsichtlich der NMR-Relaxationszeit erklärt werden kann. Die NOESY-Messungen beweisen jedoch über die Crosspeaks zwischen $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$ und $\text{CH}_3\text{-}$ Gruppe die *E*-Konfiguration für alle drei Azomethine **3b,d,e**.

Durch Röntgenkristallstrukturanalyse kann für die Azomethine **3c** und **3e** auch eine Aussage über die Konfiguration im festen Zustand getroffen werden: von **3c** ist das *Z*-Isomer isoliert worden; **3e** weist wie in Lösung die *E*-Konfiguration auf. Die Strukturen von **Z-3c** und **E-3e** sind im *Abschnitt 2.4*, S. 36 näher beschrieben.

2.3 NMR-Untersuchungen der Azomethine 3a-e

Der Vergleich der NMR-Ergebnisse beschränkt sich auf die gemeinsamen Strukturelemente der Azomethine **3a-e**: den Pyridinring, die $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$ Gruppe, die C-N-Doppelbindung und die $\text{CH}_3\text{-}$ Gruppe. Tabelle 2-2 (S. 35) fasst die entsprechenden $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-}$ Daten von **3a-e**

³ siehe Abkürzungsverzeichnis S. 6

zusammen. Die vollständige Zuordnung der NMR-Signale kann der Referenz^[31] entnommen werden.

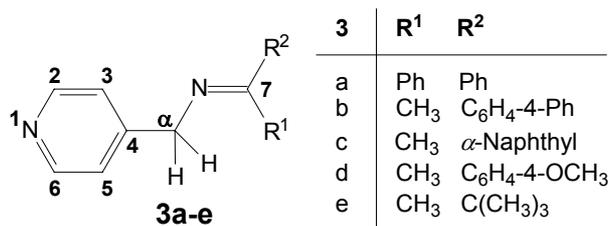


Abbildung 2-14. Die Nummerierung folgt nicht den IUPAC-Regeln, sondern dient zur Beschreibung der NMR-Spektren und Molekülstrukturen

Aufgrund der Rotation des Pyridinrings um die C4-C α -Bindung sind die Protonenpaare H2/6 und H3/5 sowie die entsprechenden Kohlenstoffatome C2/6 und C3/5 chemisch äquivalent und weisen daher jeweils dieselbe chemische Verschiebung auf. Die Signale der Protonen H2/6 zeigen sehr ähnliche Verschiebungen für alle Azomethine **3a-e** (8.47-8.59 ppm). Nur die chemische Verschiebung von **Z-3c**-H2/6 weicht leicht nach höherem Feld ab. Die H3/5-Signale von **Z-3c** sind gegenüber den Signalen der anderen Azomethine schon deutlicher hochfeldverschoben: $\delta(\text{H3/5}) = 7.13$ ppm versus 7.28-7.43 ppm. Am größten ist der Unterschied in den Verschiebungen der α -ständigen Wasserstoffatome: $\delta(\text{H}\alpha) = 4.19$ ppm in **Z-3c** im Vergleich zu 4.43-4.79 ppm der anderen Azomethine. Aber auch bei **3a** (4.56 ppm) und **3e** (4.43 ppm) ist die α -CH₂-Gruppe leicht hochfeldverschoben im Vergleich zu **3b**, **E-3c** und **3d**. Die chemischen Verschiebungen der Methylgruppe in **3b-e** liegen außer bei **3e** in einem ähnlichen Bereich: $\delta(\text{CH}_3) = 2.32$ -2.49 ppm versus 1.86 ppm, was auf die Abwesenheit eines Arylrestes an der C-N-Doppelbindung von **3e** zurückzuführen ist. Die leichte Hochfeldverschiebung der CH₃-Protonen in **3b** und **3d** im Vergleich zu **E/Z-3c** kann durch die elektronenschiebenden Reste im Arylteil von **3b** (4-Ph) und **3d** (4-OCH₃) verursacht werden. In den ¹H-NMR-Spektren von **E/Z-3c** (Abb. 2-11, Vergrößerung) und **3b** beobachtet man eine Homoallylkopplung zwischen α -CH₂- und CH₃-Gruppe. Die Signale der CH₃-Gruppe spalten in Triplets mit kleiner Kopplungskonstante auf: $^5J = 1.28$ Hz für **Z-3c**, $^5J = 0.7$ -0.8 Hz für **E-3c** und $^5J = 0.78$ Hz für **3b**.

Die diastereotope Aufspaltung des Signals der α -Protonen von **Z-3c** in ein AB-System (Abb. 2-11) ist der einzige Hinweis auf eine eingeschränkte Rotation des α -Naphthylrestes um die Bindung C7-C9 (S. 30). Bei 75 °C verschwindet das AB-Muster.

Bei den ¹³C-Signalen des Pyridinrings und des C α -Atoms aller Azomethine **3a-e** gibt es nur sehr geringe Unterschiede. Da in **3e** die Konjugation der C-N-Doppelbindung mit einem aromatischen π -System fehlt, weist der Azomethinkohlenstoff (C7) aufgrund der damit einhergehenden stärkeren positiven Polarisierung eine größere Tieffeldverschiebung als die anderen Azomethine auf: $\delta(\text{C7}) = 177.6$ ppm versus 166.2-171.6 ppm. Die leichte Hochfeld-

verschiebung von C7 in **3b** (166.6 ppm) und **3d** (166.2 ppm) im Vergleich zu **E/Z-3c** beruht wie bei den Protonen der CH₃-Gruppe auf die elektronenschiebenden Reste (4-Ph, 4-OCH₃) im Arylteil, was auf eine gute Konjugation des Arylrestes (R²) mit der C-N-Doppelbindung schließen lässt. Die chemischen Verschiebungen des Kohlenstoffs C7 von **3a** (170.2 ppm) und **E/Z-3c** (170.8 / 171.6 ppm) liegen zwischen denen von **3b,d** und **3e**, was auf eine herabgesetzte Konjugation der aromatischen Substituenten (R²) mit der C-N-Doppelbindung zurückführbar ist, d. h., R² ist aus der Ebene der C-N-Doppelbindung mehr oder weniger herausgedreht (Abb. 2-9, S. 29). Die ¹³C-Signale der Methylgruppen in **E/Z-3c** zeigen eine deutliche Entschirmung gegenüber den anderen Azomethinen **3a,b,d,e**: $\delta(\text{CH}_3) = 21.1 / 29.8$ ppm versus 13.8-16.0 ppm.

Tabelle 2-2. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Azomethine **3a-e**.¹⁾ (CDCl₃; **3a,b,d,e**: 250 / 62.5 MHz, RT; **3c**: 400 / 100 MHz, 0 °C)

δ	a	b	3 Z-c ²⁾	E-c ²⁾	d	e
H2/6	8.52	8.57	8.47	8.57	8.59	8.53
H3/5	7.28	³⁾	7.13	7.41	7.43	7.33
Hα	4.56	4.70	4.19	4.79	4.69	4.43
CH₃	–	2.35	2.49	2.43	2.32	1.86
C2/6	149.7	149.8	149.7	149.9	149.9	149.6
C3/5	122.7	122.8	122.9	123.0	122.8	122.5
C4	149.7	149.7	149.1	149.2	150.0	150.3
Cα	56.1	54.4	55.2	54.9	54.2	53.2
C7	170.2	166.6	171.6	170.8	166.2	177.6
CH₃	–	16.0	29.8	21.1	15.7	13.8

¹⁾ Für die Nummerierung von **3** s. Abb. 2-14.

²⁾ Zwei Signalsätze für das **E/Z**-Gemisch.

³⁾ Die Signale H3/5 überlagern sich mit den Signalen der *meta*- und *para*-Protonen des 4-Phenylsubstituenten zu einem Multipllett bei 7.34-7.47 ppm.

Stellt man die chemischen Verschiebungen der α -Methylengruppe sowie der Protonen H2/6 und H3/5 der beiden Isomere **E/Z-3c** den entsprechenden Werten der anderen Azomethine gegenüber, so beobachtet man eine deutliche Hochfeldverschiebung der Signale von **Z-3c**, während sich die Signale von **E-3c** in einem ähnlichen Bereich wie die der anderen Azomethine befinden. Darüber hinaus ist eine klare Tendenz der Shiftdifferenzen zwischen den Protonen H α , H3/5 und H2/6 von **Z-3c** und **E-3c** erkennbar: die Differenz wird kleiner mit zunehmendem räumlichen Abstand vom Naphthylsubstituenten – $\Delta\delta = 0.6$ ppm (H α), 0.28 ppm (H3/5) und 0.1 ppm (H2/6), d. h., der Naphthylrest ruft eine Abschirmung dieser Protonen in **Z-3c** hervor. Damit muss die 4-Pyridylmethyleinheit ober- oder unterhalb der Naphthylringebene orientiert sein, so dass die Protonen H α , H3/5 und H2/6 in abnehmender Stärke (mit zunehmendem Abstand) durch den Ringstrom beeinflusst werden. Einen weiteren Hinweis auf die dreidimensionale Struktur in **Z-3c** liefert das NOESY-Spektrum, in

dem Crosspeaks zwischen der Methylgruppe und den Protonen H10 und H16 existieren. Daher kann sich das aromatische π -System des Naphthylrings in **Z-3c** nicht in derselben Ebene wie die π -Bindung der C-N-Doppelbindung befinden. Eine andere Erklärung für die beiden Crosspeaks wäre eine gehinderte Rotation des α -Naphthylrestes um die C7-C9-Bindung (Abs. 2.2, S. 30, Abs. 2.3, S. 34), was aber durch das Fehlen von Austauschsignalen im NOESY-Spektrum ausgeschlossen werden kann.

2.4 Kristallstrukturanalysen der Azomethine **Z-3c** und **E-3e**

Wie im Abschnitt 2.2, S. 33 schon erwähnt, sind für die Azomethine **3c** und **3e** röntgenfähige Kristalle erhalten worden.

Die aus Diethylether/*n*-Hexan isolierten Kristalle von **3c** weisen einheitlich *Z*-Konfiguration auf. Die beiden oben gemachten Vorhersagen zur räumlichen Struktur von **Z-3c** – die 4-Pyridinylmethyleinheit befindet sich oberhalb der Naphthylringebene; der α -Naphthylring steht nicht in Konjugation mit der C-N-Doppelbindung – werden durch die Kristallstrukturanalyse (Abb. 2-15) bestätigt.

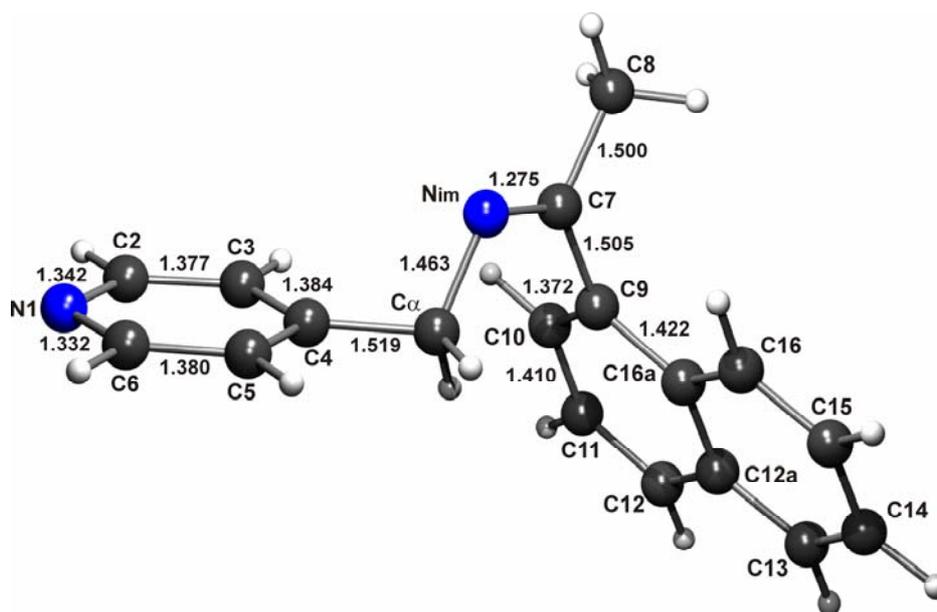


Abbildung 2-15. Molekülstruktur von **Z-3c** mit ausgewählten Bindungslängen (in Å): C4-C5 1.381. (Die Winkel sind dem Anhang zu entnehmen)^[31]

Der Diederwinkel zwischen Azomethinstickstoff (N_{im}), C7, C9 und C10 beträgt -96.1° , d. h., der α -Naphthylsubstituent steht fast senkrecht auf der C-N-Doppelbindung. Die beiden Ebenen, die durch $C\alpha$, N_{im} und C7 bzw. N_{im} , C7 und C8 aufgespannt werden, schließen einen Winkel von nur -1.8° ein, damit liegen diese vier Atome fast in derselben Ebene. Der Pyridinring ist um 61.7° zur $C\alpha$ - N_{im} -Ebene verdreht. Die α - CH_2 -Protonen befinden sich bei eingeschränkter Rotation des Naphthylrings (um C7-C9) in unterschiedlicher chemischer

Umgebung (Abb. 2-11, AB-Muster, S. 31). Die C7-N_{im}-Bindung (1.275 Å) ist um 0.067 Å kürzer als die N1-C2/6-Bindungen im Pyridinring (1.342 Å) und um 0.188 Å kürzer als die C α -N_{im}-Bindung (1.463 Å). Sie liegt im Bereich einer isolierten C-N-Doppelbindung.

Zieht man die von **Z-3c** erhaltene Molekülstruktur im Festkörper zur Auswertung der NMR-Spektren heran, können einige Beobachtungen erklärt werden. Wird die Anordnung der α -CH₂-Gruppe und des Pyridinrings über dem α -Naphthylring auch in Lösung beibehalten, so schirmt der Ringstrom des α -Naphthylrings die Protonen H α , H3/5 und H2/6 ab und bewirkt deren Hochfeldverschiebung im Vergleich zu **E-3c** und den anderen Azomethinen **3a,b,d,e**. Der Einfluss des Ringstroms nimmt mit zunehmender räumlicher Distanz ab. Gleichzeitig werden die Methylgruppen von **E/Z-3c** entschirmt, da diese in das Feld hineinreichen, das durch den Ringstrom induziert wird und das äußere Feld verstärkt. Die Ursache für die bei **E-3c** deutlich schwächere Wirkung im Vergleich zu **Z-3c** liegt vermutlich in einer partiellen Konjugation des α -Naphthylrings mit der C-N-Doppelbindung, d. h. einer Drehung des aromatischen Systems in Richtung der C-N-Doppelbindungsebene, wodurch sich die Ausrichtung des durch den Arylring induzierten Feldes ändert.

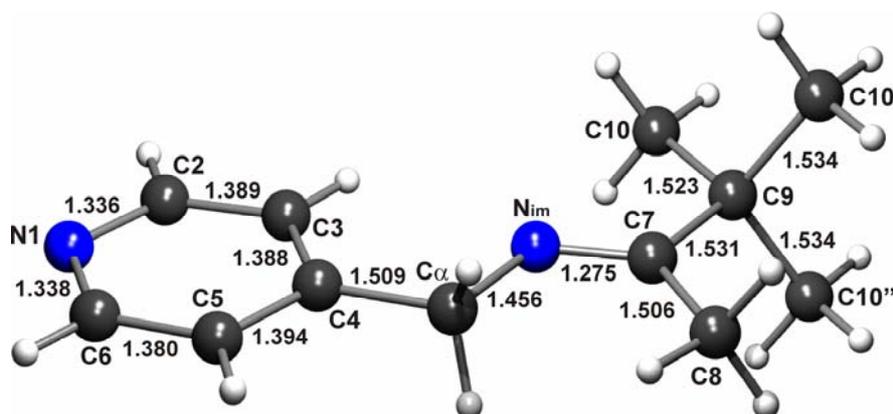


Abbildung 2-16. Molekülstruktur von **3e** mit ausgewählten Bindungslängen (in Å)

Röntgenfähige Einkristalle von **3e** waren nach einer Feststoffdestillation aus der unterkühlten Schmelze zugänglich. Wie in Abbildung 2-16 zu erkennen ist, liegt das Azomethin **3e** im festen Zustand in der *E*-Konfiguration vor (analog zur Lösung, S. 33). Die Bindungsverhältnisse ähneln denen in **Z-3c**. Die Bindungen C4-C α und C α -N_{im} sind mit 1.509 Å und 1.456 Å um ca. 0.01 Å kürzer als in **Z-3c**. Die C-N-Doppelbindung deckt sich in ihrer Länge mit der in **Z-3c** (1.275 Å). Aufgrund des sterischen Anspruchs der *t*-Butylgruppe ist die Bindung C7-C9 (1.531 Å) um ca. 0.03 Å länger im Vergleich zur Bindung C7-C8 (**3e**: 1.506 Å, **Z-3c**: 1.500 Å).

3 Metall-4-iminomethylen-4*H*-pyridin-1-ide^[31]

3.1 Synthese und Eigenschaften

Metallorganische Verbindungen, zu denen auch die Metall-4-iminomethylen-4*H*-pyridin-1-ide gezählt werden können, lassen sich auf unterschiedliche Art und Weise herstellen. Die Deprotonierung von CH-aciden Verbindungen mit starken Basen (Metallierung), worunter auch die Umsetzung von Verbindungen besonders hoher CH-Acidität mit elementarem Metall (Redoxreaktion) fällt, der Metall-Halogen-Austausch (z. B. *GRIGNARD*-Reagenzien, Lithiumorganyle) und der Metall-Metall-Austausch (z. B. Transmetallierung, Metathese) finden häufig Anwendung.

Die Einführung der Metalle Lithium, Natrium, Kalium und Magnesium in die Azomethine **3a-e** gelingt durch Deprotonierung (Metallierung) der benzyliischen α -CH₂-Gruppe mit starken Basen verschiedener Substanzklassen wie Metallorganyle, Metallamide und Hydride (Abb. 3-1). Daraus resultiert die Klasse der Metall-4-iminomethylen-4*H*-pyridin-1-ide **MP** (**M** = Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺).

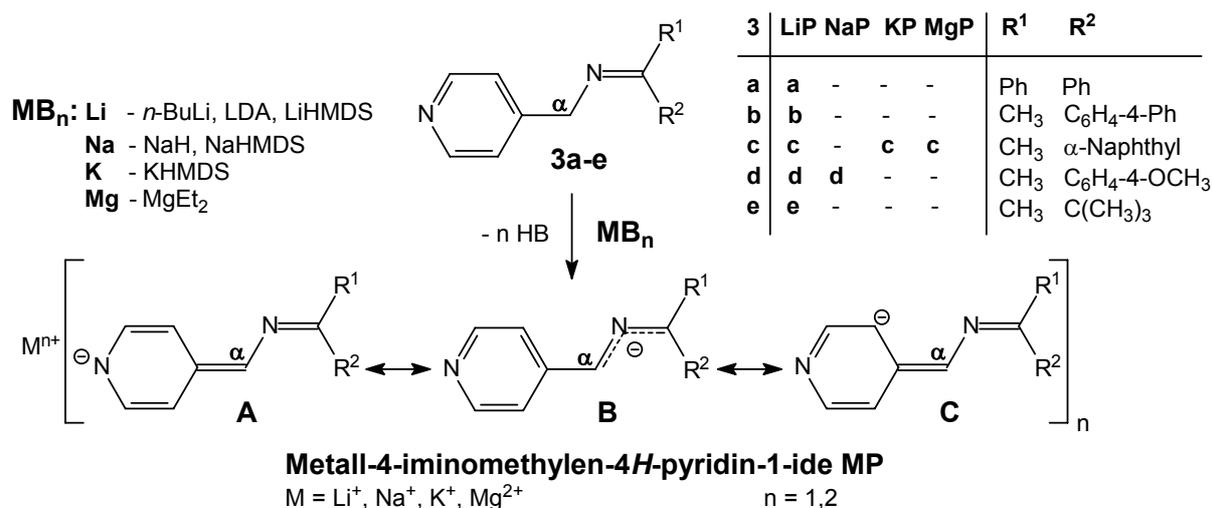


Abbildung 3-1. Darstellung der Metall-4-iminomethylen-4*H*-pyridin-1-ide **MP** durch Metallierung der Azomethine **3** und die Mesomerie im Azomethinanion; M = Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺; n = 1, 2

Die negative Ladung der Azomethinanionen ist stark delocalisiert. Unter den vielen möglichen mesomeren Grenzstrukturen zeigt Abbildung 3-1 nur die, welche hauptsächlich zum Resonanzhybrid beitragen: ein 4-Alkyliden-1,4-dihydropyridin **A**, von dem die größte Beteiligung anzunehmen ist, ein 2-Aza-allylanion **B**, in dem das vorher positiv polarisierte Iminkohlenstoffatom partiell negativ geladen ist, und ein 4-Alkyliden-3,4-dihydropyridin **C**, in dem die Kohlenstoffatome C3/5 partiell negativ geladen sind. Die Beteiligung dieser Strukturen am Resonanzhybrid lässt sich aus den Ergebnissen der NMR-Untersuchungen (S. 53-58) und den berechneten Ladungsverteilungen der Anionen von **Z/E-3c** sowie dem

Modellsystem **m1** bzw. **m1(-)** und **m2a-e** ableiten (Kap. 5, S. 114). Natürlich darf der Einfluss der Metallkoordination auf die Elektronenverteilung nicht vernachlässigt werden (Abschnitt 3.2, S. 42, Kap. 5, S. 114).

In Abhängigkeit von den Resten R¹, R² sind die Metall-4*H*-pyridin-1-ide **MP** intensiv farbig: tiefrot (**MPe**), magenta (**MPa,d**) und tiefblauviolett (**MPb,c**). Das Metallkation hat dagegen kaum Einfluss auf die Farbe.

Die Synthese der Metall-4-iminomethylen-4*H*-pyridin-1-ide **MP** erfolgt in trockenen, aprotischen Lösungsmitteln wie THF, Diethylether, Dioxan, DMSO oder Pyridin, unter Schutzgasatmosphäre und in Abhängigkeit vom Lösungsmittel (Smp., Polarität) sowie von der Reaktivität der Base bei Temperaturen von -78 °C bis RT. Für die *in situ*-Darstellung, vor allem der Lithiumverbindungen **LiP**, ist THF das Lösungsmittel der Wahl, da sich die Metall-4*H*-pyridin-1-ide **MP** mit Ausnahme der Magnesiumverbindungen **MgP** sehr gut darin lösen. Dioxan, Pyridin und DMSO, die ebenfalls ein hervorragendes Lösungsverhalten für die Metall-4*H*-pyridin-1-ide **MP** zeigen, wurden nur bei Reaktionen eingesetzt, für die eine erhöhte Reaktionstemperatur erforderlich war. Die Isolierung der Metall-4*H*-pyridin-1-ide **MP** ist durch Ausfällen aus den THF-Lösungen mit Diethylether oder der ausschließlichen Verwendung von Diethylether als Lösungsmittel bei der Synthese möglich.

Ausbeute und Reinheit der Metall-4-iminomethylen-4*H*-pyridin-1-ide **MP** hängen von der eingesetzten Base und dem Lösungsmittel ab. Tabelle 3-1 fasst die Synthesebedingungen, die geeigneten Lösungsmittel sowie die Vorteile und Einschränkungen der verschiedenen Basen zusammen.

Während es sich bei LDA, MHMDS und NaH um nicht-nukleophile Basen handelt, können die Metallorganyle *n*-BuLi und MgEt₂ als Nukleophile agieren und einen Alkylrest auf die C-N-Doppelbindung übertragen oder den Pyridinring in 2-Position alkylieren.^[50] Diese Nebenreaktionen sind aber unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen nicht aufgetreten. Trotzdem sollte man beim Einsatz von *n*-BuLi und MgEt₂ die Reihenfolge der Zusammengabe von Azomethin und Base einhalten: Das Azomethin wird vorgelegt und nach Kühlung langsam eine Lösung der Base zugetropft.

Aus folgenden Gründen hat sich die Verwendung von *n*-BuLi zur *in situ*-Darstellung der Lithium-4-iminomethylen-4*H*-pyridin-1-ide **LiP** bewährt (siehe Tab. 3-1): 1) Die Metallierung der Azomethine **3a-e** ist bei stöchiometrischem Einsatz des Reagens wegen seiner hohen Basizität nahezu vollständig. 2) *n*-BuLi ist in Form von handelsüblichen Lösungen leicht löslich in THF oder Diethylether. 3) Einziges Nebenprodukt ist *n*-Butan, das als Gas aus der Reaktionslösung entweicht. Damit lassen sich die Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **LiP** ohne Isolierung und Reinigung sauber gewinnen.

Tabelle 3-1. Überblick der Synthesebedingungen zur Darstellung der Metall-4*H*-pyridin-1-ide **MP**, der geeigneten Lösungsmittel, Vorteile und Einschränkungen verwendeter Basen

Base	Bedingungen	Vorteile	Einschränkungen
<i>n</i> -BuLi	T ¹ = -78 °C LM = THF RZ ² = 1-3 h	<i>n</i> -Butan als einziges NP ³ ; gute Löslichkeit der Base; nahezu vollständiger Umsatz (> 95 %);	Reihenfolge der Zugabe von Azomethin und Base sollte beachtet werden
LDA, MHMDS ⁴	T ¹ = -20 °C LM = Diethylether RZ ² = 4-8 h	saubere Isolierung von MP , da Edukte und anfallendes Amin im Vergleich zu MP gut löslich sind	schwächere Basizität als <i>n</i> -BuLi – kein vollständiger Umsatz; anfallendes Amin muss für weitere Umsetzungen entfernt werden (Nebenrktn.); Ausbeute ca. 80-90 %;
NaH	T ¹ ≥ RT LM = Pyridin, DMSO RZ ² = mehrere Tage	H ₂ als einziges NP ³ ; gute Reaktivität in DMSO (intermediäre Bildung des Dimsyl-anions)	schwächere Basizität als <i>n</i> -BuLi – kein vollständiger Umsatz; schlechte Löslichkeit in THF, Diethylether (kaum Umsatz); MP aus den hochsiedenden LM schlecht isolierbar; nicht umgesetzte Base muss vor weiteren Umsetzungen entfernt werden; Ausbeute ca. 30-40 %;
MgEt ₂	T ¹ = 0 °C bis RT LM = THF RZ ² = 6-12 h	Ethan als einziges NP ³ ; gute Löslichkeit der Base;	schwächere Basizität als <i>n</i> -BuLi – kein vollständiger Umsatz; MgP fällt teilweise aus; Ausbeute ca. 50-60 % (isoliert);

¹ T entspricht der Temperatur bei Zugabe der Base oder des Azomethins, die für etwa 1 h gehalten wird; ² RZ – Reaktionszeit bei RT; ³ NP – Nebenprodukt; ⁴ MHMDS – Metallhexamethyldisilazid (M = Li, Na, K)

Die Metallierung der Azomethine **3a-e** mit ZnEt₂ oder Zn(HMDS)₂ führte weder bei RT noch bei erhöhter Temperatur (THF, 65 °C oder Toluol, 110 °C) zu den entsprechenden Zink-bis(4*H*-pyridin-1-iden) **ZnP**, was mit einem höheren kovalenten Anteil der Zn-C/N-Bindung im Vergleich zur M-C-Bindung in *n*-BuLi und MgEt₂ oder der Li-N-Bindung in LiHMDS korreliert.^[51] Des Weiteren findet keine Alkylierung der C-N-Doppelbindung durch ZnEt₂ statt. Frühere Arbeiten zur Einführung von Zink in 4-Alkylpyridine durch Metathese zwischen den entsprechenden Lithium- oder Natriumpyridiniden und Zinkchlorid^[52] führten nicht zu Alkalimetall-freien Zinkverbindungen. Daher ist dieser Ansatz zur Synthese von **ZnP** nicht herangezogen worden.

Betrachtet man die Metallierung als Säure-Base-Gleichgewicht, so kann man durch die Basizität des Metallierungsreagenz Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts nehmen. Die Acidität der benzyliischen α-CH₂-Gruppe in **3a-e** wird größtenteils durch die

elektronenziehenden Eigenschaften des Pyridinrings, der C-N-Doppelbindung und der Reste R^1 , R^2 sowie deren Vermögen bestimmt, die negative Ladung durch Ausbildung eines ausgedehnten konjugierten π -Systems zu stabilisieren.

Die Azomethine **3a-e** lassen sich in geringem Maß schon durch KO t Bu deprotonieren. *t*-Butanol hat den pK_a -Wert 18. Mit LiHMDS, dessen konjugierte Säure HMDSH einen pK_a -Wert von ca. 30 aufweist^[53], lassen sich die Azomethine schon nahezu vollständig deprotonieren (Ausbeute ca. 90 %). Damit liegt der pK_a -Wert der Azomethine **3a-e** zwischen 20 und 30.

Die Acidität der Methylgruppe in den Azomethinen **3b-e** ($R^1 = \text{CH}_3$) steht hinter der der α -CH₂-Gruppe zurück, da das entstehende Aza-enolat bzw. 1-Aza-allylanion den Pyridinring nicht in die Konjugation einbezieht (Abb. 3-2). Bei keinem der vier Azomethine **3b-e** ist das isomere Anion direkt (NMR-Messungen) oder indirekt (Produktverteilung nach Umsetzung mit Elektrophilen) beobachtet worden.

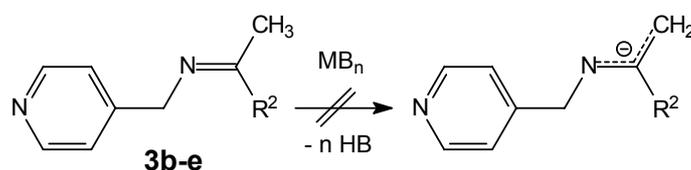


Abbildung 3-2. Die Aza-enolate bzw. 1-Aza-allylanionen (Deprotonierung der Methylgruppe) von **3b-e** sind nicht beobachtet worden

BERGBREITER und NEWCOMB^[54] hingegen beschrieben die nahezu ausschließliche Bildung von 1-Aza-allylanionen aus *N*-Benzylketiminen bei der Umsetzung mit Lithiumamiden sowie die Isomerisierung des 2-Aza-allylanions vom 3-Pentanon-*N*-benzylimin (**14**) zum 1-Aza-allylsystem (Abb. 3-3).

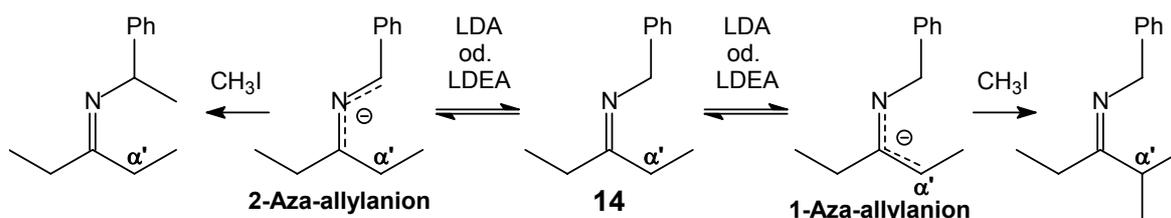


Abbildung 3-3. Isomerisierung des 2-Aza-allylanions vom Azomethin **14**

Sitzt das Stickstoffatom in der 1-Position des Aza-allylsystems, kann es die dort lokalisierbare negative Ladung besser stabilisieren als ein Kohlenstoffatom. Ersetzt man aber einen Alkylrest am Iminkohlenstoff durch einen Arylrest, so gleicht dieser die Stabilisierung durch das Stickstoffatom mehr als aus, und das 2-Aza-allylanion ist thermodynamisch stabiler, was die Deprotonierung des Acetophenon-*N*-benzylimins (**15**)^[54,55] verdeutlicht (Abb. 3-4).

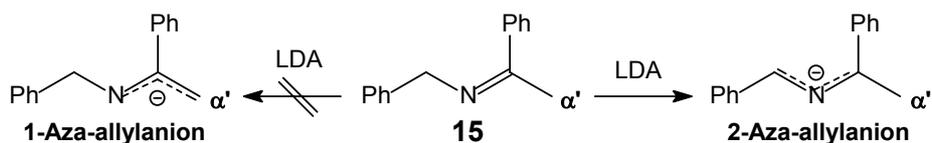


Abbildung 3-4. Keine Isomerisierung des 2-Aza-allylanions vom *N*-Benzylimin **15** zum 1-Aza-allylanion^[54,55]

Dieser Sachverhalt liegt auch der thermodynamischen Stabilität der Anionen von **3(a)b-d** zugrunde, die ein ähnliches Substitutionsmuster aufweisen: der Heteroaromat in benzyli-scher Position und der Arylrest (R^2) am Iminkohlenstoff. Darüber hinaus befindet sich der Pyridinstickstoff an einer Stelle, an der die negative Ladung lokalisierbar ist, wodurch er die gleiche Aufgabe wie das Stickstoffatom im 1-Aza-allylanion übernimmt (Abb. 3-1, Struktur **A**, S. 38). Letzteres ist wahrscheinlich ausschlaggebend für die Stabilität des 4*H*-Pyridin-1-idanions von **3e**, das keinen aromatischen Rest am Iminkohlenstoff trägt und dennoch keinerlei Isomerisierungsneigung zeigt.

Ausführliche Untersuchungen zum Thema der 2-Aza-allylanionen sowie von (Di)Aza-pentadienyl- und (Di)Azaheptatrienylanionen, die allgemein als Azapolyenylanionen zusammengefasst werden können, sind von zahlreichen Arbeitsgruppen^[56,57,58,59,60,61,62], vor allem *KAUFFMANN et al.*^[55,63,64], *HUNTER et al.*^[65], *PEARSON et al.*^[66,67], *WÜRTHWEIN et al.*^[68], *GRIGG et al.*^[69] sowie *HOPPE* und *SCHÖLLKOPF*^[70,71] durchgeführt worden.

3.2 Koordinationsmöglichkeiten des Metallkations

Bindungen zwischen Metallkationen und Molekülanionen in metallorganischen Verbindungen werden sowohl von kovalenten als auch ionischen (elektrostatischen) Wechselwirkungen bestimmt, wobei der jeweilige Anteil im Wesentlichen von Größe, Ladung und Elektronegativität des Metallkations, vom Hybridisierungsgrad und von der Elektronegativität der Ligandatome im Molekülanion sowie der Koordination von Solvenzien oder Kosolvenzien abhängt.^[72,73]

In Carbanionen mit konjugiertem π -System findet man das Lithiumion oft in einer überbrückenden Position zwischen zwei oder mehreren Zentren negativer Ladung. *SCHLEYER et al.* berechneten für die monomeren Metallorganyle aus Alkalimetallkationen und Allylanion^[74], dem einfachsten π -konjugierten System, eine symmetrische Überbrückung, die sich durch die Kristallstruktur von Allyllithium und anderen Derivaten bestätigte^[75]. Das Benzylanion bietet dem Lithiumion mehr als eine überbrückende Position an. Kristallstrukturanalysen von Benzyl-lithium sowie *ab initio*- und semiempirische Berechnungen belegen die Bevorzugung der η^3 -Koordination durch die Kohlenstoffatome C_{α} , C_{ipso} und C_{ortho} vor der η^5 -Koordination über dem aromatischen Ring (Abb. 3-5).^[73,76]

Dagegen bedient Benzylkalium im Festkörper sowohl η^3 -Koordination durch die C-Atome C_α , C_{ipso} und C_{ortho} als auch η^6 -Koordination durch den gesamten Arylring.^[77]

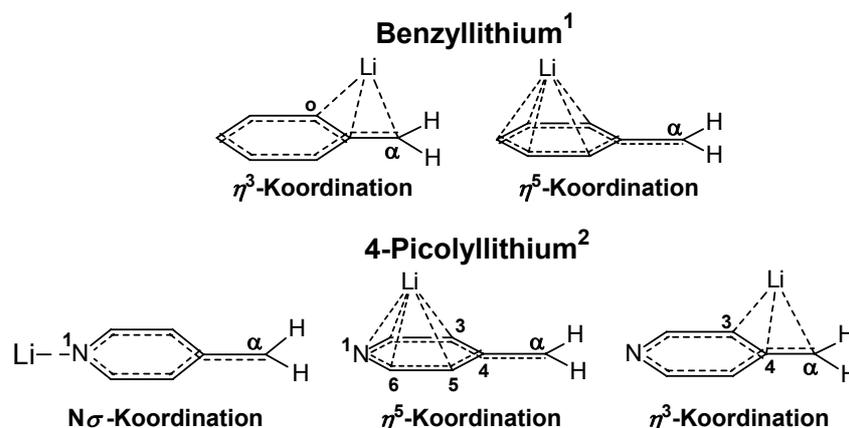


Abbildung 3-5. Monomere Koordinationsmodi des Lithiumions an das Benzyl- und das 4-Picolylanion; ¹ auch exp. beobachtet^[76]; ² nur $N\sigma$ -Koordination exp. beobachtet^[25]

Während für metallierte bzw. lithiierte 2-Alkylpyridine eine Reihe strukturanalytischer Daten vorliegen^[78], sind nur wenige entsprechende Beispiele für metallierte (lithiierte) 4-Alkylpyridine in der Literatur beschrieben.^[25,52,73] ANDERS *et al.* gelang die strukturelle Aufklärung von lithiiertem 4-Ethylpyridin und 4-*i*-Propylpyridin sowohl in fester Phase durch Kristallstrukturanalyse als auch in Lösung durch ¹H,⁶Li-HOESY⁴-NMR-Spektroskopie, wonach das Lithiumion in beiden Phasen nur über das Pyridinstickstoffatom mit dem Molekülanion ($N\sigma$ -Koordination) wechselwirkt. Es handelt sich dabei um die ersten in der Literatur beschriebenen Festkörperstrukturen von Lithium-4-alkylden-4*H*-pyridin-1-iden.^[25] MO-theoretische Untersuchungen von monomeren Lithiumstrukturen des 4-Picolyllithiums (Abb. 3-5), die den Einfluss des Pyridinstickstoffs auf deren relativen Stabilitäten im Vergleich mit den entsprechenden Benzyllithiumstrukturen zum Inhalt hatten, erbrachten allerdings eine Bevorzugung der η^5 -Koordination über dem Pyridinring vor der $N\sigma$ -Koordination am Pyridin-N-atom und der η^3 -Koordination durch die Atome C3, C4 und C_α , wobei die energetischen Unterschiede zwischen η^5 - und η^3 -Koordination klein sind.^[73]

Wie aus NMR-Ergebnissen (Abschnitt 3.3, S. 53 ff) und DFT-Rechnungen (Kap. 5, S. 114) hervorgeht, besitzen die 4-Iminomethylen-4*H*-pyridin-1-idanionen **P(-)** fünf Zentren, an denen aufgrund der Mesomerie die Ladung lokalisiert werden kann: das Pyridinstickstoffatom N1, die Kohlenstoffatome C3/5, das α -Kohlenstoffatom und das Iminkohlenstoffatom C7, die für eine bindende Wechselwirkung mit dem Metallion in Frage kommen (Abb. 3-6).

⁴ siehe Abkürzungsverzeichnis

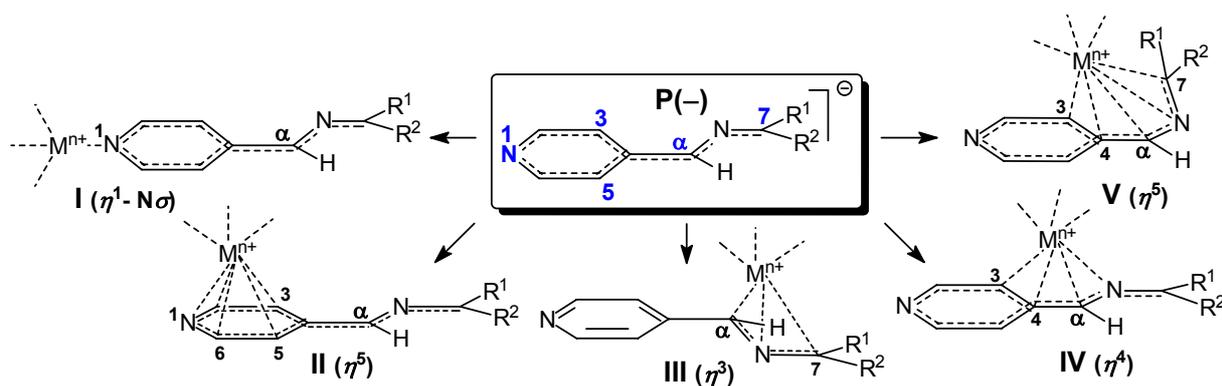


Abbildung 3-6. Mögliche, von bekannten Komplexen mit Aryl- und Allylsystemen abgeleitete Koordinationsweisen von Metallkationen an die Anionen **P(-)**

Fasst man die Ergebnisse verschiedener experimenteller^[52,73,76,25] und theoretischer^[68,79] Studien zusammen, so lassen sich im Wesentlichen fünf Koordinationsmodi der Metallkationen an die 4*H*-Pyridin-1-idanionen **P(-)** diskutieren (Abb. 3-6). Struktur **I** stellt eine η^1 -Koordination des Metallions durch das Stickstoffatom N1 in der Ebene des Pyridinrings ($N\sigma$) ohne Beteiligung des konjugierten π -Systems dar und leitet sich von den Strukturen des lithiierten 4-Ethylpyridins und 4-*i*-Propylpyridins ab.^[25] In den Strukturen **II-V** erfolgt die Koordination durch mehrere Atome des konjugierten π -Systems mit Haptizitäten (η) von 3, 4 oder 5. Die Strukturen **II** (Koordination über dem Hetarylring) und **III** (Koordination durch ein 2-Aza-allylanion) beruhen auf experimentellen und theoretischen Untersuchungen zum Allyl- und Benzylolithium.^[73-76] Das Metallion in den Strukturen **IV** und **V** bezieht sowohl das $C\alpha$ -Atom und die Iminfunktionalität (N_{im^-} , C7-Atom) als auch den heteroaromatischen Ring (C3-, C4-Atom) in die Koordination ein, wodurch die Einheit aus den Atomen C3, C4, $C\alpha$, N_{im} und C7 im Fall der Struktur **V** (η^5) eine U-förmige Geometrie annimmt.

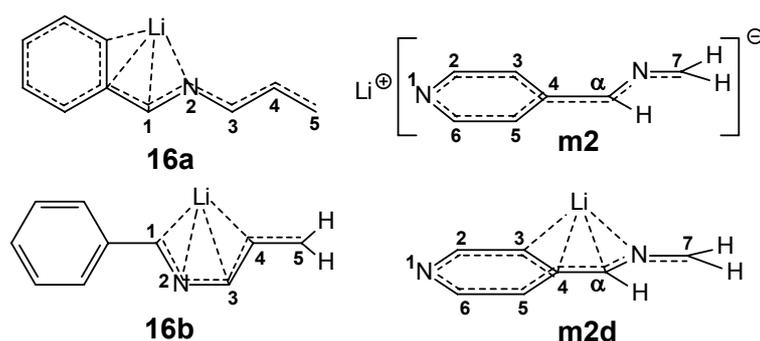


Abbildung 3-7. η^4 -Koordinationsmodi **16a,b**^[68h] in 2-Azapentadienylanionen und **m2d** unter Einbeziehung der (Het)Arylringe; laut DFT-Rechnungen ist **m2d** das stabilste Monomer der fünf möglichen monomeren Strukturen **I-V** (Abb. 3-6)

Struktur **IV** ist ein Analogon des von *WÜRTHWEIN et al.* in semiempirischen Berechnungen (MNDO) gefundenen Minimums **16a** (Abb. 3-7) einer Phenyl-substituierten 2-Azapentadienyllithiumverbindung, in der das *ipso*-C- und das *ortho*-C-Atom des Phenylrings in die

Koordination des Lithiums einbezogen wird. Die 2-Azapentadienyleinheit besitzt eine W-förmige Anordnung der Atome C1, N2 und C3-C5. Allerdings ist die isomere, sichelförmige Geometrie **16b**, die das Lithiumion ebenfalls η^4 -koordiniert, laut MNDO-Ergebnissen stabiler als **16a**.^[68h] DFT-Untersuchungen der fünf möglichen Koordinationsmodi des Lithiumions am 4*H*-Pyridin-1-idanion des Modellsystems **m2** (Strukturen **I-V**, Abb. 3-6), das sich vom Azomethin aus Formaldehyd und 4-Picolylamin ableitet (**m1**, Abb. 3-7), ergeben für die monomeren Strukturen (Gasphase) eine deutliche Bevorzugung der π -Koordination gegenüber der $N\sigma$ -Koordination^[68h,73,80], da das Metallion eine höhere Koordinationszahl aufweist und damit eine stärkere Absättigung seiner Elektronenlücke erfährt. Im stabilsten Monomer **m2d** (Abb. 3-7) kann man die Anordnung der Atome C3, C4, C α , N_{im} und C7 bezüglich ihrer Geometrie als Sichelform beschreiben, was sich hinsichtlich der Stabilität mit den Ergebnissen von WÜRTHWEIN *et al.* deckt (**16a,b**, Abb. 3-7). Eine ausführliche Beschreibung der optimierten Geometrien (Bindungslängen, Bindungswinkel), der absoluten und relativen Energien, der Ladungsverteilung (NBO-Analyse) sowie den Vergleich von experimentellen und berechneten ¹³C-NMR-Verschiebungen ist im *Kapitel 5*, S. 109 ff nachzulesen.

Solvatation durch Lösungsmittelmoleküle oder Kosolvenzien und Aggregation der monomeren Einheiten können aber im Allgemeinen energetisch weniger günstige η^1 -Koordinationen und im speziellen die $N\sigma$ -Koordination der Metalle am Pyridin-N-atom kompensieren (Abbn. 3-8, 3-9).^[68,25,80]

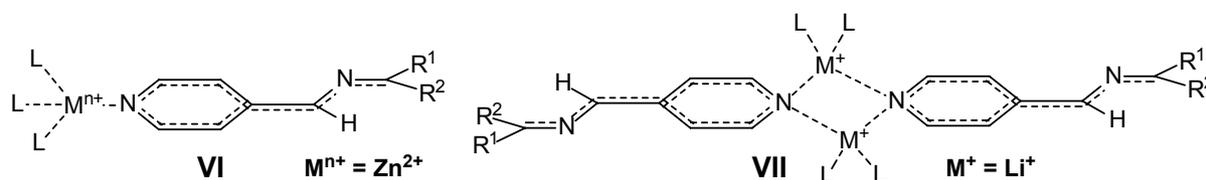


Abbildung 3-8. Stabilisierung der η^1 - $N\sigma$ -Koordination durch Solvatation und Aggregation: mögliche monomere und dimere Struktur der Metall-4*H*-pyridin-1-ide **MP**

Dadurch bilden sich monomere (**VI**, Abb. 3-8), dimere (**VII**, Abb. 3-8) oder oligomere bzw. polymere Strukturen (Abb. 3-9) aus. Letztere können durch die Vielzahl der möglichen koordinativen Wechselwirkungen des Metalls mit dem π -System eine breite Strukturvarianz aufweisen. Abbildung 3-9 zeigt nur eine kleine Auswahl von sechs dieser oligomeren bzw. polymeren Verknüpfungen unter Einbeziehung der in Abbildung 3-6 vorgestellten Koordinationsarten des Metalls an das 4*H*-Pyridin-1-idion.

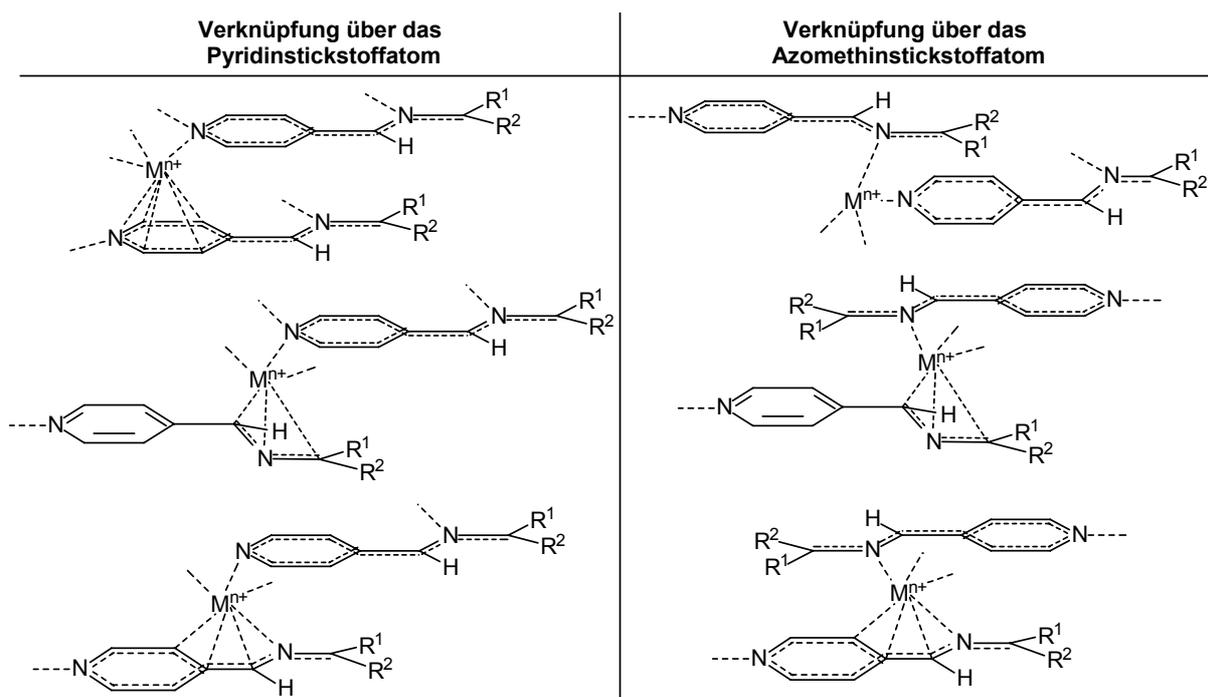


Abbildung 3-9. Mögliche Verknüpfungen der Metall-4H-pyridin-1-ide **MP** zu oligomeren oder polymeren Strukturen

Im Folgenden werden sechs Festkörperstrukturen metallierter 4-Alkyliden-4H-pyridin-1-ide vorgestellt (**18/19**, **21**: S. 46/47, **22**: S. 48-50, **LiPe**: S. 52), die eine ausschließliche $N\sigma$ -Koordination (stabilisiert durch Aggregation und Solvataion) oder eine Kombination aus $N\sigma$ -Bindung und Wechselwirkung mit dem konjugierten π -System aufweisen.

Die von *ANDERS et al.* synthetisierten Lithiumkomplexe **18** und **19a,b**^[25] der am $C\alpha$ -Atom deprotonierten 4-Alkylpyridine **17a,b** (Abb. 3-10) kristallisieren als Dimere, in denen das 4H-Pyridin-1-idanion als $\mu\text{-}\eta^1:\eta^1$ -Ligand fungiert (Strukturtyp **VII**, Abb. 3-8).

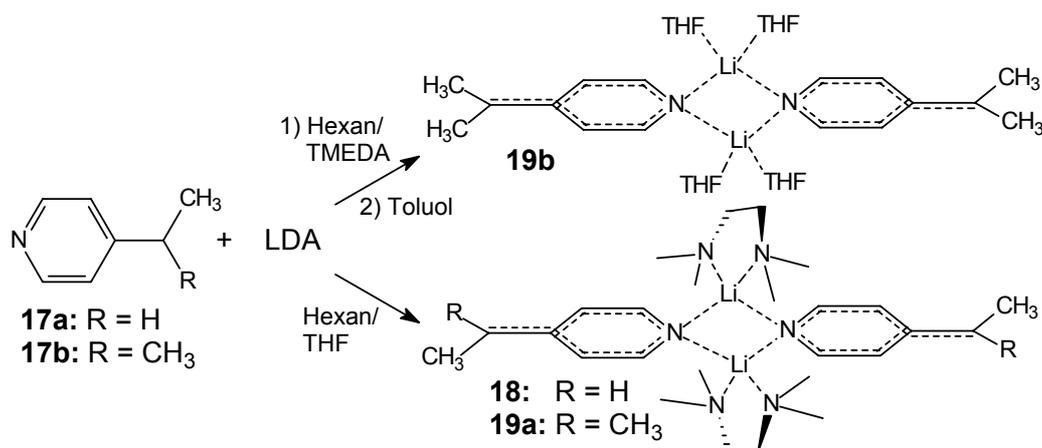


Abbildung 3-10. Schematische Darstellung der dimeren Lithiumkomplexe **18** und **19a,b**

Der Pyridinstickstoff verbrückt jeweils zwei Lithiumionen in symmetrischer (**19b**) oder unsymmetrischer (**18**, **19a**) Weise miteinander. Das Lithium sättigt seine Koordinationssphäre durch ein Molekül des Kosolvenz TMEDA (**18**, **19a**) bzw. zwei Lösungsmittelmoleküle

THF (**19b**) ab und besitzt damit tetraedrische Geometrie (Abb. 3-10). Die Ausbildung von Dimeren ist bei Lithiumamiden mit mono- oder bidentaten Liganden häufig beobachtet worden.^[81]

Im Verlauf der Diplomarbeit zum Thema „Metallierte 4-Alkyliden-1,4-dihydropyridine und ihre Umsetzung mit Elektrophilen“^[52] konnten ausgehend von 4-Diphenylmethylpyridin (**20**) durch Deprotonierung der C α -Position mit KHMDS (in Diethylether) röntgenfähige Kristalle des Kalium-4-(diphenylmethylen)-4*H*-pyridin-1-ids [(C₂H₅)₂OKC(4-NC₅H₄)Ph₂] (**21**) erhalten werden (Abb. 3-11).

Aufgrund des größeren Ionenradius und der leichteren Polarisierbarkeit im Vergleich zum Lithium nutzt das Kaliumion neben der N σ -Koordination auch die Wechselwirkung mit dem konjugierten π -System über die Atome N1 und C2 sowie C α , C7 und C8 des Triaryl-methanidions **20(-)**. Ein Kaliumion wechselwirkt mit drei 4*H*-Pyridin-1-idanionen **20(-)** auf jeweils verschiedene Art und Weise (I-III, Abb. 3-11, rechts).

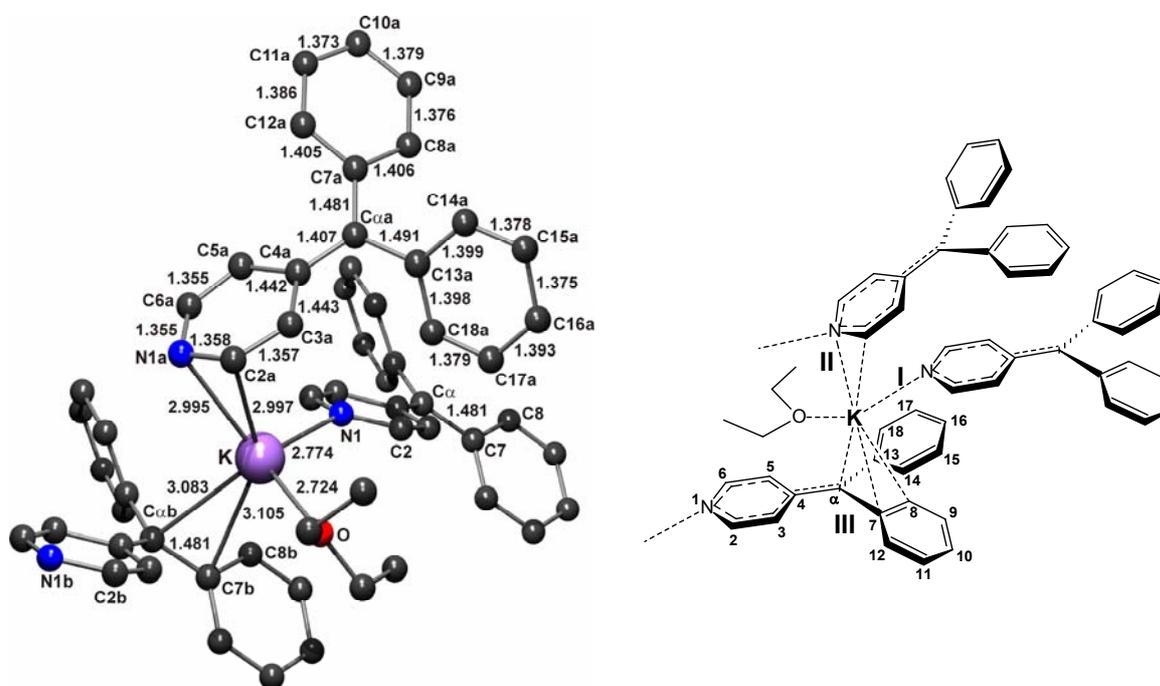


Abbildung 3-11. Kristallstruktur mit Bindungslängen (Å) und schematische Darstellung der polymeren Kaliumverbindung **21** [(Et₂O)KNC₅H₄C α (Ph)₂]_∞; K-C8b 3.233 Å

Die Vielseitigkeit des Kaliums, mit seinen carbanionischen Koordinationspartnern in unterschiedlicher Weise zu wechselwirken, ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen.^[82,83,84,85,86]

Ähnlichkeiten zum Koordinationsmodus im Kaliumkomplex **21**, welche die bevorzugte π -Koordination des Kaliums an delokalisierte Anionen bestätigen, zeigen die Kristallstrukturen des monomeren Kalium-2-(diphenylmethylen)-2*H*-pyridin-1-ids [(THF)(PMDTA)KC(2-NC₅H₄)Ph₂]^[87], des monomeren Kalium-triphenylmethanid-komplexes

[(THF)(PMDTA)KCPH₃]^[88] (ohne THF^[89]) oder der polymeren Komplexe [(Diglyme)KCPH₃]_∞^[89] und [(THF)KCPH₃]_∞^[89] (Abb. 3-12).

Eine Kombination von Nσ- und π-Koordination ist vermutlich auch für die Wechselwirkung des Kaliums im Komplex mit den 4-Iminomethylen-4*H*-pyridin-1-iden **P(-)** zu erwarten.

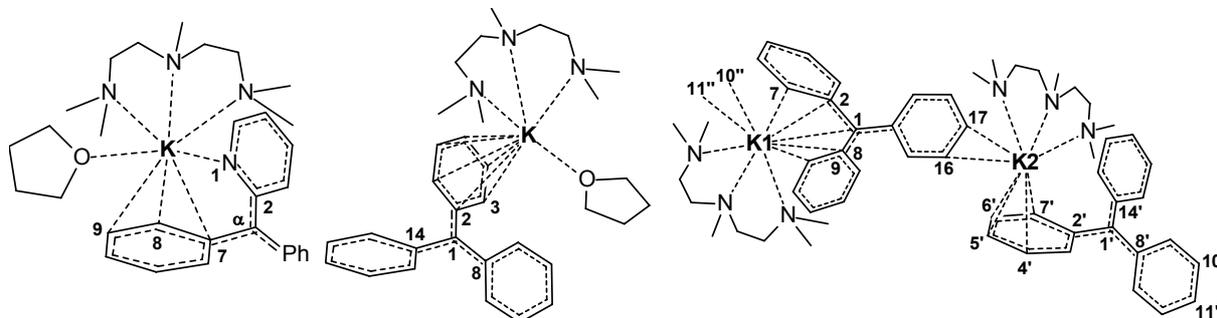


Abbildung 3-12. Kaliumkomplexe mit π-Koordination^[87,88,89]

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Festkörperstrukturen des Ethyl-zink-4-(diphenylmethyl)-4*H*-pyridin-1-ids **22** (Abbn. 3-13, 3-14) und des lithiierten Azomethins **LiPe** (R¹ = CH₃, R² = *t*-Bu) (Abb. 3-18, S. 52) liefern zusätzliche Belege für die Bevorzugung der Nσ-Koordination in fester Phase.

Das Alkyl-zink-4*H*-pyridin-1-id **22** entstand über einen langen Reaktionszeitraum (mehrere Monate) durch Einwirkung von ZnEt₂ auf das 4-(Diphenylmethyl)pyridin (**20**) bei RT. Die Umsetzung von **20** mit einem halben Äquivalent ZnEt₂ führt nicht zum gewünschten Zink-bis(4*H*-pyridin-1-id) **23**, sondern bleibt auf der Stufe der Verbindung **22** stehen (Abb. 3-13).

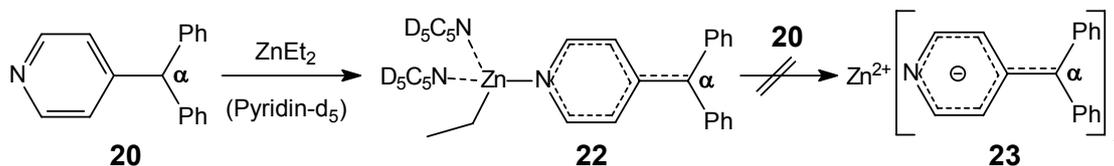


Abbildung 3-13. Deprotonierung von **20** mit ZnEt₂ – Bildung des Alkyl-zink-4*H*-pyridin-1-ids **22**

Um den Verlauf der Reaktion verfolgen zu können, wurde das Experiment in deuteriertem Pyridin durchgeführt. Aber aufgrund der nur sehr langsamen Protonenabstraktion konnten keine verwertbaren NMR-Daten gewonnen werden. Nach Auskristallisieren von **22** war dessen Konzentration in der überstehenden Lösung so klein, dass die entsprechenden Signale von denen des in der Lösung in erheblich größeren Mengen vorhandenen Ausgangsstoffs **20** (nicht umgesetzt) überdeckt wurden.

Das Zinkdication wechselwirkt in einem verzerrten Tetraeder mit vier einzähnigen Liganden: einem 4*H*-Pyridin-1-idanion, einem Ethylrest und zwei neutralen, perdeuterierten Pyridinmolekülen (Lösungsmittel), wobei die vier Liganden ausschließlich als σ-Donoren agieren.

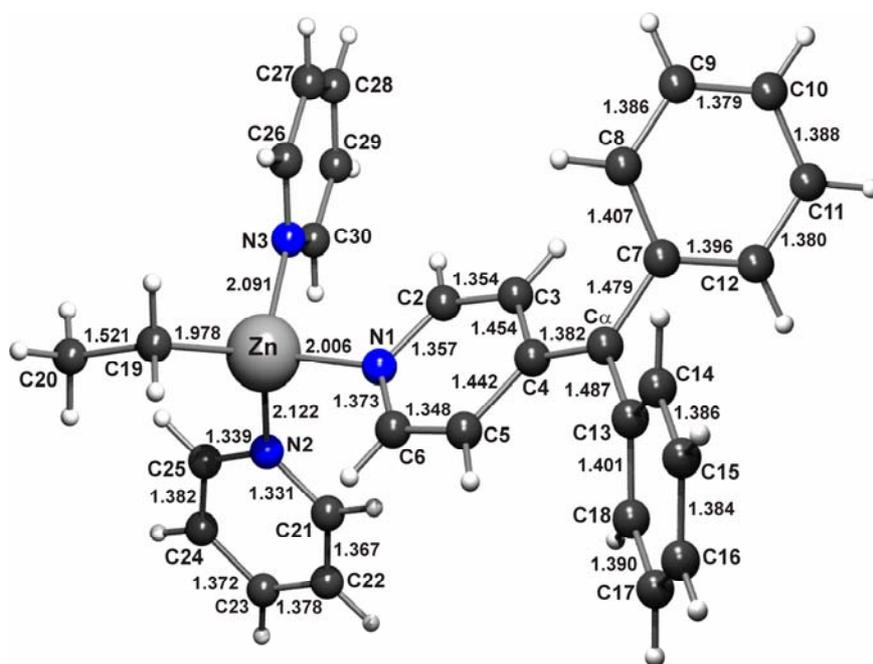


Abbildung 3-14. Kristallstruktur der Zinkverbindung **22** mit ausgewählten Bindungslängen (in Å): C13-C14 1.401, C16-C17 1.377. Die zwei Pyridinliganden sind perdeuteriert (Lösungsmittel). Bindungen (Å) im zweiten Pyridin- d_5 -molekül: N3-C26 1.343, N3-C30 1.343, C26-C27 1.371, C27-C28 1.367, C28-C29 1.380, C29-C30 1.373

Die Koordinationssphäre des Zn^{2+} -ions zeigt starke Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel (109.5°): eine Kontraktion der Winkel N1-Zn-N2 99.89° und N2-Zn-N3 100.49° sowie eine Aufweitung der Winkel N1-Zn-C19 120.31° und N3-Zn-C19 116.26° , die durch die elektrostatische Abstoßung der beiden negativ geladenen Liganden verursacht wird. Die beiden neutralen Pyridin- d_5 -moleküle stehen jeweils senkrecht zum 4*H*-Pyridin-1-idion als auch senkrecht zueinander. Das Zinkion befindet sich nicht exakt in der Ebene des 4*H*-Pyridin-1-idrings. Der Zn-N1-Abstand ist mit 2.006 Å nur geringfügig länger als der Zn-C19-Abstand (1.978 Å), was auf den höheren elektrostatischen (ionischen oder nicht-kovalenten) Anteil der Zn-N-Bindung hinweist. Die Zn-N-Abstände zu den neutralen Donormolekülen sind erwartungsgemäß länger (2.091 bzw. 2.122 Å).

Die gleichzeitige Anwesenheit von anionischen und neutralen Pyridineinheiten im Komplex **22** ermöglicht eine direkte Gegenüberstellung ihrer Bindungsverhältnisse. Dabei ist eine deutliche Verlängerung der N1-C2/N1-C6- und der C3-C4/C4-C5-Bindungen sowie eine Verkürzung der C2-C3/C5-C6-Bindung im anionischen Pyridinliganden zu beobachten. Die Bindungen zeigen keine Symmetrie bezüglich der N1-C4-Achse. Auch die Winkel C2-N1-C6 und C3-C4-C5 sind wiederum kontrahiert (113.4° bzw. 111.4°), wohingegen die Winkel N1-C2-C3 und N1-C6-C5 auf 125.7° bzw. 125.6° geweitet sind. In den neutralen Pyridin- d_5 -liganden liegen die Winkel im Bereich von 117.2 - 122.8° . Ein Vergleich mit den 4-Imino-methylpyridinen **3c** ($R^1 = CH_3$, $R^2 = \alpha$ -Naph) und **3e** ($R^1 = CH_3$, $R^2 = t$ -Bu) (Kap. 2, S. 36/37) liefert ähnliche Ergebnisse. Die Winkel zeigen hier allerdings eine größere Alternanz

(115.7-124.4°). Die C4-C α -Bindung kann mit einer Länge von 1.382 Å als konjugierte Doppelbindung eingeordnet werden (1.39 Å in Benzen). Sie ist deutlich kürzer als die anderen beiden zentralen C α -C-Bindungen zu den Phenylringen (1.479 Å bzw. 1.487 Å), d. h., dass die mesomere Grenzformel **A** in Abbildung 3-1 (S. 38) den Hauptanteil am Resonanzhybrid trägt. In den Azomethinen **3c** und **3e** beträgt die C α -C4-Bindungslänge 1.519 Å bzw. 1.509 Å. Die drei aromatischen Ringe in **22** nehmen eine propellerartige Anordnung ein. Die Phenylreste sind etwa um denselben Betrag – 44.2° (Diederwinkel C4-C α -C7-C8) bzw. 55.1° (Diederwinkel C4-C α -C13-C14) – aus der Ebene des 4*H*-Pyridin-1-idrings herausgedreht.

Auch der Zink-4*H*-pyridin-1-idkomplex **24** (Abb. 3-15) ermöglicht den direkten Vergleich zwischen amidischen und dativ gebundenen, neutralen Stickstoffliganden.^[90] Die amidischen Zn-N-Bindungslängen betragen ~ 1.97 Å und sind damit kürzer als im Zink-4*H*-pyridin-1-id **22** (Zn-N1 2.006 Å). Die neutralen Pyridinliganden in **24** weisen einen mittleren Zn-N-Abstand von 2.13 Å auf, der damit im Vergleich zum Zn-N3-Abstand in **22** (2.091 Å) deutlich, zum Zn-N2-Abstand (2.122 Å) nur geringfügig länger ist. Noch kürzere Zn-N-Abstände besitzt das in der Gasphase monomere Zn[N(SiMe₃)₂]₂ (Zn[HMDS]₂): 1.82 Å.^[91]

Neben den Metall-Donor-Abständen kann man zur Abschätzung des kovalenten Bindungsanteils bzw. der Stärke der dativen Bindungen auch die Donor-Metall-Donor-Winkel heranziehen (Abb. 3-15).^[92] Außerdem hängt die Stärke der dativen Zn-N-Bindung von der Art des anionischen Bindungspartners ab.^[92,93,94]

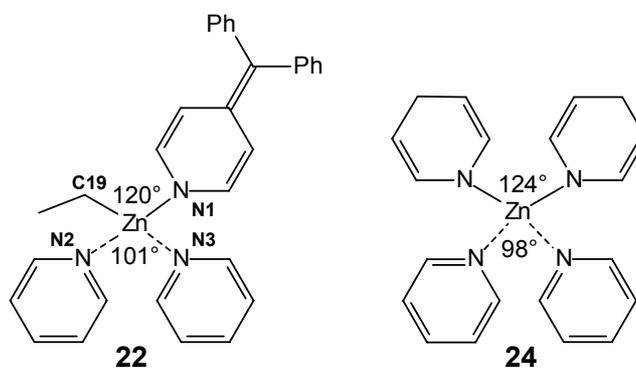


Abbildung 3-15. Vergleich der Zink-4*H*-pyridin-1-id-komplexe **22** und **24**^[90]

Die Komplexchemie von Pyridin-2-yl-liganden gestaltet sich, wie schon erwähnt^[78] (S. 43), weitaus vielseitiger als für Pyridin-4-yl-substituierte Verbindungen, was auf der günstigen räumlichen Nähe des Stickstoffatoms zu anderen Donorstellen beruht. Die Abbildungen 3-16 und 3-17 stellen einige Zinkkomplexe mit Pyridin-2-yl-liganden vor.

Bei der Umsetzung von [(THF)₂LiCH(2-Py)₂] mit ZnMe₂ erhielten *STALKE et al.* durch Transmetallierung den dimeren Zinkkomplex **25** (Abb. 3-16).^[95]

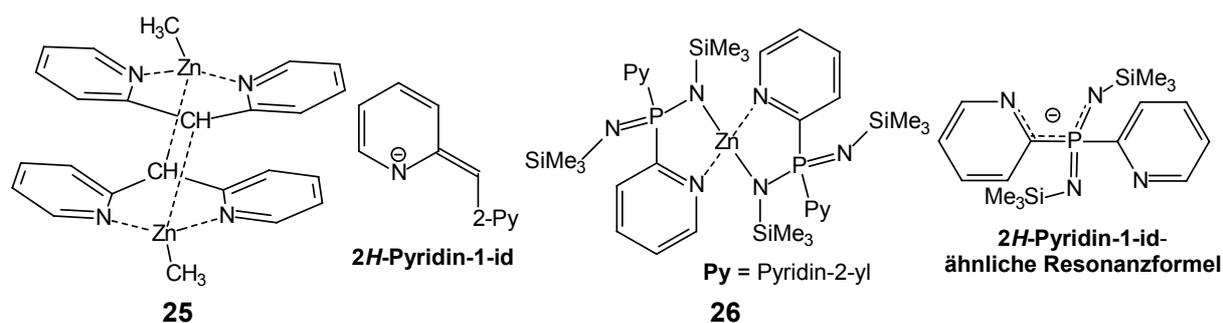


Abbildung 3-16. Zinkkomplexe mit Pyridin-2-yliganden^[95,96]

Der monomere Zinkkomplex **26** (Abb. 3-16) vereint wie **22** (Abb. 3-15) ebenfalls amidische und dative Zn-N-Wechselwirkungen. Der monoanionische Aminoimino-phosphoranatligand [2-Py₂P(NSiMe₃)₂]⁻ kann zum einen durch das heteroallyliche System N=P–N⁻ und zum anderen durch die beiden Pyridin-2-ylringe zwei voneinander wegweisende, jeweils bidentate Metallbindungsstellen aufbauen („Janus-faced“-Ligand).^[96] WESTERHAUSEN *et al.* schufen eine breite Palette von metallierten 2-Aminomethylpyridinderivaten (z. B. M = Li⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Sn²⁺, Ga⁺), unter anderen die drei Zinkverbindungen **27**^[97], **28**^[59b] und **29**^[59a] (Abb. 3-17).

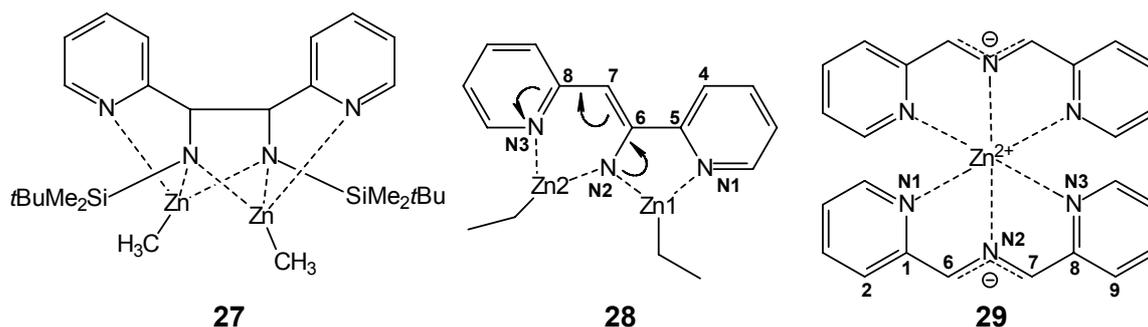


Abbildung 3-17. Drei von WESTERHAUSEN *et al.* synthetisierte Zinkkomplexe mit Pyridin-2-yliganden. Die Pfeile in Verbindung **28** sollen die formale Verschiebung von Elektronenpaaren zur mesomeren Struktur des 2H-Pyridin-1-ids andeuten^[97,59b,59a]

Röntgenfähige Kristalle des Lithium-4-(((1E)-1,2,2-trimethylpropyliden)amino)methylen)-4H-pyridin-1-ids **LiPe** (R¹ = CH₃, R² = *t*-Bu)^[31] wurden aus einer THF-Diethylether-Lösung bei RT erhalten. Da sich der Komplex (und damit auch der Kristall) durch Verlust von koordinierten THF oder eingeschlossenem Diethylether während der Messung zersetzt, ist die Auflösung nicht genügend hoch, um die komplette Strukturaufklärung unter Angabe von Bindungslängen und -winkeln zu ermöglichen. Dennoch kann man einige wertvolle Fakten aus dem in Abbildung 3-18 dargestellten Motiv der Molekülstruktur von **LiPe** ableiten. Die Verbindung präsentiert sich wie die Lithium-4H-pyridin-1-ide **18** und **19a,b** als Dimer, in dem die Lithiumionen Li1 und Li2 über die Pyridinstickstoffatome N1 und N1A der beiden Molekülanionen miteinander verbrückt sind ($\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$). Durch die Absättigung mit jeweils zwei THF-Molekülen weisen die Lithiumionen eine tetraedrische Koordinationssphäre auf.

Bezüglich der N_{im} -C7-Bindung besitzt das 4*H*-Pyridin-1-idanion wie auch das Eduktimin **3e** die *E*-Konfiguration, was ebenso für das Lithium-4*H*-pyridin-1-id **LiPc** ($R^1 = CH_3$, $R^2 = \alpha$ -Naphthyl) in Lösung gilt (NOESY-Spektroskopie, S. 56).

Ist im Kristall die Position des Lithiums auf die Wechselwirkung mit dem 4*H*-Pyridin-1-id-N-atom beschränkt, so kann sich das Koordinationsverhalten in Lösung durchaus flexibler gestalten. Die Mitwirkung des Imin- bzw. allylischen N-Atoms an der Aggregation (Abb. 3-9, S. 46) sollte im Hinblick auf das Reaktionsverhalten gegenüber Elektrophilen mit Doppelbindungen (Heterocumulenen) nicht unterschätzt werden. Darüber hinaus hängt die Wechselwirkung mit dem 2-Aza-allylsystem auch von der Art des Metalls ab. Der Übergang zum Kaliumion kann zu ähnlichen Wechselwirkungen mit dem π -System wie in $[(Et_2O)KC(4-NC_5H_4)Ph_2]_{\infty}$ (**20**) (Abb. 3-11, S. 47) führen.

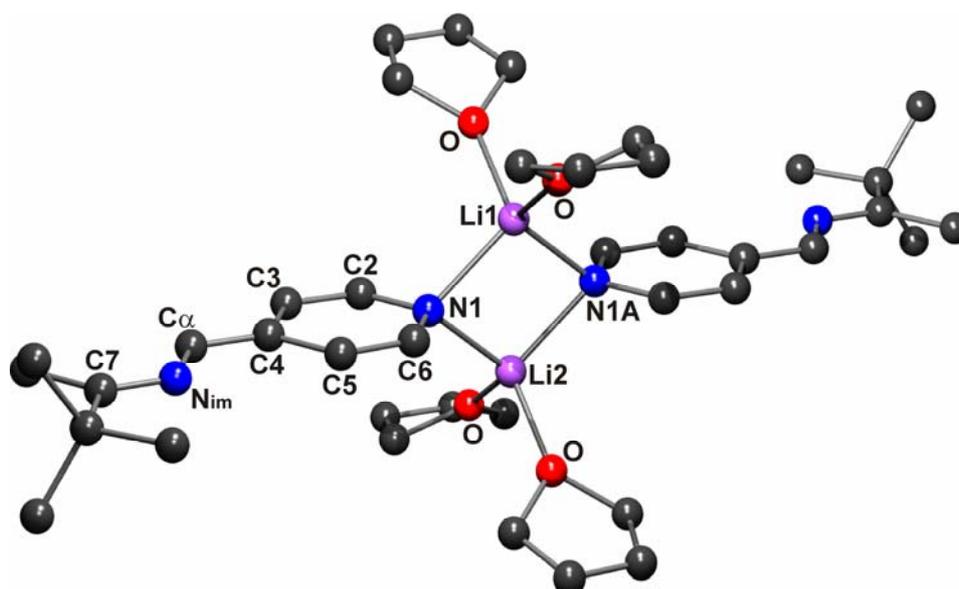


Abbildung 3-18. Strukturmotiv von $[(THF)_2LiPe]_2$ ^[31]

Die Anzahl der in der Literatur beschriebenen Festkörperstrukturen von metallierten 2-Aza-allylverbindungen, in denen eine Koordination durch die Allyleinheit besteht, ist jedoch sehr gering. Einige ausgewählte Beispiele sind die in Abbildung 3-19 dargestellten Komplexe **30a**^[98,99], **30b**^[100] und **31**^[101] von Kalium bzw. Natrium mit dem 1,3-Diphenyl-2-aza-allylanion sowie der Zinkkomplex **29**^[59] des 1,3-(Pyridin-2-yl)-2-aza-allylanions (Abb. 3-17). Diese vier Komplexe zeigen anschaulich, wie Metall (Wertigkeit, Größe) und Kosolvenz Einfluss auf die Haptizität und die Aggregation nehmen.

Die geeignete Substitution mit zusätzlichen Donorgruppen wie der 2-Pyridinylrest im 2-Aza-allylzinkkomplex **29** (Abb. 3-17) oder ihr vollständiges Fehlen wie im Beispiel des Natriumkomplexes **31** (Abb. 3-19) ermöglicht eine N_{σ} -Koordination des Metalls am heteroallylischen Stickstoff.

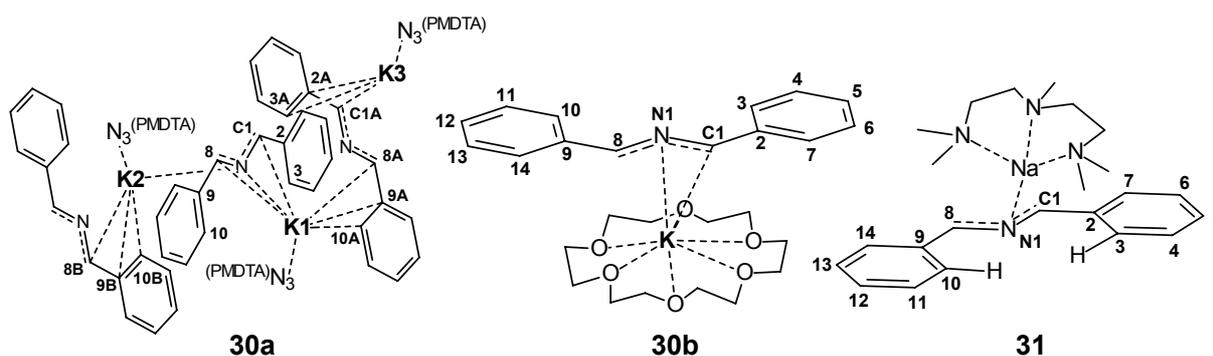


Abbildung 3-19. Kalium- und Natrium-1,3-diphenyl-2-aza-allyl-komplexe **30a**, **30b** und **31**

Die Koordination des Metallions am Stickstoff des 2-Aza-allylanions kann bei alleiniger Betrachtung des kovalenten Bindungsanteils zu einer Ladungsverteilung führen, die Ähnlichkeit mit einem (metall-assistierten) Azomethin-Ylid aufweist. Als Folge sind Reaktionen möglich, die den 1,3-dipolaren oder den 1,3-anionischen^[55] Cycloadditionen zugeordnet werden können.^[66a,102]

Ein Vergleich der Kristallstrukturen von stabilen, isolierbaren Azomethin-Yliden^[103,104,105,106,107,108] und 2-Aza-allylanionen in verschiedenen Metallkomplexen^[59,98-101] lässt strukturelle Ähnlichkeiten (Bindungslängen, -winkel) erkennen.

3.3 NMR-Untersuchungen der Lithium-4-iminomethylen-4*H*-pyridin-1-ide

Informationen bezüglich der Ladungsverteilung in den Carbanionen, die weitere Hinweise zur Struktur des Resonanzhybrids geben, können durch einen Vergleich der NMR-Spektren der Imine **3a-e** und des 4-(Diphenylmethyl)pyridins (**20**) (Tabelle 3-2) mit denen der Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **LiPa-e** und dem des Kalium-4*H*-pyridin-1-ids **21** (Tabelle 3-3) gewonnen werden.

Da die Änderungen der chemischen Verschiebung in den Resten R¹, R² nicht so signifikant in Erscheinung treten wie in der 4-Alkylpyridin- bzw. 4-Alkyliden-4*H*-pyridin-1-ideinheit, sind nur die ¹H- und ¹³C-NMR-Signale der entsprechenden Kerne in den Tabellen 3-3 und 3-4 aufgelistet.

Die starke Hochfeldverschiebung der Protonen H2, H3, H5 und H6 ($\Delta\delta$ von H2/6: 1.41-1.86 ppm, H3: 0.18-0.91 ppm, H5: 1.14-1.81 ppm) und der Kohlenstoffatome C2, C3, C5 und C6 ($\Delta\delta$ von C2/6: 3-7 ppm, C3: 15 ppm, C5: 7-13 ppm) in den Lithiumverbindungen **LiP** und der Kaliumverbindung **21** im Vergleich zu den Ausgangsstoffen **3** bzw. **20** demonstriert die Delokalisierung eines großen Teils der negativen Ladung in den Pyridinring.

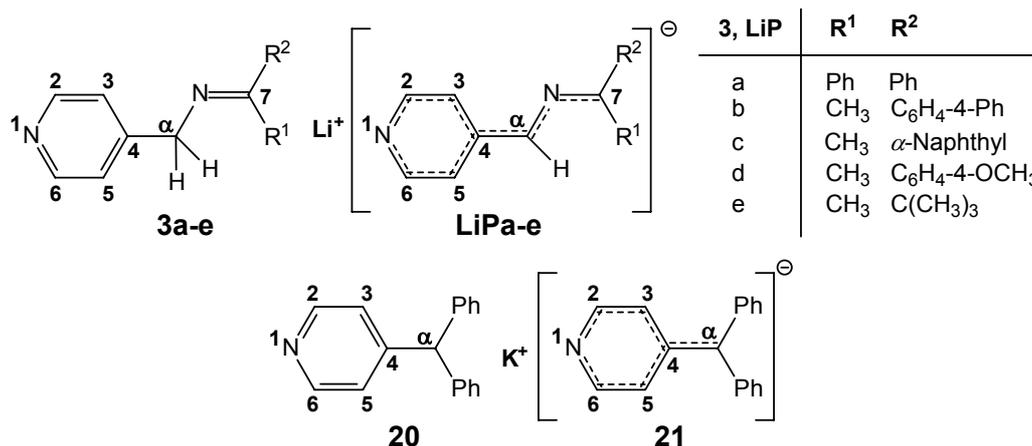


Abbildung 3-20. Nummerierung der 4-Alkylpyridinderivate **3a-e** und **20** sowie der metallierten Verbindungen **LiPa-e** und **21** (folgt nicht den IUPAC-Regeln)

Diese Beobachtung entspricht einer Herabsetzung des aromatischen Charakters des Pyridinrings und steht in Einklang mit der hauptsächlichen Beteiligung der mesomeren Grenzformel **A** am Resonanzhybrid (Abb. 3-1, S. 38).

Im Gegensatz zu den Azomethinen **3** erscheinen in den NMR-Spektren für die Protonen und Kohlenstoffe 2/6 und 3/5 der Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **LiP** getrennte Signale, da eine Rotation des Pyridinrings um die Bindung C4-C α wegen deren Doppelbindungscharakter nicht länger möglich ist.

Tabelle 3-2 (2-2). ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Azomethine **3a-e** und des 4-(Diphenylmethyl)pyridins (**20**)¹⁾ (CDCl₃; **3a,b,d,e**: 250/62.5 MHz, RT; **3c**: 400/100 MHz, 0 °C, **20**: 200/50MHz, RT, DMSO-d₆)

δ	3						20
	a	b	Z-c ²⁾	E-c ²⁾	d	e	
H2/6	8.52	8.57	8.47	8.57	8.59	8.53	8.43
H3/5	7.28	3)	7.13	7.41	7.43	7.33	7.26
Hα	4.56	4.70	4.19	4.79	4.69	4.43	5.66
CH₃	–	2.35	2.49	2.43	2.32	1.86	–
C2/6	149.7	149.8	149.7	149.9	149.9	149.6	149.9
C3/5	122.7	122.8	122.9	123.0	122.8	122.5	124.5
C4	149.7	149.7	149.1	149.2	150.0	150.3	152.6
Cα	56.1	54.4	55.2	54.9	54.2	53.2	55.1
C7	170.2	166.6	171.6	170.8	166.2	177.6	–
CH₃	–	16.0	29.8	21.1	15.7	13.8	–

¹⁾ Für die Nummerierung von **3** und **21a** s. Abb. 3-20.

²⁾ Zwei Signalsets für das *E/Z*-Gemisch.

³⁾ Die Signale H3/5 überlagern sich mit den Signalen der *meta*- und *para*-Protonen des 4-Phenylsubstituenten zu einem Multiplett bei 7.34-7.47 ppm.

Während H3/5 und C3/5 deutlich um etwa 1 ppm im ¹H-NMR und etwa 2 ppm im ¹³C-NMR voneinander getrennt auftauchen, unterscheiden sich H2/6 und C2/6 nicht so stark – die Dubletts (¹H-NMR) befinden sich entweder nahe bei einander oder treten als „Triplett“ in

Erscheinung, die entsprechenden ^{13}C -Signale sind nur 0.1-0.4 ppm voneinander getrennt. Aufgrund der Symmetrie im 4-(Diphenylmethylen)-4*H*-pyridin-1-idanion **20(-)** weisen die Protonen und Kohlenstoffatome 2/6 und 3/5 wie im Ausgangsstoff **20** keine getrennten Signale auf.

Tabelle 3-3. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **LiPa-e** und des Kalium-4*H*-pyridin-1-ids **21**¹⁾ (THF-*d*₈; **4a,b,d,e**: 250/62.5 MHz, RT)

δ	a	b	LiP c ^{2), 3)}	d	e	21 ⁶⁾
H2	4)	5)	7.07	6.96	6.73	6.92
H3	4)	5)	6.95	6.81	6.42	6.47
H5	5.73	6.02	5.99	5.79	5.52	6.47
H6	7.01	5)	7.05	6.89	6.67	6.92
Hα	6.04	6.19	6.21	5.96	5.56	–
CH₃	–	2.02	2.22	1.93	1.66	–
C2	145.7	144.9	144.8	144.2	143.3	146.6
C3	111.7	110.6	109.8	109.4	107.4	110.8
C4	148.1	146.6	146.6	145.1	142.7	150.6
C5	113.5	112.9	112.4	111.6	109.1	110.8
C6	145.3	144.5	144.7	144.0	143.2	146.6
Cα	106.8	105.9	106.0	103.7	99.4	95.7
C7	130.4	123.6	126.7	125.2	138.4	–
CH₃	–	11.1	15.7	11.2	10.8	–

¹⁾ Für die Nummerierung der Lithiumverbindungen **LiPa-e** und der Kaliumverbindung **21** s. Abb. 3-20.

²⁾ Nur das *E*-Isomer ist zu beobachten.

³⁾ Messung bei 400/100 MHz ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$) und 0 °C.

⁴⁾ Die Signale von H2/3 überlagern sich mit den ^1H -Signalen der Phenylsubstituenten zu einem Multiplett bei 7.11-7.17 ppm.

⁵⁾ Die Signale von H2, H3 and H6 überlappen zu einem Multiplett bei 7.09-7.18 ppm.

⁶⁾ Messung bei 400/100 MHz ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$) und RT.

Die größte ^1H -NMR-Signaldifferenz zu den Edukten treten für **LiPd** ($\Delta\delta$: 1.62/1.69 ppm für H2/6, 0.60/1.81 ppm für H3/5) und **LiPe** ($\Delta\delta$: 1.80/1.86 ppm für H2/6, 0.91/1.81 ppm für H3/5) auf. In **LiPd** ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = 4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-}$) steigert der 4-Methoxysubstituent die Elektronendichte im Phenylring und schränkt damit die Ladungsdelokalisierung in den aromatischen Ring ein. In **LiPe** ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = t\text{Bu}$) ist kein weiterer aromatischer Rest für die Ladungsverteilung verfügbar.

Die C4-Signale der 4*H*-Pyridin-1-idanionen sind um 1-7 ppm nach höherem Feld verschoben, wobei **LiPe** die größte Differenz zu **3e** aufweist.

Die H α /C α -Signale von **LiP** und **21** sind um $\Delta\delta = 1.13\text{-}1.48$ ppm (^1H -NMR) und 40-51 ppm (^{13}C -NMR) tieffeldverschoben, was den Wechsel in der Hybridisierung des C α -Atoms von sp^3 zu sp^2 nach der Deprotonierung von **3** bzw. **20** widerspiegelt. In Relation zu ^{13}C -Verschie-

bungen einfacher Olefine, die im Bereich von 120-140 ppm liegen, erfährt das C α -Atom ($\delta = 95$ -107 ppm) eine große Abschirmung aufgrund der negativen Ladung.

Bezüglich der Azomethine **3** erfahren die Iminkohlenstoffatome C7 in **LiP** die größte Hochfeldverschiebung von $\Delta\delta = 39$ -44 ppm, was in guter Übereinstimmung mit der mesomeren Grenzstruktur **B** des 2-Aza-allylanions (Abb. 3-1, S. 38) steht.

Die Wasserstoff- und Kohlenstoffsignale der Methylgruppen in **LiPb-e** sind im Vergleich zu **3b-e** durch die negative Partialladung des 2-Aza-allylanionsystems (Struktur **B**, Abb. 3-1, S. 38) um $\Delta\delta = 0.20$ -0.38 ppm ($^1\text{H-NMR}$) und 3-14 ppm ($^{13}\text{C-NMR}$) hochfeldverschoben (abgeschirmt).

Ein Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **LiPc**, **KPc** und **MgPc**^[31] zeigt nur eine geringfügige Wirkung des Metalls (Li⁺, K⁺, Mg²⁺) auf die chemische Verschiebung, was einer bevorzugten Koordination über den Stickstoff des 4*H*-Pyridin-1-idrings gleichgesetzt werden kann, da in diesem Fall die elektronische Einflussnahme des Kations am kleinsten ist.

Abbildung 3-21 stellt einige ausgewählte Literaturbeispiele von 2-Aza-allyl- und 2-Azapentadienylanionen mit den zugehörigen ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten gegenüber.^[54,68f,101]

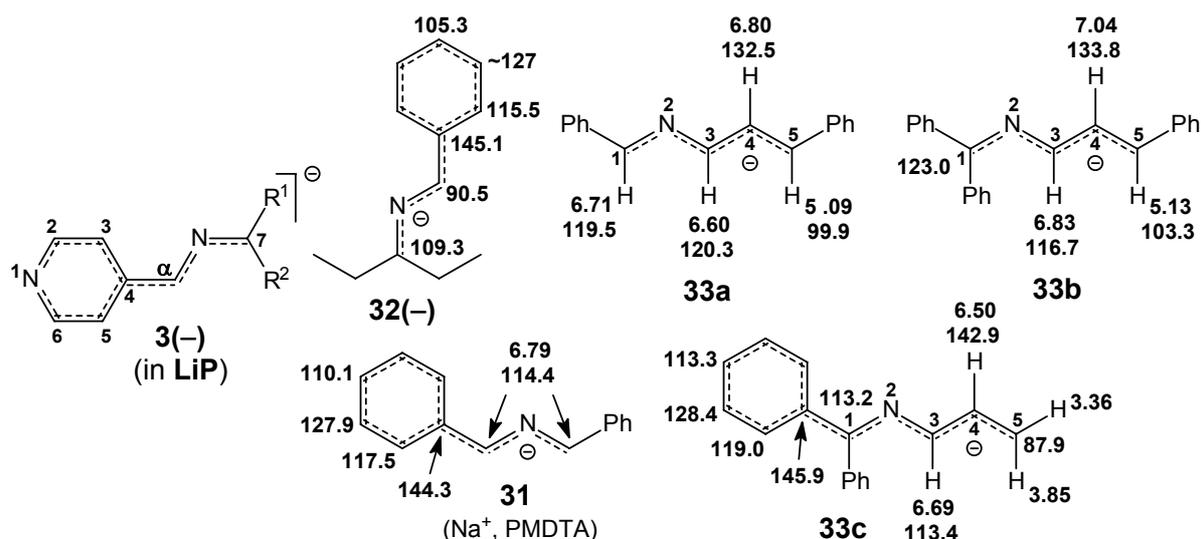


Abbildung 3-21. Einige ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von ausgewählten 2-Aza-allyl- und 2-Azapentadienylanionen^[54,68f,101]

Das Lithium-4*H*-pyridin-1-id **LiPc** ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \alpha$ -Naphthyl) offenbart durch seine NMR-Spektroskopie die interessante Tatsache, dass das Anion im Gegensatz zum Ausgangsstoff **3c** nach nahezu quantitativem Umsatz ausschließlich in einer Konfiguration vorliegt. Die ^1H - (Abb. 3-22) und ^{13}C -NMR-Spektren weisen nur einen Signalsatz auf. Im NOESY-Experiment beweisen die Crosspeaks zwischen dem α -Proton und der CH_3 -Gruppe sowie zwischen H16 und H3/H2 genau wie das Fehlen von Crosspeaks zwischen H16 (oder H10) und H α bzw. H16 und H5/H6 das Vorliegen der *E*-Konfiguration (Abb. 3-23). Das α -Proton erzeugt einen Crosspeak zu H5, aber nicht zu H3, was ebenfalls die eingeschränkte Rotation um die C4-C α -Bindung belegt.

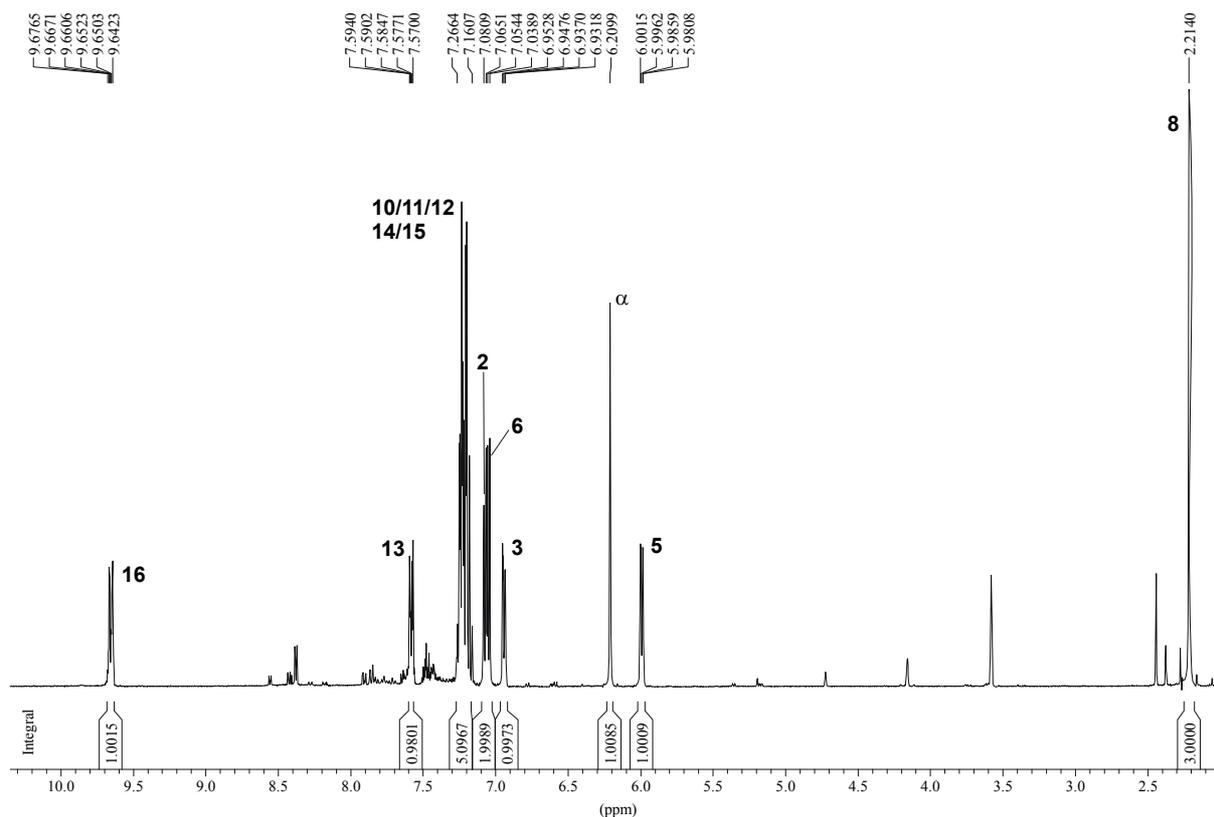


Abbildung 3-22. $^1\text{H-NMR}$ des Lithium-4*H*-pyridin-1-ids **LiPc** (THF- d_8 , 0 °C, 400 MHz)

Entweder wird nur **E-3c** deprotoniert und das *Z*-Isomer wandelt sich sukzessiv in einer Gleichgewichtsreaktion in das *E*-Isomer um oder die Isomerisierung von **Z-3c** findet während der Deprotonierung statt, da der sp^2 -Charakter des Iminkohlenstoffatoms C7 in Richtung sp^3 abnimmt. Die Stabilisierung der negativen Ladung durch Konjugation mit dem α -Naphthylring, die in der *E*-Konfiguration geringeren sterischen Ansprüchen unterworfen ist, kann als Triebkraft für die Isomerisierung angenommen werden. DFT-Rechnungen zu den *E/Z*-Isomeren des Anions **3c(-)** auf dem Niveau B3LYP/6-311++G(d,p) (Kap. 5, S. 109) resultieren in einer Stabilisierung des Anions **E-3c(-)** um 6.5 kcal/mol gegenüber seinem *Z*-Isomer.

Ein weiteres Phänomen stellt die starke Entschirmung des Protons H16 dar, das eine erhebliche Tieffeldverschiebung von $\delta = 7.5/7.65$ ppm in **E/Z-3c** zu $\delta = 9.65$ ppm erfährt. Möglicherweise existiert zwischen dem Proton H16 und dem Iminstickstoffatom eine schwache Wasserstoffbrückenbindung (Ausbildung eines sechsgliedrigen Rings, Abb. 3-23) oder H16 reicht in das negative Gebiet des Anisotropiekegels des 2-Aza-allylanions bzw. der C-N-Doppelbindung hinein.

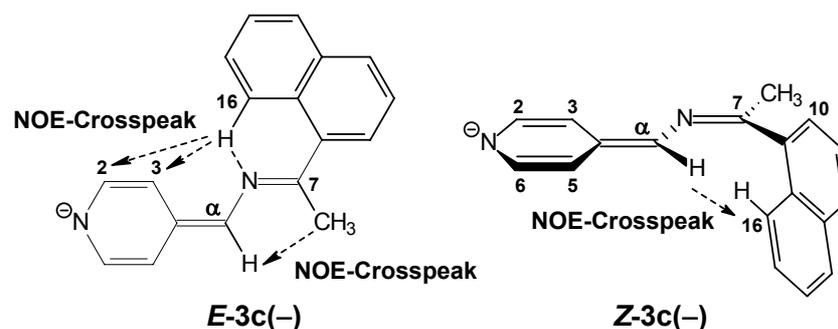


Abbildung 3-23. Schwache Wasserstoffbrückenbindung zwischen H16 und Imin-N-atom oder Entschirmung durch die Wirkung des Anisotropiekegels des 2-Azaallylanions oder der C-N-Doppelbindung in **E-3c(-)**

Die DFT-Rechnungen (Kap. 5, S 111) ergeben einen H16-N_{im}-Abstand von 2.202 Å, der für eine H-Brücke schon sehr kurz erscheint^[109]. Deswegen ist die Tieffeldverschiebung vermutlich in erster Linie auf den elektronischen Einfluss des heteroallylischen Systems bzw. der C-N-Doppelbindung zurückzuführen.

3.4 Schlussfolgerungen

Aus den Molekülstrukturen der metallierten 4-Alkyliden-4*H*-pyridin-1-ide **21** (S. 47), **22** (S. 49) und **LiPe** (S. 52) sowie dem Vergleich der NMR-Daten von Ausgangsstoffen **3** und Lithiumverbindungen **LiP** lassen sich folgende Belege für die Beteiligung der einzelnen mesomeren Grenzstrukturen **A-C** am Resonanzhybrid (Abb. 3-1, S. 38) ableiten.

1) Grenzstruktur **A** (4-Alkyliden-1,4-dihydropyridin bzw. -4*H*-pyridin-1-id): Während in den Festkörperstrukturen des Zinkkomplexes **22** und des Lithium-4*H*-pyridin-1-ids **LiPe** eine reine N σ -Koordination vorliegt und damit eine hohe Elektronendichte am Pyridinstickstoff lokalisiert sein muss, bedient sich das größere und leichter polarisierbare Kaliumion in **20** neben der Wechselwirkung mit dem Pyridin-N-Atom auch der negativierten C-Atome C α , C2, C7 und C8. Die Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **18** und **19a,b** sind ebenfalls Beispiele für die Bevorzugung der Koordination am Pyridinstickstoff (Abb. 3-10, S. 46).

2) Grenzstruktur **A** (4-Alkyliden-1,4-dihydropyridin bzw. -4*H*-pyridin-1-id) und Grenzstruktur **C** (4-Alkyliden-3,4-dihydropyridin): Die starke Hochfeldverschiebung der Protonen H2/6 und H3/5 verdeutlicht einen Verlust an Aromatisierung des Pyridinrings und damit die Ausbildung einer Enamidstruktur sowie die Lokalisierung einer negativen Partialladung auf den Positionen 3/5. Die starke Tieffelderschiebung der C α -Atome verleiht dem Übergang von sp³- zu sp²-Hybridisierung Ausdruck.

3) Grenzstruktur **B** (2-Aza-allylanion) – Beweise aus den NMR-Messungen: Die starke Hochfeldverschiebung des Iminkohlenstoffatoms C7 beweist eine beträchtliche Abschirmung durch die negative Ladung. Im Vergleich zu den chemischen Kohlenstoffverschiebungen

einfacher Olefine (110-140 ppm) erfährt das C α -Atom (95-107 ppm) eine Abschirmung durch die negative Ladung, was aber gleichzeitig einen sp³-Anteil bedeutet, wie es für anionische Allylsysteme typisch ist.

4) Grenzstruktur **B**: *N*-metalliertes 2-Aza-allylanion – Metalla-1,3-dipol – Beweise aus der Literatur: Die geeignete Positionierung von zusätzlichen Koordinationsstellen wie Pyridin-2-ylringe im Zinkkomplex **29** (Abb. 3-17, S. 51)^[59] oder Carbonsäure(ester)gruppen in unmittelbarer Nähe zur 2-Aza-allyleinheit begünstigt die Koordination des Metalls am allylischen Stickstoffatom und erhebt die Frage nach einem, wenn auch nur untergeordneten, ylidischen oder 1,3-dipolaren Charakter der Metallkomplexe, was zumindest hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber elektronenarmen Mehrfachbindungssystemen (Cycloadditionen) nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen ist. Davon ausgehend sollte man auch im Fall der metallierten 4-Iminomethylen-4*H*-pyridin-1-ide **MP** in Lösung eine schwache Wechselwirkung zwischen allylischem Stickstoff und Metall nicht ganz außer Acht lassen.

Die im folgenden Kapitel beschriebene Reaktivität gegenüber verschiedenen Elektrophilen weist ebenfalls in diese Richtung, da fast ausschließlich C α -Angriffsprodukte und speziell cyclische Produkte entstehen. Das Konzept der 1,3-anionischen Cycloaddition (*KAUFFMANN*) als Sonderfall der 1,3-dipolaren Reaktion kann jedoch ebenfalls zur Erklärung des Cyclisierungsverhaltens herangezogen werden.^[55]

Das völlige Fehlen zusätzlicher Ligandatome in der 2-Aza-allylverbindung führt wahrscheinlich in jedem Fall zur Koordination mit dem allylischen Stickstoffatom, da dieser dann die höchste Elektronendichte aufweist, wie im Fall der Kaliumkomplexe **30a,b**^[98,100] und des Natriumkomplexes **31**^[101] (Abb. 3-19, S. 53).

Ähnlichkeiten in den Bindungsverhältnissen der 2-Aza-allyleinheit von *N*-protonierten bzw. *N*-methylierten Azomethin-Yliden^[103-108] und der metallierten 2-Aza-allylverbindungen **29**, **30a,b** und **31** unterstützen die Diskussion um die Analogie zu metall-assistierten Azomethin-Yliden bzw. Metalla-1,3-dipolen.

4 Reaktionen der Lithium-4-iminomethylen-4*H*-pyridin-1-ide LiPa-e [31]

4.1 Übersicht

Aufgrund der Möglichkeit, die Lithium-4-iminomethylen-4*H*-pyridin-1-ide **LiPa-e** sauber und in nahezu quantitativer Ausbeute *in situ* herzustellen (*n*-BuLi, THF, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$), standen hauptsächlich diese im Mittelpunkt der Studien zur Reaktivität gegenüber verschiedenen Elektrophilen. Analoge Reaktionen mit anderen Metall-4*H*-pyridin-1-iden **MP**, um etwa den Einfluss des Metallions auf die Reaktivität oder die Reaktionsrichtung zu klären, waren nur von untergeordneter Bedeutung.

Zur Untersuchung der Aktivierung und Fixierung von Heterocumulenen **X=C=Y** sind die in Abbildung 4-1 (Kasten) dargestellten typischen Vertreter CO₂, CS₂ und Phenyliso(thio)cyanat PhNCX (X = O, S) ausgewählt worden. Darüber hinaus wurden drei weitere Gruppen von Elektrophilen – aromatische Aldehyde, Ester (beide ohne α -ständige Protonen) und Oxirane (Abb. 4-1) – zur Abgrenzung der Reaktionsfähigkeit herangezogen.

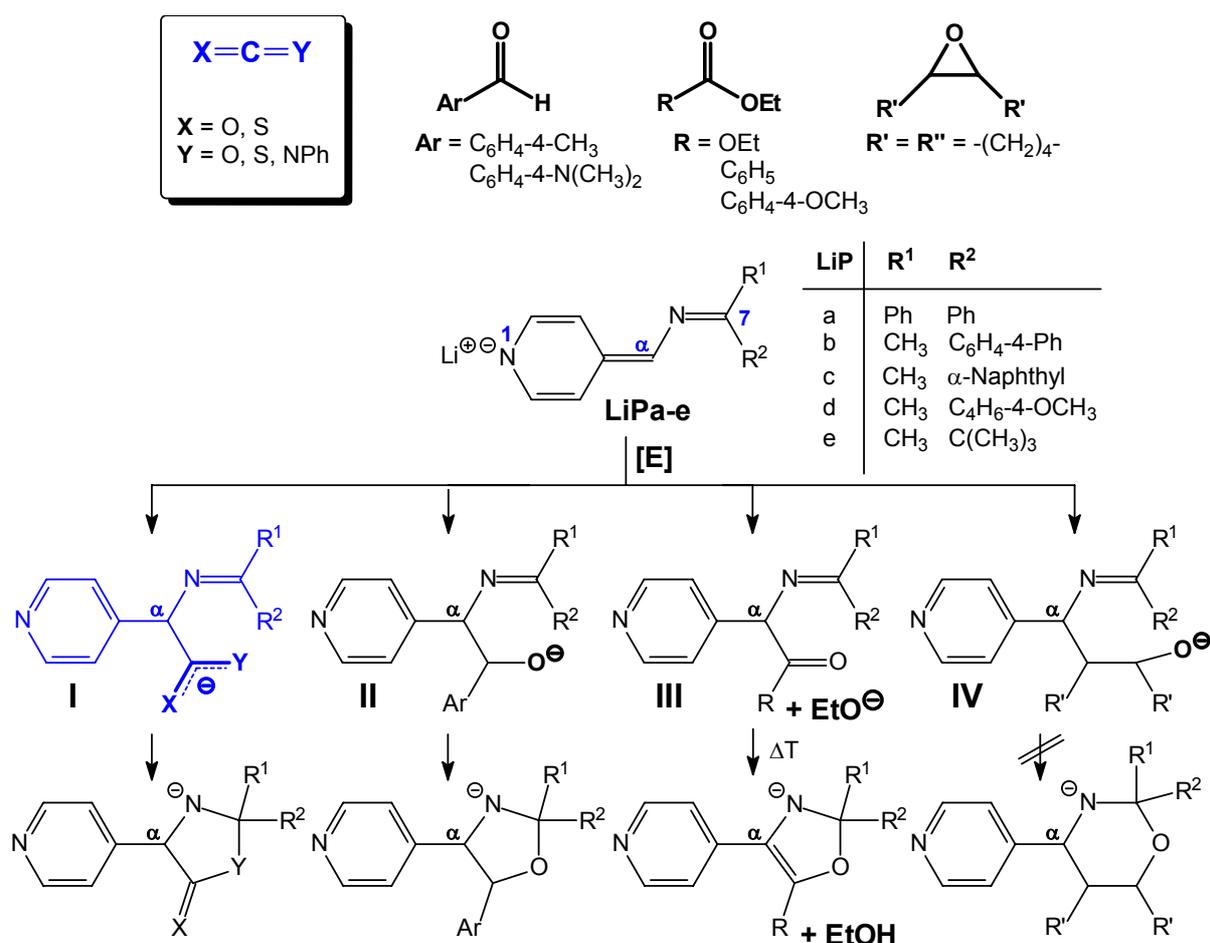


Abbildung 4-1. Elektrophile, die nach ihrem Angriff an die C α -Position der Lithium-4*H*-pyridin-1-ide intra- oder intermolekular eine nukleophile Stelle erzeugen

Wie bereits im *Kapitel 3* erwähnt, sind die 4*H*-Pyridin-1-idionen aufgrund ihres ausgedehnten konjugierten π -Systems ambidente Anionen, die im Wesentlichen drei reaktive Stellen besitzen: den Pyridinstickstoff N1 sowie die Kohlenstoffatome C α und C7 (Iminkohlenstoff). Doch alle verwendeten Substrate der Abbildung 4-1 addieren entweder nur an das C α -Atom oder zusätzlich unter Ringbildung an das Atom C7 und damit an das 2-Aza-allylsystem. Solche 1,3-anionischen Cycloadditionen unterliegen entweder einem konzertierten (synchronen oder asynchronen) oder einem mehrstufigen Mechanismus.^[55]

Bei einer mehrstufigen Cyclisierungsreaktion (wie auch bei einem bloßen Angriff an das C α -Atom) erzeugt jedes Elektrophil im ersten Schritt intra- oder intermolekular ein neues nukleophiles bzw. basisches Zentrum (Abb. 4-1, fett), das entweder die C-N-Doppelbindung unter Ringbildung (Fünf- oder Sechsringe) angreift, das verbliebene α -ständige Proton (Prototropie) abstrahiert (Abb. 4-4) oder aufgrund geringerer Nukleophilie bzw. Basizität keine weitere Reaktion eingeht.

Allerdings sind Cyclisierungen mit Doppelbindungssystemen **A=B** wie Heterocumulenen und Aldehyden (Reaktionen I, II, Abb. 4-1) auch über einen konzertierten (vermutlich asynchronen) Mechanismus erklärbar, in dem die Wechselwirkung zwischen Lithiumion und 2-Aza-allylsystem entfernt an ein metall-assistiertes Azomethin-Ylid erinnert (Abb. 4-2).

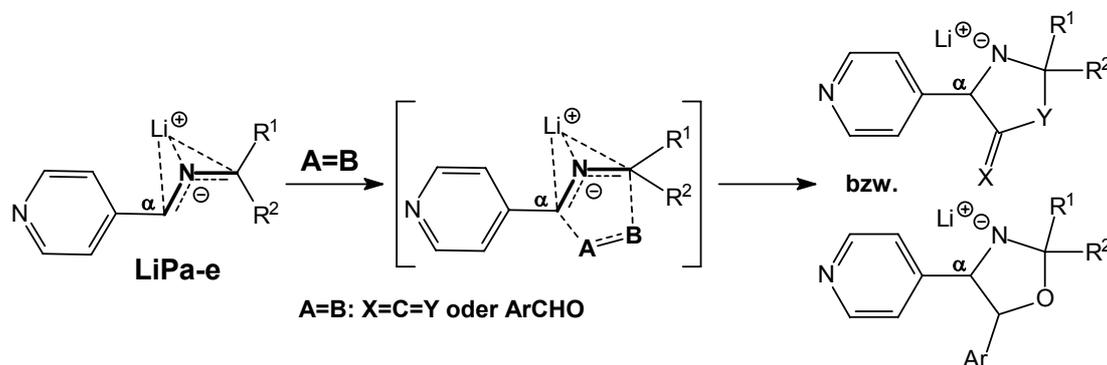


Abbildung 4-2. Konzertierte Addition von Heterocumulenen und Aldehyden an das 2-Aza-allylsystem

KAUFFMANN et al. beschrieben die Umsetzung von 1,3-Diphenyl-2-aza-allyllithium mit Heterocumulenen $X=C=Y$ wie CO_2 , CS_2 , Iso(thio)cyanaten sowie Carbodiimiden und fanden vier verschiedene Reaktionstypen (Abb. 4-3). Während die Anlagerung von CO_2 in der Bildung einer α -Iminocarbonsäure (offenkettiges Addukt) resultiert, gehen CS_2 , Iso(thio)cyanate und Dicyclohexylcarbodiimid Cyclisierungen ein. Die Reaktion mit Schwefelkohlenstoff stellt die erste beobachtete 1,3-anionische Cycloaddition an eine C=S-Doppelbindung dar. Allerdings addieren sich zwei 2-Aza-allylanionen an die C=S-Bindungen. Das Monocycloaddukt ist nicht isolierbar. Auch das primäre Cycloaddukt mit DCC, ein 4-Iminoimidazolidin, lagert ein zweites Äquivalent des Carbodiimids über den negativ geladenen Ringstickstoff an, so dass nach der wässrigen Aufarbeitung ein 1-Amidino-

4-iminoimidazolidin anfällt. Iso(thio)cyanate cycloaddieren an das Heteroallylanion unter Bildung von Imidazolid-4-onen bzw. Imidazolidin-4-thionen.^[110d,57f,g]

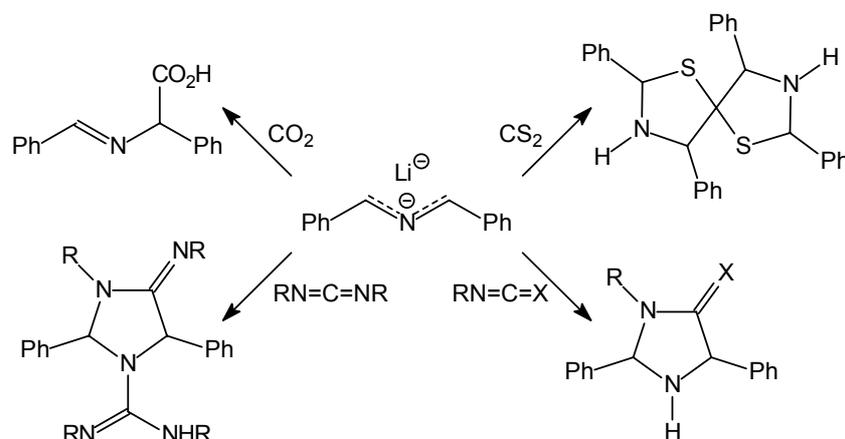


Abbildung 4-3. Cycloaddukte aus 1,3-Diphenyl-2-aza-allylanion und Heterocumulenen (nach wässriger Aufarbeitung)

Ähnliche Reaktionen sind für α -metallierte Isonitrile beschrieben, deren Konstitution (C-N-C) der eines 2-Aza-allylanions entspricht, nicht aber die räumliche Anordnung: das Anion ist linear, statt gewinkelt. Mit CO_2 isoliert man α -Isocyanocarboxylate, die bei saurer wässriger Aufarbeitung zu α -Aminosäuren hydrolysieren. Protoniert man dagegen unter Feuchtigkeitsausschluss, bilden sich α -Isocyanocarbonsäuren, die beim Erwärmen zu 2-Oxazolin-5-onen cyclisieren. Anders als bei der Reaktion mit CO_2 sind auch bei tiefen Temperaturen die α -Isocyanoalkandithiolate nicht fassbar, sondern cyclisieren und tautomerisieren zu Thiazol-5-thiolaten. Iso(thio)cyanate bilden in einer 1,2-Addition resonanzstabilisierte Carboxamid- bzw. Carbothioamid-anionen, deren Cyclisierung in Imidazolen, Oxazolen oder Thiazolen resultiert. Während Phenylisocyanat ein 1-Imidazolin-4-on liefert, das zum 4-Hydroxyimidazol tautomerisiert, cyclisiert das Addukt von Phenylisothiocyant mit dem Schwefelatom zum 5-Aminothiazol.^[70,71,111,112,113,114,115,116]

Die Anlagerung der Carbonsäureester verläuft vermutlich über den typischen Additions-Eliminierungsprozess, in dessen Verlauf sich ein α -Iminoketon bildet und Lithiummethanolat abspaltet (Struktur III, Abb. 4-1).

In den offenkettigen Produkten I und III der Heterocumulene- bzw. Esteraddition (Abb. 4-1) wird das am $\text{C}\alpha$ -Atom verbliebene Proton stärker acidifiziert als in den Azomethinen 3. Dadurch kann es zu einer Protonenverschiebung oder -abstraktion unter erneuter Bildung einer 4-Alkyliden-4*H*-pyridin-1-idstruktur kommen, in der die negative Ladung durch das ausgedehnte konjugierte π -System besser stabilisiert ist als in den primären Addukten (Abb. 4-4). Allerdings wird dadurch, wie auch in den 4*H*-Pyridin-1-iden 3(-), die Aromatizität des Pyridinrings herabgesetzt, was die Stabilisierungsenergie wieder mindert. Deswegen liefert

die mesomere Grenzformel des Enolats, das sich von der Struktur **III** (Abb. 4-1, 4-4) ableitet, den Hauptbeitrag zum Resonanzhybrid des 4*H*-Pyridin-1-ids.

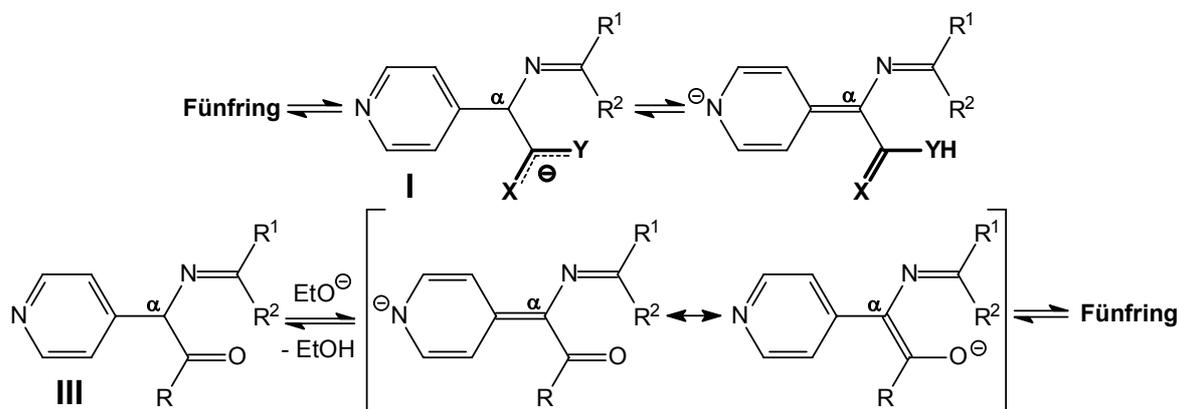


Abbildung 4-4. Protonenverschiebung oder -abstraktion vom C_α -Atom zum basischen (nukleophilen) Zentrum in den primären Addukten von Heterocumulenen $\text{X}=\text{C}=\text{Y}$ und Estern

Die Lage der (hypothetischen) Gleichgewichte hängt im Fall der Heterocumulenenaddukte u. a. von der Elektronegativität der Atome X und Y , im Fall der Esteraddukte von der Fähigkeit des Restes R zur Konjugation sowie dessen Raumanpruch und in beiden Fällen von der Stabilität der möglichen cyclischen Folgeprodukte ab. Auch Y kann zur Resonanz befähigte Gruppen enthalten (z. B. Ar , COR), die so zur Stabilität der Struktur **I** beitragen.

Der Angriff der 4*H*-Pyridin-1-itionen auf Epoxide stellt eine nukleophile Substitution ($\text{S}_\text{N}2$) dar, in der das negativ geladene Epoxidsauerstoffatom als Abgangsgruppe fungiert und ein γ -Iminoalkoholat entsteht (Struktur **IV**, Abb. 4-1). Obwohl die nukleophile Stärke größer als die des Enolatsauerstoffs sein sollte, erfolgt keine Cyclisierung zum Hexahydrooxazinanion (Reaktion **IV**, Abb. 4-1).

In Anlehnung an frühere Untersuchungen in der Arbeitsgruppe *ANDERS*^[25], die die Steuerung der Regioselektivität bei Umsetzungen von metallierten 4-Alkylpyridinen mit verschiedenen Elektrophilen zum Gegenstand hatten, sind die Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **LiPa-e** auch mit Acylierungsmitteln (Säurechloriden), Alkylierungsmitteln (Methyliodid, Methyltrifluormethylsulfonat) oder Trimethylsilylchlorid zur Reaktion gebracht worden (Abb. 4-5).

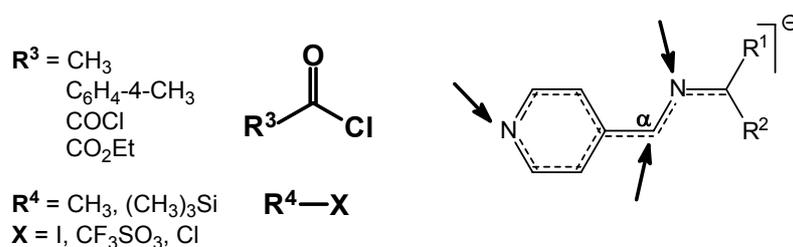


Abbildung 4-5. Die Umsetzung der Lithium-4*H*-pyridin-1-ide mit Säurechloriden, Alkylierungsmitteln und TMSCl führte zu komplexen Produktgemischen

Ergebnis dieser Reaktionen war in jedem Fall ein komplexes Gemisch aus N- und C α -Angriffsprodukten. Die Trennung dieser mehrfach acylierten und alkylierten Verbindungen gestaltete sich schwierig, zeitaufwendig und nicht sehr erfolgreich. Deshalb wurde das Reaktionsverhalten von **LiP** gegenüber diesen Elektrophilen nur eingeschränkt untersucht (Abschnitt 4.3.7, S. 105).

Eine Ausnahme in der Regioselektivität stellt das kleine Elektrophil H^+ dar (Abs. 4.3.1, S. 97). Versetzt man die THF-Lösung der Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **LiP** mit Wasser, so isoliert man sowohl die Azomethine **3** und als auch Pyridin-4-carbaldehyd.

Um das Potenzial der Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **LiP** für 1,3-anionische Cycloadditionen zu testen, sind die Lithiumverbindungen **LiP** mit typischen 1,3-Dipolarophilen bzw. 1,3-Anionophilen umgesetzt worden (Abschnitt 4.3.6, S. 104).

4.2 Umsetzungen mit Heterocumulenen $X=C=Y$

4.2.1 Kohlenstoffdisulfid CS_2 ^[117]

Kohlenstoffdisulfid CS_2 scheint mit Blick auf die Ergebnisse der DFT-Rechnungen von *M. BRÄUER* ein schlechtes Elektrophil zu sein. Laut der Rechnungen trägt der Kohlenstoff im CS_2 eine kleine negative Ladung im Vergleich zu seinem Sauerstoffanalogon CO_2 , in dem das Kohlenstoff deutlich positiv polarisiert ist.^[118] Aber die leichte Polarisierbarkeit des Schwefels führt zu einer signifikanten Ladungsumverteilung in einer polaren Umgebung. Kohlenstoffdisulfid CS_2 reagiert daher doch als starkes C-Elektrophil mit geeigneten Nucleophilen wie $[L_3ZnOH]^+$ ^[118], Aminen, Amiden oder Alkoxiden und findet als C1-Baustein Anwendung in der Synthese von Dithiocarbamaten, (Iso)Thioharnstoffen, Amidinen, Guanidinen etc.^[119] Eine Dithiocarbamateinheit in sekundären *N*-Methylaminen kann gleichzeitig als Schutzgruppe für die NH-Funktion und als dirigierende Gruppe für die Metallierung und nachfolgende Alkylierung der Methylgruppe dienen.^[120] Darüber hinaus ist CS_2 ein wertvolles Substrat in 1,3-dipolaren Cycloadditionen.^[121]

Darstellung der Lithium-4-pyridin-4-yl-2,3-dihydrothiazol-5-thiolate **34**

Der Addition von CS_2 an das C α -Atom der Lithium-4-iminomethylen-4*H*-pyridin-1-ide **LiPa-e** schließt sich eine Cyclisierung und eine Protonenverschiebung an, die in der Bildung der Lithium-4-pyridin-4-yl-2,3-dihydrothiazol-5-thiolate **34** resultiert (Abb. 4-6). Im Fall des Naphthyl-substituierten Azomethins **3c** wurde das Magnesium-bis(thiolat) **35c** hergestellt, da die Synthese der entsprechenden Lithiumverbindung **34c** nur durch niedrige Ausbeuten und schlechte Reproduzierbarkeit gekennzeichnet war.

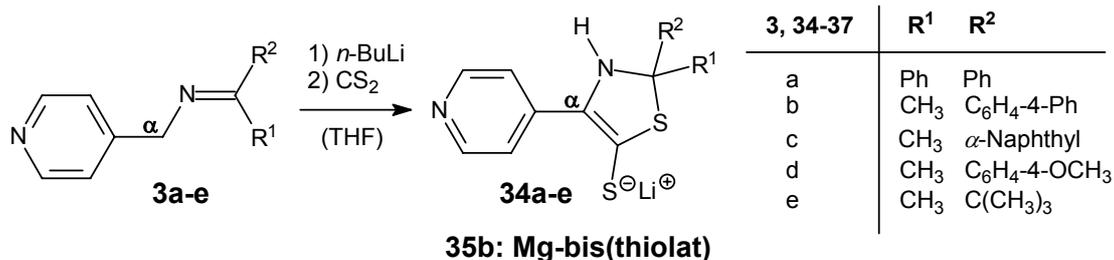


Abbildung 4-6. Die Lithium-4-pyridin-4-yl-2,3-dihydro-1,3-thiazol-5-thiolate **34a-e** aus der Umsetzung der Azomethine **3** mit *n*-BuLi und CS₂ (**36**, **37**, Abb. 4-7)

Die Darstellung der Metall-4*H*-pyridin-1-ide erfolgt *in situ* durch die Deprotonierung der Azomethine **3** mit *n*-BuLi bzw. MgEt₂ in THF bei -78 °C bzw. -20 °C (Tab. 4-1). Bei Zugabe von CS₂ ändert sich die intensiv rote bis blauviolette Farbe der Lösungen (**LiP**) bzw. der Suspension (**MgPc**) zu gelb oder orange. Das Magnesium-bis(4*H*-pyridin-1-ide) **MgPc** zeigt dabei ein wechselndes Farbspiel: die rotviolette Suspension färbt sich unmittelbar nach CS₂-Zugabe grünlich-schwarz und im Verlauf von 1-3 h über grün und gelb zu leuchtend orange. Nach längerem Stehen bei RT (Tab. 4-1) fallen die Verbindungen **34a-e** bzw. **35c** als gelbe bis orange, kristalline oder amorphe Niederschläge an.

Tabelle 4-1. Bedingungen der Reaktion von **LiPa-e** mit CS₂

Azomethin	R ¹	R ²	Produkt	Base T (°C)	CS ₂ -Add. T (°C)	Zeit ¹⁾	Ausbeute (%)
3a	Ph	Ph	34a	<i>n</i> -BuLi -78	-20	3 Tage	84
3b	CH ₃	C ₆ H ₄ -4-Ph	34b	<i>n</i> -BuLi -78	-65	3 Tage	90
3b	CH ₃	C ₆ H ₄ -4-Ph	34b	<i>n</i> -BuLi -78	-20	3 Tage	35
3b	CH ₃	C ₆ H ₄ -4-Ph	34b	<i>n</i> -BuLi -78	RT	3 Tage	51
3c	CH ₃	α -Naphthyl	34c	<i>n</i> -BuLi -78	-20	²⁾	10-30
3c	CH ₃	α -Naphthyl	35c	MgEt ₂ -20	-20	12 h	34
3d	CH ₃	C ₆ H ₄ -4-OCH ₃	37d , 34d	<i>n</i> -BuLi -78	-20	2e : 1 h 3e : 2 Tage	46
3e	CH ₃	<i>t</i> -Bu	34e	<i>n</i> -BuLi -78	-20	1 h	71

¹⁾ Zeit für die Niederschlagsbildung von **34** und **35c**.

²⁾ 3 Tage, 1-2 Wochen oder gar nicht.

Unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit zeigen die Lithium-2,3-dihydro-thiazol-5-thiolate **34** deutliche Zersetzungserscheinungen: sie zerlaufen an der Luft zu gelbbraunen bis bläulich-braunen zähen Produkten (siehe unten, S. 75), das Magnesiumthiolat **34c** nimmt schon bei

Anwesenheit kleinster Wasserspuren eine tiefrosa Farbe an, färbt sich dann aber ebenfalls bräunlich-orange.

Mechanistische Betrachtungen

Für die Cyclisierungsreaktion mit CS₂ können zwei Mechanismen in Betracht gezogen werden: Weg **a** in Abbildung 4-7 beschreibt eine konzertierte Cycloaddition, die einen asynchronen Übergangszustand durchläuft, in dem der Koordinationsmodus des Lithiumions entfernt an ein metall-assistiertes Azomethin-Ylid bzw. einen Metalla-1,3-dipol erinnert. Die andere Möglichkeit umfasst einen zweistufigen Mechanismus, in dem das Kohlenstoffdisulfid im ersten Schritt eine Einfachbindung zum C α -Atom ausbildet. Unmittelbar nach der C-C-Kupplung greift ein negativ geladenes Schwefelatom des Dithiocarboxylats **36** das nun wieder positiv polarisierte Iminkohlenstoffatom an (Abb. 4-7, Weg **b**). Der Ringschluss setzt die Lithium-4-pyridin-4-yl-5-thioxothiazolidin-3-ide **37a-e** frei. Unter den Reaktionsbedingungen (-65 °C bis RT, THF) konnten die Dithiocarboxylate **36** nicht beobachtet werden.

Betrachtet man die 4*H*-Pyridin-1-ide als 2-Aza-allylanionen, kann man die beiden Reaktionspfade **a** und **b** (Abb. 4-7) auch als ein- bzw. zweistufige 1,3-anionische Cycloadditionen ansehen. Einige dieser Cyclisierungen laufen nachweislich als Zweistufenreaktionen ab.^[110d]

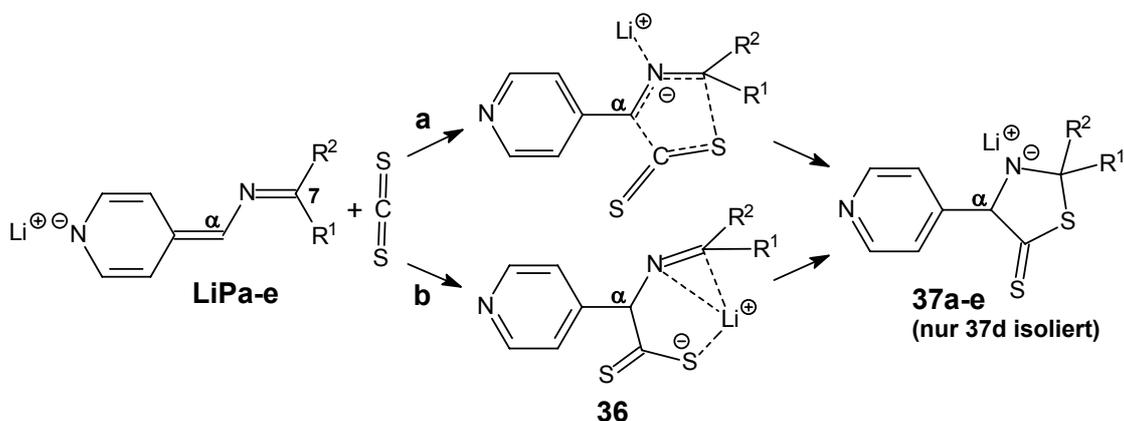


Abbildung 4-7. Zwei mögliche Bildungsmechanismen der Lithium-4-pyridin-4-yl-thiazolidin-3-ide **37a-e**

Die Isolierung der offenkettigen Produkte der Addition des Sauerstoffanalogons CO₂ (Lithiumcarboxylate **57**) an die Lithium-4*H*-pyridin-1-ide LiP^[31] (Abschnitt 4.2.3, S. 87) und an das 1,3-Diphenyl-2-aza-allyllithium^[55d] könnte auch auf eine stufenweise Addition von CS₂ hindeuten. Allerdings muss die darauf folgende Cyclisierung schneller sein als die Knüpfung der C-C-Bindung, da das entsprechende offenkettige Produkt – das Dithiocarboxylat **36** (Abb. 4-7) – nicht fassbar war.

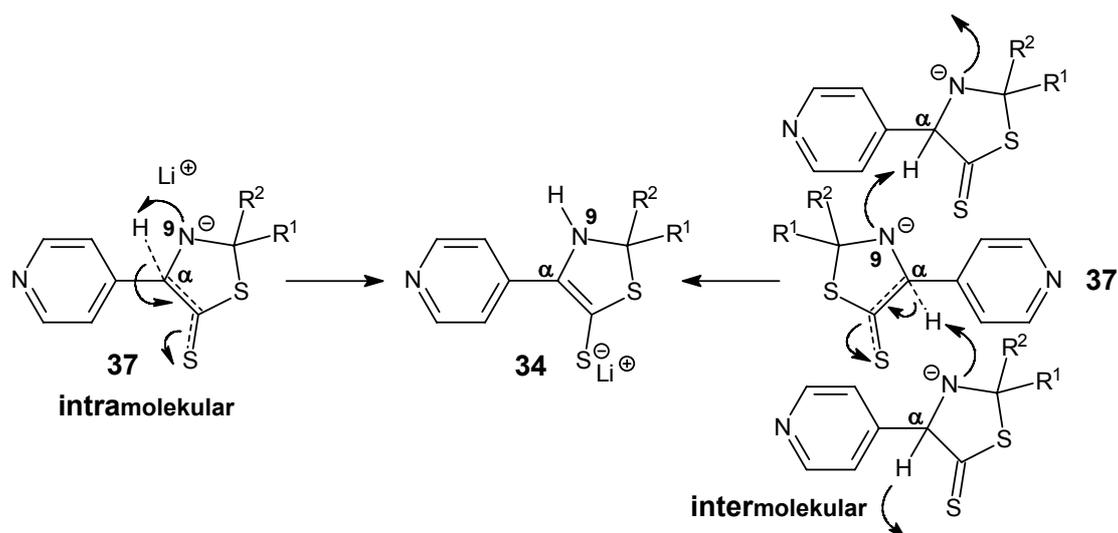


Abbildung 4-8. Intra- oder intermolekulare Wasserstoffverschiebung in **37a-e** zur Bildung der Lithium-thiazolin-5-thiolate **34a-e**

Der Cyclisierung folgt die Umlagerung eines Wasserstoffs vom C_α -Atom zum negativ geladenen Thiazolidinstickstoffatom N9 unter Ausbildung einer Doppelbindung zwischen C_α und C7, dem ehemaligen C-Atom des CS_2 (Abb. 4-8).

Diese Wanderung verläuft entweder intramolekular als 1,2-Protonenverschiebung oder als intermolekulare Säure-Base-Reaktion, die Deprotonierung des am C_α verbliebenen Protons (Säure), das eine höhere Acidität besitzt als die entsprechenden Protonen in den Edukten **3**, durch den Amidstickstoff (Base) eines anderen Thiazolidinaniums **37**. Die Konjugation der C_α -C7-Doppelbindung mit dem aromatischen Pyridinring und die Delokalisierung der negativen Ladung über dieses ausgedehnte konjugierte π -System wird als Triebkraft für diesen Prozess angenommen. Vermutlich ist aufgrund dieser Protonenumlagerung sowie des sterischen Anspruchs der zwei Substituenten am Iminkohlenstoff eine doppelte Cycloaddition an beide C=S-Bindungen des CS_2 , wie sie KAUFFMANN beim 1,3-Diphenyl-2-aza-allyllithium^[55a,d] beobachtet hat, nicht möglich.

Von den Lithiumthiazolidiniden **37** war nur **37d** ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OCH}_3$) wegen seiner schlechten Löslichkeit in THF isolierbar. Die Umwandlung von **37d** in **34d** kann in einem $^1\text{H-NMR}$ -Experiment verfolgt werden. Unmittelbar nach Auflösung der Probe in DMSO-d_6 sind nur die Signale von **34d** erkennbar (Tab. 4-2). Zwei Tage später hat der Protonentransfer zu etwa 60 % stattgefunden, und in 3-4 Tagen ist die Reaktion nahezu vollständig (bei RT).

Stereochemie der Cyclisierung

Im Verlauf der Cyclisierung bzw. des Protonentransfers entstehen im Fall von **3b-e** ($\text{R}^1 \neq \text{R}^2$) zwei asymmetrische Zentren: in **37** die Kohlenstoffatome C_α und C8 sowie in **34** das

Kohlenstoffatom C α und das Stickstoffatom N9 (Nummerierung in Abb. 4-9). Daher sind vier Stereoisomere denkbar.

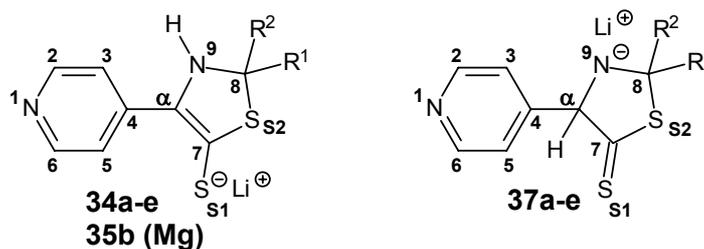


Abbildung 4-9. Nummerierung der Verbindungen **34** und **37** (folgt nicht den IUPAC-Regeln); Die Nummerierung der Position 7 ändert sich bei der Anlagerung von CS₂ an die 4*H*-Pyridinidanionen: **LiP** – C7 = Iminkohlenstoff, **34-37** – C7 = CS₂-Kohlenstoff

Die Diastereomere sind *cis/trans*-Isomere in Bezug auf die räumliche Anordnung der Substituenten an den asymmetrischen Zentren des Fünfrings. In den Verbindungen **34a** und **37a** (R¹ = R² = Ph) bildet sich jeweils nur ein asymmetrisches Zentrum: das N9-Atom bzw. das C α -Atom. Die Diskussion der NMR-Daten erfolgt auf S. 72.

Wenn die Konfiguration der Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **LiPb-e** (R¹ ≠ R²) bezüglich der N-C7- und der N-C α -Bindung die *E*-Konfiguration besitzen, wie es für **LiPc** (R¹ = CH₃, R² = α -Naph) durch NOESY-Spektroskopie in Lösung und für **LiPe** (R¹ = CH₃, R² = *t*-Bu) durch Kristallstrukturanalyse im Festkörper nachgewiesen wurde, sollte bei konzertiertem Verlauf der Cycloaddition (Abb. 4-7, Weg **a**) nur das *cis*-Isomer von **37** (als Racemat) entstehen. Der zweistufige Prozess (Abb. 4-7, Weg **b**) generiert das Dithiocarboxylat **36** als offenkettiges Intermediat, in dem prinzipiell eine Rotation um die N-C α -Bindung möglich ist, so dass der Angriff des Schwefelatoms von beiden Seiten der C-N-Doppelbindung stattfinden kann. Dadurch würden sich alle vier Stereoisomere bilden. Die Koordination des Metallions am Stickstoffatom bzw. an der C-N-Doppelbindung verhindert diese Rotation, wodurch ebenfalls ein stereospezifischer Verlauf der Cycloaddition gegeben ist. Da dann dieselben Betrachtungen wie für einen konzertierten Ablauf gelten, sollte ebenfalls nur das *cis*-Isomer (als Racemat) entstehen.

Kristallstrukturanalyse der Lithiumverbindung 34b und Strukturmotiv der Lithiumverbindung 34c

Von dem Lithium-4-pyridin-4-yl-2,3-dihydrothiazol-5-thiolat **34b** (R¹ = CH₃, R² = C₆H₄-4-Ph) wurden für die Strukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Die Molekülstruktur von **34b** präsentiert sich im Festkörper als Polymer [**34b**(THF)₂]_∞ (Abb. 4-10).^[117]

Das Lithiumkation wird durch zwei Thiazol-5-thiolatanionen und zwei Solvensmoleküle (THF) koordiniert. Ein Thiolatanion bindet mit seinem negativ geladenen Schwefel S1, das andere

Anion mit seinem Pyridinstickstoff N1A an das Metallzentrum mit Li1-S1 2.451 Å und Li1-N1A 2.069 Å. Diese Anordnung erlaubt den Aufbau von unendlichen Ketten, da jeweils ein Thiolatanion zwei verschiedene Lithiumionen miteinander verknüpft.

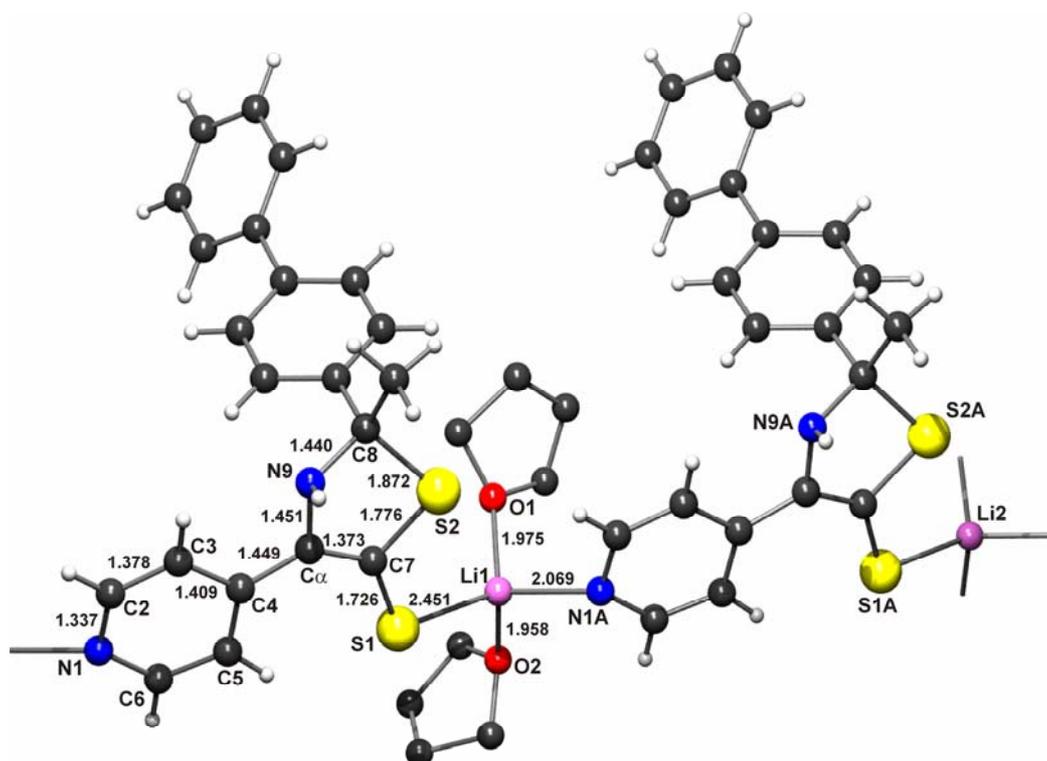


Abbildung 4-10. Molekülstruktur von $[34b(THF)_2]_n^-$ mit einigen Bindungslängen (Å)^[117]

Der NO₂S-Kern baut einen verzerrten Tetraeder um das Lithiumion mit folgenden Winkeln auf: N1A-Li1-S1 122.1° und O1-Li1-S1 118.2°, die vermutlich aufgrund des sterischen Anspruchs der sperrigen Substituenten am Thiazolring aufgeweitet sind, sowie S1-Li1-O2 105.1°, N1A-Li1-O2 105.4°, O1-Li1-N2 102.6° und O1-Li1-O2 100.6°, die mehr oder weniger komprimiert sind. Eine Vielzahl von strukturell analysierten Li-S(Thiolat)-Verbindungen zeigen einen Wert von 2.6 Å als obere Grenze für eine starke Lithium-Schwefel-Wechselwirkung.^[122]

Zusammen mit der C_α-C7-Bindung (1.373 Å) erinnern die Bindungsverhältnisse in der Struktureinheit C_α-C7-S1/S2 eher an eine Ketenthioacetalstruktur.^[123] Die S2-C8-Bindung kann mit 1.872 Å als typische C-S-Einfachbindung charakterisiert werden. Die S1-C7/S2-C7-Bindungen liegen zwischen einer C-S-Doppel- (1.67 Å) und einer C-S-Einfachbindung (ca. 1.8 Å).

Die S1-S2-C7-C_α-N9-Einheit ist mit einem Diederwinkel von 1.8° nahezu koplanar zum Pyridinring. Damit trägt der aromatische Ring zur Stabilisierung der negativen Ladung auf dem Schwefelatom S1 durch die Ausbildung eines konjugierten π-Systems bei. Das sp³-hybridisierte Kohlenstoffatom C8 ist um 27.3° aus der S1-S2-C7-C_α-N9-Ebene heraus-

gehoben. Der Biphenylsubstituent steht mit 89.2° fast senkrecht zur Ebene des Thiazolrings. Beide Phenylringe sind um 36.2° gegeneinander verdreht.

Wie schon erwähnt (S. 67), besitzen die 2,3-Dihydrothiazol-5-thiolate **34** zwei asymmetrische Zentren im heterocyclischen Fünfring: das Stickstoffatom N9 und das Kohlenstoffatom C8. In der Molekülstruktur von **34b** ist die Konfiguration am Stickstoffatom N9 eingefroren. Das Proton H9 wurde durch die kristallographische Analyse als *trans*-ständig zum Biphenylsubstituent identifiziert. Das *trans*-Diastereomer liegt als Racemat vor.

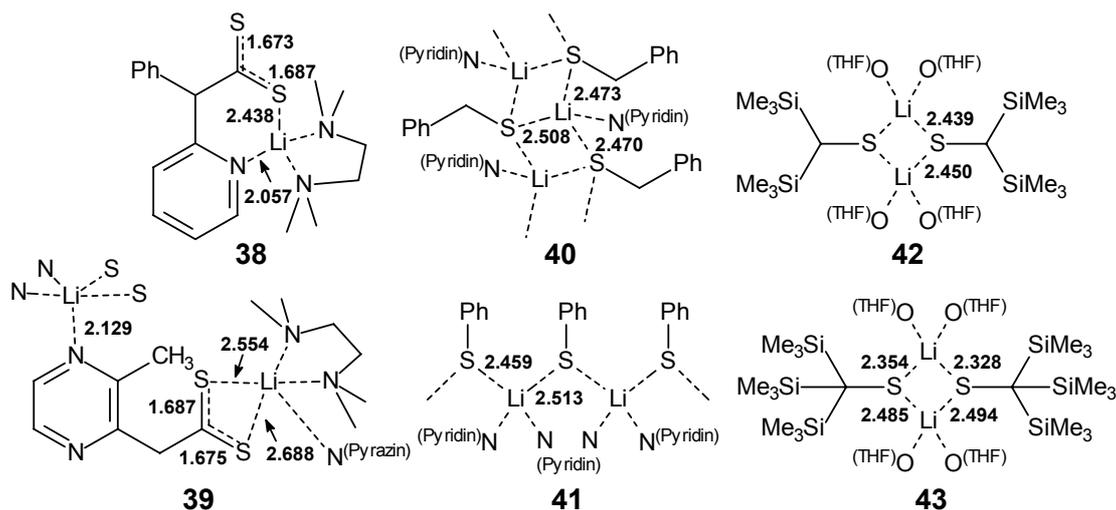


Abbildung 4-11. Einige Literaturbeispiele von Lithiumthiolatkomplexen^[124,125]

Aus der Lithiierung von 2-Benzylpyridin und der nachfolgenden Reaktion mit CS_2 resultiert das Lithiumpyridin-2-ylphenyldithioacetat **38** (Abb. 4-11), das ebenfalls einer kristallographischen Analyse zugänglich war. Das Lithium wird durch ein Schwefelatom (2.438 \AA), den Pyridinstickstoff (2.057 \AA) und den zwei N-Atomen des TMEDA-Coliganden koordiniert.^[123] Diese Struktur deckt sich gut mit der von $[\mathbf{34b}(\text{THF})_2]_\infty$, ist aber monomer. Die gleiche Reaktion (Lithiierung, CS_2 -Zugabe, Toluol/TMEDA) an einer Methylgruppe von 2,3-Dimethylpyrazin führt zum Lithium-dithiocarboxylat **39** (Abb. 4-11), in dem beide Schwefelatome das Metallion in einer Art Schere chelatisieren ($2.554/2.688 \text{ \AA}$). Der Coligand TMEDA sättigt die Koordinationssphäre des Metalls ab. Diese monomeren Einheiten verbinden sich durch die Koordination eines Pyrazinstickstoffs am Lithiumion eines anderen Monomers ($\text{Li}\cdots\text{N } 2.129 \text{ \AA}$) zu einer polymeren Kette.

Die Lithiumthiolatkomplexe **40-43** in Abbildung 4-11 sind weitere Beispiele für das Vorliegen mit in **34c** vergleichbaren Li-S-Wechselwirkungen neben einer ähnlichen Stickstoff- oder Sauerstoffkoordination.^[124,125]

Kristalle von **34c** ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \alpha\text{-Naphthyl}$) zeigten sich nicht stabil genug, um eine gut aufgelöste Struktur bei der kristallographischen Analyse zu erhalten (Strukturmotiv, Abb. 4-12).^[117] Der Verlust an Lösungsmittel (THF/Diethylether), das in den Kristallen eingebunden war, führte zu ihrer schnellen Zersetzung. Im Zusammenspiel mit gründlichen

2D-NMR-Experimenten belegte das erhaltene Strukturmotiv von **34c** jedoch die Zugehörigkeit zur gleichen Substanzklasse wie **34b**. Das Lithiumion ist ebenfalls durch die Koordination mit zwei Thiolatanionen und zwei Solvensmolekülen (THF) in einen Tetraeder eingebunden. Die beiden Thiolatanionen wechselwirken wiederum mit dem negativ geladenen Schwefelatom S1 und mit dem Pyridinstickstoffatom N1A, wodurch polymere Ketten entstehen.

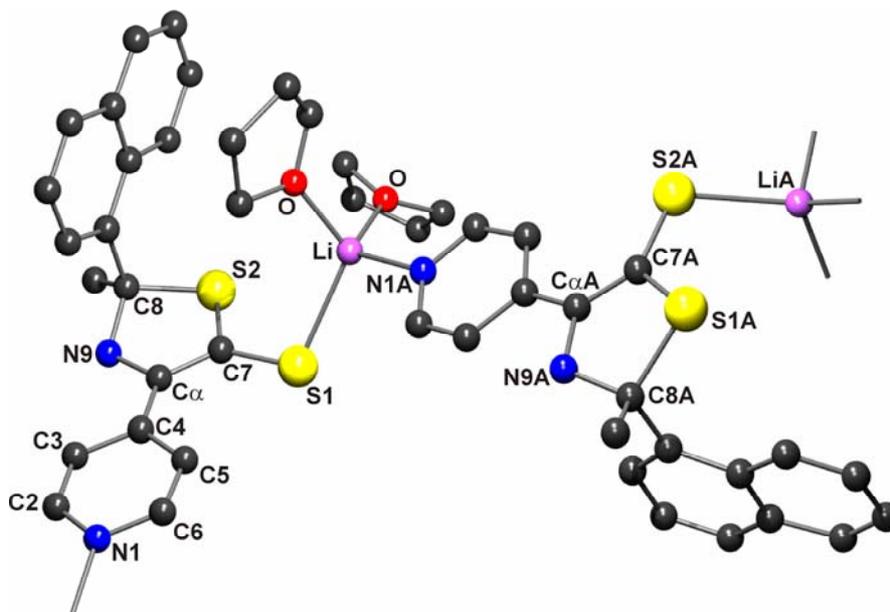


Abbildung 4-12. Strukturmotiv von $[34c(THF)_2]_{\infty}$ ^[117]

Erst in den 1980er und 1990er Jahren begannen einige Arbeitsgruppen mit gründlichen Untersuchungen zur Synthese, Strukturaufklärung im festen Zustand und in Lösung sowie zur Anwendung von Alkali- und Erdalkalimetallthiolatkomplexen. ^[126]

Komplexe mit Mg-S-Wechselwirkungen könnten besonderes Interesse gewinnen aufgrund einer kürzlich gemachten Strukturuntersuchung am Photosystem I (Auflösung 2.5 Å), in der überraschenderweise das Magnesium neben den vier Stickstoffatomen des Chlorophyllporphyrinrings zusätzlich mit dem Schwefelatom eines Methioninrestes koordiniert. ^[127,128] Leider wurde das leuchtend orange Magnesium-bis-thiolat **35c** nicht in kristalliner Form erhalten, sondern nur als sehr feuchtigkeitsempfindliches amorphes Pulver, das sich auch unter Argonatmosphäre langsam mit Begleitung durch einen starken Geruch nach H₂S zersetzt. Da das Magnesiumion zweiwertig ist, sollte es mit zwei Thiolatanionen über den negativ geladenen Schwefel S1 wechselwirken. Darüber hinaus kann wie im Fall der beiden Lithiumkomplexe **34b** und **34c** eine Absättigung der Koordinationssphäre durch zwei weitere Thiolatanionen über eine Wechselwirkung mit den Pyridinstickstoffatomen sowie durch zwei THF-Moleküle erfolgen. Letztere sind auch nach sorgfältiger Trocknung im Vakuum deutlich im ¹H-NMR nachweisbar, sie müssen also stark an das Magnesiumion gebunden sein. Aus diesen Wechselwirkungen resultiert eine oktaedrische Koordinationsgeometrie für das

Magnesiumion. Die Bindung an die Pyridinstickstoffatome verbrückt die Magnesiumionen miteinander, wodurch ein polymeres Netzwerk entsteht (Abb. 4-13).

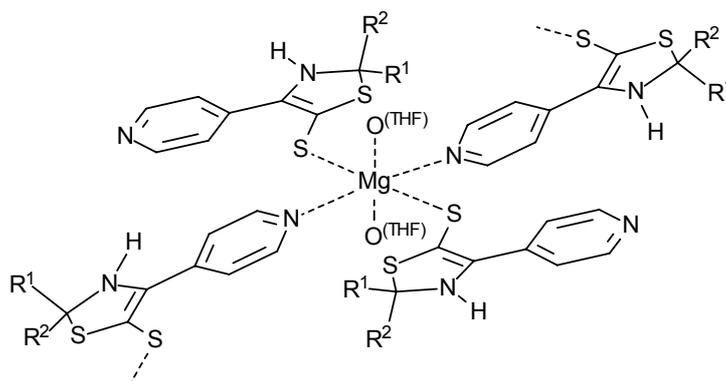


Abbildung 4-13. Mögliche Koordination des Magnesiumions in **35c**

NMR-Untersuchungen

Die Strukturen von **34a,d,e** wurden durch intensive NMR-Studien (^1H , ^{13}C , DEPT135, HMQC, HMBC) aufgeklärt. Die Ergebnisse stimmen mit den NMR-Resultaten der Verbindungen **34b,c** überein (Tab. 4-2).

Ein Vergleich der Lithiumthiolate **34a-e** offenbart nur kleine Effekte der Substituenten R^1 , R^2 auf die chemische Verschiebung von Pyridin- und Thiazolring (Tab. 4-2). In **34e** ist aufgrund der zwei aliphatischen Gruppen am C8 das Proton H9 ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = t\text{-Bu}$) im Vergleich zu **34a-d** merklich hochfeldverschoben. Die kleine Tieffeldverschiebung der Methylgruppe und des Protons H9 in **34c** ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \alpha\text{-Naphthyl}$) im Vergleich zu **34b,d,e** ist vermutlich auf den elektronischen Einfluss des Naphthylrestes zurückzuführen: die CH_3 -Gruppe und H9 reichen eventuell in den Anisotropiekegel des aromatischen Systems (Ringstromeffekt) hinein.

Die Gegenüberstellung der Tautomeren **34d** und **37d** zeigt dagegen signifikante Unterschiede der chemischen Verschiebungen sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum. In **37d** sind im Vergleich zu **34d** die Protonen H2/6 um 0.26 ppm tieffeldverschoben, während die Protonen H3/5 um 0.73 ppm hochfeldverschoben sind. Die Differenz von 1.39 ppm zwischen dem H_α in **37d** und dem H9 in **34d** deutet auf eine höhere Acidität des H_α in **37d** hin. Auch die Methylprotonen (R^1) werden durch die Umverteilung der Ladung beeinflusst. In **37d** wird die CH_3 -Gruppe in Bezug auf **34d** um 0.46 ppm entschirmt.

Alle ausgewählten Kohlenstoffatome der Tabelle 4-2 weisen erkennbare Unterschiede auf mit Ausnahme der Kohlenstoffatome C2/6, die in **37d** nur geringfügig (0.2 ppm) nach tieferem Feld verschoben sind. Die Kohlenstoffatome C3/5, C4 und C7 von **37d** sind um 5.4, 10.1, bzw. 6.9 ppm entschirmt, was vermutlich auf die elektronenziehende Wirkung der C-S-

Doppelbindung zurückgeht. Die Lage des C α -Atoms in **37d** (85.9 ppm) und **34d** (132.2 ppm) reflektiert den Hybridisierungsgrad: sp³ in **37d** bzw. sp² in **34d**.

Tabelle 4-2. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Lithium-4-pyridin-4-yl-2,3-dihydrothiazol-5-thiolate **34a-e** und des Lithium-4-pyridin-4-yl-5-thioxo-1,3-thiazolidin-3-ids **37d** (DMSO-d₆, RT, 250/62.5 MHz)¹⁾

	a	b	34 c ³⁾	d	e	37 d
δ_{H}						
H2/6	8.19	8.19	8.23	8.15	8.15	8.41
H3/5	8.60	8.53	8.65	8.53	8.41	7.80
NH9	4.66	4.68	4.80	4.55	3.79	Hα : 6.04
CH₃	–	1.85	2.13	1.77	1.50	2.23
δ_{C}						
C2/6	148.0	148.0	148.0	148.0	147.7	148.2
C3/5	117.3	117.4	117.3	117.3	117.2	122.9
C4	143.0	143.0	143.1	143.1	142.2	153.1
Cα	122.8	123.1	121.7	123.2	123.7	85.9
C7²⁾	155.8	156.4	157.0	156.5	151.5	163.4
C8²⁾	80.9	74.0	73.6	74.0	79.0	(33.6) ⁴⁾
CH₃	–	29.8	30.4	30.4	25.8	16.5

¹⁾ Die Nummerierung von **34a-e** und **37d** folgt Abbildung 4-9. ²⁾ Der Kohlenstoff C7 der Verbindungen **34** ist das neu eingeführte CS₂-Kohlenstoffatom, C8 der Verbindungen **34** entspricht dem Iminokohlenstoff (C7) in den Edukten **3**. ³⁾ **35c**: H2/6 8.21, H3/5 8.60, NH9 4.77, CH₃ 2.09; C2/6 148.0, C3/5 117.2, C4 143.1, C α 121.7, C7 157.0, C8 73.6, CH₃, 30.4.

⁴⁾ Die eindeutige Zuordnung dieses Signals war auch nicht durch 2D-NMR-Spektroskopie möglich (siehe Text).

Die Position des quartären Kohlenstoffatoms C8 im ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung **37d** konnte nicht eindeutig durch zweidimensionale NMR-Experimente aufgeklärt werden. Im HMBC-Spektrum (¹H, ¹³C-Kopplung) kann man einen Crosspeak zwischen dem H α und einem nicht sichtbaren ¹³C-Signal bei 33.6 ppm beobachten, aber zwischen der Methylgruppe bzw. den *ortho*-Protonen des 4-Methoxyphenylsubstituenten und diesem imaginären ¹³C-Signal sind keine Crosspeaks erkennbar. Eventuell schirmt die Nachbarschaft des negativ geladenen Stickstoffatoms N9 das Kohlenstoff C8 in **37d** so stark ab, dass das Signal sehr weit hochfeldverschoben (zu 33.6 ppm) wird. Der Kohlenstoff der Methylgruppe in **37d** (R¹) ist vermutlich ebenfalls durch die Wirkung der negativen Ladung am N9 um 10-15 ppm zu höherem Feld verschoben als die CH₃-Gruppen der Verbindungen **34**.

Die NMR-Signale der Thiolatanionen in **34c** (M = Li⁺) und **35c** (M = Mg²⁺) werden durch das koordinierende Metall kaum beeinflusst (siehe Fußnote ³⁾ von Tab. 4-2).

Tabelle 4-3.¹⁾ ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Azomethine **3a-e** (CDCl₃; **3a,b,d,e**: 250/62.5 MHz, RT; **3c**: 0 °C, 400 MHz)²⁾

	3					
	a	b	Z-c ³⁾	E-c ³⁾	d	e
δ_{H}						
H2/6	8.52	8.57	8.47	8.57	8.59	8.53
H3/5	7.28	⁴⁾	7.13	7.41	7.43	7.33
Hα	4.56	4.70	4.19	4.79	4.69	4.43
CH₃	–	2.35	2.49	2.43	2.32	1.86
δ_{C}						
C2/6	149.7	149.8	149.7	149.9	149.9	149.6
C3/5	122.7	122.8	122.9	123.0	122.8	122.5
C4	149.7	149.7	149.1	149.2	150.0	150.3
Cα	56.1	54.4	55.2	54.9	54.2	53.2
C7 ⁵⁾	170.2	166.6	171.6	170.8	166.2	177.6
CH₃	–	16.0	29.8	21.1	15.7	13.8

¹⁾ mit Tabelle 2-2, S. 35 und Tab. 3-3, S. 55 identisch. ²⁾ Die Nummerierung der Verbindungen folgt Abb. 2-14, S. 34. ³⁾ Zwei Signalsätze für das *E/Z*-Gemisch. ⁴⁾ Das Signal von H3/5 überlappt mit den Signalen der *meta*- und *para*-Protonen des 4-Phenylsubstituenten zu einem Multiplett bei 7.34–7.47 ppm. ⁵⁾ Das Iminkohlenstoffatom C7 in den Verbindungen **3** entspricht dem Kohlenstoffatom C8 in den Lithiumsalzen **37** und **34**.

Ein Vergleich der NMR-Daten der Ausgangsverbindungen **3a-e** (Tab. 4-3) und der Lithiumthiolate **34a-e** lässt klare Abweichungen hauptsächlich in den ¹H-NMR-Spektren erkennen. Die Vergleichbarkeit der NMR-Daten von **3** mit **34** bzw. **37**, die aus Messungen in CDCl₃ resultieren, wurde durch Messungen von **3** in DMSO-d₆ überprüft. Die Abweichungen sind nur geringfügig.

Während in **34** die Protonen H3/5 mit $\Delta\delta = 1.06$ - 1.52 ppm in Bezug auf **3** stark entschirmt sind, werden die Protonen H2/6 in die entgegengesetzte Richtung (Hochfeld) verschoben. Die Differenzen der chemischen Verschiebung liegen zwischen 0.24-0.41 ppm. Damit ist im ¹H-NMR-Spektrum ihre relative Position zueinander im Vergleich zu den Azomethinen **3** und den Lithium-4*H*-pyridin-1-iden **LiP** genau umgekehrt. Die Shiftdifferenzen der entsprechenden ¹³C-Signale in **34** und **3** sind nicht so stark ausgeprägt wie die durch die Deprotonierung der Azomethine bewirkten Änderungen in den Lithium-4*H*-pyridin-1-iden **LiP** (Tab. 3-3, S. 55). Für beide Positionen (C3/5, C2/6) werden nur kleine Hochfeldverschiebungen beobachtet (C2/6: $\Delta\delta$ 1.7-19 ppm, C3/5: $\Delta\delta$ 5.3-5.5 ppm). Diese Shiftdifferenzen sind durch die Delokalisierung der negativen Ladung über den Pyridinring erklärbar.

Wie oben schon erwähnt (S. 67, 70), handelt es sich bei den Atomen N9 und C8 der Thiolatanionen in **34** bzw. **35c** um chirale Zentren. Im Kristall von **34b** ist die Konfiguration am N9 eingefroren (*trans* zum Biphenylrest, Abb. 4-10, S. 69), doch normalerweise unterliegt der pyramidale Stickstoff in Lösung einer schnellen Inversion, so dass man die möglichen *cis/trans*-Isomere (Diastereomere) im NMR-Experiment nicht länger unterscheiden kann

(Racemat bzgl. C8). Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **34b** zeigt jedoch für den Methylenkohlenstoff C10 und alle quartären C-Atome des Fünfrings (C4, C α , C7 und C8) jeweils zwei Signale mit einer sehr kleinen Aufspaltung von 0.04-0.15 ppm. Diese Aufspaltung kann entweder durch die Existenz von *cis/trans*-Isomeren oder durch eine Art axiale Chiralität hinsichtlich der eingeschränkten Rotation des Biphenylsubstituenten entlang der C8-C11-Bindung erklärt werden. Diese Art von Signalverdopplung wurde für die anderen Thiolate **34a,c-e** bzw. **35c** nicht beobachtet.

Wässrige Aufarbeitung der Lithium-4-pyridin-4-yl-2,3-dihydrothiazol-5-thiolate **34**

Die wässrige Aufarbeitung der Lithiumverbindungen **34** unter nicht-inerten Bedingungen resultiert in den 4-Pyridin-4-yl-thiazol-5(2*H*)-thionen **44** (Abb. 4-14).

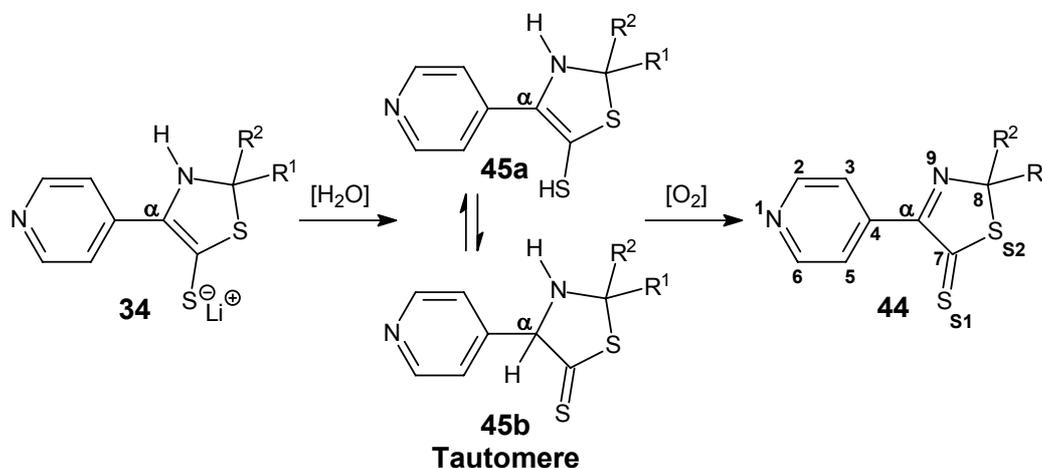


Abbildung 4-14. Protonierung der Lithiumsalze **34** und Oxidation der möglichen Intermediate **45a,b** zu den Thiazol-5(2*H*)-thionen **44**

Der anfänglichen Protonierung zu **45a** und Tautomerisierung zu den 4-Pyridin-4-yl-thiazolidin-5-thionen **45b** schließt sich eine schnelle Oxidation der C α H-NH-Bindung durch Luftsauerstoff an. Die gelben Salze **34** lösen sich in Wasser mit leuchtend oranger oder tieferer Farbe, die sich bei der Extraktion mit Essigsäureethylester unter intensivem Rühren (in einem Becherglas, 30 min) zu grau-grün (**34b-e**) bzw. blau (**34a**) ändert. Die Bildung des ausgedehnten konjugierten π -Systems über die Atome N9, C α , C7 und den exocyclischen Schwefel S1 sowie die Kreuzkonjugation mit dem aromatischen Pyridinring könnten ausschlaggebend für diese Oxidation sein, doch die Festkörperanalyse von **44a** bestätigt diese Vermutung nicht (siehe Abb. 4-15).

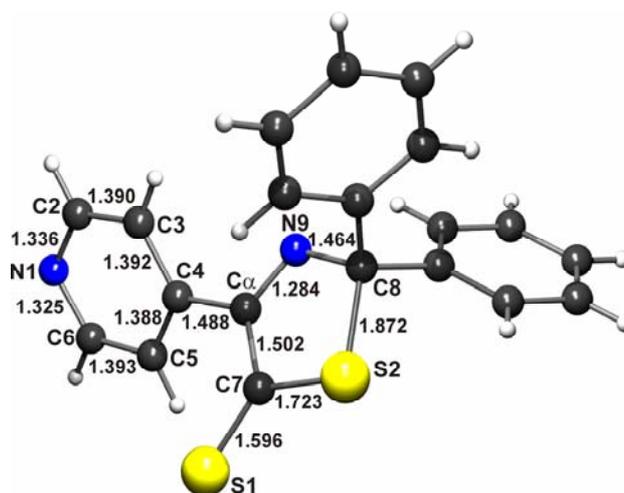


Abbildung 4-15. Molekülstruktur von **44a** ($R^1 = R^2 = \text{Ph}$)^[117]

Die Schwefelatome S1, S2, die Kohlenstoffatome C7, C α und das Stickstoffatom N9 liegen in einer Ebene, die einen Winkel von 41.1° mit dem Pyridinring einschließt. Dieser ist erheblich größer als der in der Molekülstruktur von **34b** ($R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Ph}$) beobachtete Diederwinkel von 1.8° (Abb. 4-10, S. 69). Damit ist die effektive Konjugation zwischen dem π -System und N9, C7, C α und S1 stark reduziert, was sich auch in den Bindungsverhältnissen widerspiegelt. Die Bindungen C α -N9 (1.284 Å) und C7-S1 (1.596 Å) sind deutlich kürzer als im Lithiumthiolat **34b** (C α -N9 1.451 Å, C7-S1 1.726 Å) und besitzen den Charakter von isolierten Doppelbindungen. Im Gegensatz dazu sind die Bindungen C α -C7 (1.502 Å) und C α -C4 (1.488 Å) länger als in **34b** (C α -C7 1.373 Å, C α -C4 1.449 Å). Die C α -C7-Bindung kommt dem durchschnittlichen Wert einer C-C-Einfachbindung (1.54 Å) schon sehr nahe und unterstreicht damit die stark herabgesetzte Konjugation zwischen C α -N9 und C7-S1 einerseits und beider Bindungen zum Pyridinring andererseits (längere C α -C4-Bindung). Möglicherweise erfahren die Protonen H3/5 aufgrund der Verkürzung der C7-S1-Bindung eine stärkere sterische Wechselwirkung mit dem exocyclischen Schwefel, was durch den größeren Diederwinkel wieder ausgeglichen wird. Das quartäre sp³-hybridisierte Kohlenstoffatom C8 ist nur unerheblich (0.8°) aus der Ebene des Thiazolrings herausgedreht. Beide Phenylringe stehen jeweils senkrecht zum Thiazolring und auch senkrecht zueinander. In Tabelle 4-5 (S. 86) sind die charakteristischen Bindungen des heterocyclischen Systems in **44a** denen von Verbindungen ähnlichen Typs gegenübergestellt.

Die Synthese der Thiazol-5(2*H*)-thione **44** ist permanent von der Bildung der Thiazol-5(2*H*)-one **46** begleitet, die als Hydrolyseprodukte von **44** während der Aufarbeitung oder durch die langsame Zersetzung unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit anfallen, was sich durch den typischen Geruch nach H₂S bemerkbar macht (Abb. 4-16).

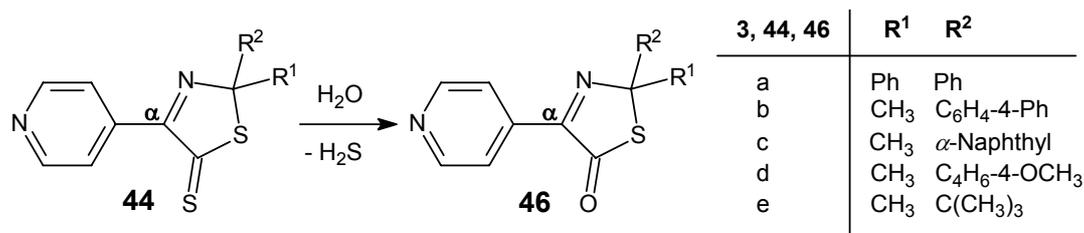


Abbildung 4-16. Hydrolyse der Thiazol-5(2*H*)-thione **44** zu den Thiazol-5(2*H*)-onen **46**

Die säulenchromatographische Aufreinigung von **44** und **46** gelang nicht aufgrund der fortschreitenden Hydrolyse der Thione **44** auf dem Säulenmaterial (Silicagel). Die jeweiligen Fraktionen enthielten immer wechselnde Anteile beider Verbindungen. Eine dieser Fraktionen war stets türkisblau und enthielt laut ¹H-NMR-Messungen beide Verbindungen etwa im Verhältnis 1 : 1. Auch die nachtblauen Kristalle von **44a** (R¹ = R² = Ph) zeigen im ¹H-NMR-Spektrum eine Verunreinigung mit dem entsprechenden Thiazol-5(2*H*)-on **46a** (ca. 87 : 13). Eine mögliche Erklärung für die blaue Farbe des 1 : 1-Gemisches ist die Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes aus Thiazol-5(2*H*)-thion und Thiazol-5(2*H*)-on, der auf den elektronischen Interaktionen der C-S- mit der C-O-Doppelbindung basiert. Im UV/Vis-Spektrum von **44a** erkennt man erst bei einer Konzentration von 5 mg/25 ml CHCl₃ eine Absorptionsbande bei λ_{\max} = 575 nm mit einem kleinen Extinktionskoeffizienten von ε = 1.9712 (c = 5.414 mg/25 ml CHCl₃).

Von den Verbindungen **44a-e** bzw. **46a-e** konnten nur **44/46a,b,d** eindeutig durch NMR- und MS-Spektroskopie charakterisiert werden. Die Ausbeuten an Substanzgemisch (**44/46**) betragen 28 % (**44/46a**), 72 % (**44/46b**) und ca. 75 % (**44/46d**) bezüglich **34**.

In der Literatur ist nur ein weiteres Beispiel für die Substanzklasse der Thiazol-5(2*H*)-thione von *HUISGEN et al.* beschrieben.^[129] Eine ähnliche Substanzklasse – die 1,3-Thiazol-5(4*H*)-thione, in denen die C-N- und die C-S-Doppelbindung einander gegenüberliegen – ist von *HEIMGARTNER et al.* synthetisiert worden.^[130] Während die 1,3-Thiazol-5(4*H*)-one eine bekannte Klasse von heterocyclischen Verbindungen sind^[131], gibt es nur wenige Beispiele der 1,3-Thiazol-5(2*H*)-one.^[132,133]

Natrium- 2-(4-methoxyphenyl)- 2-methyl- 4-pyridin-4-yl- 2,5-dihydro-thiazol-5-trithiocarbonat 47

Das Natriumtrithiocarbonat **47** bildet sich als Ergebnis einer Wasserstoffumlagerung in **48** oder **49**, gefolgt von der Anlagerung eines zweiten Moleküls CS₂ (Abb. 4-17).

Aus der Reaktionslösung (LM: Pyridin), die wenigstens vier verschiedene Komponenten enthielt, konnte durch Zugabe von Diethylether eine kleine Menge von **47** in etwa 10 %iger Ausbeute als kristallines Material, geeignet für eine kristallographische Analyse, isoliert

werden (Abb. 4-18). Bei den anderen Reaktionsprodukten handelt es sich vermutlich um diastereomere Formen von **69**, **70** oder Struktur **III** der Abbildung 4-19 (S. 79).

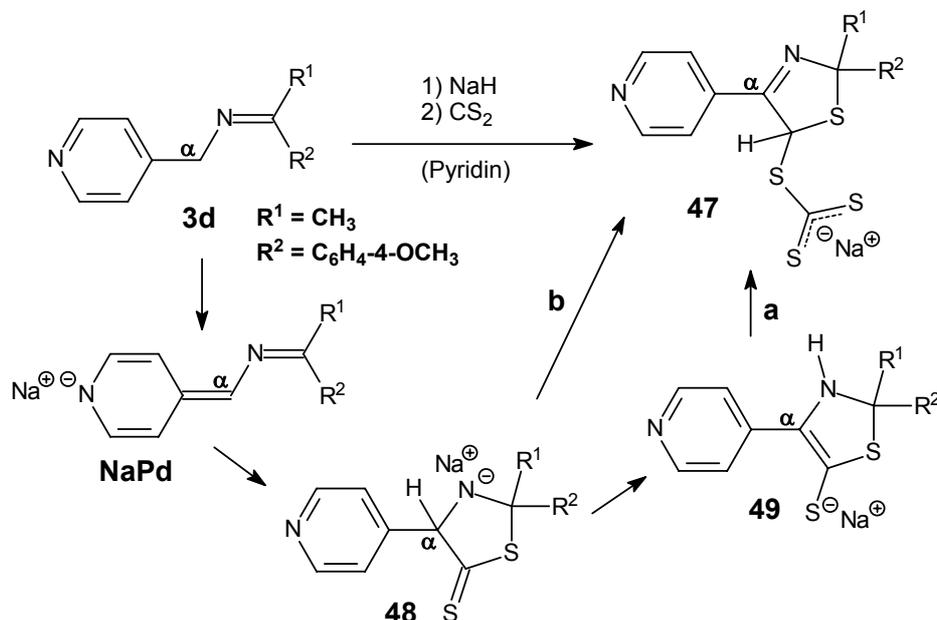


Abbildung 4-17. Mögliche Reaktionswege für die Bildung der Natriumverbindung **47**^[117]

Die Struktur von **47** ließ sich aufgrund der unzureichenden Qualität der aus Pyridin/Diethylether erhaltenen Kristalle nur als Strukturmotiv bestimmen (Abb. 4-18). Das Natriumtrithiocarbonat **47** präsentiert sich als Komplexverbindung mit der Zusammensetzung $\{[\text{Na}(\text{NC}_5\text{H}_5)_6]^+[\text{Na}_3(\text{trithiocarbonat})_4]^- \}_\infty$.

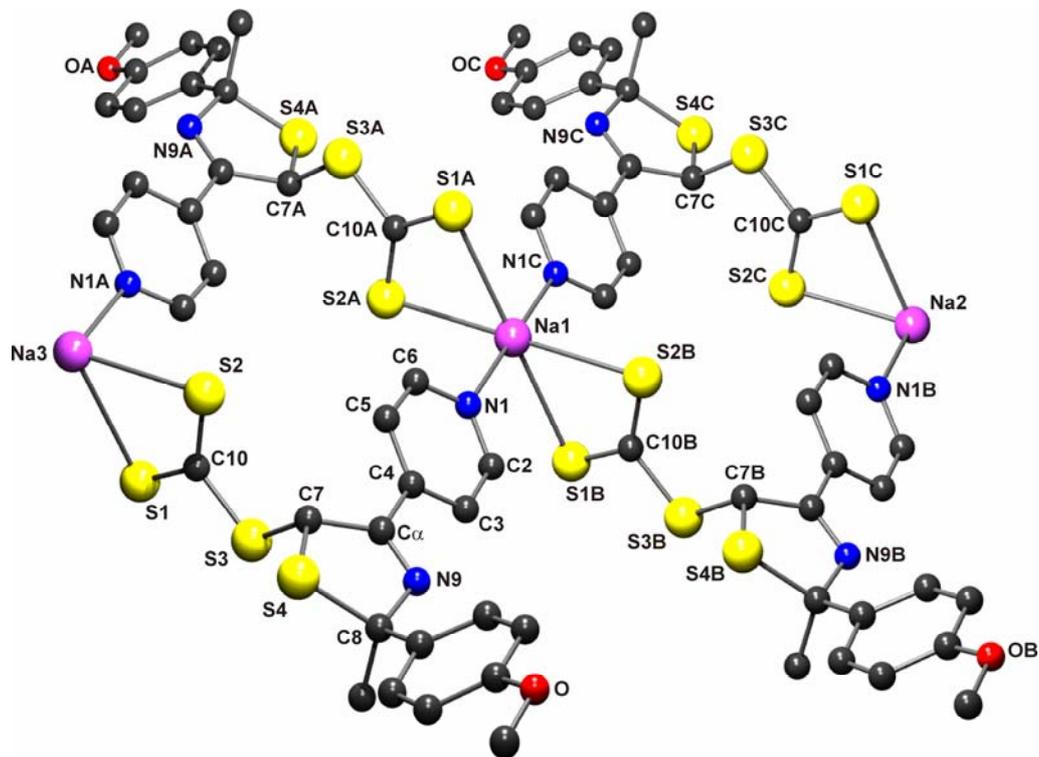


Abbildung 4-18. Motiv der Molekülstruktur des komplexen Anions $[\text{Na}_3(\text{trithiocarbonat})_4]^-$ von **47** (das Gegenion $[\text{Na}(\text{NC}_5\text{H}_5)_6]^+$ ist nicht abgebildet)^[117]

Jeweils beide Schwefelatome S1, S2 von zwei Trithiocarbonateinheiten chelatisieren als bidentate Liganden ein Natriumion (Na1) in quadratisch-planarer Weise und erzeugen so ein Komplexanion. Die Koordinationssphäre von Na1 wird durch die Wechselwirkung mit den Pyridinstickstoffatomen N1/N1C von zwei weiteren Trithiocarbonatanionen abgesättigt, so dass das Natriumion schließlich eine oktaedrische Koordinationsgeometrie annimmt. Damit agiert ein Molekülanion sowohl als bidentater (Trithiocarbonateinheit mit den Atomen S1, S2), als auch als monodentater (Pyridinstickstoffatom N1) Ligand für zwei verschiedene Natriumionen (Na1/Na2 bzw. Na1/Na3 bzw. Na2/Na3). Ein von sechs Pyridinmolekülen (Lösungsmittel) oktaedrisch koordiniertes Natriumion bildet das positiv geladene Gegenion (in Abb. 4-18 nicht gezeigt). Die Wechselwirkung eines Natriumions mit vier verschiedenen Trithiocarbonatanionen führt zur Bildung eines polymeren Netzwerkes. Die Position des Schwefelatoms S3, das deutlich aus der Ebene des Thiazolinrings herausragt, beweist die sp^3 -Hybridisierung des Kohlenstoffs C7.^[122]

Abbildung 4-19 zeigt einen Vorschlag für den Mechanismus der Protonenverschiebung ausgehend vom Natrium-4-pyridin-4-yl-2,3-dihydro-1,3-thiazol-5-thiolat **49**. In einem intermolekularen Prozess wird das Proton H9 entweder direkt durch das Schwefelatom S1 eines anderen Anions oder unter Beteiligung des Lösungsmittels Pyridin, das das Proton anschließend auf S1 überträgt, abstrahiert. Protonenabstraktion und Reprotonierung können in Analogie zu einem Protonenrelay in enzymkatalysierten Reaktionen gleichzeitig stattfinden, so dass das doppelt negativ geladene Intermediat **IV** (Abb. 4-19) sehr kurzlebig ist oder gar nicht erst gebildet wird.

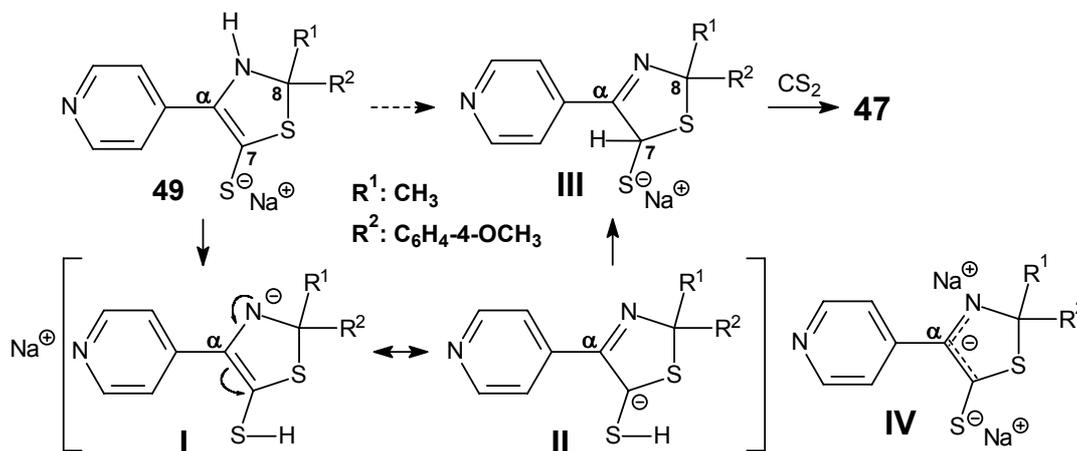


Abbildung 4-19. Mechanismusvorschlag für den Protonenshift ausgehend von **49**

Das daraus resultierende 5-Thiolo-2,3-dihydro-1,3-thiazolanion (mesomere Strukturen **I** und **II**, Abb. 4-19) kann als Aza-enolat oder Metallo-enamin betrachtet werden (Struktur **I**). Die mesomere Grenzstruktur **II** lässt sich als Thioacetalanion interpretieren, das von der Stabilisierung durch die zwei Schwefelatome profitiert. Aber die Mercaptogruppe ist sehr viel acider als die Methingruppe in Struktur **III** (Abb. 4-19), so dass eine Umprotonierung von S1

zu C7, vermutlich unter Beteiligung des Lösungsmittels Pyridin stattfindet. Zum Abschluss addiert sich ein zweites Molekül CS₂ an das Schwefelatom S3, was die Bildung von **47** zur Folge hat.

Der Reaktionsweg **b** (Abb. 4-17) beginnt mit dem Natrium-5-thioxo-1,3-thiazolidin-3-id **48** und stellt eine 1,2-Hydridverschiebung dar, in der sich der α -ständige Wasserstoff intramolekular vom C α zum C7 bewegt und somit die Struktur **III** (Abb. 4-19) bildet. Die negative Ladung des Stickstoffatoms N9, die partielle positive Ladung am C7 und die leichte Polarisierbarkeit des Schwefels könnte diese Umlagerung fördern. In einem zweiten Schritt lagert sich nun das CS₂ an den Thiolatschwefel an.

Im Verlauf der Bildung des 2,5-Dihydro-1,3-thiazol-5-trithiocarbonats **47** werden zwei Stereozentren, die Kohlenstoffatome C7 und C8, aufgebaut. Daher ist die Bildung von *cis/trans*-Isomeren (Diastereomeren) möglich. Aufgrund der fehlenden asymmetrischen Induktion ist weder in der inter- noch in der intramolekularen Verschiebungsreaktion die ausschließliche Bildung eines Isomers zu erwarten. Somit sollte sich in jedem Fall ein Gemisch aller möglichen vier Isomeren bilden, was durch die NMR-Spektren gestützt wird. Das ¹³C-NMR-Spektrum weist einige charakteristische Signale im Gebiet von 70-90 ppm auf, die typisch für sp³-hybridisierte Kohlenstoffatome zwischen zwei Heteroatomen sind. Laut der Kristallstrukturanalyse (Motiv, Abb. 4-18) weist das Anion im Natriumkomplex **47** die *trans*-Konfiguration auf.

4.2.2 Phenyliso(thio)cyanat PhNCX (X = O, S)

(1) Phenylisocyanat PhNCO

Die Reaktivität der Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **LiP** gegenüber Phenylisocyanat und die Folgechemie der Primärprodukte wurde vor allem an der Umsetzung mit dem Vertreter **LiPe** (R¹ = CH₃, R² = *t*-Bu) untersucht. Vergleichbare Ergebnisse wurden jedoch auch mit **LiPa** (R¹ = R² = Ph), **LiPc** (R¹ = CH₃, R² = α -Naphthyl) und **LiPd** (R¹ = CH₃, R² = C₆H₄-4-OCH₃) erzielt. Zwei Magnesium-4*H*-pyridin-1-ide, abgeleitet von **3a**, sind ebenfalls mit PhNCO zu Reaktion gebracht worden (S. 83).

Die Zugabe von Phenylisocyanat zu einer Lösung von **LiPe**, gefolgt von einer Hydrolyse und der Behandlung des Rohproduktes mit heißem Methanol resultiert in dem 3-Phenyl-5-pyridin-4-yl-2,3-dihydro-4*H*-imidazol **50e** (Abb. 4-20). Die strukturelle Aufklärung gelang durch umfangreiche 2D-NMR-Spektroskopie.^[31]

Während der Zugabe von PhNCO bei -20 °C hellt sich die intensive, tiefrote Farbe der Lösung zusehends zu orange auf und ein orangegelber, schmieriger Niederschlag beginnt aus der Lösung auszufallen. Es handelt sich dabei höchstwahrscheinlich um das Lithiumsalz

Li[51e(-)] des Pyridin-4-yl- α -iminoacetanilids **51e**, das aus dem C α -Angriff des Heterocumulens hervorgeht (Abb. 4-20).

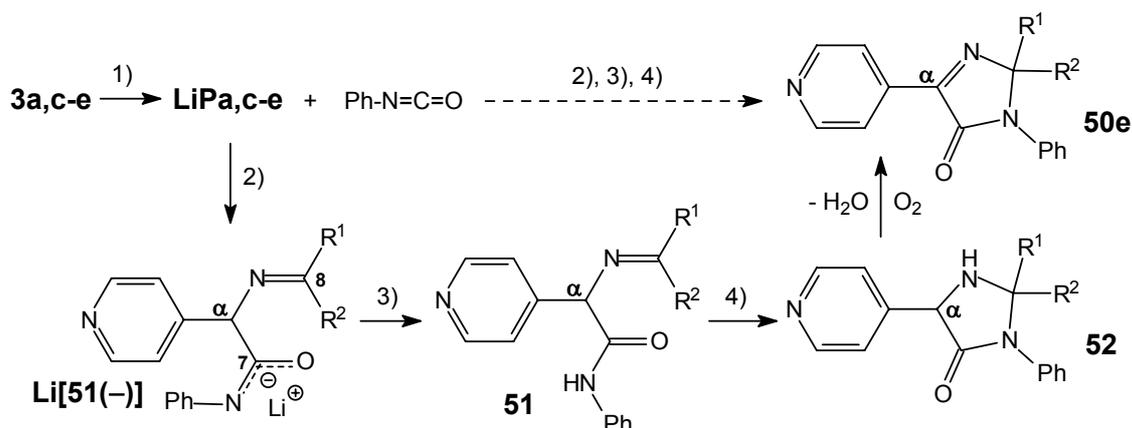


Abbildung 4-20. Darstellung des 3-Phenyl-5-pyridin-4-yl-4*H*-imidazolons **50e**: 1) 1 Äq. *n*-BuLi, -78 °C, THF (*in situ*), 2) PhNCO, -20 °C-RT, THF, 3) H₂O/CHCl₃, RT, 4) MeOH, 65 °C, [O₂]

Die Annahme der Bildung von **Li[51e(-)]** wird durch die Kristallstrukturanalyse des analogen offenkettigen Primärproduktes der Anlagerung von Phenylisothiocyanat an **LiPe** bestätigt (Abb. 4-24, S. 85). Das nach der wässrigen Aufarbeitung erhaltene hellgelbe, schaumige Rohprodukt besteht basierend auf NMR-Daten hauptsächlich aus dem Acetamid **51e**: je nach Aufarbeitungsgeschwindigkeit zwischen 70-95 %. Versuche, das Acetamid durch Kristallisation oder Säulenchromatographie in sauberer Form zu isolieren, waren aufgrund der schnellen Cyclisierung-Oxidation oder der Zersetzung der Iminofunktion nicht erfolgreich. Erhitzt man **51e** für einige Minuten in Methanol unter starkem Rühren in einem offenen Gefäß (Tab. 4-4, Methode A, Kap. 8, *Exp. Teil*, S. 160), erfolgt Ringschluss durch Addition der NH-Bindung an die C-N-Doppelbindung und Oxidation der C α H-NH-Bindung des intermediär gebildeten Imidazolidin-4-ons **52e** zum Imidazol-4*H*-on **50e**, das in ca. 50 %iger Ausbeute anfällt und mit 20 % des Ausgangsstoffes **51e** und mit 10-15 % der Verbindung **52e** verunreinigt ist. Das Imidazolidin-4-on **52e** ist nur in den NMR-Spektren des Rohproduktes zu beobachten. Entweder zersetzt sich die Verbindung bei der säulenchromatographischen Reinigung über **51e** oder reagierte weiter zu **50e**. Vermutlich protonieren das Lösungsmittel oder darin enthaltene Spuren von Wasser in einer Gleichgewichtsreaktion den Stickstoff der C-N-Doppelbindung in **51e** unter Bildung eines Iminiums.

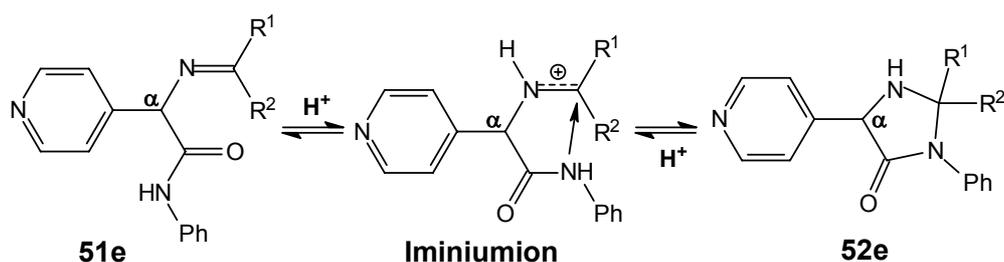


Abbildung 4-21. Mechanismusvorschlag zur Cyclisierung von **51e** zu **52e**

Der Iminkohlenstoff besitzt dadurch eine höhere Elektrophilie als in **51e** und kann so leichter vom Amidstickstoff angegriffen werden (Abb. 4-21). Das Acetamid **51e** und das konstitutionsisomere Imidazolidin-4-on **52e** unterscheiden sich eindeutig in den chemischen Verschiebungen von H α und NH: **51e** – H α 5.00 ppm, NH 9.86 ppm und **52e** – H α 4.64 ppm, NH 9.46 ppm.

Um die Notwendigkeit des protischen Mediums und des Luftsauerstoffs nachzuweisen, sind verschiedene Versuche durchgeführt worden (Tab. 4-4). Bei längerem Erhitzen der methanolischen Lösung stellt sich offensichtlich nur ein Gleichgewicht zwischen dem offenkettigen Acetamid **51e** und dem cyclisierten Intermediat **52e** ein. Die Oxidation findet nur in untergeordnetem Maß statt. Erhitzt man **51e** ohne Methanol bis zur Schmelze, tritt laut NMR-Messungen Zersetzung ein.

Tabelle 4-4. Verschiedene Versuche zur Cyclisierung-Oxidation von **51e**

Bedingungen	Gehalt im Rohprodukt (in %)		
	50e	51e	52e
LM: MeOH, 65 °C, 2-5 min, offenes Gefäß	50	20	10-15
LM: MeOH, 65 °C, 1 h, Rückfluss (Kühler)	15-20	40	40
LM: ohne, Schmelze ¹⁾ , 5 min		Zersetzung	
LM: MeOH, 60 °C, 30 min, Cu ⁺ ²⁾ , Luft ³⁾	60-80	–	–

¹⁾ in Substanz, ca. 100 °C; ²⁾ kat. Kupfer(I)iodid, kat. NaOH; ³⁾ durch die Lösung geleitet

Der Zusatz von Kupfer(I)iodid (10 mol-%) und NaOH (10 mol-%) zur methanolischen Lösung fördert die Oxidation von **52e**, so dass **50e** bis zu 80 % im Rohprodukt enthalten ist (Methode B, Kap. 8, *Exp. Teil*, S. 160). Die katalytisch aktive Spezies sind Cu(II)-ionen, die sich *in situ* aus Cu(I) und Luftsauerstoff bilden.^[134] Trotz dieser Verbesserung konnte **50e** bei der säulenchromatographischen Reinigung (SiO₂, Eluent: Ethylacetat) nur unter erheblichem Ausbeuteverlust als saubere Verbindung erhalten werden (12-13 %). Als Nebenprodukte treten nicht umgesetztes PhNCO, das Azomethin **3e** bzw. seine Ausgangsstoffe (Keton **2e**, 4-Picolylamin), *N,N'*-Diphenylharnstoff, Valeriansäureanilid (Reaktion von PhNCO mit *n*-BuLi) und Pyridin-4-yl- α -aminoacetanilid (Hydrolyseprodukt von **51e**) auf.

Bei der Umsetzung des Lithium-4*H*-pyridin-1-ids **LiPa** (R¹ = R² = Ph) mit PhNCO, anschließender wässriger Aufarbeitung und Behandlung mit heißem Methanol konnte eine kleine Menge des entsprechenden Pyridin-4-ylacetanilids **51a** als grauer Feststoff erhalten werden. Nach säulenchromatographischer Trennung des Rohprodukts fielen 9 % des 5-Pyridin-4-yl-4*H*-imidazol-4-ons **50a** an, von dem farblose Kristalle (Diethylether/*n*-Hexan) isoliert wurden (Kap. 8, *Exp. Teil*, S. 161).

Die Molekülstruktur von **50a** (Abb. 4-22) ähnelt in vielen Merkmalen der Struktur des 4-Pyridin-4-yl-2,3-dihydrothiazol-5(2*H*)-thions **44a** (Abb. 4-15, S. 76). Der heterocyclische Fünfring ist nahezu planar – der sp³-hybridisierte Kohlenstoff C8 ist nur unmerklich aus der

Ebene der Atome C α , C7, N9 und N10 herausgehoben. Diese Ebene schließt einen Winkel von 14.2° mit der Ebene des Pyridinrings ein (Diederwinkel C5-C4-C α -C7). Damit ist die Konjugation zwischen den beiden Doppelbindungen (C-N, C-O) und dem heteroaromatischen System weniger stark herabgesetzt als in **44a** (41.1°).

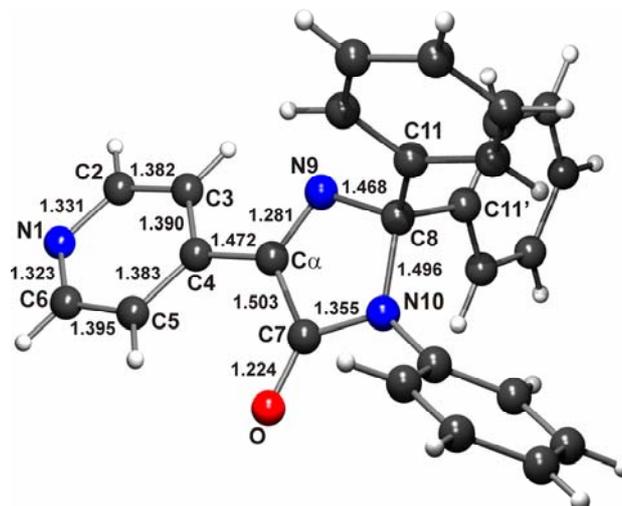


Abbildung 4-22. Molekülstruktur von **50a** ($R^1 = R^2 = \text{Ph}$) mit ausgewählten Bindungslängen (in Å); Bindungswinkel sind dem Anhang zu entnehmen

Die Längen der C α -N9- und der C7-O-Bindungen besitzen mit 1.281 Å bzw. 1.224 Å Werte, wie sie für isolierte Doppelbindungen typisch sind. Die C α -C7-Bindung hat mit 1.503 Å wie in **44a** eher den Charakter einer C-C-Einfachbindung (1.54 Å). Diese Dehnung kann auf den entgegengesetzten Elektronenzug der beiden Doppelbindungen zurückzuführen sein. Die beiden Phenylringe am C8 stehen nahezu senkrecht sowohl auf der Ebene des Imidazolrings als auch zueinander. Der Phenylring am N10 befindet sich ebenfalls in einer senkrechten Position zum Fünfring.

Um die Säureamidationen **51(-)** in eine feste bzw. kristalline Form zu bringen, sind ausgehend vom Azomethin **3a** mit MgEt₂ und EtMgBr die entsprechenden Magnesium-4*H*-pyridin-1-ide **MgPa** bzw. **BrMgPa**⁵ hergestellt und mit Phenylisocyanat umgesetzt worden. Doch die ¹H-NMR-Messungen an den durch Ausfällen mit Diethylether erhaltenen Niederschlägen ergaben keine eindeutigen Hinweise auf die Magnesiumamidate **Mg[51a(-)]**. Die Proben enthielten jedoch große Mengen des protonierten Produktes **51a** (Spuren von Wasser bei der Probenvorbereitung).

Der Angriff des Phenylisocyanats an die Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **LiP** bei -20 °C folgt damit nicht dem Weg einer 1,3-anionischen Cycloaddition^[135], da nach der wässrigen Aufarbeitung ein offenkettiges Protonierungsprodukt (**51**) vorliegt. Selbst eine Temperaturerhöhung auf 65 °C, wie es am Beispiel des Lithiumamidats **Li[51d(-)]** ($R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OCH}_3$) getestet wurde, konnte die Addition nicht in diese Richtung lenken.

⁵ **MgP**: zwei 4*H*-Pyridin-1-idanionen; **MgPB**: ein 4*H*-Pyridin-1-idanion und ein Bromidanion

(2) Phenylisothiocyanat PhNCS

Die Reaktion der Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **LiPa-e** mit Phenylisothiocyanat bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ führt nach wässriger Aufarbeitung zur Substanzklasse der 5-Pyridin-4-yl-3-phenyl-2,3-dihydroimidazol-4*H*-thione **54a-e**, die die Produkte des $C\alpha$ -Angriffs des Heterocumulens darstellen. Die Cyclisierung des *N*-Phenylthioacetamids **55** und die Oxidation der $C\alpha$ H-NH-Bindung im 5-Pyridin-4-yl-imidazolidin-4-thion **56** müssen unmittelbar nach der Zugabe von Wasser stattfinden, da beide Intermediate nicht nachgewiesen werden konnten. Eventuell steht das Lithiumsalz **53** des offenkettigen $C\alpha$ -Angriffsprodukts auch mit seinem cyclisierten Isomer (dem 4-Thioxo-imidazolidin-1-id **56(-)**) im Gleichgewicht (Abb. 4-23).

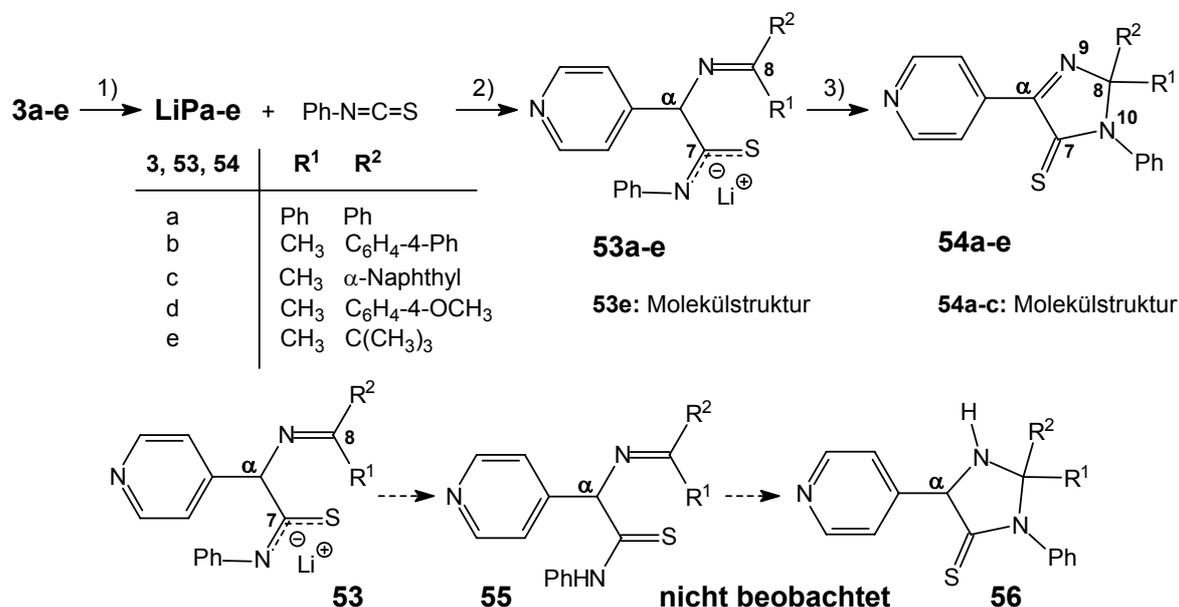


Abbildung 4-23. Darstellung der 5-Pyridin-4-yl-2,3-dihydroimidazol-4*H*-thione **54a-e**
 1) *n*-BuLi, $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ -RT, THF (*in situ*), 2) PhNCS, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -RT, THF, 3) H₂O/CHCl₃, Luft-O₂, RT

Lässt man die Lösungen nach Zugabe von PhNCS stehen, fallen nach 2-3 d außer bei **LiPb** farbige Niederschläge der Lithiumsalze **53** aus. Im Fall der Umsetzung von **LiPe** sind auf dem feinen, orangefarbenen Niederschlag ebenso farbige, nadelige Kristalle gewachsen, die einer kristallographischen Analyse zugänglich waren (Abb. 4-24).

Ein Metallzentrum im dimeren Komplex des Lithium-pyridin-4-yl-*N*-phenylthioacetamids **53e** wird durch zwei Thioamidationen und ein Solvensmolekül (THF) verzerrt tetraedrisch koordiniert. Ein Thioamidation agiert als zweizähniger Chelatligand und bindet das Lithiumion über den Iminstickstoff N9 mit 2.111 Å und den Amidstickstoff N10 mit 2.018 Å in einem stark gefalteten Metalla-Fünfring, worin das $C\alpha$ -Atom die Umschlaglasche bildet (Diederwinkel: $C\alpha$ -N9-Li1-N10 32.8°). Der Pyridinrest steht nahezu senkrecht auf diesem Fünfring (Diederwinkel: C4- $C\alpha$ -C7-N10 80.9°). Das zweite Thioamidation verknüpft die

beiden Lithiumionen (Li1, Li2) über die Chelatisierung (Li2-N9A, Li2-N10A) und den Pyridinstickstoff N1A (Li1-N1A 2.099 Å) miteinander. Dadurch stehen die Hetarylringe und die Metallacyklen parallel zueinander und bilden eine Art Käfigstruktur (Abb. 4-24, links). Das THF-Molekül sättigt die Koordinationssphäre des Metalls ab (Li-O1 1.958 Å). Die Bindungswinkel im Koordinationstetraeder betragen N9-Li-N10 81.6°, N9-Li-N1A 110.0°, N10-Li-N1A 116.5° und O-Li-N9 134.9°.

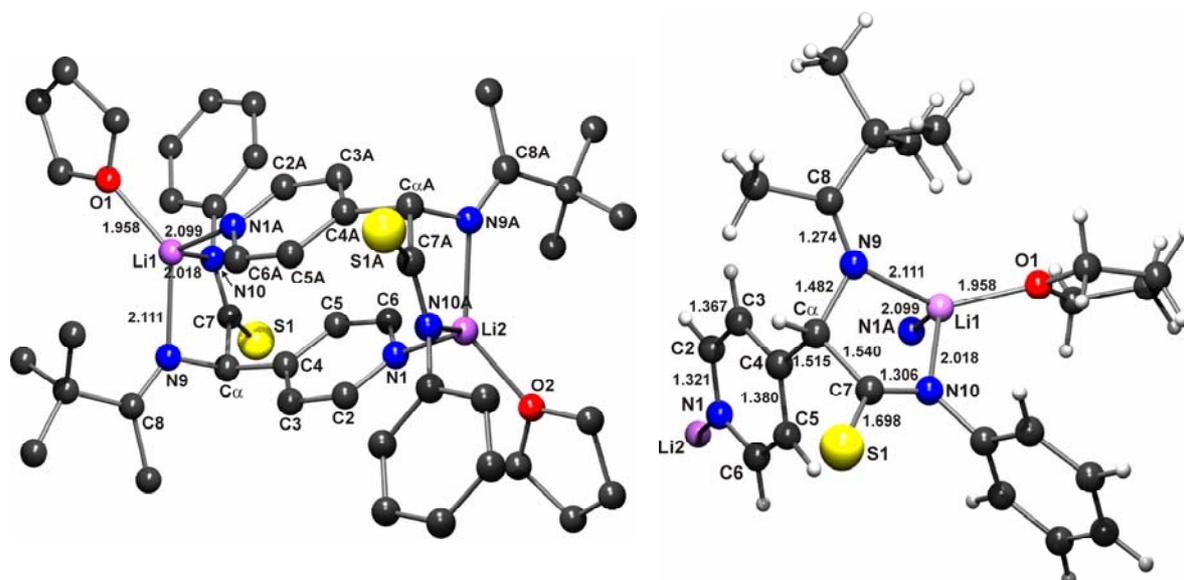


Abbildung 4-24. Links: Molekülstruktur des Dimeren von **53e** ($R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = t\text{-Bu}$) mit ausgewählten Bindungslängen zum Li^+ -ion (in Å) – die Wasserstoffatome sind aufgrund der Übersichtlichkeit weggelassen; rechts: Ausschnitt aus der Molekülstruktur des Dimeren von **53e** mit ausgewählten Bindungslängen (in Å) (Bindungswinkel siehe Anhang)

Die *E*-konfigurierte C-N-Doppelbindung in **53e** (C8-N9 1.274 Å) erfährt keine Änderung im Vergleich zu **3e** (1.275 Å, Abb. 2-16, S. 37). Die C7-N10-Bindung (1.306 Å) weist deutlich Doppelbindungscharakter auf, was die Delokalisierung der negativen Ladung in der Thioamideinheit widerspiegelt. Die $\text{C}\alpha$ -C7-Bindung ist mit 1.540 Å eine typische Einfachbindung.

Die NMR-Messungen an den nach Zugabe von PhNCS erhaltenen Niederschlägen bestätigen die Bildung der Lithium-*N*-phenylthioacetamide **53a,c,d** als offenkettige $\text{C}\alpha$ -Angriffsprodukte. Im ^1H -NMR-Spektrum (DMSO-d_6) findet man die Signale des α -ständigen Protons bei 5.22 ppm (**53a**), 5.71 ppm (**53c**) bzw. 5.59 ppm (**53d**). Die entsprechenden $\text{C}\alpha$ -Signale liegen bei 79.1 ppm (**53a,c**) und 78.3 ppm (**53d**). Ein weiteres Kriterium ist das Vorhandensein der Signale der C-N-Doppelbindung bei 165.2 ppm (**53a**), 167.6 ppm (**53c**) und 163.9 ppm (**53d**).

Von den 3-Phenyl-5-pyridin-4-yl-2,3-dihydroimidazol-4*H*-thionen **54a-c** konnten orange-farbene Kristalle erhalten und röntgenographische Strukturanalysen angefertigt werden. Da bei den Umsetzungen von LiPa mit CS_2 bzw. PhNCO und anschließender wässriger

Aufarbeitung die entsprechenden Cyclisierungs-Oxidationsprodukten **44a** (Thiazol-5(2*H*)-thion) bzw. **50a** (Imidazol-4*H*-on) ebenfalls einer Kristallstrukturanalyse zugänglich waren, wird die Molekülstruktur von **54a** (Abb. 4-25, S. 87) vergleichend zu **44a** (Abb. 4-15, S. 76) und **50a** (Abb. 4-22, S. 83) betrachtet.

Tabelle 4-5 fasst die charakteristischen Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **44a**, **50a** und **54a** zusammen. Zusätzlich enthält die Tabelle zum Vergleich die entsprechenden Werte des offenkettigen Intermediats **53e** (Abb. 4-24, S. 85).

Tabelle 4-5. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **44a**, **50a**, **54a** und **53e**

Merkmal	44a	50a	54a	53e
C4-Cα	1.488	1.472	1.487	1.515
Cα-N9	1.284	1.281	1.283	1.482
Cα-C7	1.502	1.503	1.501	1.540
C7-N10	–	1.355	1.345	1.306
C8-N9	1.464	1.468	1.462	1.274
C8-N10	–	1.496	1.502	–
C7-S1	1.596	–	1.650	1.698
C7-O	–	1.224	–	–
C5-C4-Cα-C7	41.1	14.2	16.0	C4-Cα-C7-N10 80.9

Die Bindungsverhältnisse in den Dihydroimidazolringen von **50a** und **54a** sowie dem Dihydrothiazolring von **44a** weisen keine großen Unterschiede auf. Der deutlich größere Diederwinkel C5-C4-C α -C7 in **44a** (41.1°) hat kaum Einfluss auf die Bindungslängen im heterocyclischen Fünfring. Die C7-S1-Bindung in **54a** ist um 0.054 Å länger als im Thiazol-5(2*H*)-thion **44a**, was auf eine stärkere Delokalisierung des freien Elektronenpaares von N10 (im Vergleich zu S2) in die C-S-Doppelbindung zurückzuführen ist. Im Lithiumsalz **53e** ist dieser Effekt durch die Delokalisierung der negativen Ladung in der Thioamidstruktur noch deutlicher sichtbar (Tab. 4-5). Die Bindungen C4-C α , C α -N9 und C α -C7 in **53e** sind im Vergleich zu den entsprechenden Bindungen in **44a**, **50a** und **54a** deutlich länger, was auf die veränderte Hybridisierung des C α -Atoms und die Mesomerie zurückzuführen ist. Die C7-N10-Bindung ist aufgrund der Ladungsdelokalisierung etwas kürzer als in **54a**. Die C7-S1-Bindung ist um 0.048 Å länger als in **54a** und um 0.1 Å länger als in **44a**. Auch die Verlängerung der C4-C α -Bindung in **53e** ist auf den Hybridisierungsgrad von C α zurückzuführen. Für C8-N9 und C α -N9 in **53e** und **54a** sind die Bindungsverhältnisse jeweils umgekehrt (isolierte C-N-Doppel- und -Einfachbindung, siehe auch **Z-3c**, **E-3e**, S. 36/37).

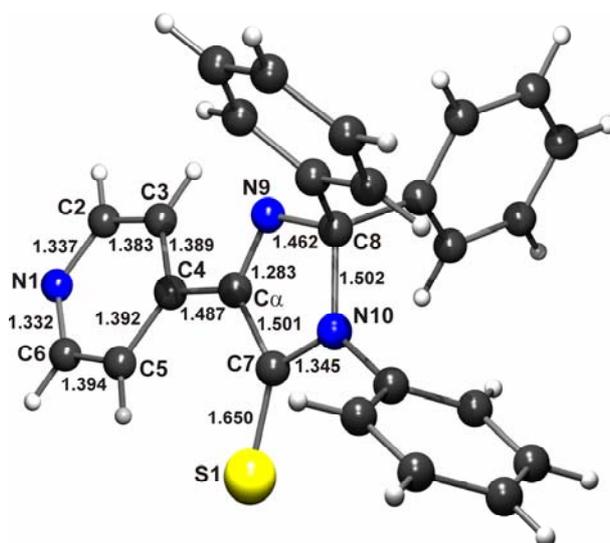


Abbildung 4-25. Molekülstruktur von **54a** ($R^1 = R^2 = \text{Ph}$)

Der Fünfring in **54a** ist nahezu planar: die Diederwinkel N9-C α -C7-N10 und C7-C α -N9-C8 betragen 1.7° bzw. 0.9°. Der Pyridinring ist im Vergleich zum Thiazol-5(2*H*)-thion **44a** weniger stark aus der Ebene des Fünfrings herausgedreht (Diederwinkel C5-C4-C α -C7 16.0°). Ein Phenylsubstituent an C8 steht mit 88.9° (Diederwinkel C12-C11-C8-N9) nahezu senkrecht zur Ebene des Fünfrings. Der andere Phenylring schließt nur einen kleinen Diederwinkel von 17.1° mit dem Imidazolring ein (Diederwinkel C12'-C11'-C8'-N9'). Der Phenylring an N10 schließt mit dem Fünfring einen Winkel von -99.5° ein (Diederwinkel C18-C17-N10-C7).

4.2.3 Kohlendioxid CO₂

Umsetzung mit CO₂ und Eigenschaften der Produkte

Aus dem prinzipiell möglichen Angriff von CO₂ am Pyridinstickstoffatom N1, dem C α -Kohlenstoffatom oder dem Iminkohlenstoffatom C7, die in dieser Reihenfolge über eine abnehmende nukleophile Stärke verfügen, würden die α/α' -Iminocarboxylate **57** und **58** bzw. das Carbamat **59** resultieren (Abb. 4-26).

Leitet man trockenes Kohlendioxid in die intensiv farbigen Lösungen der Metall-4*H*-pyridin-1-ide **MP** (M = Li, Na, Mg) ein, hellt sich die Farbe schlagartig zu gelb bis orange auf ($-78\text{ °C} < T < 20\text{ °C}$). Unmittelbar darauf oder erst nach Entfernung (Ausblasen) des überschüssigen CO₂ aus der Lösung fallen voluminöse, gelbe bis orange Niederschläge aus. Diese Addukte lösen sich bei Zugabe von Wasser oder Alkoholen unter heftiger Bläschenentwicklung und Rückbildung der Azomethine **3** wieder auf, was auf eine sehr labile Bindung und damit eine *reversible Fixierung des Kohlendioxids* hindeutet, wie sie für Carbamate bzw. Carbamid-

säuren der Fall ist. Das lässt einen Angriff des CO₂ am Pyridinstickstoff N1 (Bildung der Carbamate **59**) vermuten. Die Löslichkeit der Addukte ist nur in DMSO ausreichend gut für NMR-Messungen, aber auch bei Verwendung von sorgfältig getrocknetem DMSO-d₆⁶ findet man im NMR-Spektrum hauptsächlich die Signale der Azomethine **3**, was für eine Beteiligung des Lösungsmittels bei der Zersetzung der Addukte spricht (mechanistische Erklärung, S. 90).

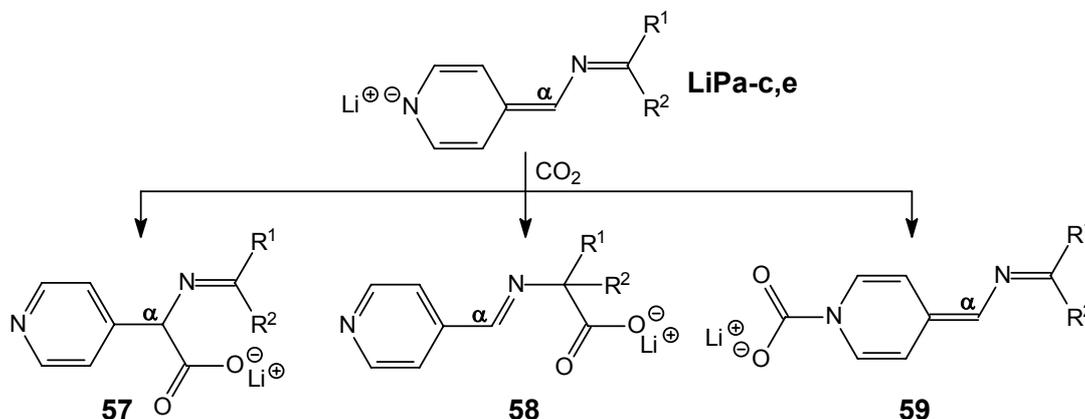


Abbildung 4-26. Mögliche Additionsprodukte des CO₂ an die ambidenten 4*H*-Pyridin-1-idanionen: Carboxylate **57**, **58** oder Carbamat **59**

Der eindeutige Nachweis des C_α-Angriffsproduktes **57** gelang für die Reaktion von LiPe (R¹ = CH₃, R² = *t*-Bu) und CO₂ mithilfe der NMR-Spektroskopie. Im zweidimensionalen HMBC-Spektrum (¹H,¹³C-Korrelation, i. d. R. über drei, aber auch über zwei Bindungen möglich) existiert ein Crosspeak des H_α-Atoms (4.82 ppm) zum ¹³C-Signal eines quartären C-Atoms bei 172.3 ppm, dessen Lage typisch für Carboxylkohlenstoffatome ist. Die Kohlenstoffatome von Carbamatgruppen treten normalerweise bei höheren Feld (150-165 ppm) in Erscheinung.^[136] Das quartäre Kohlenstoffatom bei 172.3 ppm muss daher das Signal des Carboxyl-C-atoms sein. Wäre das CO₂ an der Position C7 in das 4*H*-Pyridin-1-idanion eingetreten, sollte man die Atome H_α und C_α nicht bei 4.82 ppm bzw. 69.9 ppm, sondern bei tieferem Feld (um 8 bzw. 170 ppm) finden (eindeutige Zuordnung immer über die Protonen H3/5 gegeben). Im Gegensatz zu den CO₂-Addukten der anderen 4*H*-Pyridin-1-ide **P(-)a-c** (**d** nicht getestet) ist das Lithium-pyridin-4-ylacetat **57e** längere Zeit stabil: erst nach 10-11 Tagen hat sich ein 1 : 1-Gemisch von Azomethin **3e** und Acetat **57e** (in DMSO-d₆) gebildet. Darüber hinaus kann man im ¹H-NMR-Spektrum Signale eines 4*H*-Pyridin-1-idsystems mit geringer Intensität beobachten (d, 5.50 ppm, s, 6.00 ppm, d, 6.22 ppm), die entweder von einer unvollständigen Umsetzung herrühren oder auf ein Intermediat der Zerfallsreaktion hinweisen (Verbindung **61**, Abb. 4-28, S. 91).

⁶ DMSO-d₆ wurde mit CaH₂ getrocknet, wobei aufgrund der aciden Eigenschaften der Methylgruppen teilweise H-D-Austausch stattfand.

Das Lithium-pyridin-4-ylacetat **57c** ($R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \alpha$ -Naphthyl) ist schon 2-3 Stunden nach Auflösung in DMSO- d_6 fast vollständig zum Azomethin **3c** zerfallen, das in einem *E/Z*-Isomerenverhältnis von etwa 70 : 30 entsteht. Der höhere Anteil von **E-3c** im Vergleich zum Verhältnis bei der Synthese (*E/Z* 17 : 83) ist auf das ausschließliche Vorliegen der *E*-Konfiguration im Lithium-4*H*-pyridin-1-id **LiPc** zurückzuführen. Da bei der Anlagerung von CO_2 eine Rehybridisierung des C_α -Atoms zu sp^3 stattfindet, ist im Carboxylat **57** wieder eine Isomerisierung entlang der $\text{C}_8\text{-N}_{\text{im}}$ -Doppelbindung möglich, so dass ein kleiner Teil des *Z*-Isomeren im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu sehen ist. Bei einer NMR-Messung unmittelbar nach Auflösung der Probe konnten etwa 25-30 % des Carboxylats **57c** durch Vergleich mit den Spektren von **57e** nachgewiesen werden. Die H_α -, C_α -, Carboxyl-C- und Imin-C-atome erscheinen bei 5.17, 72.2, 168.0 bzw. 170.7 ppm. Des Weiteren beobachtet man auch hier kleine Signale eines 4*H*-Pyridin-1-idsystems (^1H : d, 5.79, d, 6.39, s, 6.44 ppm; ^{13}C : 106.0, 109.6, 114.5 ppm).

Das beige Lithium-pyridin-4-ylacetat **57a** ($R^1 = R^2 = \text{Ph}$) löst sich mit leuchtend oranger Farbe in DMSO- d_6 , die nach wenigen Stunden unter Bläschenentwicklung verblasst. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum liegt neben dem Azomethin **3a** (ca. 30 %) und dem Carboxylat **57a** (ca. 10 %) hauptsächlich ein 4*H*-Pyridin-1-idsystem (ca. 60 %) vor: d, 5.56, s, 6.01, d, 6.42 ppm. Die Abbildung 4-27 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum etwa 30 min nach Auflösung der Probe.

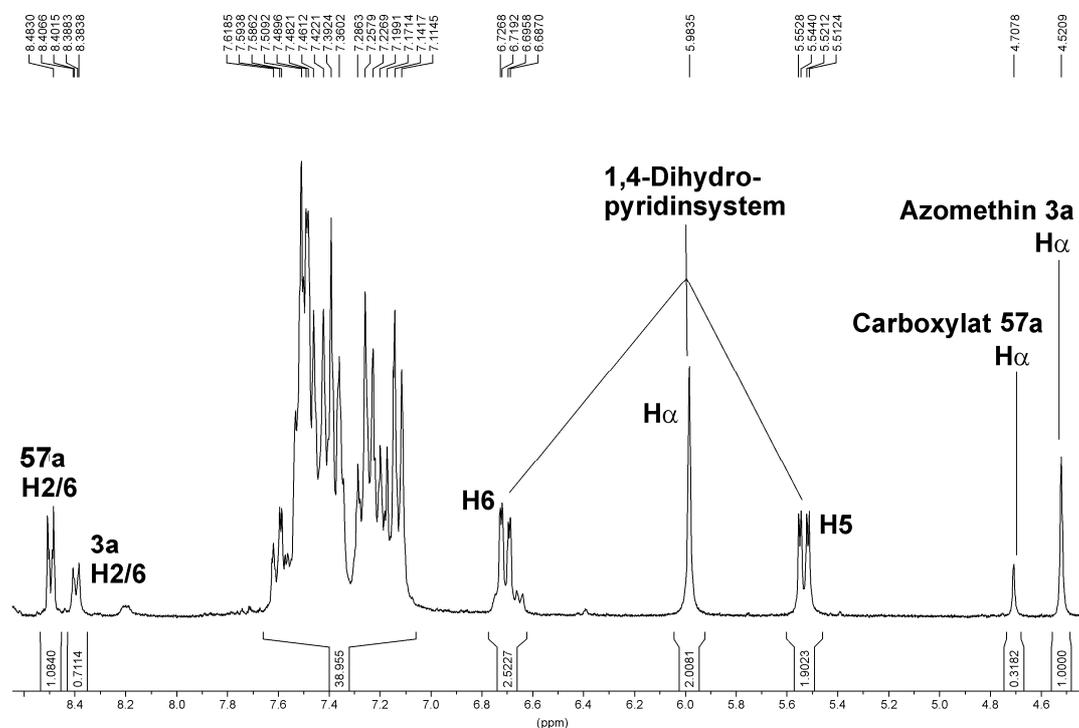


Abbildung 4-27. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Niederschlags aus der Umsetzung von **LiPa** mit CO_2 (DMSO- d_6 , RT, 250 MHz)

Es kann sich bei dem 4*H*-Pyridin-1-idsystem nicht um das Anion von **LiPa** handeln, da es in dieser Konzentration eine intensiv blaubeerfarbene Lösung erzeugt. Vermutlich handelt es

sich dabei um das am Pyridinstickstoff N1 protonierte 1,4-Dihydropyridin **61A** als kurzlebige Intermediat (Abb. 4-28).

Die Reaktion von CO₂ mit dem Natrium-4*H*-pyridin-1-id **NaPb** (R¹ = CH₃, R² = C₆H₄-4-Ph) wurde im NMR-Experiment mit ¹³C-markiertem Kohlendioxid verfolgt. Die Metallierung von **3b** erfolgte mit NaH in THF-d₈ direkt im NMR-Röhrchen. Wegen der schlechten Löslichkeit des tief blauviolettten **NaPb** in THF war ein Lösungsmittelwechsel zu DMSO-d₆ notwendig. Beim Aufpressen von ¹³CO₂ auf die tieffarbige Lösung färbt sich diese feuerrot. Im ¹H- und ¹³C-NMR sind die Signale des 4*H*-Pyridin-1-idions **P(-)b** vollständig verschwunden. Die Protonensignale von H2/6 und H3/5 erscheinen in dem für aromatischen Pyridinringe typischen Bereich: H3/5 – 7.93 ppm, H2/6 – 8.46 ppm. Im ¹³C-NMR-Spektrum findet man bei 67.2 ppm das C_α-Atom und bei 170.4 ppm ein breites Signal für das ¹³C-markierte Kohlenstoffatom der Carboxylateinheit.

Mechanistische Betrachtungen der Decarboxylierung

Der Zerfall der Lithiumpyridin-4-ylacetate **57** wird höchstwahrscheinlich durch Einwirkung von Protonen initiiert, die entweder durch Wasserspuren im Lösungsmittel (DMSO-d₆) oder durch das Lösungsmittel selbst zur Verfügung stehen.

In Abbildung 4-28 sind drei mögliche Mechanismen für den Zerfall der α-Imino-α-pyridin-4-ylacetate **57** dargestellt, die entweder von der Protonierung am N1, am N_{im} oder an beiden Stickstoffen ausgehen. Die Protonierung des Carboxylsauerstoffs führt zur freien α-Imino-α-pyridin-4-yl-essigsäure, die als Aminosäure größtenteils in der Form des Betains **60A** vorliegen wird, aber auch das Iminiumbetain **60B** bzw. das Iminiumpyridiniumkation **60C** können als denkbare Ausgangspunkte für den Zerfall der freien Säure in Frage kommen. Aus dem Betain **60A** entsteht nach Freisetzung des CO₂ das neutrale 1,4-Dihydropyridin **61A**. Das Iminiumbetain **60B** generiert nach Abspaltung von CO₂ ein Azomethin-Ylid, dessen negative Ladung unter Ausbildung eines 4*H*-Pyridin-1-idsystems in den Pyridinring delokalisiert werden kann (**61B**). In keiner der möglichen mesomeren Resonanzformeln von **61B** ist ein Ausgleich der Ladungen möglich. Die Eliminierung von CO₂ aus **60C** resultiert in der Bildung des geladenen 1,4-Dihydropyridiniumkations **61C**.

TAYLOR *et al.* diskutierten bei der Decarboxylierung von heterocyclisch substituierten Essigsäuren einen Wechsel zwischen konzertiertem Ablauf mit cyclischem, sechsgliedrigem Übergangszustand ausgehend von der neutralen Form (freie Säure) und einem zweistufigen Prozess mit offenkettigem Übergangszustand ausgehend von einem Zwitterion in Abhängigkeit vom jeweiligen Heterocyclus. Der cyclische Übergangszustand ähnelt eher den Reaktanden, der offenkettige eher den Produkten.^[137,138,139]

Während für die Pyridin-2-yl-essigsäure und ihre Derivate die Möglichkeit einer konzertiert ablaufenden CO₂-Eliminierung besteht, kann die Pyridin-4-yl-essigsäure nur unter vorheriger

Bildung eines Zwitterions decarboxylieren. Aufgrund der nahe beieinander liegenden Geschwindigkeitskonstanten für die CO_2 -Abspaltung aus 2- und 4-Pyridinylessigsäure schließen *TAYLOR et al.* für beide Carbonsäuren auf den zwitterionischen Mechanismus und beweisen es durch die Bestimmung von pK_a -Werten, der Molanteile von neutraler und zwitterionischer Form sowie dem Einfluss des Lösungsmittels.^[139b]

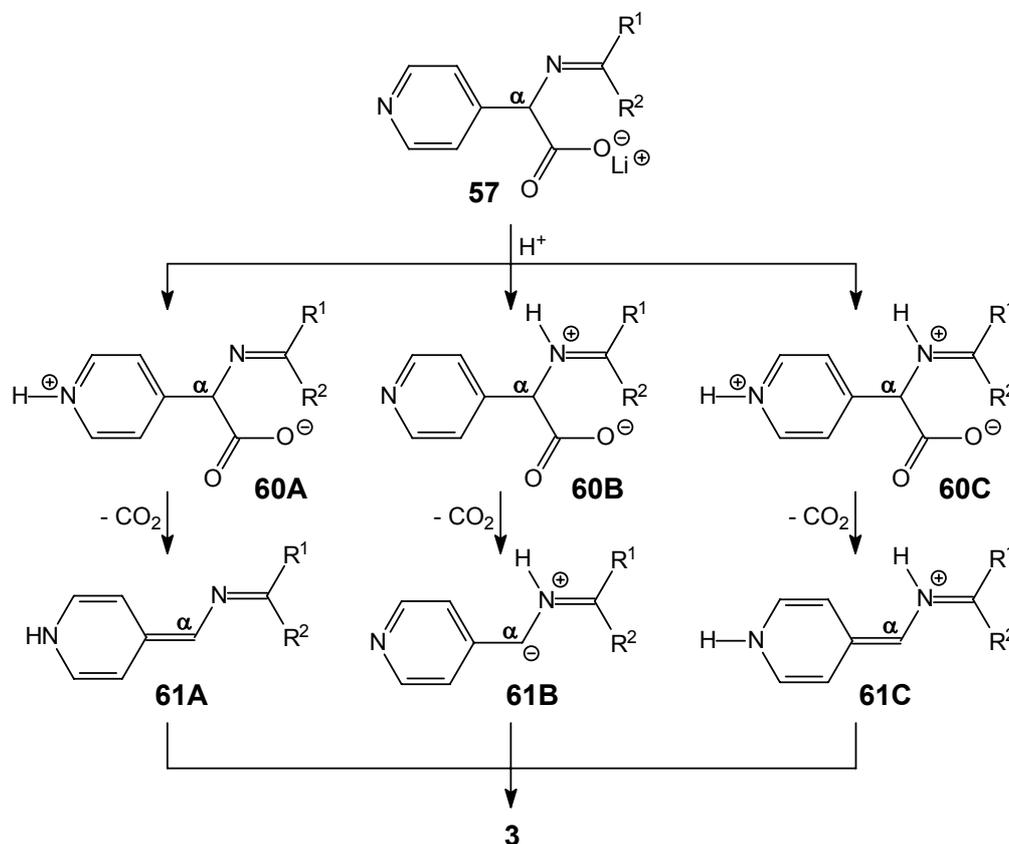


Abbildung 4-28. Mögliche Mechanismen für den Zerfall der Lithiumcarboxylate **57** und intermediär gebildete 4H-Pyridin-1-idsysteme **61A-C**

Bezieht man die an der Reaktion beteiligten Molekülorbitale in die Betrachtung ein, so erfolgt die Eliminierung eines Atoms oder einer Atomgruppe (H , CO_2) bevorzugt, wenn sich die zu brechende Bindung senkrecht oder nahezu senkrecht zur Ringebene des Heterocyclus befindet, da das entstehende p-Orbital mit dem π -System des Heterocyclus optimal überlappen kann. *DUNATHAN* stellte diese Hypothese erstmals für die Abspaltung von CO_2 und anderen Gruppen von Azomethinen aus α -Aminosäuren und Pyridoxalphosphat auf.^[140] In dem für die 2-Pyridinylessigsäure möglichen cyclischen Prozess läge die Bindung zur Carboxylgruppe in der Ebene des Pyridinrings, so dass das sich bildende p-Orbital (nahezu) senkrecht zu dessen π -System stehen und damit keine Stabilisierung erfahren würde. Die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen Azomethinstickstoff und OH-Funktion würde auch in den Carbonsäuren von **57** die Decarboxylierung verhindern. *ABBOTT et al.* isolierten in der Reaktion von Pyridoxal und Aminomalonsäurediethylester eine rote Verbindung, deren Identität sie als ein 4-Alkyliden-1,4-dihydropyridin bestimmten.^[141]

Während einige Forschungsgruppen^[28,141a,142] die Protonierung des Pyridinstickstoffs für die katalytische Aktivität als nötig erachten, diskutieren *GRIGG et al.* die Möglichkeit einer 1,2-Prototropie vom C α '-Atom zum Azomethinstickstoff ohne vorherige Protonierung des Pyridinrings in Analogie zu anderen von ihnen untersuchten Azomethinen von α -Aminosäure(ester)n.^[143]

Die Decarboxylierung von **57** kann auch mit dem *STRECKER*-Abbau in Zusammenhang gebracht werden.^[144,145] Der Reaktionsverlauf geht dann von den Intermediaten **60B** oder **60C** aus.

DFT-Rechnungen

DFT-Berechnungen des C α -Angriffprodukts **m13** (entspricht dem Carboxylat **57**) und des N-Angriffsprodukts **m14** (entspricht dem Carbamat **59**, Abb. 4-28, S. 91), die sich vom Modellazomethin **m1** aus 4-Picolylamin und Formaldehyd ableiten (Abb. 4-29), sind zur Aufklärung von eventuellen strukturellen Besonderheiten der beiden möglichen CO₂-Addukte herangezogen worden (Niveau: B3LYP/6-311++G(d,p)).

Das auffälligste Merkmal von **m13** ist die lange Bindung zwischen C α -Atom und Carboxyleinheit, die mit 1.680 Å (C α -C7) eine Bindungsordnung kleiner 1 aufweist, woraus sich auch die hohe Labilität der Acetate **57** erklärt. Der Pyridinring ist aromatisch, das C α -Atom ist sp³-hybridisiert und die Iminfunktion liegt in der Ebene des Pyridinrings. Die Carboxylgruppe schließt mit dieser Ebene einen Winkel von 68.6° ein (Diederwinkel: C7-C α -C4-C5). Damit bestätigt die Rechnung die Theorie von *DUNATHAN et al.*^[140]

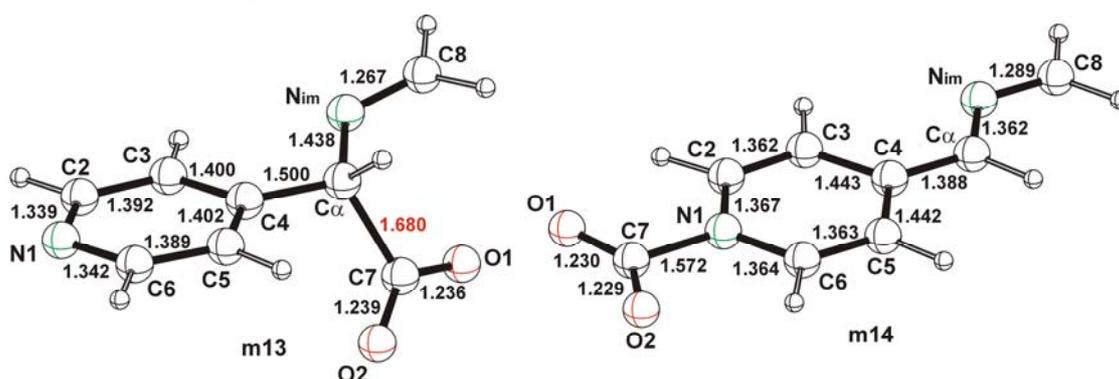


Abbildung 4-29. Berechnete Gasphasenstrukturen des Carboxylats **m13** (C α -Angriff) und des Carbamats **m14** (N-Angriff) (Niveau: B3LYP/6-311++G(d,p))

Das Carbamat **m14** zeichnet sich ebenfalls durch eine lange Bindung zur CO₂-Einheit aus: N1-C7 1.572 Å. Das Molekülanion ist vollkommen eben. Der heterocyclische Ring zeigt eine deutliche Alternanz der Bindungen, wie sie für 1,4-Dihydropyridinsysteme typisch ist. Die Bindungen C4-C α und C α -N_{im} sind durch Konjugation mit dem Ringsystem verkürzt, die Bindung N_{im}-C8 ist dagegen im Vergleich zu **m13** geringfügig verlängert (um 0.022 Å). Die C7-O-Bindungen besitzen in beiden Anionen vergleichbare Längen.

Überraschenderweise erweist sich das Carbamat **m14** in der Gasphase um 9.4 kcal/mol stabiler als das Carboxylat **m13**. Im Vergleich zu den getrennten Reaktanden – Anion **m1(-)** und CO₂ – sind beide Produkte stabilisiert: **m13** um 4.1 kcal/mol und **m14** um 13.5 kcal/mol. Dabei ist aber zu beachten, dass der Einfluss der Metallkoordination, einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen Carboxylsauerstoff und Azomethinstickstoff nach Protonierung oder des Lösungsmittels keine Berücksichtigung fanden. Diese Kriterien können im Hinblick auf die Suche nach Übergangszuständen und die Stabilität der möglichen Produkte eine erhebliche Änderung im Energieprofil verursachen. Eine ausführliche Betrachtung der CO₂-Insertion in Li-N-Bindungen führten *ANDERS et al.* durch.^[146]

Cyclisierung

Ringschlussreaktionen der Pyridin-4-ylacetate **57** analog zu den Umsetzungen der Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **LiPa-e** mit CS₂ sind bei Raumtemperatur nicht beobachtet worden (Abb. 4-30). Auch nach mehrstündigem Erhitzen (3-4 h) einer Suspension von **57e** in THF erhält man das Carboxylat nahezu unzersetzt zurück.

Der Versuch, durch Abstraktion des α -ständigen Protons und Erhitzen den Ringschluss herbeizuführen, resultiert in einer dunkelbraunen Suspension. Das ¹H-NMR-Spektrum des in DMSO-d₆ schwerlöslichen Niederschlags zeigt das Vorliegen von zwei Hauptprodukten, die kein α -ständiges Proton aufweisen. Das Fehlen der entsprechenden Signale kann verschiedene Ursachen haben: 1) Bildung des Dianions **62**, 2) Cyclisierung von **62** zu **63**, 3) Bildung des Dicarboxylats **64** (CO₂-Übertragung) oder 4) Deuterierung der α -Position von **57** durch DMSO-d₆ (Abb. 4-30).

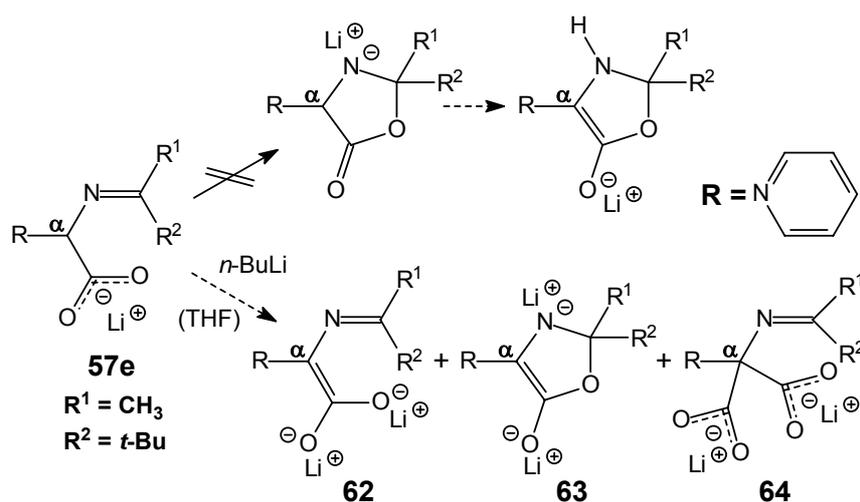


Abbildung 4-30. Mögliche Folgereaktionen des Carboxylats **57e** und des Dianions **62**

Zusätzlich beobachtet man kleine Signale eines 4*H*-Pyridin-1-idsystems (ca. 5-10 %; dd, 5.46, d, 6.20, d, 6.83, d, 6.90 ppm), die mit ähnlicher chemischer Verschiebung im ¹H-NMR erscheinen wie die Signale des Lithium-4*H*-pyridin-1-ids **LiPe** (Kap. 3, S. 35). Allerdings fehlt

wie bei den beiden Hauptprodukten ein Signal für das α -Proton, was auf das Dianion **62** hindeutet, für das die mesomere Grenzformel eines 4*H*-Pyridin-1-ids formuliert werden kann. Das ^{13}C -NMR-Spektrum ist aufgrund der geringen Löslichkeit nicht sehr aussagekräftig. Drei Signale bei 172.4, 176.3 und 176.6 ppm können sowohl den Iminkohlenstoffatomen als auch den Carboxylkohlenstoffatomen in **62**, **63** oder **64** zugeordnet werden.

CO₂-Übertragungsversuche mit MgPa und NaPb

Um über die reversible Fixierung hinaus auch eine Aktivierung des Kohlendioxids nachzuweisen, sind Experimente zur Übertragung von CO₂ auf die CH-aciden Verbindungen 1-Indanon (**65a**) und 4-Nitroacetophenon (**65b**) durchgeführt worden. Dazu sind die Metall-4*H*-pyridin-1-ide **MgPa**, **BrMgPa** (S. 83, Fußnote) und **NaPb** ausgewählt worden, die durch Deprotonierung der Azomethine **3a,b** mit MgEt₂, EtMgBr bzw. NaH zugänglich sind. Die Substrate (**65**) sollen gleichzeitig als Protonenquelle zur Freisetzung des CO₂ dienen. Als Produkte der konzertierten Reaktionsfolge aus Protonenabstraktion vom Keton und CO₂-Transfer sind die Salze von β -Ketocarbonsäuren **66** zu erwarten. Ein mechanistischer Vorschlag ist in Abbildung 4-31 dargestellt. Das Metallion hat dabei die Aufgabe durch Koordination sowohl des Pyridin-4-ylacetatanions als auch des Ketons bzw. des intermediär gebildeten Enolats die beiden Reaktanden in räumliche Nähe zueinander zu bringen und damit die CO₂-Übertragung zu ermöglichen. Darüber hinaus sollte die Produktbildung durch die Chelatisierung des Metalls in einem Sechsring begünstigt sein.

Eine Suspension der Pyridin-4-ylacetate **57** und des jeweiligen Ketons **65** in wenig THF wird 5-6 Stunden bei 40-45 °C oder am Rückfluss (60-65 °C) erhitzt. Nach schneller wässriger Aufarbeitung sind von den erhaltenen Rohprodukten NMR-Messungen vorgenommen worden, die nur die Azomethine **3a,b** und die eingesetzten Ketone **65a,b** nachweisen konnten.

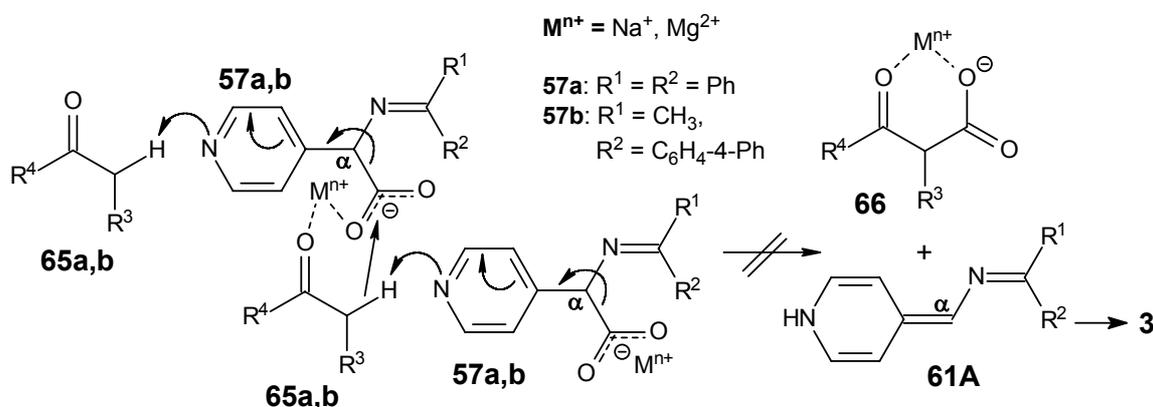


Abbildung 4-31. Möglicher Mechanismus zur Übertragung von CO₂ auf CH-acide Substrate

Die experimentelle Durchführung lehnte sich an die Arbeiten von *DINJUS et al.*^[147] und *WALTHER et al.*^[148] an, denen die Carboxylierung von Acetophenon zu Benzoylessigsäure mit

Zinkphenolaten bzw. Nickel(0)-, Magnesium(II)- und Mangan(II)-1-azadienkomplexen gelang. In neueren Arbeiten berichten *WALTHER et al.* über die Carboxylierung von 2-Fluorpropiofenon und Estronmethylether durch Natriumsalicylideniminato- und Natrium- bzw. Kaliumcalixarenkomplexe.^[149]

BEHR et al. konnten die erfolgreiche Insertion von CO₂ in die aktivierte C-H-Bindung von Malonitril durch Komplexe der Übergangsmetalle Iridium und Rhodium eindeutig anhand von Kristallstrukturanalysen des CO₂-Einbauproduktes (Dicyanessigsäure) belegen.^[150] Diese Arbeiten bauten auf den Studien von *HERSKOWITZ et al.* auf, in denen die Carboxylierung von Acetonitril mit elektronenreichen Iridiumkomplexen spektroskopisch nachgewiesen wurde.^[151] Mit der Carboxylierung von Acetonitril durch einen elektronenreichen Eisenkomplex veröffentlichten *ITTEL et al.* ein weiteres Beispiel für die CO₂-Insertion in aktivierte C-H-Bindungen.^[152]

Versuche zur Derivatisierung des Carboxylats **57e**

Da die Carboxylate **57** unter Einwirkung von Luftfeuchtigkeit einer schnellen Zersetzung unterliegen, wurden am Beispiel von **57e** (R¹ = CH₃, R² = *t*-Bu) verschiedene Versuche zur Überführung in stabilere Derivate durchgeführt (Abb. 4-32). Keiner der folgenden Versuche führte zum gewünschten Ergebnis.

1) Isolierung eines Hydrochlorids der α -Iminosäure **67** durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in eine frisch bereitete Suspension von Lithiumcarboxylat **57e** in THF/Diethylether. Die NMR-Spektren zeigten nur die Signale des Azomethins **3e**, des 4-Picolylamins (**1**) und des Pinakolons (**2e**) (Abb. 4-32, links).

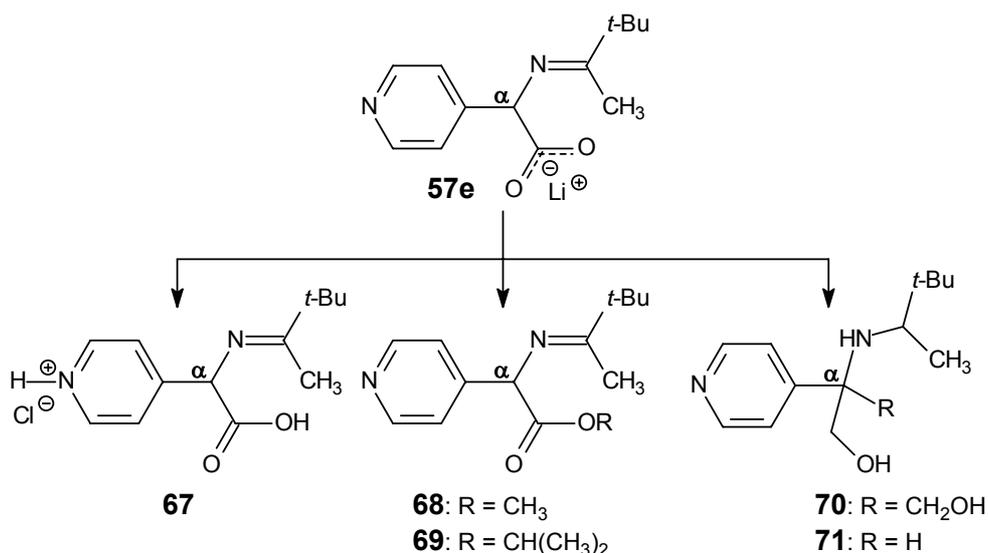


Abbildung 4-32. Hydrochlorid und Ester als mögliche Derivate des Carboxylats **57e**

2) Veresterung der Carboxylgruppe zu **68** mit Methyljodid oder CF₃SO₃CH₃ in THF bei tiefer Temperatur (T = -50 °C). Vermutlich findet über die Methylierung des Pyridinstickstoffs

ebenfalls eine Decarboxylierung statt (Abb. 4-32, Mitte). Laut NMR-Messungen der rotbraunen, öligen Rohprodukte liegen komplexe Gemische (Pyridiniumsalze) vor.

3) Darstellung des *iso*-Propylesters **69** (Abb. 4-32, Mitte):

- Umsetzung von **57e** mit zwei Äquivalenten Trimethylsilylchlorid (TMSCl), die sowohl den Carboxylsauerstoff als auch den Pyridinstickstoff angreifen sollen, und Alkohololyse des intermediär gebildeten *N*-Trimethylsilylpyridinium-trimethylsilylesters mit zwei Äquivalenten *iso*-Propanol (*i*-PrOH);^[153]
- Umsetzung von **57e** mit einem Äquivalent TMSCl (nur der Carboxylsauerstoff soll silyliert werden) und einem Äquivalent Lithium-*iso*-propanolat (kein Proton, stärker nucleophil als *i*-PrOH);^[153]
- Umsetzung von **57e** mit DCC und zwei Äquivalenten *i*-PrOH in Anlehnung an die Veresterung von Aminosäuren (ein *i*-PrOH zur Protonierung des O-Acylisoharnstoffanions);
- Deprotonierung von **57e** zum Dianion **62e**, Zugabe von zwei Äquivalenten *p*-Tolylsäurechlorid, die entweder beide O-Atome acylieren oder den Pyridinstickstoff und ein Sauerstoff angreifen, und anschließende Alkohololyse mit *i*-PrOH;

In der Regel liegen das Azomethin **3e**, seine Hydrolyseprodukte (Amin **1**, Keton **2e**), *iso*-Propanol, *p*-Tolylsäure und eine Reihe nicht näher identifizierbarer Pyridiniumsalze vor. Der auf anderem Weg zugängliche Ethylester **77a** (Abb. 4-37, S. 101) unterliegt in Gegenwart von Wasser einer schnellen Decarboxylierung (Beobachtung in einem NMR-Experiment). Damit stellt die Veresterung keine Stabilisierungsmöglichkeit dar.

4) Reduktion des Carboxylats **57** mit LiAlH₄. Bei Zugabe des Reduktionsmittels zur Suspension von **57** in THF konnte man eine heftige Blasenentwicklung sowie eine Farbänderung beobachten, wie sie auch bei der Darstellung der Dianionen **62** aus **57** mit *n*-BuLi auftrat (Abb. 4-31, S. 94, Deprotonierung der α -Position).

5) Reduktion des Dicarboxylats **64e** (*in situ*, *n*-BuLi, -78 °C; CO₂, RT) mit LiAlH₄ (0-65 °C) zu **70**. Die NMR- und MS-Messungen geben Hinweise auf die Bildung des 1,2-Aminoalkohols **71**. Vermutlich ist die Einführung eines zweiten Carboxylsubstituenten aufgrund der damit einhergehenden großen Raumfüllung am C α -Atom erschwert.

Schlussfolgerungen für die CO₂-Fixierung

1) *Kohlendioxidspeicher*: Die Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **LiP** sind über die Lithiumacetate **57** zur reversiblen Fixierung von CO₂ befähigt. Die Aktivierung von CO₂ durch Übertragung auf CH-acide Substrate konnte nicht nachgewiesen werden.

2) *Ausschließlicher C α -Angriff vor C7-Angriff*: Bei Anlagerung von CO₂ an das C α - oder C7-Atom erfolgt Rehybridisierung zu sp³, wodurch sich der Abstand der Substituenten vermindert. An C7 befinden sich im Gegensatz zum C α -Atom zwei größere Reste (R¹,

$R^2 \neq H$), deren räumliche Abstoßung stärker ist als am C_{α} -Atom, das nur einen großen Substituenten trägt.

3) *Decarboxylierungsmechanismus*: Für die Reaktionssequenz **57** \rightarrow **60A** \rightarrow **61A** sprechen die höhere Basizität des Pyridinstickstoffs, das Entstehen einer neutralen Verbindung nach Abspaltung von CO_2 und das 1H -NMR-Spektrum des Lithiumcarboxylats **57a** ($R^1 = R^2 = Ph$).

4) *Stabilität der Lithiumacetate 57*: **57e** ($R^1 = CH_3$, $R^2 = t-Bu$) ist aufgrund der Substitution der C-N-Doppelbindung mit aliphatischen Resten stabiler als **57a-c**, deren aromatische Substituenten aufgrund partieller Konjugation die Eliminierung von CO_2 begünstigen.

5) *Theoretische Ladungsverteilung*: DFT-Untersuchungen an den Modellsystemen **m2a-e** (S. 114) und **m13/14** (S. 92) ergeben eine zunehmende Polarisierung in der Reihenfolge C7, C_{α} , N1 sowie eine thermodynamische Begünstigung des N-Angriffsprodukts (**m14**).

4.3 Umsetzungen mit anderen Elektrophilen

4.3.1 Das Proton H^+

Eine Ausnahme in der Regioselektivität stellt das kleine Elektrophil H^+ dar. Versetzt man die THF-Lösung der Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **LiP** mit Wasser, so isoliert man zu 70-80 % die Azomethine **3** (Protonierung am C_{α}) und in 20-30 %iger Ausbeute Pyridin-4-carbaldehyd. Die Carbonylverbindung entsteht durch die Hydrolyse des zum Ketimin **3** tautomeren Aldimins **T3** (Abb. 4-33), das sich durch den Angriff des Protons am Kohlenstoff C7 bildet.

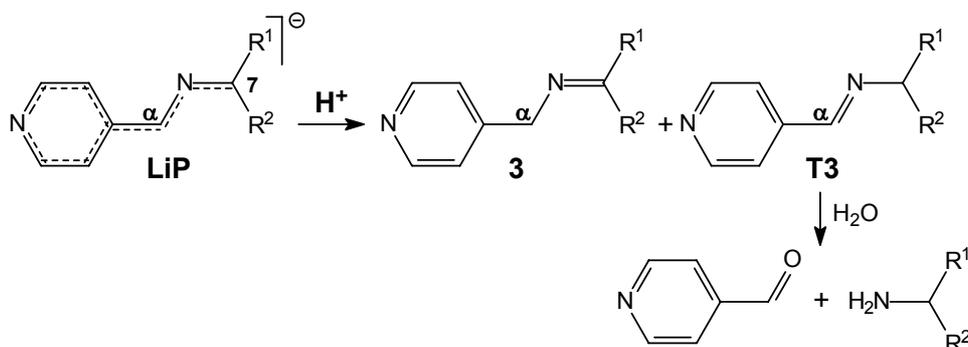


Abbildung 4-33. Protonierung von **LiP** am C_{α} und C7 sowie Hydrolyse des Aldimins **T3** zum Pyridin-4-carbaldehyd

4.3.2 Dicyclopentadienyltitan(IV)chlorid Cp_2TiCl_2

Bei der Verwendung von Cp_2TiCl_2 zum Austausch des Lithiumions im 4*H*-Pyridin-1-ide **LiPa** ($R^1 = R^2 = Ph$) gegen die Cp_2Ti^{2+} -Einheit kam es nicht zu der gewünschten Metathese (Bildung von **72** bzw. **73**), sondern zu einer C-C-Kupplungsreaktion an den C_{α} -Atomen zweier 4*H*-Pyridin-1-ide **Pa(-)** (Abb. 4-34). Das Produkt dieser Reaktion ist das 1,2-Di-

imin **74**, das im dimeren Lithiumchloridkomplex $\{[74\text{LiCl}(\text{THF})_2]_2\}_\infty$ als überbrückender Neutralligand fungiert (Abb. 4-35).

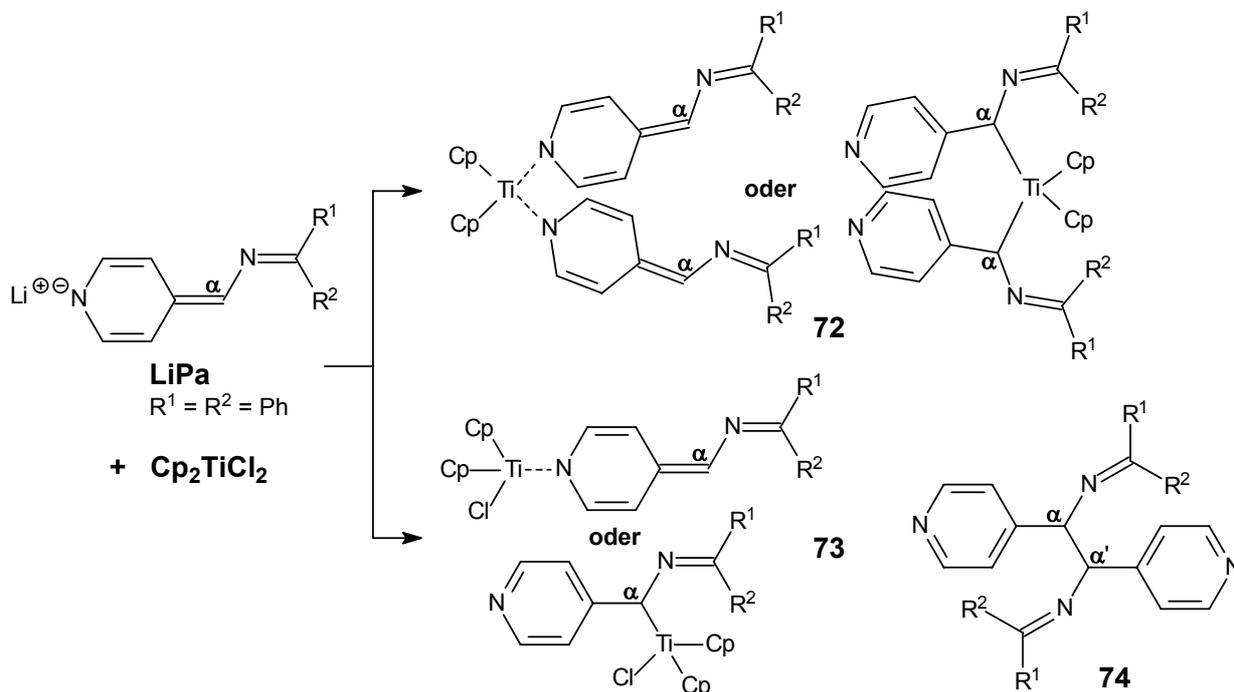


Abbildung 4-34. Versuchte Metathese von Li^+ in **LiPa** gegen $\text{Cp}_2\text{Ti}^{2+}$ mit Cp_2TiCl_2 und Kupplungsprodukt **74**

Im Komplex $\{[74\text{LiCl}(\text{THF})_2]_2\}_\infty$ (Abb. 4-35) werden zwei Lithiumionen Li1 , Li2 durch ihre Gegenionen Cl^- in einem nahezu flachen Vierring mit den Bindungswinkeln $\text{Li1}-\text{Cl1}-\text{Li2}$ 76.8° und $\text{Cl1}-\text{Li1}-\text{Cl2}$ 103.2° miteinander verbrückt.

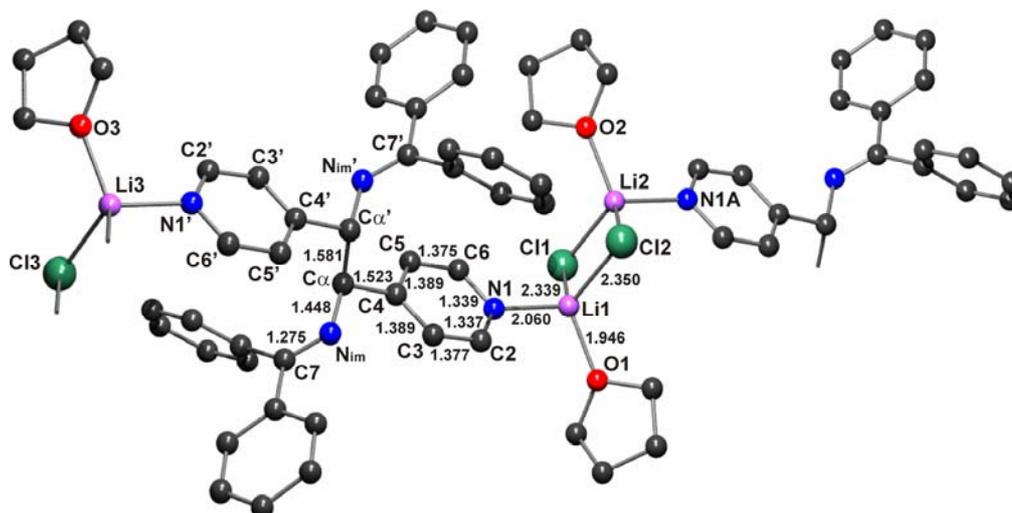


Abbildung 4-35. Molekülstruktur des 1,2-Dimins **74** im Komplex mit LiCl und THF – $\{[74\text{LiCl}(\text{THF})_2]_2\}_\infty$

Darüber hinaus koordiniert jedes der beiden Lithiumionen ein 1,2-Diminmolekül über den Stickstoff eines Pyridinrings sowie ein Lösungsmittelmolekül (THF), so dass das Metallzentrum eine verzerrt tetraedrische Geometrie mit den Winkeln $\text{O}-\text{Li}-\text{Cl1}$ 109.2° ,

O-Li1-N1 105.1°, O-Li1-Cl2 121.3° und N1-Li1-Cl1 108.9° aufweist. Der zweite Pyridinring eines 1,2-Diiminliganden koordiniert mit einem dritten Lithiumion Li₃ (bzw. Li₄), wodurch eine polymere Kette entsteht. Die Sperrigkeit der beiden α,α'-Diphenylmethylenamino-substituenten macht sich in der Verlängerung der C_α-C_{α'}-Bindung (1.581 Å) über eine C-C-Einfachbindung (1.54 Å) hinaus sowie eine längere C₄-C_α(C_{4'}-C_{α'})-Bindung (1.523 Å) im Vergleich zu den Azomethinen **Z-3c** und **E-3e** (1.519 bzw. 1.509 Å) bemerkbar (Kap. 2, S. 36/37). Die Länge der Bindung N_{im}-C₇ (N_{im'}-C_{7'}) entspricht mit 1.275 Å den C-N-Doppelbindungen in **Z-3c** und **E-3e**. Einer der beiden Phenylringe einer Imineinheit liegt praktisch in der Ebene der C-N-Doppelbindung (177.7°). Der zweite Phenylrest steht nahezu senkrecht (-73.7°) dazu.

Das 1,2-Diimin **74** stellt das Produkt einer oxidativen C-C-Kupplung dar, in deren Verlauf das C_α-Atom des 4*H*-Pyridin-1-idanions **Pa(-)** oxidiert und die Titan(IV)spezies reduziert wird. Für diese Kupplungsreaktionen lassen sich zwei ähnliche Mechanismen formulieren. Der erste Weg (Abb. 4-36, a) geht von dem Cp₂Ti-bis(4*H*-pyridin-1-id)-Komplex **72** aus, in dem zwei räumlich sehr nahe 4*H*-Pyridin-1-idanionen eine intramolekulare Reaktion ermöglichen.

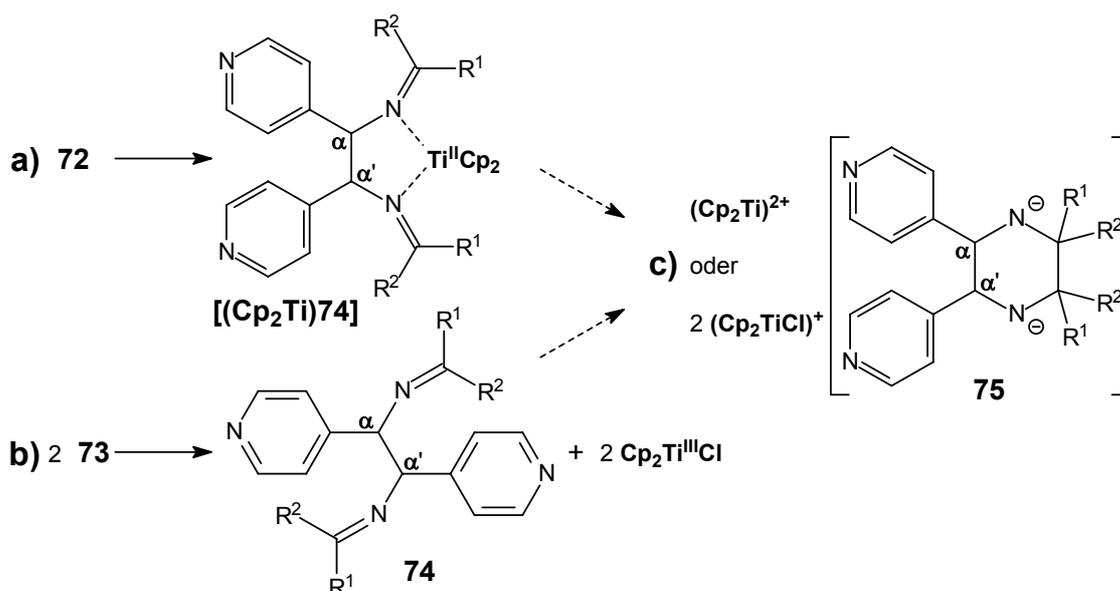


Abbildung 4-36. Zwei mögliche Reaktionswege für die oxidative C-C-Kupplung von **LiPa**
 a) Bildung der Titan(II)spezies TiCp₂; b) Bildung der Titan(III)spezies Cp₂TiCl – jeweils stabilisiert durch das 1,2-Diimin; c) das Piperazindianion **75** als mögliches Folgeprodukt einer reduktiven C-C-Kupplung

Der zweite Mechanismus (Abb. 4-36, b) beschreitet den Weg über den Cp₂TiCl-4*H*-pyridin-1-id-komplex **73**, der in einer intermolekularen Kupplungsreaktion das 1,2-Diimin **74** unter Freisetzung von zwei Äquivalenten der Titan(III)spezies Cp₂TiCl bildet. Nach der C_α-C_{α'}-Bindungsknüpfung entsteht jeweils ein Komplex zwischen der Titan(II)- bzw. der Titan(III)spezies und dem 1,2-Diimin **74**.

Da niedervalente Titanverbindungen in reduktiven C-C-Kupplungsreaktionen Anwendung finden (z. B. *MCMURRY*-Reaktion), sind Folgereaktionen mit dem C-N-Doppelbindungssystem nicht auszuschließen. Dabei könnte sich vor allem aus dem 1,2-Diimin-TiCp₂-Komplex in einer intramolekularen Cyclisierungsreaktion unter Rückbildung der Titan(IV)-Spezies das Piperazindianion **75** bilden. Aber auch intermolekulare C-C-Knüpfungsprodukte wären denkbar. Das könnte die geringe Ausbeute des 1,2-Diimins **74** (ca. 5-10 %) erklären. Aber aufgrund der schlechten Abtrennbarkeit von Titandioxid, das während der wässrigen Aufarbeitung anfällt, konnten keine weiteren Produkte isoliert oder nachgewiesen werden.

FLORIANI et al. beschreiben eine nahezu identische Reaktion mit dem 1,3-Diphenyl-2-azaallylkalium und Cp₂ZrCl₂ und isolierten einen (Cp₂Zr)-Komplex des Kupplungsprodukts.^[100]

Die C-C-Kupplung von β-Diketiminatoanionen durch Silber(I)^[154], von Nickel(II)-pentan-2,4-dion-bis(thiosemicarbazon)-Komplexen durch Luftsauerstoff^[155] oder von N-silyliertem 2-Picolylamin mit dem weniger redoxaktiven Zink(II) (ZnMe₂)^[97] sind Beispiele für Oxidationen mit anderen Metallen. Durch die radikalische Kupplung von *N*-(Pyridin-4-ylmethyl)sulfonamiden mit ihren *N*-Oxiden in Gegenwart von Acetanhydrid sind ebenfalls 1,2-Di(pyridin-4-yl)ethyldiaminderivate zugänglich.^[156] Ein weiteres Beispiel stellt die photoreduktive Kupplung von Azomethinen des Pyridin-3-carbaldehyds in Gegenwart von Alkoholen als Protonenquelle dar.^[157] Die Diaza-*COPE*-Umlagerung eines Diimins aus Diamin und Pyridin-2-carbaldehyd liefert nach saurer Hydrolyse das 1,2-Di(pyridin-2-yl)ethylen-1,2-diamin.^[158]

4.3.3 Kohlensäurediethylester **76a** und Arylsäureethylester **76b-d**

Aufgrund der übersichtlichen und schnellen Analysierbarkeit der NMR-Spektren ist das Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **LiPe** (R¹ = CH₃, R² = *t*-Bu) zur Umsetzung mit den Estern **76a-d** ausgewählt worden (Abb. 4-37).

Die Ester **76a-d** können unter Abspaltung des Ethanolatanions prinzipiell dieselben Produkte bilden wie die entsprechenden Säurechloride (Chlorameisensäureester bzw. Arylchloride), d. h., der Angriff kann an N1, C_α bzw. C7 des 4*H*-Pyridin-1-ids erfolgen, aber die Ester sollten aufgrund ihrer wesentlich geringeren Reaktivität eine höhere Selektivität zeigen. Die NMR-Untersuchungen der bei der Reaktion von **LiPe** mit **76a-c** erhaltenen Niederschläge offenbaren das Vorliegen der Lithiumenolate **78a-c**, die als Produkte des C_α-Angriffs mit einer Ausbeute von 28-45 % anfallen.

Bei Zugabe der Ester (-30 °C-RT) zu einer tiefroten Lösung des Lithium-4*H*-pyridin-1-ids **LiPe** (THF) hellen sich die Lösungen deutlich zu orangerot auf. Beim mehrstündigen Erhitzen (3-5 h) unter Rückfluss fallen mit einer Ausnahme (**76d**) aus den gelb werdenden

Lösungen ebenso farbige Niederschläge aus. Bei der Umsetzung mit **76d** bewirkt die Temperaturerhöhung eine Dunkelfärbung der Lösung ohne Niederschlagsbildung.

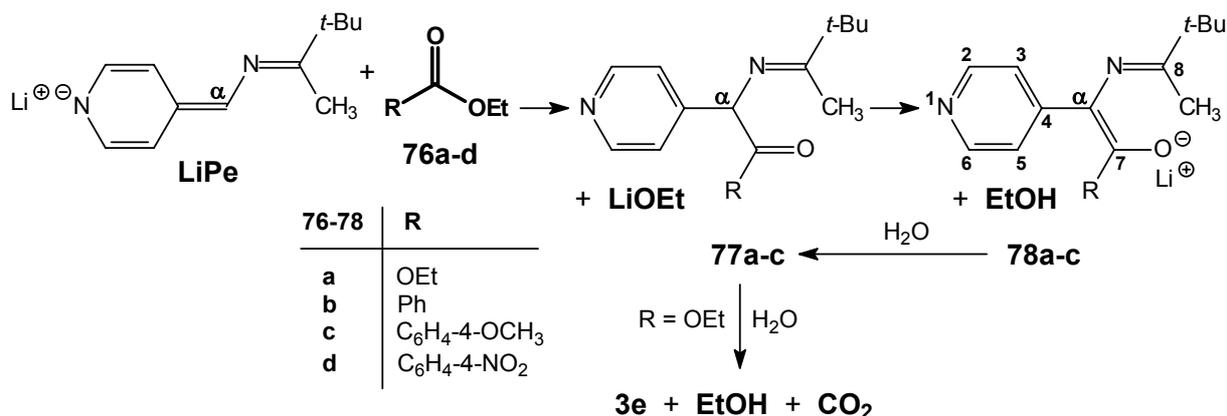


Abbildung 4-37. Umsetzung von **LiPe** mit den Estern **76a-d** und Decarboxylierung von **77a** in Anwesenheit von Protonen

Nach dem Angriff der Ester befindet sich das nukleophile bzw. basische Zentrum im Gegensatz zur Umsetzung mit Heterocumulenen nicht mehr im Reaktionsprodukt (**77**), sondern liegt in Form von EtO⁻ extern vor. Das α-Proton des intermediär gebildeten Esters **77a** bzw. der Ketone **77b,c** ist acid genug, um durch Lithiummethanolat abstrahiert zu werden. Diese hohe Acidität erklärt sich zum einen durch die elektronenziehende Wirkung der C-N- und C-O-Doppelbindung sowie des Pyridinrings und zum anderen durch die starke Mesomeriestabilisierung des Anions (Abb. 4-38).

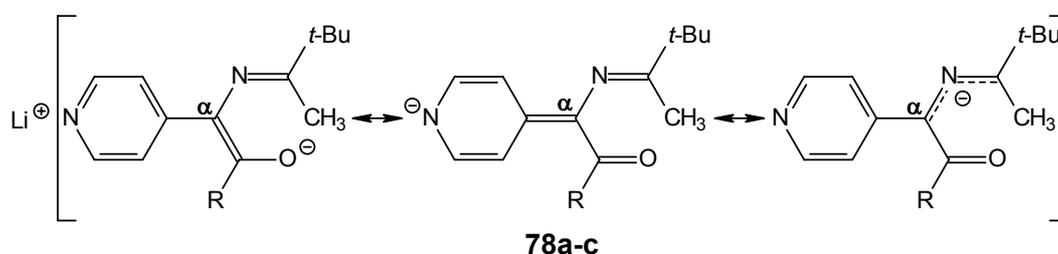


Abbildung 4-38. Mesomerie in dem intermediär gebildeten Carbanion von **78**

Wie den Hinweisen aus den NMR-Spektren (Tab. 4-6) zu entnehmen ist, liegt der Schwerpunkt des Resonanzhybrids mehr auf der Grenzstruktur des Enolats und weniger auf der des 4*H*-Pyridin-1-idanions. In **78b,c** sind H3/5 hinsichtlich des Azomethins **3e** und des 4*H*-Pyridin-1-ids **LiPe** deutlich tieffeldverschoben. Im Gegensatz dazu findet man H3/5 in **78a** in einer Position zwischen **3e** und **LiPe**, was auf den zweiten Sauerstoffsubstituenten zurückzuführen ist, der die Elektronendichte im Pyridinring zusätzlich erhöht. Die Signale H2/6 in **78a-c** sind im Vergleich zum Ausgangsazomethin **3e** hochfeldverschoben, erscheinen aber noch bei tieferem Feld als H2/6 im 4*H*-Pyridin-1-idion von **LiPe**.

Die Signallage der C_α-Atome im ¹³C-NMR-Spektrum bei 95.4 ppm (**78a**) und 113.9 ppm (**78b,c**) spiegelt einen Hybridisierungszustand zwischen sp³ und sp² wieder, der im Fall von

78b,c aufgrund der stärkeren Tieffeldverschiebung im Vergleich zum C α in **78a** und **LiPe** eher zu sp² tendiert. Die Kohlenstoffatome C2/6 und C3/5 befinden sich in einer Position zwischen den entsprechenden Signalen von **3e** und **LiPe**. Das Azomethinkohlenstoffatom C8 in **78** wird in Gegenüberstellung mit **3e** kaum in seiner Lage verändert (leichte Hochfeldverschiebung), was auf eine intakte, kaum durch die negative Ladung beeinflusste C-N-Doppelbindung schließen lässt und damit den Beitrag der mesomeren Grenzstruktur des 2-Aza-allylanions (Abb. 4-38) minimiert. Das Lithium-4*H*-pyridin-1-id **LiPe** besitzt dagegen einen erheblich größeren 2-Aza-allylcharakter (C7, 138.4 ppm). Die Signale der Enolatkohlenstoffatome von Ester- bzw. Ketofunktion (C7) sind hochfeldverschoben im Vergleich zu den entsprechenden ¹³C-Signalen von freien Estern (165-170 ppm) bzw. Alkylarylketonen (190-200 ppm).

Tabelle 4-6. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Lithiumenolate **78a-c** im Vergleich mit dem Azomethin **3e** und dem Lithium-4*H*-pyridin-1-id **LiPe**

δ	78a	78b	78c	3e	LiPe
H2/6	7.56	7.92	7.86	8.53	H2: 6.73 H6: 6.67
H3/5	7.02	7.75	7.59	7.33	H3: 6.42 H5: 5.52
C2/6	146.2	147.3	147.2	149.6	C2: 143.3 C6: 143.2
C3/5	112.5	115.4	115.4	122.5	C3: 107.4 C5: 109.1
C4	145.7	144.6	139.6	150.3	142.7
Cα	95.4	113.9	113.9	53.2	99.4
C7/8 (=N)¹	169.4	172.4	172.1	177.6	138.4
C7 (-O)	159.1	166.2	166.0	–	–

¹ Die Nummerierung folgt der Abbildung 4-37, S. 101. Die Nummerierung des Iminkohlenstoffatoms ändert sich in den Enolaten **78a-c** von C7 (in **3e** und **LiPe**) zu C8. In den Enolaten **78** trägt das C-Atom des Esters die Bezeichnung C7.

In einem NMR-Experiment (DMSO-d₆) wurde der Pyridin-4-yllessigsäureethylester **77a** aus dem Enolat **78a** durch Zugabe von Wasser freigesetzt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte ein Gemisch aus etwa 40 % Azomethin **3e**, 40 % Pinakolon (**2e**) und nur 20 % des Esters **77a** sowie freiem Ethanol (Abs. 4.2.3, S. 96).

4.3.4 Cyclohexenoxid (CHO)

CHO wurde nur für einen orientierenden Versuch zur Abschätzung der Reaktivität der Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **LiP** herangezogen. Während nach Zugabe von CHO zu einer *in situ* hergestellten Lösung von **LiPb** (R¹ = CH₃, R² = C₆H₄-4-Ph) bei RT keinerlei Veränderungen eintreten, hellt sich die Farbe beim Erhitzen (THF, 65 °C, 3 h) deutlich auf. Das primäre

Reaktionsprodukt ist das Lithium-1,3-iminoalkoholat (Li-Salz von **79**), das aus einer nukleophilen Substitution unter gleichzeitiger Ringöffnung des Oxiranrings hervorgeht (Abb. 4-39).

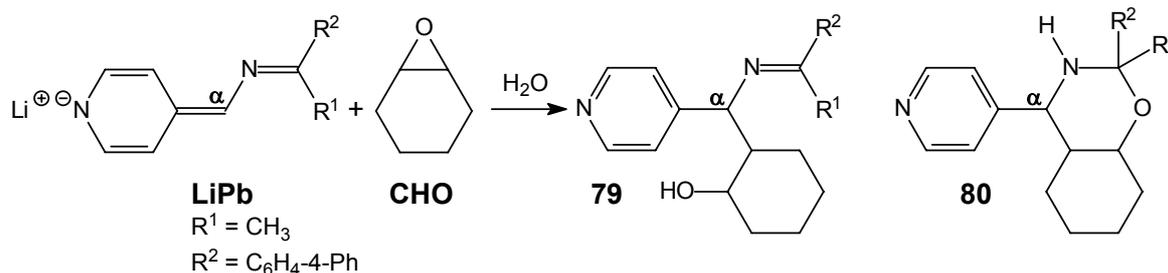


Abbildung 4-39. 1,3-Iminoalkohol **79** aus der Umsetzung **LiPb** mit CHO

Während die Abfangreaktion mit Methyljodid CH_3I ein öliges Produktgemisch nicht genau identifizierbarer Zusammensetzung lieferte, führte die wässrige Aufarbeitung zur Isolierung des 1,3-Iminoalkohols **79** (Ausbeute ca. 25 %). Das Vorliegen des Tetrahydro-1,3-oxazins **80** konnte eindeutig durch das ^{13}C -NMR-Spektrum ausgeschlossen werden (Signal der C-N-Doppelbindung vorhanden).

4.3.5 *p*-Tolylaldehyd (und 4-(*N,N*-Dimethylamino)benzaldehyd)

Zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens gegenüber Carbonylverbindungen ist *p*-Tolylaldehyd ausgewählt worden, der durch ein einfaches NMR-analytisches System und dem Fehlen von α -ständigen Protonen charakterisiert ist.

Die Zugabe des Aldehyds (bei RT) zu einer tiefroten THF-Lösung des Lithium-4*H*-pyridin-1-ids **LiPe** ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = t\text{-Bu}$) ist von einer merklichen Temperaturerhöhung (5-10 °C) und einem prompten Farbumschlag zu gelb begleitet. Nach wässriger Aufarbeitung erhält man ein Gemisch des 1,2-Iminoalkohols **81** und des Oxazolidins **82** etwa im Verhältnis 1 : 1 (Abb. 4-40).

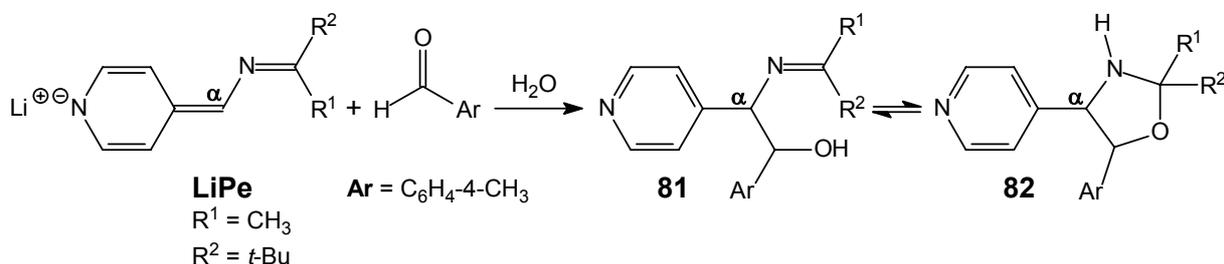


Abbildung 4-40. Umsetzung von **LiPe** mit *p*-Tolylaldehyd unter Bildung eines 1 : 1-Gemisches des 1,2-Iminoalkohols **81** und des Oxazolidins **82**

Damit erfolgt der Angriff des *p*-Tolylaldehyds ebenfalls am $\text{C}\alpha$ -Atom. Nach dem Versuch der säulenchromatographischen Aufreinigung erhält man wieder ein 1 : 1-Gemisch der beiden Produkte **81** und **82**, d. h., sie liegen in einem Gleichgewicht vor. Die Cyclisierung von **81** erfolgt vermutlich über ein intermediär auftretendes Iminiumion (Abb. 4-41).

Oxazolidine gelten in Form ihrer *N*-Alkylderivate als stabile Vorstufen für Iminiumionen.^[159] Unter Einfluss der Lewisäure AlCl_3 wird allerdings keine Cyclisierung des 1,2-Iminoalkohols **81** bzw. des Oxazolidins **82** (CH_2Cl_2 , $-70\text{ }^\circ\text{C}$ bis RT) in einer *PICTET-SPENGLER*-analogen Reaktion zum Tetrahydroisochinolin **83** erreicht (Abb. 4-41).^[159a] Zum einen ist die Reaktivität wesentlich geringer als in Iminiumionen von Aldiminen, zum anderen erschwert die sterische Hinderung am Iminkohlenstoff (R^1 , $\text{R}^2 \neq \text{H}$) einen Angriff am Aromaten.

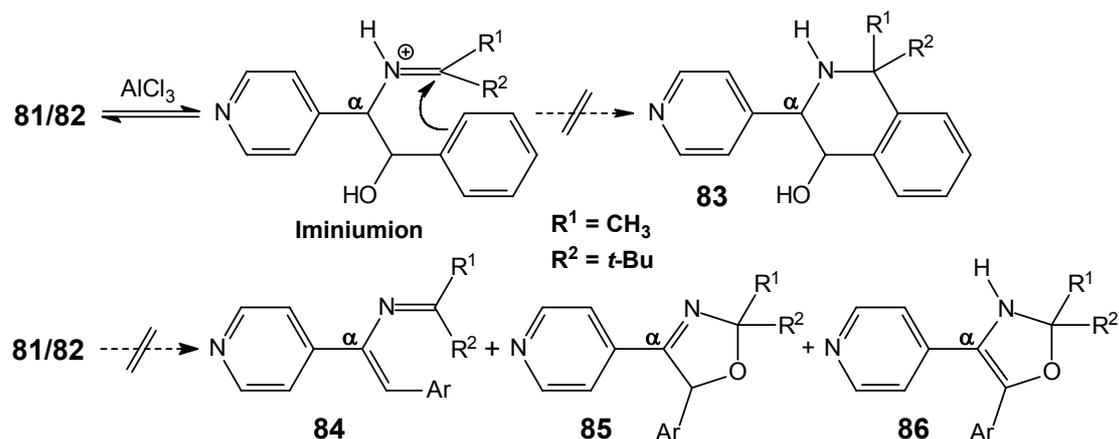


Abbildung 4-41. Mögliche Folgereaktionen des 1,2-Iminoalkohols **81** bzw. des Oxazolidins **82**: a) elektrophile Substitution am Arylring, b) Dehydratisierung des Alkohols **81** oder Oxidation von **82**

Die Eliminierung der Hydroxyfunktion aus dem 1,2-Iminoalkohol **81** resultiert in der Substanzklasse der 2-Aza-1,3-butadiene (Abb. 4-41, **84**). Doch weder die (Lewis)säurekatalysierte Eliminierung von Wasser noch die Überführung der OH-Funktion in eine bessere Abgangsgruppe mit *p*-Tosylchlorid führten zum Erfolg. Die Behandlung des Gemisches **81/82** mit heißem Methanol in Analogie zur Synthese der 4*H*-Imidazol-4-one **50** (S. 81) lieferte nicht das Oxidationsprodukt **85** oder sein Tautomer **86**. Dagegen beobachtet man bei der Behandlung mit Säuren oder nach längerem Stehen des Gemisches eine Zersetzung zu Azomethin **3e**, 4-Picolylamin (**1**), Pinakolon (**2e**) und *p*-Tolylaldehyd. Der Prozess der Abspaltung des Aldehyds aus **81** ist eine *Dealdolisierung* und findet sein natürliches Vorbild in der durch Pyridoxal (Vitamin-B₆) katalysierten Freisetzung von Formaldehyd oder Acetaldehyd aus Serin bzw. Threonin.^[28] Der Reaktion liegt vermutlich ein ähnlicher Mechanismus zugrunde wie für die Decarboxylierung von **57** (S. 90).

4.3.6 Mehrfachbindungssysteme – Versuche zur 1,3-anionischen Cycloaddition

Aufgrund des in den Lithium-4*H*-pyridin-1-iden **LiP** enthaltenen 2-Aza-allylsystems sollte eine Untersuchung ihre Fähigkeit zur 1,3-anionischen Cycloaddition am Beispiel von **LiPe** ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = t\text{-Bu}$) verifizieren. Die Umsetzungen von **LiPe** mit den α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen **87a-c,e** lieferten komplexe Produktgemische, deren ¹H-NMR-

Spektren zwar das Pyridinsystem nachweisen, aber zusätzlich keine weiteren Hinweise auf die Cycloaddukte **88** oder die *MICHAEL*-Addukte **89** geben können (Abb. 4-42).

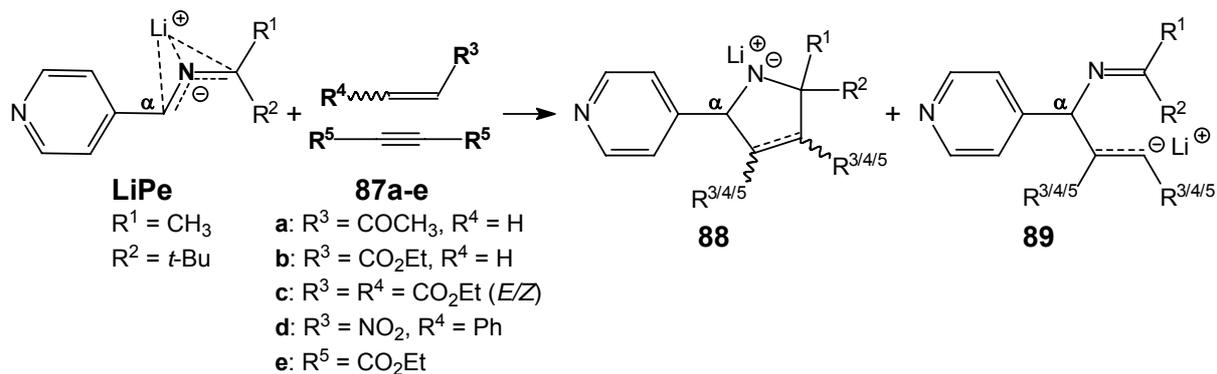


Abbildung 4-42. Mögliche Reaktionsprodukte bei der Umsetzung der Lithium-4*H*-pyridin-1-ide mit elektronenarmen Mehrfachbindungssystemen

Allerdings deutet das Fehlen der Signale der 1,3-Anionophile **87** auf eine Reaktion hin. Im Fall des Ketons **87a** konnte selbst das dem 1,2-Iminoalkohol **81** entsprechende Produkt der Addition an die C-O-Doppelbindung bzw. das Oxazolidon **82** (Abb. 4-41) nicht nachgewiesen werden. Nur die Reaktion mit ω -Nitrostyren (**87d**) resultierte in einem komplexen Gemisch verschiedener Regioisomere und Diastereomere, in dem vier Komponenten etwa 80 % des Gemisches ausmachen. Die Trennung und Aufklärung der Stereochemie der verschiedenen Isomere gelang jedoch nicht.

Das Ausbleiben der Cycloadditionsreaktion im Fall von **87a-c,e** liegt vermutlich hauptsächlich an der verminderten Reaktivität des stark mesomeriestabilisierten 2-Aza-allylsystems und weniger an dem sterisch gehinderten Iminkohlenstoffatom, was die hohe Ausbeute (85 %) an 1,3-Cycloaddukt in der 1,3-anionischen Cycloaddition von Styrol an 1,1-Diphenyl-2-azaallyllithium^[55a] beweist. Auch *KANEMASA et al.* berichten über das Versagen der Cycloaddition an 2-Aza-allylanionen, die sich aus Azomethinen von α -Aminosäureestern durch Deprotonierung mit starken Basen wie *n*-BuLi, LDA, NaH oder EtMgBr ableiten. Sie führen die Empfindlichkeit der α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen unter den stark basischen Bedingungen als Grund für das Fehlschlagen der Cycloaddition an.^[160]

4.3.7 *p*-Tolylsäurechlorid und Methyljodid – *N*-Acyl- und *N*-Methyl-4-iminomethylen-1,4-dihydropyridine

Wie im *Abschnitt 4.1*, S. 63 schon erwähnt, gestaltet sich die Umsetzung der Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **LiP** mit Acylchloriden und Alkylhalogeniden wenig selektiv unter Bildung komplexer Gemische verschiedener Angriffsprodukte (meist Pyridiniumsalze). Die *N*-Acyl-4-iminomethylen-1,4-dihydropyridine **91** sind jedoch auf anderem Weg zugänglich und können als Referenzsubstanzen zur Identifizierung der *N*-Angriffsprodukte herangezogen

werden. Zur Deprotonierung der *in situ* erzeugten *N*-Acylpyridiniumsalze (**90**, Abb. 4-43) ist aufgrund der stärker acidifizierenden Wirkung des positiv geladenen Pyridinrings schon eine wesentlich schwächere Base (z. B. Triethylamin, Kalium-*t*-butoxid) als für die Azomethine **3** (z. B. *n*-BuLi, MHMDS) ausreichend.^[161] Die Ausbeuten belaufen sich dabei nur auf 20-30 %. Bisher konnten die Verbindungen **91a,b,d** sauber erhalten werden.

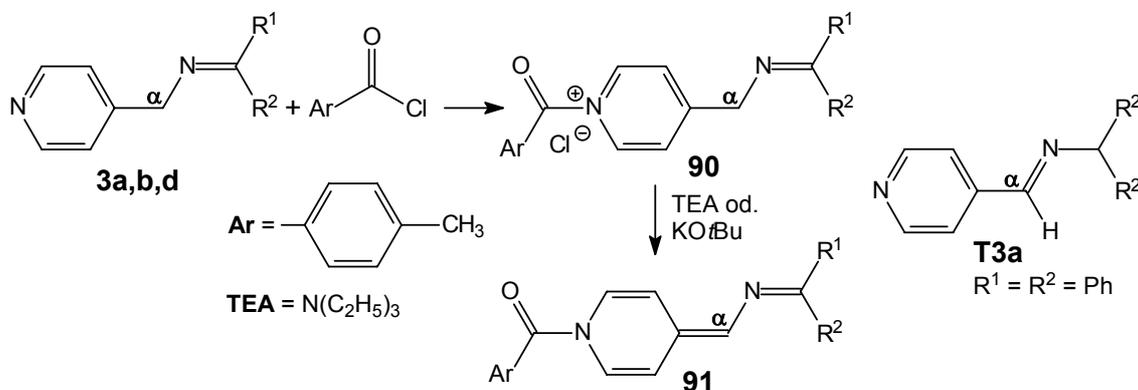


Abbildung 4-43. Darstellung der *N*-Acyl-4-iminomethylen-1,4-dihydropyridine **91a,b,d** und Nebenreaktionen: Bildung von Aldiminen **T3** und *E/Z*-Isomerisierung

Die Minderung der Ausbeute ist vermutlich auf eine Konkurrenz zwischen den zwei Stickstoffatomen N₁ und N_{im} zurückzuführen. Die Acylfunktion übt einen starken Elektronenzug auf den Azomethinkohlenstoff aus, was Nebenreaktionen an der C-N-Doppelbindung wie Tautomerisierung zu den Aldiminen **T3** oder Spaltung unter Freisetzung von 4-Picolylamin (**1**) und dem Keton **2** zur Folge hat. Bei den Umsetzungen von **3a,b,d** ist in 5-10 % Ausbeute das freie Säureamid (**93** – HCl) angefallen (Abb. 4-44).

Die Bildung eines *N*-Acyliminiumions kann man für die *in situ*-Erzeugung von Azomethin-Yliden nutzen. Die Umsetzung von **3b** mit *p*-Tolylchlorid, Base und Phenylisothiocyanat resultiert jedoch nicht in dem *N*-Acylimidazolidin-4-thion **92**, dem Produkt einer 1,3-dipolaren Cycloaddition über das intermediär auftretende Azomethin-Ylid **94A**, sondern in dem Hydrochlorid des *N*-(Pyridin-4-yl-methyl)-*p*-tolylsäureamids **93** (Ausbeute ca. 30 %, Abb. 4-44). Als Mechanismus zur Bildung von **93** wird eine durch das *t*-Butanolatanion unterstützte Eliminierung von 4-Phenylacetophenon (**2b**) unter Freisetzung von Isobuten aus dem *N*-Acyliminiumion **94B** angenommen (Abb. 4-44). Die Umlagerung läuft über einen cyclischen, aromatenähnlichen Übergangszustand ab, in dem sich drei Bindungselektronenpaare gleichzeitig verschieben. Eine andere Möglichkeit stellt die direkte Reaktion des aus einer hydrolytischen Spaltung resultierenden 4-Picolylamins (**1**) mit dem Säurechlorid dar.

Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse des *N*-*p*-Tolyl-4-iminomethylen-1,4-dihydropyridins **91a** ist in Abbildung 4-45 dargestellt. Beim Vergleich der Bindungsverhältnisse in **91a** mit denen der Azomethine **Z-3c** und **E-3e** (Abbn. 2-15, 2-16, S. 36/37) ist deutlich die Dehnung der Bindungen N1-C2/6 und C4-C3/5 sowie die Stauchung der Bindungen C2-C3/C5-C6 zu erkennen. Der 1,4-Dihydropyridinring und die Atome C_α, N_{im} sowie C7 liegen nahezu in einer

Ebene. Der Kohlenstoff C8 sowie der Carbonylsauerstoff sind um jeweils einen ähnlichen Betrag (12.2° bzw. 12.4°) und auf derselben Seite aus dieser Ebene herausgehoben (Diederwinkel C4-C α -N_{im}-C8 167.8° bzw. C6-N1-C7-O 167.6°).

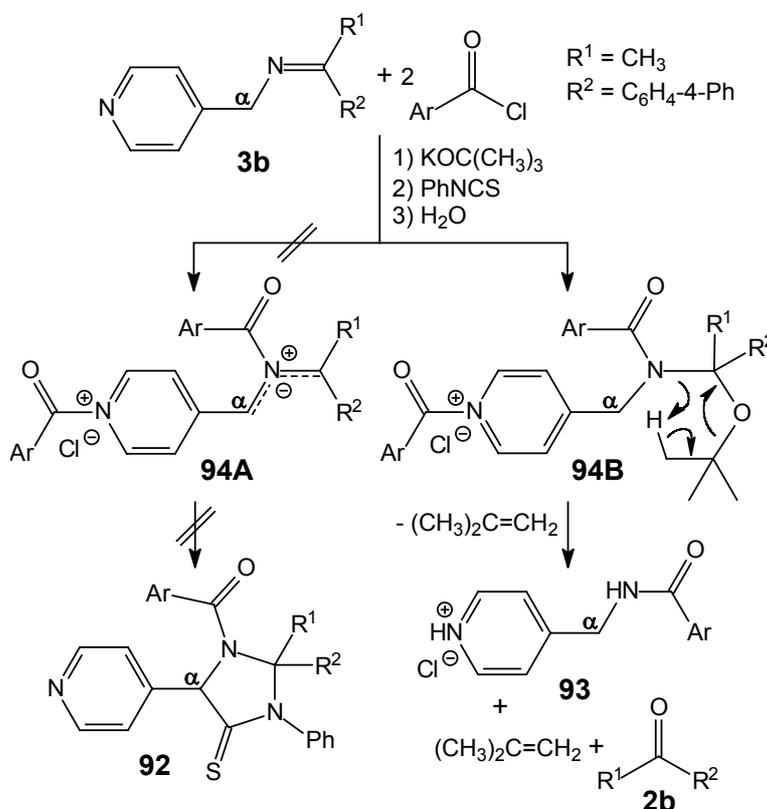


Abbildung 4-44. Bildung des Säureamidhydrochlorids **93** bei dem Versuch einer 1,3-dipolaren Cycloaddition (zu **92**) mit dem *N*-Acylazomethin-Ylid **94A**

Einer der beiden Phenylringe (Ph1) am Kohlenstoff C8 steht aufgrund seines kleineren Winkels zur N_{im}-C8-Bindung (N_{im}-C8-C16-C17 20.8°) stärker mit dem ausgedehnten π -System in Wechselwirkung als der zweite Phenylring (Ph2: Diederwinkel N_{im}-C8-C16'-C17' 56.9°). Auch der Arylrest an N1 liegt aufgrund der abstoßenden Wirkung der beiden *ortho*-ständigen Wasserstoffatome H6 und H14 nicht in der Ebene der Methylene-1,4-dihydropyridineinheit (Diederwinkel N1-C7-C9-C14 54.6°).

Die Verhältnisse in der Atomeinheit O-C7-N1 sprechen für keine ausgeprägte Konjugation untereinander oder zum 1,4-Dihydropyridinring. Die C7-O-Bindung ist mit 1.220 \AA eine typische C-O-Doppelbindung. Die Tendenz der C7-N1-Bindung geht mit 1.403 \AA in Richtung einer C-N-Einfachbindung (1.46 \AA) (C-N-Doppelbindung 1.28 \AA). Die Bindungen C4-C α und C α -N_{im} zeigen mit den Werten 1.366 \AA bzw. 1.378 \AA deutlich, dass sie in Konjugation zum 1,4-Dihydropyridinring stehen. In den Azomethinen **Z-3c** und **E-3e** sind die entsprechenden Bindungen typische Einfachbindungen ($1.519/1.509 \text{ \AA}$ und $1.463/1.456 \text{ \AA}$). Auch die N_{im}-C8-Bindung wird durch die Mesomerie beeinflusst, da sie mit 1.299 \AA etwas länger als in **Z-3c** und **E-3e** (1.275 \AA) ist.

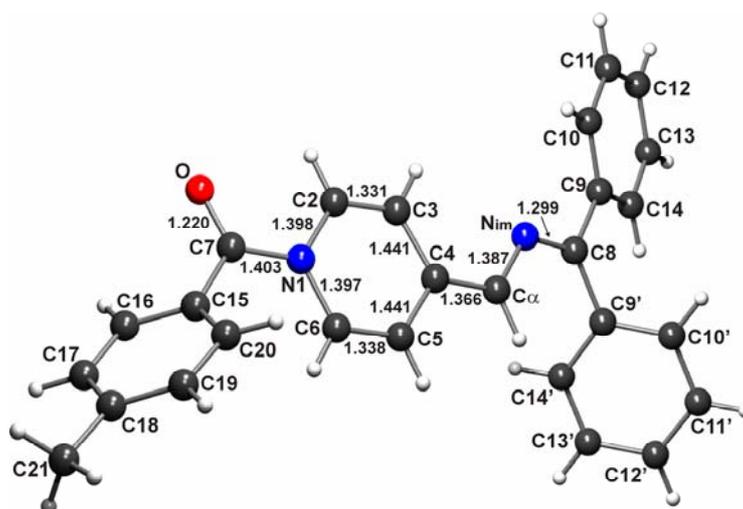


Abbildung 4-45. Molekülstruktur von **91a** ($R^1 = R^2 = \text{Ph}$) mit ausgewählten Bindungslängen (in Å); die anderen Bindungslängen und -winkel sind dem Anhang zu entnehmen

Die zur Darstellung der *N*-Acyl-4-iminomethylen-1,4-dihydropyridine **91** analoge Umsetzung des Azomethins **3a** ($R^1 = R^2 = \text{Ph}$) mit jeweils einem Äquivalent Methyljodid und Kalium-*t*-butanolat in Toluol resultiert in einem Gemisch aus zwei *N*-Methyl-4-iminomethylen-1,4-dihydropyridinen ($^1\text{H-NMR-Spektrum}$). Nach Umkristallisieren konnte das *N*-Methyl-4-iminomethylen-1,4-dihydropyridin **95a** in geringer Ausbeute (ca. 15 %) als dunkelrotes Pulver isoliert werden. Bei der zweiten 1,4-Dihydropyridinverbindung handelt es sich vermutlich um das Salz **96a** (Abb. 4-46). Der Versuch der gezielten Darstellung von **96a** durch die Verwendung von zwei Äquivalenten Methyljodid und einem Äquivalent $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$ resultiert in einer tiefgrünen Lösung (Toluol), aus der sich unter Verfärbung der Lösung zu hellrot ein dunkelgrüner Niederschlag abscheidet. Nach längerem Stehen an der Luft zerfließt der Niederschlag (hygroskopisch) und färbt sich graubraun. MS- und $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ lassen die Entstehung des *N*-Methylpyridiniumiodids **97** vermuten, das auf demselben Weg entstehen könnte wie das Säureamidhydrochlorid **93**: Methylierung beider Stickstoffatome (N1 und N_{im}), Angriff des *t*-Butanolatanions am Azomethinkohlenstoff, Eliminierung von Benzophenon (**2a**), Isobuten und Kaliumiodid.

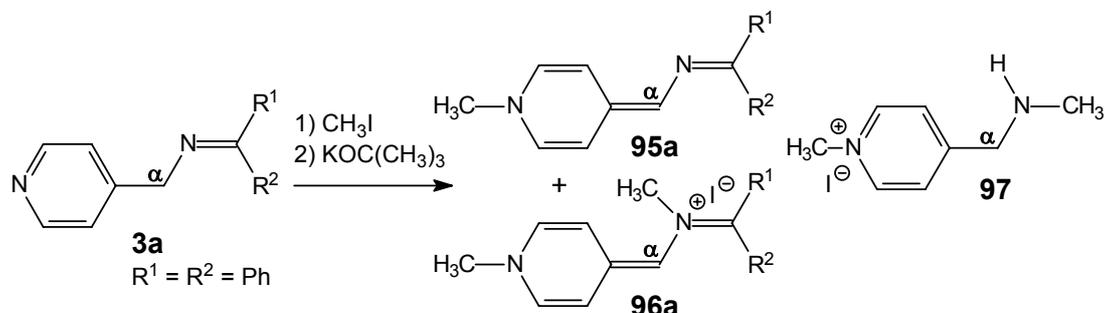


Abbildung 4-46. Darstellung der *N*-Methyl-4-iminomethylen-1,4-dihydropyridine **95** und **96** sowie das vermeintliche Nebenprodukt **97**

5 DFT-Rechnungen

Die in den folgenden vier Abschnitten vorgestellten Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen umfassen die *E/Z*-Isomerie im Azomethin **3c** und dessen 4*H*-Pyridin-1-idanion **3c(-)** ($R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \alpha\text{-Naphthyl}$), die Koordinationsmodi **m2a-e** des Lithiumions am 4*H*-Pyridin-1-idanion **m1(-)** des Modellazomethins **m1** ($R^1 = R^2 = \text{H}$) aus 4-Picolylamin (**1**) und Formaldehyd, die Cyclisierung des 4*H*-Pyridin-1-idanions **m1(-)** sowie die Anlagerung von CS_2 an **m2a-e** ohne und mit Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Metallion und Heterocumulen.

Die DFT-Rechnungen sind unter Verwendung des Programmpakets *GAUSSIAN98*^[162] durchgeführt worden. Die Erstellung der einzelnen (zu optimierenden) Strukturen basiert auf *MOLDEN*, einem Visualisierungsprogramm zur Vor- und Nachbearbeitung von molekularen und elektronischen Strukturen^[163]. Alle Geometrieoptimierungen erfolgten mit dem Dichtefunktional B3LYP^[164] unter Verwendung des *POPLE*-Basissatzes 6-311++G(d,p)^[165]. Frequenzrechnungen auf demselben Niveau (B3LYP/6-311++G(d,p)) charakterisieren die optimierten Strukturen durch die Anzahl der imaginären Frequenzen als Minima (NIMAG = 0) oder Übergangszustände (NIMAG = 1).^[166] Falls nötig wurden Vorooptimierungen mit den kleineren Basissätzen *SVP*^[167] und 6-31G vorgenommen. Bei allen Strukturen handelt es sich um Ergebnisse von Gasphasenrechnungen.

Zur Ermittlung der relativen Energien sind in fast allen Fällen die ZPE-korrigierten absoluten Energien herangezogen worden. Die Ausnahme bildet der Vergleich der monomeren Strukturen **m2a-e** mit dem Dimeren **m3**, wobei sich die *GIBBS*-Energien als zuverlässiger erweisen (*Abschnitt 5.2*, S. 117).

Ladungsverteilung und Bindungsordnung wurden durch NBO-Analysen (Version 3.1 oder 5.0) erhalten.^[168]

Die Graphiken zur *E/Z*-Isomerie von **3c** und **3c(-)** (*Abschnitt 5.1*, S. 112, Abb. 5-1) sowie die Graphiken der Begegnungskomplexe, Übergangszustände und Produkte der Anlagerung von CS_2 an die Strukturen **m2a-e** (*Abschnitt 5.3*, S. 118 ff) sind mit dem Programm *PLATON*^[169] als HGL-Dateien erzeugt und in CorelDraw (Version 8) weiterbearbeitet worden. Sie sind nicht mit *ORTEP*-Darstellungen zu verwechseln.

5.1 *E/Z*-Isomerisierung des Azomethins **3c** und seines 4*H*-Pyridin-1-idanions **3c(-)**

Um Einsicht in den Mechanismus der *E/Z*-Isomerisierung von **3c** zu bekommen, sind DFT-Rechnungen zur Beschreibung der Strukturen und des Energiegehalts der beiden Isomeren ***E/Z*-3c** und der möglichen Übergangszustände herangezogen worden (*Kap. 2*, S. 29-33).

Darüber hinaus geben die Strukturen der beiden isomeren Anionen **E/Z-3c(-)** möglicherweise Aufschluss über die Ursache der vollständigen Umwandlung des *Z*-Isomers von **3c** in das *E*-Isomer des 4*H*-Pyridin-1-idanions während der Deprotonierung (Kap. 3, S. 57). Die durch eine NBO-Analyse erhaltene Ladungsverteilung in beiden Anionen liefert zusätzliche Hinweise (Tab. 5-2).

Als Ausgangspunkt für die Geometrieoptimierungen dienten die Kristallstrukturdaten des Azomethins **Z-3c** (Kap. 2, Abb. 2-15, S. 36). Die Bindungslängen der Molekülstruktur und der berechneten Struktur von **Z-3c** sowie die Bindungsverhältnisse in den berechneten Strukturen von **E-3c**, den beiden Übergangszuständen **TS-A**, **TS-B** sowie den Anionen **E/Z-3c(-)** sind in Tabelle 5-1 aufgelistet. Die jeweiligen Graphiken sind in Abbildung 5-1, S. 112 zusammengestellt.

Überraschenderweise ist das *Z*-Isomer von **3c** um 2.1 kcal/mol stabiler als sein *E*-Isomer. Bei den beiden isomeren Anionen liegt die umgekehrte Situation vor: Das *E*-Isomer von **3c(-)** ist um 6.0 kcal/mol stabiler als sein *Z*-Isomer.

Tabelle 5-1. Bindungslängen (in Å) der Molekülstruktur von **Z-3c** und der berechneten Strukturen **Z-3c**, **E-3c**, **TS-A**, **TS-B**, **Z-3c(-)** und **E-3c(-)**

Bindung	exp. Z-3c	Z-3c	E-3c	TS-A (Inv)	TS-B (Rot)	Z-3c(-)	E-3c(-)
N1-C2	1.342 (3)	1.336	1.336	1.336	1.339	1.350	1.349
N1-C6	1.332 (3)	1.338	1.338	1.338	1.335	1.347	1.345
C2-C3	1.377 (4)	1.394	1.395	1.395	1.392	1.382	1.383
C3-C4	1.384 (3)	1.395	1.393	1.391	1.395	1.424	1.422
C4-C5	1.381 (3)	1.398	1.398	1.397	1.395	1.425	1.421
C5-C6	1.380 (3)	1.392	1.391	1.391	1.395	1.385	1.384
C4-Cα	1.519 (3)	1.517	1.516	1.531	1.524	1.423	1.428
Cα-N_{im}	1.463 (3)	1.454	1.451	1.397	1.439	1.334	1.331
N_{im}-C7	1.275 (3)	1.273	1.278	1.245	1.284	1.322	1.325
N_{im}...H16	–	–	2.368	–	2.218	–	2.202
C7-C8	1.500 (4)	1.509	1.520	1.527	1.530	1.519	1.517
C7-C9	1.505 (3)	1.508	1.497	1.521	1.501	1.473	1.456

Die schrittweise Änderung des Diederwinkels C α -N_{im}-C7-C9 entsprechend einer Rotation beginnend von 0° in **Z-3c** resultiert in einem Energiemaximum bei 80° (Niveau: B3LYP/SVP). Doch beim Versuch der Optimierung schiebt sich die α -CH₂-Gruppe in eine Linie mit der C-N-Doppelbindung, wodurch der Prozess in einen Inversionsmechanismus übergeht. Die Struktur des vermeintlichen Übergangszustandes **TS-B** konnte nur durch das Festhalten des Diederwinkels C α -N_{im}-C7-C9 (80°) und des Bindungswinkels C α -N_{im}-C7 (128.4°) optimiert werden. Jedoch lieferte die Frequenzrechnung zwei negative Frequenzen (NIMAG = 2, -138.4 i cm⁻¹, -74.3 i cm⁻¹). Für die dem Rotationsübergangszustand nahe kommende Struktur **TS-B** beträgt die Energie 31.2 kcal/mol (Abb. 5-1).

Der Übergangszustand der Inversion (**TS-A**) dagegen konnte vollständig optimiert werden (NIMAG = 1, -299.4 i cm^{-1}). Die Energiebarriere für die Isomerisierung des Azomethins **3c** durch den Inversionsprozess (**TS-A**) beträgt 25.0 kcal/mol und liegt damit etwas höher als für einige experimentell untersuchte C-N-Doppelbindungssysteme. Die von *KESSLER et al.* beschriebenen *E/Z*-Isomerisierungen von *N*-2,4,6-Triisopropylphenylsubstituierten Verbindungen mit unterschiedlichen Resten am Kohlenstoff der C-N-Doppelbindung bedürfen in Abhängigkeit von der Elektronegativität und der Polarisierbarkeit dieser Reste nur 11-20 kcal/mol (Kap. 2, S. 29-33).^[47]

HOFMANN et al. berechneten auf dem Theorieniveau STO-G3 Werte von 23-30 kcal/mol für den Übergangszustand der linearen Inversion drei verschiedener Typen von 4-Phenylimino-5-pyrazolonen und Anilen in Abhängigkeit von den unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Substituenten in *para*-Position des *N*-Arylrings.^[170,171] *M. RABAN* erhielt für das einfachste Azomethin aus Formaldehyd und Ammoniak mit der semiempirischen Methode CNDO/2 eine Inversionsbarriere von 31.1 kcal/mol und eine Rotationsbarriere von 61.1 kcal/mol.^[42a] Diese Werte liegen etwas höher als die von *LEHN et al.* für dasselbe System bestimmten Energien unter Verwendung einer *ab initio*-Methode (SCF-MO): 26-28 kcal/mol für die Inversion und 57 kcal/mol für die Rotation.^[172] *WEISS et al.* berechneten die *E/Z*-Isomerisierung des *N*-Benzylidenanilins ebenfalls mit der semiempirischen Methode CNDO/2 und gaben Barrieren von 20.4 kcal/mol für die Inversion und 60.4 kcal/mol für die Rotation an.^[173]

Stellt man den Energiegehalt der Struktur **TS-B** (31.2 kcal/mol) den sehr ähnlichen Energien für die Rotationsübergangszustände der eben genannten Literaturbeispiele gegenüber, liegt die Vermutung nahe, dass der eigentliche Übergangszustand für die Rotation um die C-N-Doppelbindung in **3c** wesentlich energiereicher ist.

Der auffälligste Unterschied zwischen der Kristallstruktur von **Z-3c** (Kap. 2, Abb. 2-15, S. 36) und seinem berechneten Analogon (Abb. 5-1, Tab. 5-1) liegt in der Konformation: In der Molekülstruktur ist die Iminfunktionalität um 61.7° aus der Ebene des Pyridinrings herausgedreht, während sie in der berechneten Struktur nahezu in dieser Ebene liegt (Diederwinkel 16.5°). Diese Abweichung ist vermutlich das Resultat von Packungseffekten im Festkörper, die in der Gasphase nicht zur Geltung kommen. In beiden Strukturen von **Z-3c** steht der Naphthylring nahezu senkrecht auf der C-N-Doppelbindung (Diederwinkel $N_{im}\text{-C7-C9-C16a}$: exp. 84.3° , ber. 79.6°).

Die Strukturoptimierung des *E*-Isomers von **3c** offenbart, abgesehen von der Konfiguration der $N_{im}\text{-C7}$ -Bindung, nur kleine Änderungen im Hinblick auf die berechnete Struktur von **Z-3c**. Die Iminfunktion schließt mit dem Pyridinring nur einen kleinen Winkel von 9.6° (Diederwinkel $C3\text{-C4-C}\alpha\text{-N}_{im}$) ein, d. h., die C-N-Doppelbindung liegt fast in derselben Ebene. Das Naphthylsystem ist im Vergleich zur experimentell und rechnerisch ermittelten

Struktur von **Z-3c** nur um 42.9° aus der Ebene der N_{im} -C7-Bindung herausgedreht, wodurch zumindest in der Gasphase eine eingeschränkte Konjugation mit der C-N-Doppelbindung besteht.

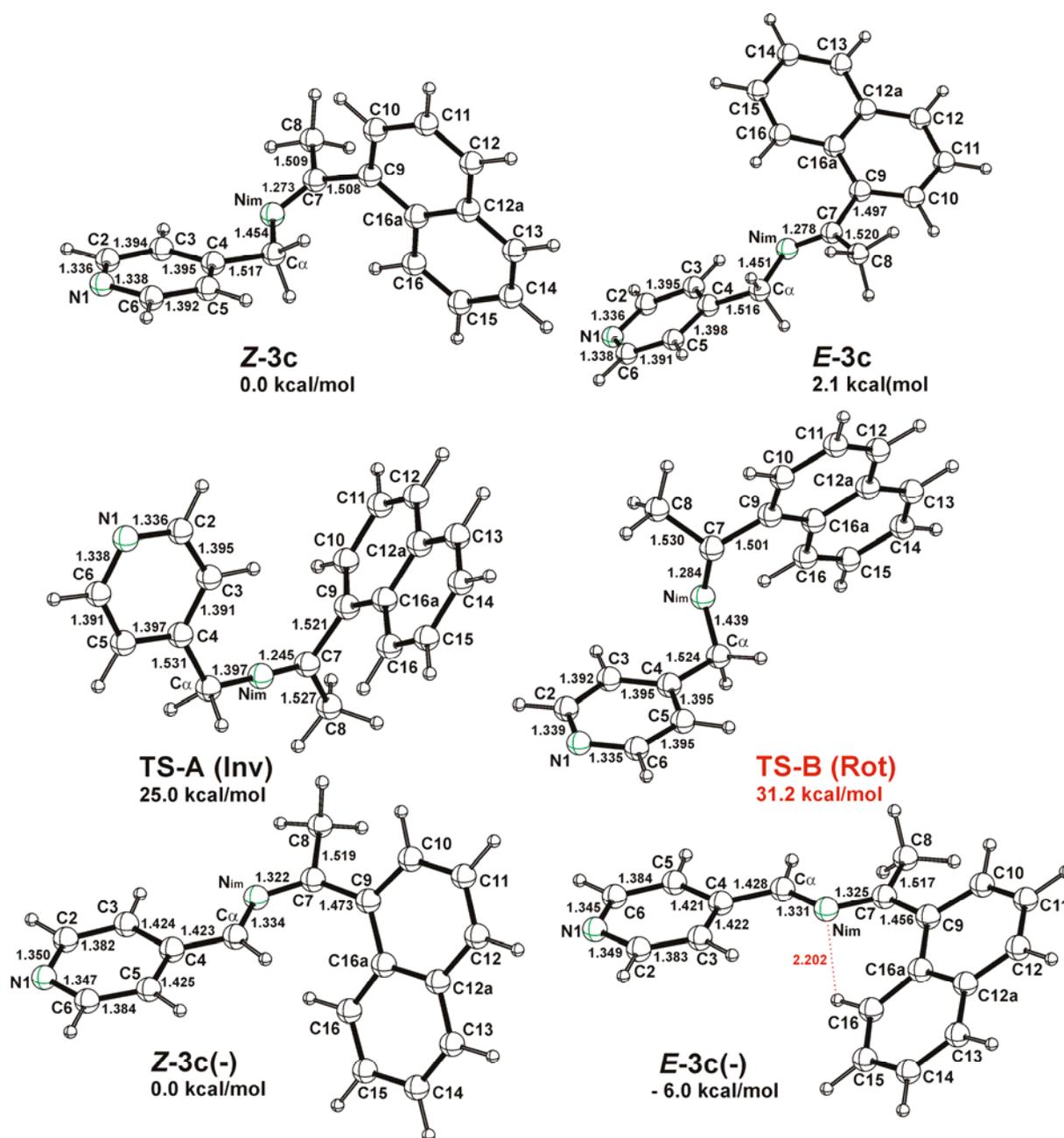


Abbildung 5-1. Berechnete Strukturen von **Z-3c**, **E-3c** und den möglichen Übergangszuständen **TS-A** (Inversion) und **TS-B** (Rotation) sowie der 4H-Pyridin-1-idanionen **Z-3c(-)** und **E-3c(-)**

Die Struktur des Übergangszustands für die Inversion **TS-A** (Abb. 5-1) ist durch eine lineare Anordnung der Atome $C\alpha$, N_{im} und C7 (Bindungswinkel 180°) gekennzeichnet. Die Bindungen $C\alpha$ - N_{im} (1.394 Å) und N_{im} -C7 (1.245 Å) sind im Vergleich zu **Z-3c** und **E-3c** verkürzt (Tab. 5-1). Die Hybridisierung des Iminstickstoffatoms rangiert somit zwischen sp^2 und sp . Die Bindungen C7-C8 und C7-C9 sind etwas gedehnt, um der sterischen Abstoßung

zwischen dem Naphthylring und der Methylgruppe an C7 aus dem Weg zu gehen. Der Pyridinring liegt nahezu in der Ebene, die die Atome C α , N_{im}, C7 und C8 aufspannen.

Die Struktur **TS-B** (NIMAG = 2) stellt vermutlich einen Punkt zwischen dem Übergangszustand für die Inversion (**TS-A**) und dem für die Rotation dar. Die Bindung N_{im}-C7 ist mit 1.284 Å nur wenig länger als in den Grundzustandsstrukturen **E/Z-3c**, jedoch länger als in **TS-A** (Inversion). In der Struktur **TS-B** steht das C α -Atom fast senkrecht auf der N_{im}-C7-Bindung (Diederwinkel C α -N_{im}-C7-C9 80.0°). Der Pyridinring schließt mit der C α -N_{im}-C7-Ebene einen Winkel von 89.5° ein. Die Methylgruppe ist deutlich aus der Ebene der Atome N_{im}, C7 und C9 herausgehoben (Diederwinkel N_{im}-C7-C9-C8 24.1°), wodurch der zunehmende sp³-Charakter des Iminkohlenstoffatoms verdeutlicht wird. Das Naphthylsystem weist einen ähnlichen Diederwinkel (N_{im}-C7-C9-C16a 25.3°) zu dieser Ebene auf.

Bezüglich der planaren Einheit aus 4*H*-Pyridin-1-idring, C α -Atom und N_{im}-C7-Bindung ähneln sich die Bindungsverhältnisse der beiden isomeren Anionen **E/Z-3c(-)** (Abb. 5-1, Tab. 5-1). Die Gegenüberstellung der Bindungen des Pyridinrings in den neutralen Azomethinen **E/Z-3c** und des 4*H*-Pyridin-1-idrings in den Anionen **E/Z-3c(-)** offenbart eine deutliche Dehnung der Bindungen N1-C2/6 und C4-C3/5 sowie eine schwache Verkürzung der Bindungen C2-C3/C5-C6 in den Anionen, was durch die experimentellen Daten des 4*H*-Pyridin-1-idanions im Zinkkomplex **22** (Kap. 3, Abb. 3-14, S. 49) bestätigt wird. Aufgrund der Konjugation zwischen den Atomen C α , N_{im}, C7 und dem 4*H*-Pyridin-1-idring rangieren ihre Bindungslängen im einem Bereich, wie er für konjugierte C-N-Bindungen typisch ist (Tab. 5-1). In dem *E*-konfigurierten Anion **3c(-)** (Abb. 5-1) ist der Naphthylrest nur um 26.2° aus der Ebene des konjugierten Systems herausgedreht. Damit besteht eine stärkere Wechselwirkung des aromatischen Substituenten mit dem konjugierten System bzw. eine größere Stabilisierung der negativen Ladung als im Anion **Z-3c(-)**, in dem der Naphthylrest einen größeren Winkel (Diederwinkel N_{im}-C7-C9-C16a 50.2°) zur Ebene der C7-N_{im}-Bindung und der 4-Iminomethylen-4*H*-pyridin-1-ideinheit einschließt.

Die ähnlichen Bindungslängen von C α -N_{im} und N_{im}-C7 in den Anionen **E/Z-3c(-)** spiegeln die Verhältnisse in einem 2-Aza-allylanion wider, aber das Ergebnis der NBO-Analyse offenbart eine positive Partialladung des Kohlenstoffatoms C7 (Tab. 5-2): **Z** – +0.08, **E** – +0.12. Dagegen besitzen die C α -Atome negative Partialladungen, die in ihrem Betrag etwa denen an den Iminkohlenstoffatomen C7 entsprechen, wodurch der Eindruck einer betainischen oder ylidischen Ladungsverteilung entsteht. Die hohen negativen Partialladungen auf dem Pyridinstickstoff N1 (**Z**: –0.56, **E**: –0.55) sowie den Kohlenstoffen C3/5 weisen im Zusammenhang mit dem ausgedehnten planaren System (Pyridinring, C α , N_{im}, C7) jedoch auf die Hauptbeteiligung der mesomeren Grenzstruktur des 4-Iminomethylen-4*H*-pyridin-1-ids am Resonanzhybrid hin.

Tabelle 5-2. Ladungsverteilung in den Anionen **E/Z-3c(-)** als Ergebnis einer NBO-Analyse (NBO Version 3.0) auf dem theoretischen Niveau B3LYP/6-311++G(d,p); die Ladungen der Wasserstoffatome wurden weggelassen

Atom	Ladung Z-3c(-)	Ladung E-3c(-)
N1	-0.56	-0.55
C2/6	0.03	0.03
C3/5	-0.28/-0.29	-0.28
C4	-0.03	-0.03
Cα	-0.13	-0.12
N_{im}	-0.47	-0.47
C7	0.08	0.12

Der Vergleich der experimentell erhaltenen und berechneten ^{13}C -Signale von **E/Z-3c** und den Anionen **E/Z-3c(-)** zeigt eine leichte Überschätzung der chemischen Verschiebungen um 4-10 ppm, aber der Trend der Veränderungen, verursacht durch die negative Ladung, wird gut wiedergegeben.

Tabelle 5-3. Vergleich der experimentellen und berechneten ^{13}C -NMR-Verschiebungen für ausgewählte Kohlenstoffatome von **Z-3c**, **E-3c** und den Anionen **E/Z-3c(-)**, Theorieniveau: B3LYP/6-311++G(d,p) (GIAO^[174]-DFT-Berechnungen)

Atom	exp. δ (ppm)			ber. δ (ppm)			
	Z-3c	E-3c	E-3c(-) ¹⁾	Z-3c	E-3c	E-3c(-)	Z-3c(-)
C2	149.7	149.9	144.8	158.0	158.5	155.0	154.1
C3	122.9	123.0	109.8	127.7	128.6	118.6	117.5
C4	149.1	149.2	146.6	157.7	157.3	156.4	156.9
C5	122.9	123.0	112.4	126.3	126.8	121.0	118.8
C6	149.7	149.9	144.7	156.6	156.5	154.9	154.7
Cα	55.2	54.9	106.0	60.8	58.9	115.7	108.2
C7	171.6	170.8	126.7	179.6	178.7	123.6	116.8
C8	29.8	21.1	15.7	33.8	22.2	15.8	31.0

¹⁾ exp. ^{13}C -Signale von **LiPc**, in dem nur das *E*-konfigurierte Anion vorliegt

5.2 Koordinationsmodi *m2a-e* des Lithiumions an das 4*H*-Pyridin-1-idanion *m1(-)*

Zusätzlich zu den experimentell erhaltenen Ergebnissen (Kristallstruktur von **30** bzw. Motiv von **LiPe**, umfassende NMR-Daten von **LiPa-e**) sind die monomeren Koordinationsmodi des Lithiumkations an das 4*H*-Pyridin-1-idanion **m1(-)** mit der DFT-Methode B3LYP/6-311++G(d,p) untersucht worden (Abb. 5-2). Das ausgewählte Modellsystem **m1** leitet sich von 4-Picolylamin (**1**) und Formaldehyd ab. Die nachfolgenden theoretischen Untersuchungen stellen eine Erweiterung des 4-Picolyllithiumsystems dar, das eingehend von *ANDERS et al.* mit den semiempirischen Methoden PM3 und MNDO untersucht wurde.^[73]

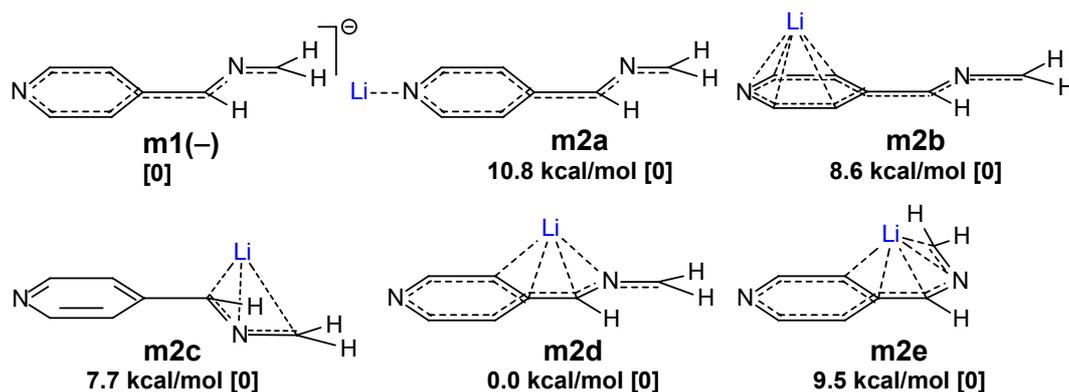


Abbildung 5-2. Das 4*H*-Pyridin-1-idanion **m1(-)**, seine verschiedenen Koordinationsmodi **m2a-e** zum Lithiumgegenion und die relativen Energien der Monomeren zueinander; in eckigen Klammern ist die Zahl (Number) der imaginären Frequenzen (*NIMAG*) angegeben

Den experimentellen Daten^[73,175] und theoretischen Studien^[73,176] folgend sind fünf verschiedene Koordinationsmodi des Lithiumkations am Formaldiminanion **m1(-)** denkbar, wobei in den monomeren Strukturen **m2a-e** die π -Koordination klar vor der $N\sigma$ -Lithiierung begünstigt ist^[177,178].

Die Struktur **m2d** stellt das stabilste Monomer dar, in dem das Lithiumion mit den Atomen C3, C4, C α und N_{im} (η^4) wechselwirkt, wodurch sich zusammen mit dem Kohlenstoffatom C7 eine sichelförmige Geometrie ergibt. Aufgrund der höheren Ladungsdichte am N_{im}-Atom (Tab. 5-6) zeigt sich erwartungsgemäß eine deutliche Verschiebung des Lithiumions zur Seite des Iminstickstoffs (Li-C/N-Bindungslängen siehe Tab. 5-4). Ähnliche Koordinationsmodi **16a,b** resultierten aus den MNDO-Rechnungen am 1-Phenyl-2-aza-1,3-pentadienyllithium (Kap. 3, Abb. 3-7, S. 44).^[68h]

Die Einbeziehung des Iminkohlenstoffatoms C7 in **m2e** erweitert die Koordinationssphäre des Lithiums um eine zusätzliche Bindungsstelle, zwingt aber das Formaldiminanion **m1(-)** in eine thermodynamisch wenig günstige Konformation. Aufgrund des großen Li-C3-Abstands stellt **m2e** einen Grenzfall zwischen η^4 - und η^5 -Koordination dar (Tab. 5-4). Der Energiegehalt von **m2e** ist um 9.5 kcal/mol größer als der von **m2d**.

In **m2c** ist das Lithiumion in einem η^3 -Modus nahezu symmetrisch an die Atome C α , N_{im} und C7 in einer 2-aza-allylanalogen Weise koordiniert. Die Li-C-Abstände sind etwas kürzer und der Li-N_{im}-Abstand ist nur geringfügig länger als in **m2d** (Tab. 5-4). Der Energiegehalt von **m2c** steigt vermutlich aufgrund der fehlenden Koordinationsstelle im Vergleich zu **m2d** auf 7.7 kcal/mol (Abb. 5-2) an.

Einen zweiten Grenzfall in der Haptizität (η) repräsentiert das Lithiummonomer **m2b**, das zwischen η^5 - und η^6 -Koordination schwebt, da der Li-C4-Abstand sowohl als bindender als auch nicht-bindender Kontakt interpretiert werden kann (Tab. 5-4). Der Li-N1-Abstand ist um

0.136 Å bzw. 0.145 Å länger als der Li-N_{im}-Abstand in **m2c** bzw. **m2d**. Wie der Energiegehalt von 8.6 kcal/mol relativ zu **m2d** zeigt, bewirkt die höhere Koordinationszahl (5 bzw. 6) keine zusätzliche Stabilisierung.

Tabelle 5-4. Bindungslängen (Å) des Formaldiminians **m1(-)**, der monomeren Lithiumkoordinationsisomere **m2a-e** (Abb. 5-2) und des Dimers **m3** (Abb. 5-3) von **m2a**

Bindung	m1(-)	m2a	m2b	m2c	m2d	m2e	m3e [†]
N1-C2	1.353	1.381	1.371	1.342	1.330	1.326	1.395
N1-C6	1.349	1.377	1.368	1.339	1.356	1.354	1.391
C2-C3	1.380	1.359	1.378	1.387	1.397	1.403	1.356
C3-C4	1.432	1.447	1.457	1.410	1.438	1.426	1.451
C4-C5	1.431	1.445	1.454	1.409	1.430	1.428	1.449
C4-Cα	1.408	1.379	1.377	1.453	1.418	1.441	1.372
C5-C6	1.381	1.361	1.380	1.389	1.375	1.375	1.357
Cα-N_{im}	1.348	1.370	1.373	1.336	1.373	1.348	1.375
N_{im}-C7	1.299	1.284	1.283	1.329	1.296	1.323	1.282
Li-N1	–	1.805	2.055	–	–	–	1.966
Li-C2	–	(2.786)	2.121	–	–	–	–
Li-C3	–	–	2.276	–	2.171	2.436	Li \cdots Li
Li-C4	–	–	(2.423)	–	2.195	2.269	2.384
Li-C5	–	–	2.288	–	–	–	–
Li-C6	–	(2.822)	2.131	–	–	–	–
Li-Cα	–	–	–	2.147	2.161	2.081	–
Li-N_{im}	–	–	–	1.919	1.910	2.019	–
Li-C7	–	–	–	2.151	–	2.194	–

[†] Aufgrund der Symmetrie im Dimer **m3e** sind die Bindungslängen für beide Anionen gleich.

Im Gegensatz zu dem im Strukturmotiv von **[(THF)₂LiPe]₂** beobachteten Koordinationsmodus N σ (Kap. 3, Abb. 3-18, S. 52) ist das verwandte Modellmonomer **m2a** die am wenigsten stabilste Spezies in der Serie **m2a-e** (Abb. 5-2). Das Lithiumion zeigt eine leichte Verschiebung in Richtung von C2 (Tab. 5-4). Wie die Untersuchungen von *ANDERS* und *OPITZ*^[73] ergaben, koordiniert das Metallion in den Lithium-4-alkylden-4*H*-pyridin-1-iden **18** und **19a,b** (Kap. 3, Abb. 3-10, S. 46) sowohl in Lösung als auch im Festkörper ausschließlich an das Stickstoffatom N1 des Pyridinrings. Die Stabilisierung dieses Modus wird durch die Aggregation zu Dimeren (z. B. in **[LiPe(THF)₂]₂**, **18**, **19a,b**) oder größeren Aggregaten und durch die zusätzliche Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen oder Koliganden erreicht, die die energetisch begünstigte π -Koordination in den Monomeren **m2a-e** mehr als kompensieren.^[80] *COLLUM et al.* bewiesen für Lithioimine und Lithioamide über umfangreiche NMR-Untersuchungen die alleinige oder bevorzugte Bildung von Dimeren in Lösung.^[81]

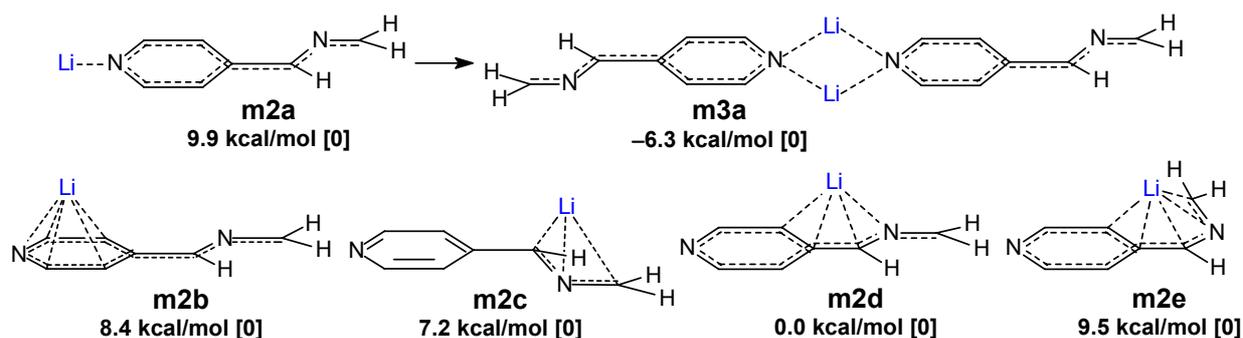


Abbildung 5-3. Das dimere Aggregat **m3** ausgehend vom Monomeren **m2a** und die Gegenüberstellung mit den anderen Monomeren **m2b-e**; die rel. Energien wurden aus den *GIBBS*-Energien berechnet

Die Berechnung eines dimeren Aggregats **m3** (Abb. 5-3, Tab. 5-4), das sich von dem Lithiummonomeren **m2a** ableitet, bestätigt die Beobachtungen zur Stabilisierung der $N\sigma$ -Koordination (am Pyridinstickstoff N1) durch die Bildung höher organisierter Moleküleinheiten. In **m3** ist die Koordination des Lithiumions am Pyridinstickstoff N1 um 16.2 kcal/mol stabiler als im Monomer **m2a** (Tab. 5-5). Das stabilste Monomer **m2d** ist aber nur um 6.3 kcal/mol weniger stabil (Abb. 5-3). Im Gegensatz dazu sind die anderen drei Monomeren **m2b,c,e** deutlich destabilisiert: **m2b** – 14.7 kcal/mol, **m2c** – 13.5 kcal/mol und **m2e** – 15.8 kcal/mol.

Tabelle 5-5. Absolute und rel. *GIBBS*-Energien des Dimers **m3** und der Monomeren **m2a-e**

Struktur	<i>GIBBS</i> -Energie [NIMAG]	Rel. <i>GIBBS</i> -Energie [kcal/mol]
m3 (Dimer)	-775.994340 [0]	
Dimer/2	-387.997170	-6.3
m2a	-387.971317 [0]	9.9
m2b	-387.973661 [0]	8.4
m2c	-387.975731 [0]	7.2
m2d	-387.987126 [0]	0.0
m2e	-387.972038 [0]	9.5

Die NBO-Analyse weist für das freie 4*H*-Pyridin-1-idanion **m1(-)** sowie für die fünf Lithiummonomeren **m2a-e** fünf Zentren erhöhter Ladungsdichte aus: die Atome N1, C3/5, C α , N $_{im}$ und C7. Die Wechselwirkung des Molekülanions mit dem Metallkation verschiebt die negative Ladung erwartungsgemäß in Richtung der koordinierenden Zentren. Mit Ausnahme von **m2b** besitzen die Atome C2/6 in den Strukturen **m2** eine kleine positive Partialladung, während die restlichen Atome eine mehr oder weniger große negative Partialladung tragen.

Tabelle 5-6. Ladungsverteilung im Anion **m1(-)** und den Lithium-4*H*-pyridin-1-iden **m2a-e**

Atom	m1(-)	m2a	m2b	m2c	m2d	m2e
N1	-0.59	-0.88	-0.66	-0.49	-0.52	-0.49
C2	0.02	0.01	-0.05	0.05	0.09	0.08
C3	-0.29	-0.26	-0.34	-0.26	-0.46	-0.39
C4	-0.05	-0.06	-0.11	-0.05	-0.11	-0.12
C5	-0.30	-0.26	-0.34	-0.26	-0.27	-0.24
C6	0.02	0.02	-0.05	0.05	0.05	0.05
Cα	-0.16	-0.11	-0.12	-0.26	-0.23	-0.21
N_{im}	-0.45	-0.45	-0.46	-0.51	-0.60	-0.50
C7	-0.28	-0.13	-0.11	-0.45	-0.16	-0.39
Li	-	0.95	0.94	0.92	0.93	0.90

Im Vergleich zum freien Anion **m1(-)** sind im stabilsten Lithiummonomer **m2d** (η^4 -Koordination) die Atome C3, C4, C α und N_{im} stärker, der Iminkohlenstoff C7 dagegen schwächer negativ geladen. Das Lithium-2-aza-allylisomer **m2c** weist von allen fünf Monomeren **m2** die höchste negative Partiaalladung an den Kohlenstoffen C α und C7 auf. Aber auch der Lithiumkomplex **m2e** mit der U-förmigen Anordnung der Iminfunktionalität um das Metallzentrum besitzt hohe negative Partiaalladungen an C α und C7. Die Koordination des Lithiums über dem Pyridinring in **m2b** bewirkt die Akkumulation der negativen Ladung in dem 4*H*-Pyridinidring, was in einer schwachen Negativierung der Atome C2/6 resultiert. Die N σ -Wechselwirkung des Metallions in **m2a** ruft eine hohe Konzentration der negativen Ladung auf dem Pyridinstickstoff N1 hervor.

Im Vergleich zu **m1(-)** besitzen die hoch substituierten Anionen **E/Z-3c(-)** nur vier Zentren erhöhter Ladungsdichte – das Iminkohlenstoffatom C7 ist in beiden Strukturen leicht positiv polarisiert (Tab. 5-2). Dieses Ergebnis deckt sich besser mit den experimentellen Beobachtungen des bevorzugten C α -Angriffs von Elektrophilen (Kap. 4).

5.3 Anlagerung von CS₂ an die isomeren Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **m2a-e** ohne und mit Berücksichtigung der CS₂-Koordination am Lithium

Um die Reaktion zwischen Schwefelkohlenstoff (CS₂) und den Lithium-4*H*-pyridin-1-iden **LiPa-e** näher zu beleuchten, sind die Ergebnisse von DFT-Rechnungen des CS₂-Angriffs an die Lithiummonomere **m2a-e** herangezogen worden.

Die Richtung des Angriffs hängt dabei zum einen von der Elektronenverteilung innerhalb der Koordinationseinheit aus Metallkation und 4*H*-Pyridin-1-idanion bzw. Schwefelkohlenstoff ab, zum anderen wird sie durch die Wechselwirkung zwischen Lithiumion und CS₂ bestimmt. Die NBO-Analyse von **m2a-e** (Tab. 5-6) ergibt fünf Zentren erhöhter Ladungsdichte: die Atome N1, C3/5, C α und C7, wobei das Pyridinstickstoffatom N1 jeweils die größte Partiaalladung aufweist und damit als reaktivstes Zentrum in erster Linie mit CS₂ zur Reaktion kommen

sollte. Die experimentellen Daten belegen jedoch, wie im *Kapitel 4.2* (S. 64-80) ausführlich dargelegt, einen ausschließlichen Angriff von CS₂ an das C α -Atom. Um diesen scheinbaren Widerspruch zwischen Theorie und Experiment aufzulösen, werden im Folgenden die in diesen beiden Reaktionspfaden – Angriff am N1 bzw. C α – auftretenden Zwischenstufen wie Begegnungskomplexe (**BGK**) und Übergangszustände (**ÜZ**) sowie die getrennten Reaktanden (**GR**) und die Produkte (**P**) vergleichend gegenübergestellt. Dabei gehen der durch das Lithiumion nicht unterstützte Angriff des CS₂-Moleküls sowie die Koordination über ein Schwefelatom an das Metall in die Betrachtungen ein.

Die Addition von CS₂ an die anderen partiell negativ geladenen Zentren C3/5 und C7 würden den Rahmen dieser Arbeit übersteigen und sind im Hinblick auf die im *Kapitel 1* dargelegte Aufgabenstellung (Aktivierung von Heterocumulenen durch Metall-4*H*-pyridin-1-ide durch den Pyridinstickstoff N1 in Anlehnung an die *N*-Acyl-4-alkyliden-1,4-dihydropyridine, S. 19) nur von untergeordneter Bedeutung.

5.3.1 Getrennte Reaktanden (GR): die Lithiummonomere m2a-e und CS₂

Tabelle 5-7 fasst die ZPE-korrigierten absoluten Energien der voneinander unbeeinflussten Reaktanden **m2a-e** und CS₂ (im Grundzustand) zusammen (Abb. 5-4). Die relativen Energien der *getrennten Reaktanden (GR)* bleiben davon natürlich unberührt.

Tabelle 5-7. ZPE-korrigierte absolute Energien, ZPE, NIMAG, rel. Energien von CS₂, den Lithiumkoordinationsisomeren **m2a-e** und den *getrennten Reaktanden (GR)* **m2a-e + CS₂**

Struktur	ZPE-korr. E [a.u.] ZPE [Nimag]	Getrennte Reaktanden (GR)	ZPE-korr. E [a.u.]	Rel. E [kcal/mol]
CS ₂	-834.484932 0.006900 [0]	–	–	–
m2a	-387.936955 0.126026 [0]	m2a + CS₂	-1222.421887	10.8
m2b	-387.940486 0.126564 [0]	m2b + CS₂	-1222.425418	8.6
m2c	-387.941799 0.125956 [0]	m2c + CS₂	-1222.426731	7.7
m2d	-387.954143 0.126578 [0]	m2d + CS₂	-1222.439075	0.0
m2e	-387.939063 0.127110 [0]	m2e + CS₂	-1222.423995	9.5

Die Bindungslängen von **m2a-e** sind der Tabelle 5-4 zu entnehmen. Schwefelkohlenstoff weist im Grundzustand aufgrund seiner Symmetrie für beide C-S-Bindungen die gleiche Länge von 1.563 Å auf.

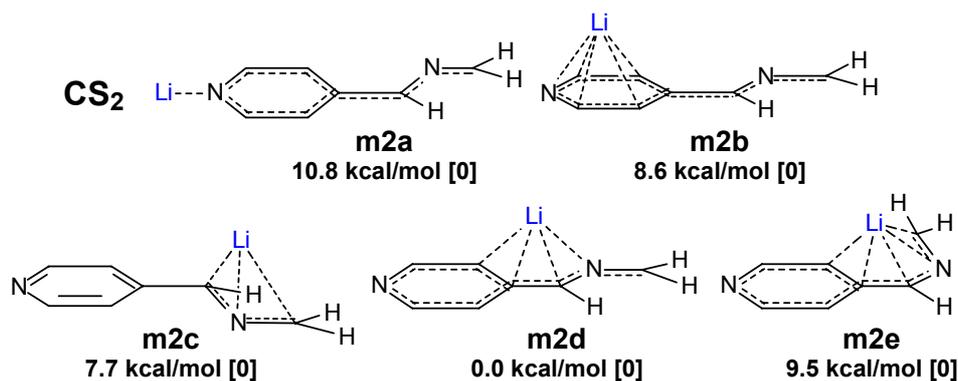


Abbildung 5-4. Getrennte Reaktanden (GR) **m2a-e** und CS₂

5.3.2 CS₂-Angriff ohne Koordination an das Lithiumion (Unterseite)

Begegnungskomplexe **m5a-e** (BGK)

Die *Begegnungskomplexe m5a-e* weisen eine erhebliche Stabilisierung um 38-45 kcal/mol gegenüber den *getrennten Reaktanden m2a-e/CS₂* auf (Tabn. 5-7/8).

Tabelle 5-8. Absolute Energien, ZPE, NIMAG, rel. Energien der *Begegnungskomplexe m5a-e* (BGK) zu den *getrennten Reaktanden* (GR) und untereinander

Struktur	ZPE-korr. E [a.u.] ZPE, NIMAG	Rel. E zu GR [kcal/mol]	Rel. E untereinander [kcal/mol]	Bemerkungen
m5a	-1222.482578 0.133120 [0]	-38.1	11.3	
m5b	-1222.485939 0.133613 [0]	-38.0	9.1	
m5c	-1222.499767 0.133603 [0]	-45.8	0.5	von GR ausgehend stärkste Stabilisierung
m5d	-1222.500504 0.133672 [0]	-38.6	0.0	
m5e	-1222.484731 0.133999 [0]	-38.1	9.9	

Ein Vergleich der Strukturen **m5a-e** untereinander zeigt bezüglich der relativen Energien einen ähnlichen Verlauf wie bei den Lithiummonomeren **m2a-e**: **m5d** mit η^4 -Koordination des Metallions ist, dicht gefolgt von **m5c** (ebenfalls η^4 -Koordination), am stabilsten, während **m5a** mit $N\sigma$ -Lithiumkoordination den größten Energiegehalt (11.3 kcal/mol) aufweist; **m5b** ($\eta^{5/6}$) und **m5e** (η^5) nähern sich mit ca. 9 kcal/mol eher BGK **m5a** an. Das Lithiummonomer **m2c** erfährt bei der lockeren Wechselwirkung mit CS₂ im *Begegnungskomplex m5c* die stärkste Stabilisierung (45.8 kcal/mol).

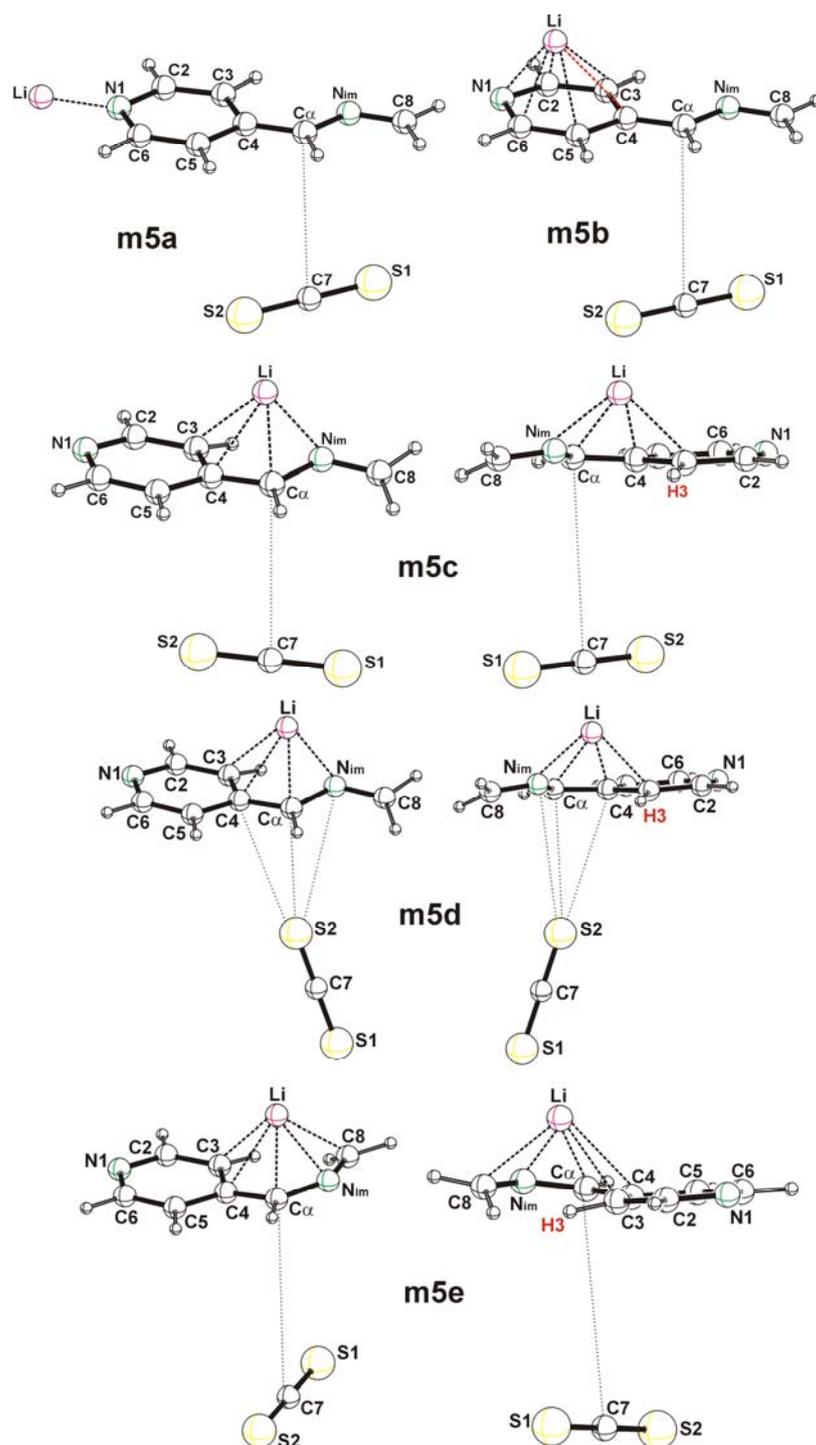


Abbildung 5-5. PLUTON-Plot der Begegnungskomplexe **m5a-e** (BGK)

Die *Begegnungskomplexe* (Abb. 5-5) sind mit einer Ausnahme durch eine nahezu parallele Anordnung des Schwefelkohlenstoffs zur Ebene des 4*H*-Pyridin-1-idanions gekennzeichnet. In **m5d** steht das CS₂-Molekül fast senkrecht zu dieser Ebene. Der Abstand zwischen dem Kohlenstoffatom des Heterocumulens (C7) und der C α -Position bewegt sich zwischen 3.927 Å und 5.206 Å (Tab. 5-9), wobei in **m5a** der kürzeste Abstand besteht. Die BGK **m5c** und **m5d** beweisen, dass die Stabilisierung nicht oder nur untergeordnet von der Orientierung des Heterocumulens, sondern viel mehr von der Art der koordinativen Wechselwirkung des

Lithiumions abhängt. In beiden Strukturen ist das Metallzentrum in vergleichbarer Weise von denselben vier Ligandatomen (C3, C4, C α , N_{im}) umgeben. Damit verändert sich die Haptizität des Lithiumions im Monomer **m2c** von η^3 zu η^4 in **m5c**. Des Weiteren nähern sich die Bindungsverhältnisse in beiden 4*H*-Pyridin-1-ideinheiten stark an.

Tabelle 5-9. Bindungslängen der *Begegnungskomplexe* (BGK) **m5a-e** in Å

Bindung	m5a	m5b	m5c	m5d	m5e
N1-C2	1.380	1.371	1.330	1.330	1.326
N1-C6	1.376	1.368	1.356	1.356	1.354
C2-C3	1.360	1.378	1.397	1.397	1.403
C3-C4	1.445	1.456	1.438	1.438	1.426
C4-C5	1.444	1.454	1.430	1.430	1.428
C4-Cα	1.380	1.378	1.417	1.418	1.441
C5-C6	1.362	1.380	1.375	1.376	1.375
Cα-N_{im}	1.369	1.372	1.374	1.374	1.348
N_{im}-C8	1.285	1.283	1.296	1.295	1.323
Cα-C7¹	3.927	4.212	4.512	5.206	5.200
C7¹-S1	1.559	1.559	1.562	1.563	1.560
C7¹-S2	1.564	1.562	1.559	1.560	1.561
S2-C3	–	–	–	4.349	–
S2-C4	–	–	–	3.923	–
S2-C5	–	–	–	4.517	–
S2-Cα	–	–	–	3.719	–
S2-N_{im}	–	–	–	4.080	–
Li-N1	1.806	2.056	–	–	–
Li-C2	–	2.122	–	–	–
Li-C3	–	2.277	2.172	2.173	(2.441)
Li-C4	–	(2.421)	2.195	2.198	2.272
Li-C5	–	2.287	–	–	–
Li-C6	–	2.131	–	–	–
Li-Cα	–	–	2.160	2.167	2.082
Li-N_{im}	–	–	1.910	1.909	2.018
Li-C8	–	–	–	–	2.191

¹ C7 in **m5a-e** bis **m11cy** ist das Kohlenstoffatom des CS₂, C8 in **m5a-e** bis **m11cy** ist das Imin-kohlenstoffatom und entspricht damit dem C7 in **m2a-e**.

Aufgrund des langen Li-C3- bzw. Li-C4-Abstands bewegen sich die BGK **m5e** bzw. **m5b** zwischen η^5 -/ η^4 - bzw. η^5 -/ η^6 -Koordination (Tab. 5-9).

Die BGK **m5c-e** besitzen ein gemeinsames Strukturmerkmal: Die Annäherung des Lithiumions an das Kohlenstoffatom C3 verursacht eine elektrostatische Abstoßung der

beiden positiven Zentren, wodurch das Proton H3 deutlich aus der Ebene des 4*H*-Pyridin-1-idrings geneigt ist (jeweils rechte Struktur **m5c-e** in Abb. 5-5).

Die C-S-Bindungen im Heterocumulen CS₂ werden in allen Begegnungskomplexen **m5** durch die Anwesenheit der Lithiummonomeren **m2** nur geringfügig verändert (C-S in freiem CS₂: 1.563 Å).

Übergangszustände **m6a-e** (ÜZ)

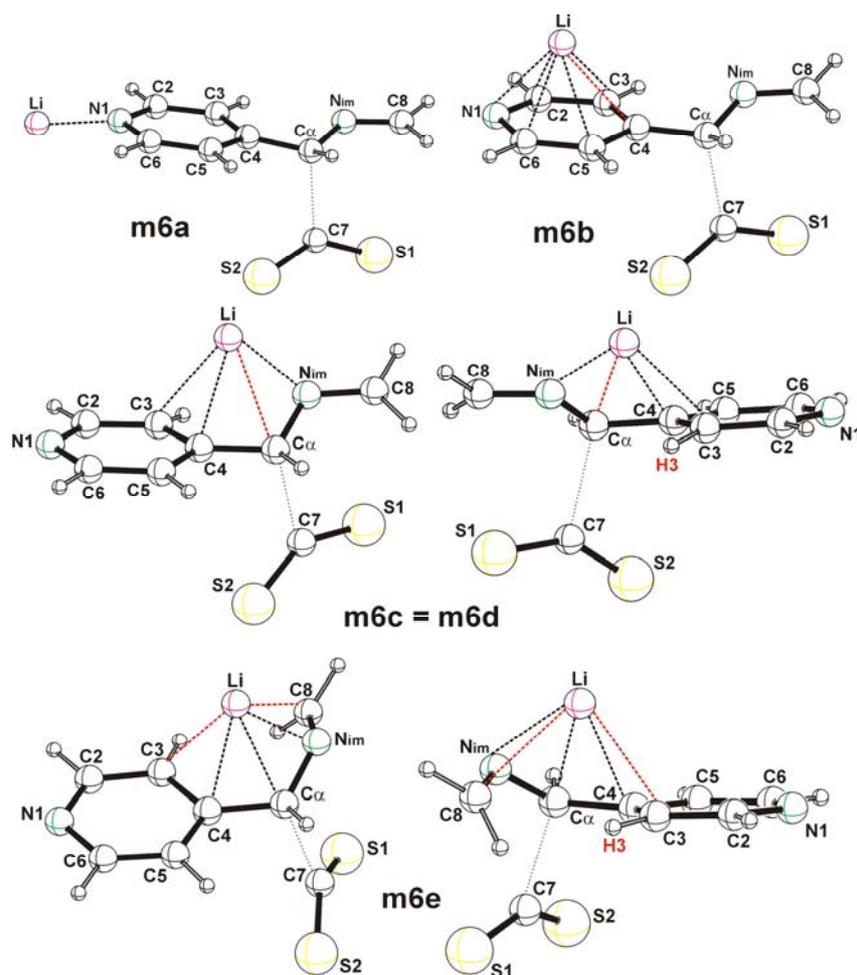


Abbildung 5-6. PLUTON-Plot der Übergangszustände **m6a-e** (ÜZ)

Die *Übergangszustände* **m6a-e** sind um 14-20 kcal/mol energiereicher als die *BGK* **m5a-e**, liegen aber um 18-31 kcal/mol energetisch tiefer als die *getrennten Reaktanden* **m2a-e**/CS₂ (Tab. 5-10). Die fast identischen *BGK* **m5c** und **m5d** bilden den gleichen *Übergangszustand* **m6c = m6d** (Abb. 5-6), der sich im Vergleich der relativen Energien der *ÜZ* untereinander als am stabilsten herausstellt. Der *ÜZ* **m6a** ist um 11.8 kcal/mol energiereicher als **m6c/d**, aber nur um 1.6 kcal/mol bzw. 2.8 kcal/mol stabiler als die *ÜZ* **m6b** und **m6e**.

Tabelle 5-10. Absolute Energien, ZPE, *NIMAG*, rel. Energien der *Übergangszustände m6a-e (ÜZ)*

Struktur	ZPE-korr. E [a.u.] ZPE, <i>NIMAG</i>	Rel. E zu <i>BGK</i> [kcal/mol]	Rel. E zu <i>GR</i> [kcal/mol]	Rel. E unter- einander [kcal/mol]
m6a	-1222.457789 0.134583 [1]	15.6	-22.5	11.8
m6b	-1222.455269 0.135136 [1]	19.3	-18.7	13.4
m6c	-1222.476622 0.134943 [1]	14.5	-31.3	0.0 [†]
m6d	-1222.476620 0.134946 [1]	15.0	-23.6	0.0 [†]
m6e	-1222.453430 0.134894 [1]	19.6	-18.5	14.6

[†] gleicher *ÜZ*

Auf den ersten Blick werden die Koordinationsmodi des Lithiumions der *BGK m5a-e* in allen *Übergangszuständen* beibehalten (Abbn. 5-5/6): **m6a** – $N\sigma$, **m6b** – η^6 , **m6c/d** – η^4 , **m6e** – η^5 . Aber bei genauerem Hinsehen sind einige charakteristische Änderungen zu erkennen (Tab. 5-11). Aufgrund der CS_2 -Annäherung verlängert sich der Li-N1-Abstand in **m6a** im Vergleich zu **m5a** bzw. **m2a**. Dagegen verkürzt sich in **m6b** der Li-C4-Abstand so, dass man von einem bindenden Kontakt sprechen kann (η^6 -Koordination). Die lange Li-C α -Distanz (2.507 Å) im *ÜZ m6c/d* schließt das C α -Atom als Ligator aus. Für **m2d** (*GR*) bzw. **m5d** und **m5c** (*BGK*) wechselt damit die Haptizität im *ÜZ* von η^4 zu η^3 . Auch der Li-C8-Abstand in **m6e** ist mit 2.513 Å keine bindende Wechselwirkung mehr, während der Li-C3-Abstand mit 2.426 Å einen Grenzfall darstellt (Koordination zwischen η^3 und η^4).

Das CS_2 -Molekül hat sich in den *Übergangszuständen m6a-e* um etwa 2.0-3.2 Å an die Lithiumkomplexe angenähert: Der C α -C7-Abstand rangiert zwischen 1.984 Å (**m6b**) und 2.144 Å (**m6c/d**). In allen *ÜZ* ist die räumliche Orientierung zum 4*H*-Pyridin-1-idring ähnlich. Die lineare Struktur des CS_2 in den *BGK m5a-e* geht in eine gewinkelte Anordnung über. Die beiden C-S-Bindungen differieren jeweils nur geringfügig voneinander (am stärksten in **m6a,b**), sind aber um 0.05 Å länger als im freien Molekül.

Die Orientierung der Einheit aus C α , N_{im} und C8 ist in den *ÜZ m6a-d* ähnlich: die C α -N_{im}-Bindung ist leicht aus der Ebene des Sechsrings herausgedreht, während die N_{im}-C8-Bindung in einer Ebene parallel zu der des 4*H*-Pyridin-1-idrings liegt. Die C α -N_{im}-Bindung weist in allen *ÜZ* eine vergleichbare Länge von ca. 1.40 Å auf. Die N_{im}-C8-Bindung ist in **m6a** und **m6b** sowie in **m6c/d** und **m6e** jeweils identisch, wobei letztere um 0.02 Å länger ist.

Tabelle 5-11. Bindungslängen der *Übergangszustände m6a-e (ÜZ)* in Å

Bindung	m6a	m6b	m6c	m6d	m6e
N1-C2	1.364	1.358	1.334	1.334	1.330
N1-C6	1.357	1.351	1.343	1.343	1.346
C2-C3	1.373	1.391	1.395	1.395	1.400
C3-C4	1.414	1.421	1.419	1.419	1.417
C4-C5	1.415	1.423	1.407	1.407	1.417
C4-Cα	1.441	1.444	1.459	1.459	1.473
C5-C6	1.376	1.395	1.388	1.388	1.384
Cα-N_{im}	1.397	1.403	1.394	1.394	1.407
N_{im}-C8	1.275	1.275	1.295	1.295	1.297
Cα-C7¹	2.037	1.984	2.144	2.144	2.060
C7¹-S1	1.627	1.628	1.619	1.619	1.621
C7¹-S2	1.644	1.645	1.621	1.621	1.624
Li-N1	1.841	2.142	–	–	–
Li-C2	–	2.166	–	–	–
Li-C3	–	2.263	2.186 Li-H3 2.127	2.186 Li-H3 2.127	(2.426)
Li-C4	–	2.348	2.389	2.389	2.249
Li-C5	–	2.298	–	–	–
Li-C6	–	2.189	–	–	–
Li-Cα	–	–	(2.507)	(2.507)	2.253
Li-N_{im}	–	–	1.885	1.885	1.957
Li-C8	–	–	–	–	(2.513)

¹ C7 in **m5** bis **m11cy** ist das Kohlenstoffatom des CS₂, C8 in **m5** bis **m11cy** ist das Iminkohlenstoffatom und entspricht damit dem C7 in **m2a-e**.

Produkte m7a-e (P)

Von den *ÜZ* **m6b** und **m6c/d** ausgehend führt der CS₂-Angriff zur cyclischen Verbindung **m7-cy**, während im Fall der *ÜZ* **m6a** und **m6e** die offenkettigen *Produkte* **m7a** bzw. **m7-of-SN** entstehen. Zusätzlich zu dem durch die Lithiumwechselwirkung mit dem Iminstickstoff N_{im} und dem Schwefelatom S1 gekennzeichneten *Produkt* **m7-of-SN** ist das Koordinationsisomer **m7-of-2S** berechnet worden, in dem die beiden Schwefelatome das Metallkation in einem scheren-ähnlichen Modus festhalten (Abb. 5-7).

Beim Vergleich der vier *Produkte* untereinander stellt sich die Scherenkoordination in **m7-of-2S** als stabilste Struktur heraus. Sie wird aber von keinem *Übergangszustand* aus erreicht. Das Koordinationsisomer **m7-of-SN (m7e)**, in dem das Metallzentrum mit den Atomen S1, C7, C α und N_{im} einen Fünfring bildet, ist nur um 2.0 kcal/mol weniger stabil.

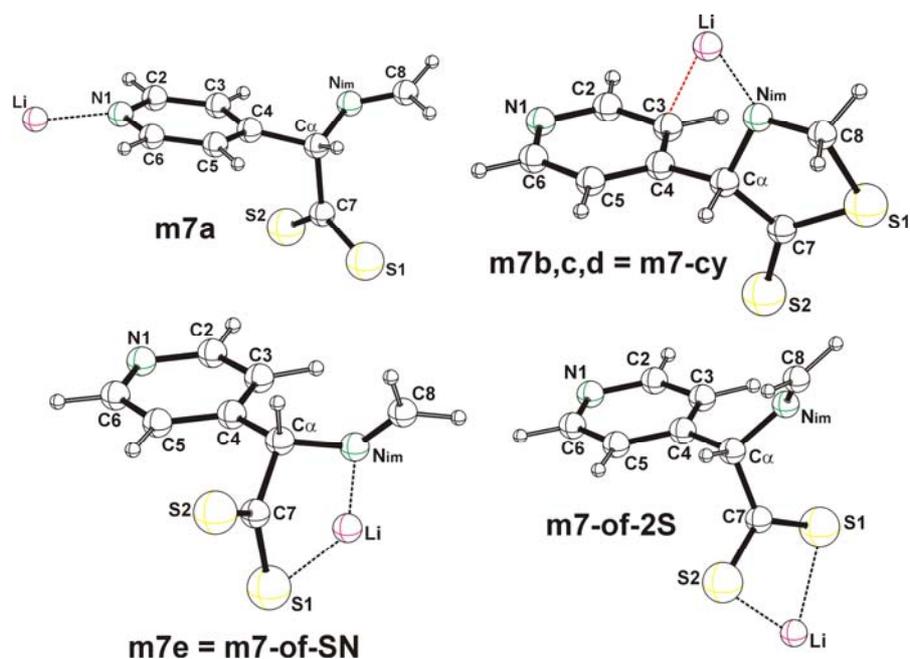


Abbildung 5-7. Die cyclischen und offenkettigen *Produkte* **m7-cy** und **m7-of** bzw. **m7a** (*P*)

Die Struktur **m7a** weist mit 41.0 kcal/mol eine erheblich größere Energiedifferenz gegenüber **m7-of-2S/SN** auf als das cyclische Lithium-5-thioxo-thiazolidin-3-id **m7-cy** (**m7b,c,d**), das mit 20.0 kcal/mol schon deutlich destabilisiert ist (Tab. 5-12, letzte Spalte).

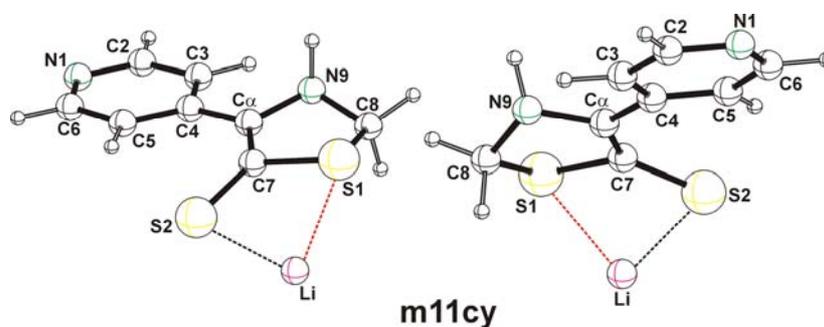


Abbildung 5-8. Das cyclische Protonenumlagerungsprodukt **m11cy**

Die im Experiment beobachtete Protonenumlagerung, die die Bildung der Lithium-2,3-dihydrothiazol-5-thiolate **34** zur Folge hat (*Kap. 4*, S. 64 ff), führt im Fall der Modellverbindung **m7-cy** zu einer Absenkung des Energiegehalts in der entsprechenden Struktur **m11cy** (Abb. 5-8) um 18.5 kcal/mol. Das Thiolat **m11cy** ist damit nur 1.5 kcal/mol weniger stabil als **m7-of-S2** (Tabelle 5-12, letzte Spalte).

Das Lithiumdithiocarboxylat **m7a** mit N_{σ} -Koordination erfährt durch die Knüpfung der C_{α} - C_7 -Bindung nur eine Stabilisierung von 4.0 kcal/mol gegenüber dem $\ddot{U}Z$ **m6a**, ist aber um 11.6 kcal/mol energiereicher als der *BGK* **m5a**. Die Energie des Cyclisierungsprodukt **m7-cy** (**m7b-d**) ist ebenfalls höher als die der *BGK* **m6b-d**. Den größten Energiegewinn bezüglich

des $\ddot{U}Z$ und des *BGK* können die *getrennten Reaktanden* **m2e/CS₂** verzeichnen. Betrachtet man die Strukturen **m7-of-SN** und **m7-of-2S** als Koordinationsisomere von **m7a**, ergibt sich hinsichtlich des $\ddot{U}Z$ **m6a** und des *BGK* **m5a** eine vergleichbare Stabilisierung.

Tabelle 5-12. Absolute Energien, ZPE, *NIMAG*, rel. Energien der *Produkte* **m7a-e** (*P*)

Struktur	ZPE-korr. E [a.u.] ZPE, <i>NIMAG</i>	Rel. E zu $\ddot{U}Z$ [kcal/mol]	Rel. E zu <i>BGK</i> [kcal/mol]	Rel. E zu <i>GR</i> [kcal/mol]	Rel. E <i>unter-</i> <i>einander</i> [kcal/mol]
m7a	-1222.464117 0.136579 [0]	-4.0	11.6	-26.5	41.0
m7-of-2S	-1222.529473 0.137483 [0]	(-45.0) ²	-29.4 ³	-67.5 ¹	0.0
m7-of-SN	-1222.526239 0.138205 [0]	(-43.0) ²	-27.4 ³	-65.5 ¹	2.0
m7b = m7-cy	-1222.497595 0.138129 [0]	-26.6	7.3	-45.3	
m7c = m7-cy	-1222.497595 0.138129 [0]	-13.2	1.4	-44.5	20.0
m7d = m7-cy	-1222.497595 0.138128 [0]	-13.2	1.8	-36.7	
m-7e = m7-of-SN	-1222.526239 0.138205 [0]	-45.7	-26.1	-64.2	2.0
m11cy	-1222.527017 0.139756 [0]	-	-	-	1.5

¹ Differenz zu (**m2a/CS₂**); ² Differenz zu **m6a**; ³ Differenz zu **m5a**

Die C α -C7-Bindung bewegt sich zwischen 1.368 Å in **m11cy** und 1.600 Å in **m7a**, wobei die Strukturen **m7-of-2S**, **m7-of-SN** und **m7-cy** mit 1.547 Å, 1.556 Å und 1.564 Å nahe beieinander liegen (Tab. 5-13). Das Lithiumion in den Verbindungen **m7a**, **m7-of-SN** und **m7-cy** wird jeweils durch ein Stickstoffatom N σ -koordiniert. In **m7-of-SN** erfolgt eine zusätzliche Stabilisierung durch die Wechselwirkung mit dem Schwefelatom S1. Die Abstände des Lithiums zu den Atomen C3, C4 und C α in **m7-cy** bewegen sich im Grenzbereich bindender Wechselwirkungen. In **m7-of-SN** ist die Li-N_{im}-Distanz fast um 0.2 Å länger als in **m7-cy**, was sich auf die fehlende Ladung auf dem Iminstickstoff und auf den Einfluss des koordinierten Schwefelatoms zurückführen lässt. Die Strukturen **m7-of-2S** und **m11cy** sind durch die Wechselwirkung mit beiden Schwefelatome S1, S2 gekennzeichnet, wobei erste eine symmetrische, letztere eine ungleichmäßige Koordination aufweist (Li-S-Distanzen in Tab. 5-13). Die Verbindungen **m7a** und **m7-of-2S** zeigen jeweils ähnliche Werte für die C7-S1/2-Bindungen, die im Fall von **m7a** aber aufgrund der fehlenden Lithiumkoordination geringfügig kürzer sind. Während die Bindung C α -N_{im} bzw. C α -N9 (in **m7-cy**, **m11cy**) in allen fünf Produkten kaum variiert, zeigt die Bindung N_{im}/N9-C8 beim Übergang von den offenkettigen zu den cyclischen Verbindungen eine Verlängerung um etwa 0.13-0.16 Å.

Tabelle 5-13. Bindungslängen der *Produkte m7a-e* in Å

Bindung	m7a	m7-of-2S	m7-of-SN (m7e)	m7-cy (m7b-d)	m11cy
N1-C2	1.356	1.337	1.333	1.337	1.338
N1-C6	1.353	1.336	1.339	1.337	1.339
C2-C3	1.381	1.393	1.396	1.396	1.390
C3-C4	1.404	1.395	1.397	1.404	1.408
C4-C5	1.398	1.395	1.397	1.395	1.407
C4-C α	1.492	1.525	1.530	1.518	1.463
C α -H α				1.109	
C5-C6	1.383	1.393	1.391	1.395	1.390
C α -N _{im} /N9 ²	1.461	1.460	1.477	1.448	1.447
N _{im} /N9 ² -C8 ¹	1.266	1.264	1.269	1.397	1.433
N9-H9	–	–	–	–	1.018
C α -C7 ¹	1.600	1.547	1.556	1.564	1.368
C7 ¹ -S1	1.679	1.710	1.660	1.732	1.841
C7 ¹ -S2	1.684	1.700	1.726	1.646	1.745
S1-C8	–	–	–	1.949	1.881
Li-N1	1.856	–	–	–	–
Li-C2	–	–	–	–	–
Li-C3	–	–	–	(2.444)	–
Li-C4	–	–	–	(2.493)	–
Li-C5	–	–	–	–	–
Li-C6	–	–	–	–	–
Li-C α	–	–	–	(2.620)	–
Li-N _{im} /N9 ²	–	–	1.972	1.797	–
Li-C8 ¹	–	–	–	–	–
Li-S1	–	2.291	–	–	2.389
Li-S2	–	2.287	2.252	–	2.220
Li-C7	–	–	–	–	(2.486)

¹ C7 in **m5** bis **m11cy** ist das Kohlenstoffatom des CS₂, C8 in **m5** bis **m11cy** ist das Iminkohlen-stoffatom und entspricht damit dem C7 in **m2a-e**.

² Das Iminstickstoffatom entspricht in den cyclisierten Produkten **m7-cy** und **m11cy** dem Atom N9.

Die leicht verlängerte Bindung C α -H α in **m7-cy** (1.109 Å) weist auf eine erhöhte Acidität hin, was sich mit den experimentellen Befunden zu den Lithiumthiazol-5-thiolaten **34** bzw. Lithiumthiazolidin-3-iden **37** deckt (NMR-Untersuchungen, *Kap. 4*, S. 72). Durch die Protonenumlagerung verkürzt sich in **m11cy** die neugeknüpfte C8-S1-Bindung von 1.949 Å in **m7-cy** auf 1.881 Å, während sich die anderen beiden C7-S1/2-Bindungen verlängern. Damit sind die Bindungen C8-S1 und C7-S1 fast gleichlang. Die C α -C7-Bindung verkürzt sich von 1.564 Å in **m7-cy** auf 1.368 Å in **m11cy**, was einer konjugierten C-C-Doppelbindung entspricht. Die partielle Konjugation der negativen Ladung in den Pyridinring äußert sich

durch die Verkürzung der C4-C α -Bindung im Vergleich zu **m7-cy** von 1.518 Å auf 1.463 Å und die Anordnung der C7-S1/2-Bindung nahezu in derselben Ebene wie der Pyridinring.

5.3.3 CS₂-Angriff mit Koordination über ein Schwefelatom an das Lithiumion

Begegnungskomplexe **m8a-e** (BGK)

Die räumliche Orientierung des CS₂ zur Ebene des Anions erfolgt in allen **BGK m8a-e** nahezu parallel. Ein Schwefelatom befindet sich über oder unter dem Pyridinring. Die beiden Lithiummonomere **m2c** und **m2d** bilden unter Einbeziehung der Koordination eines Schwefelatoms am Lithiumion sowohl strukturell als auch energetisch den gleichen **BGK m8c = m8d** (Tab. 5-14, Abb. 5-9).

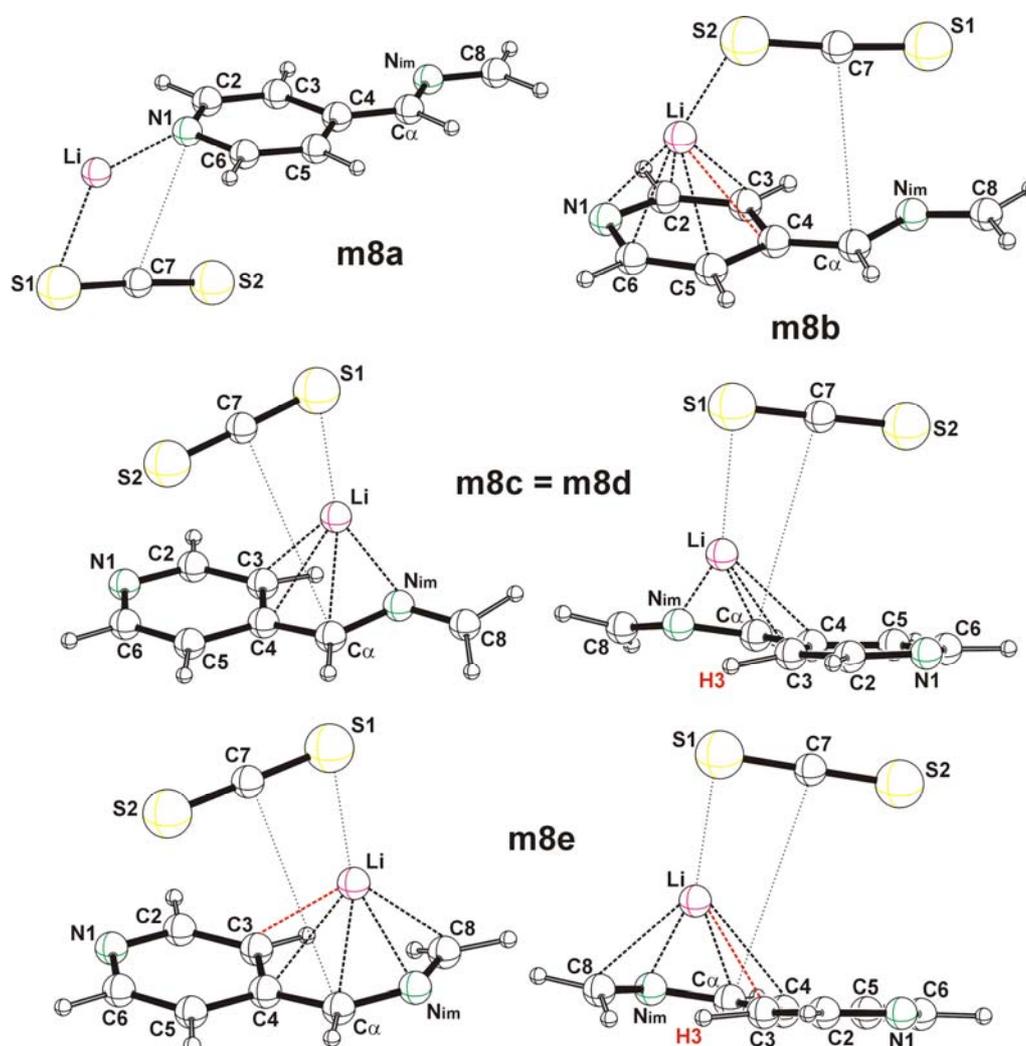


Abbildung 5-9. PLUTON-Plot der Begegnungskomplexe **m8a-e** (BGK)

In den **BGK m8c-e** ist das Proton H3 durch die Beanspruchung des Kohlenstoffatoms C3 als Ligand für das Lithiumion wie in den **BGK m5c-e** und den **ÜZ m6c-e** deutlich aus der Ebene des Molekülanions geneigt (Abb. 5-9).

Aufgrund der ungesättigten Koordinationssphäre des Lithiumions in **m2a** bzw. **m8a** bindet dieses das Schwefelatom des CS₂ stärker als in den BGK mit π -Koordination des Metalls (η^4 , η^5), was sich durch eine kürzere (**m8a**: 2.413 Å) bzw. längere Li-S-Distanz (**m8b**: 2.507 Å, **m8c/d**: 2.564 Å, **m8e**: 2.545 Å) bemerkbar macht (Tab. 5-15). Der Abstand des Kohlenstoffatoms von CS₂ zum Pyridinstickstoff N1 bzw. zum benzyliischen Kohlenstoff C α steigt von **m8a** über **m8b** und **m8c/d** zu **m8e** an, ist aber jeweils kürzer als der C α -C7-Abstand in den BGK **m5a-e** ohne Li-S-Wechselwirkung (ähnlicher Trend dort).

Tabelle 5-14. Absolute Energien, ZPE, NIMAG, rel. Energien der Begegnungskomplexe **m8a-e** zu den *getrennten Reaktanden m2a-e/CS₂ (GR)* und *untereinander*

Struktur	ZPE-korr. E [a.u.] ZPE, NIMAG	Rel. E zu GR [kcal/mol]	Rel. E unter- einander [kcal/mol]	Bemerkungen
m8a	-1222.497268 0.133758 [0]	-47.3	5.7	
m8b	-1222.495439 0.133960 [0]	-43.9	6.8	
m8c	-1222.506581 0.133817 [0]	-50.1	0.0	gleicher BGK
m8d	-1222.506582 0.133815 [0]	-42.4	0.0	gleicher BGK
m8e	-1222.491741 0.134188 [0]	-42.5	9.1	

Die Bindungsverhältnisse des 4*H*-Pyridin-1-idrings in **m8a** zeigen keine signifikanten Unterschiede zur entsprechenden Einheit in den anderen BGK **m8b-e** (Tab. 5-15).

Wie auch in den Begegnungskomplexen **m5a**, **m5b** und **m5d** behalten die Strukturen **m8a**, **m8b** und **m8d** ihre Koordinationsmodi bezüglich des 4*H*-Pyridin-1-ids bei (S. 121). Das Monomer **m2c** ändert beim Übergang zu BGK **m8c/d** (wie auch bei **m5c/d**) seinen Modus von der η^3 -Bindung durch die 2-Aza-allyleinheit zur η^4 -Koordination durch die Atome C3, C4, C α und N_{im}. Der Abstand Li-C3 in **m8e** ist zu groß für eine bindende Wechselwirkung, wodurch sich der Modus in **m2e** von η^5 auf η^4 in **m8e** reduziert.

Die C α -N_{im}-Bindung variiert in den BGK nur geringfügig von 1.348-1.371 Å. Die Bindung N_{im}-C8 weist nur im BGK **m8e** einen größeren Wert (1.321 Å) als in den anderen BGK **m8a-d** (1.285-1.296 Å) auf, was auf die Einbeziehung des Iminkohlenstoffatoms C8 in die Koordination des Lithiums zurückzuführen ist und auch schon in den Lithiummonomeren **m2e** und **m2c** beobachtet werden kann (Tab. 5-4, S. 116). Die C4-C α -Bindungen zeigen einen ähnlichen Trend wie die C α -C7(CS₂)-Abstände: die Bindung verlängert sich ausgehend von **m8a** über **m8b** und **m8c/d** zu **m8e** (Tab. 5-15).

Tabelle 5-15. Bindungslängen der *Begegnungskomplexe m8a-e (BGK)* in Å

Bindung	m8a	m8b	m8c/d	m8e
N1-C2	1.370	1.366	1.334	1.330
N1-C6	1.371	1.361	1.353	1.351
C2-C3	1.366	1.379	1.394	1.400
C3-C4	1.442	1.447	1.436	1.424
C4-C5	1.441	1.443	1.430	1.427
C4-Cα	1.383	1.390	1.417	1.441
C5-C6	1.365	1.383	1.378	1.377
Cα-N_{im}	1.369	1.360	1.371	1.348
N_{im}-C8¹	1.285	1.289	1.296	1.321
Cα-C7¹	–	3.618	4.162	4.319
C7¹-S1	1.602	1.546	1.581	1.580
C7¹-S2	1.547	1.591	1.547	1.547
N1-C7¹	3.251	–	–	–
Li-N1	1.852	2.138	–	–
Li-S1	2.413	–	2.564	2.545
Li-S2	–	2.507	–	–
Li-C2	–	2.191	–	–
Li-C3	–	2.315	2.229	(2.595)
Li-C4	–	(2.403)	2.256	2.380
Li-C5	–	2.314	–	–
Li-C6	–	2.191	–	–
Li-Cα	–	–	2.201	2.109
Li-N_{im}	–	–	1.926	2.021
Li-C8¹	–	–	–	2.216

¹ C7 in **m5** bis **m11cy** ist das Kohlenstoffatom des CS₂, C8 in **m5** bis **m11cy** ist das Iminkohlenstoffatom und entspricht damit dem C7 in **m2a-e**.

Übergangszustände **m9a-e (ÜZ)**

Alle *Übergangszustände* befinden sich auf einem Energieniveau, das um 35-44 kcal/mol unterhalb des Levels der *getrennten Reaktanden* liegt (S. 120).

Wie auch bei der Reaktionsfolge ohne Li-S-Wechselwirkung sind die *ÜZ m9c* und *m9d* strukturell und energetisch nahezu identisch (Abb. 5-10, Tabn. 5-16, 5-17) und stellen beim Vergleich der *ÜZ* untereinander die stabilste Struktur dar. Die *ÜZ m8a-e* folgen hinsichtlich dem Energiegehalt demselben Trend wie die Lithiummonomere **m2a-e** bzw. die *GR* und die *BGK m5a-e*. Der *ÜZ m9a* weist den höchsten Energiegehalt (11.1 kcal/mol) im Vergleich zum *ÜZ m9c/d* auf, ihm folgen **m9e** (7.4 kcal/mol) und **m9b** (4.1 kcal/mol). Die Gegenüberstellung der *ÜZ m9* und der *BGK m8* offenbart, dass ausgehend von den *BGK m8b* und **m8e** jeweils kleinere Energiebarrieren (3.3 kcal/mol bzw. 4.3 kcal/mol) für das

Erreichen des entsprechenden $\ddot{U}Z$ erforderlich sind als für **m8c/d** und **m8a** (6.2 kcal/mol bzw. 11.5 kcal/mol). Eine Gegenüberstellung der $\ddot{U}Z$ **m9** und $\ddot{U}Z$ **m6** ohne Li-S-Koordination offenbart einen Energiegewinn in der Größenordnung von 12-22 kcal/mol durch die zusätzliche Absättigung des Metalls bzw. die Stabilisierung des CS_2 -Moleküls (Tab. 5-16).

Tabelle 5-16. Absolute Energien, ZPE, *NIMAG*, rel. Energien der *Übergangszustände* **m9a-e** ($\ddot{U}Z$)

Struktur	ZPE-korr. E [a.u.] ZPE, <i>NIMAG</i>	Rel. E zu <i>BGK</i> [kcal/mol]	Rel. E zu <i>GR</i> [kcal/mol]	Rel. E zu $\ddot{U}Z$ m6 [kcal/mol]	Rel. E <i>unter-</i> <i>einander</i> [kcal/mol]
m9a	-1222.479003 0.134384 [1]	11.5	-35.8	-13.1	11.1
m9b	-1222.490165 0.134967 [1]	3.3	-40.6	-21.9	4.1
m9c	-1222.496686 0.134605 [1]	6.2	-43.9	-12.6	0.0
m9d	-1222.496724 0.134563 [1]	6.2	-36.2	-12.6	0.0
m9e	-1222.484956 0.134390 [1]	4.3	-38.3	-19.8	7.4

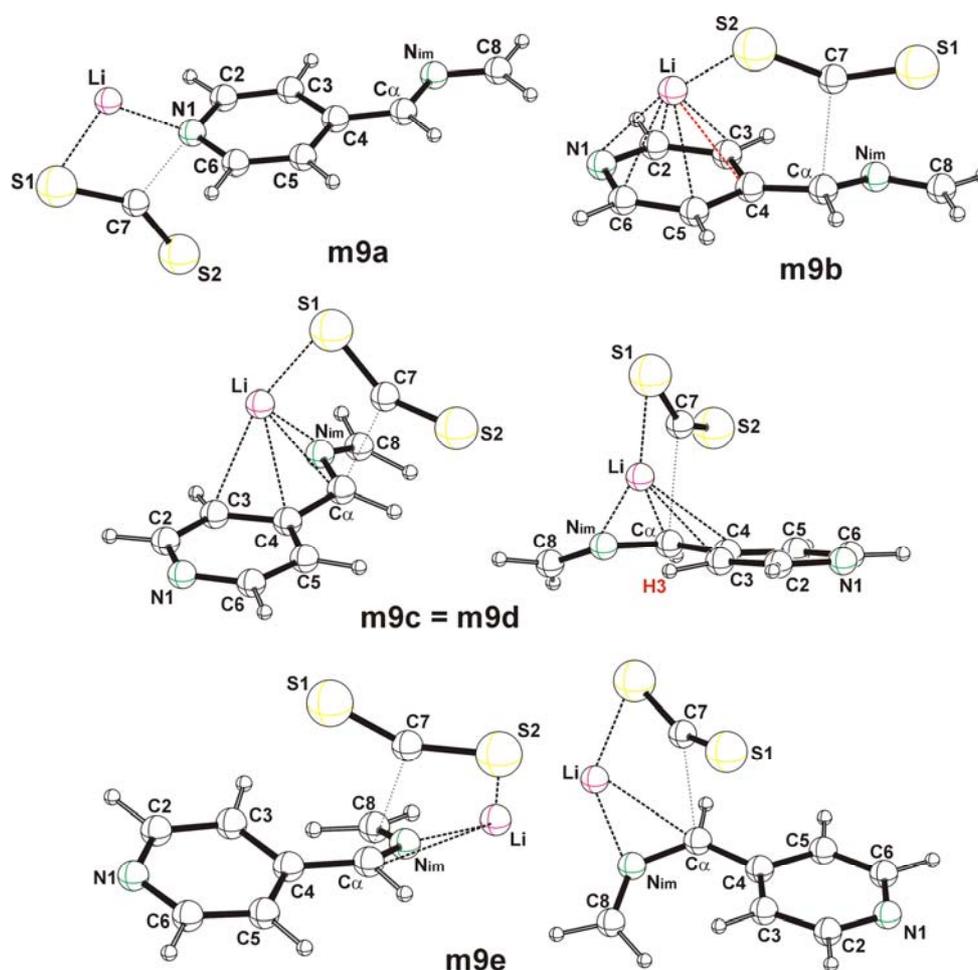


Abbildung 5-10. *PLUTON*-Plot der *Übergangszustände* **m9a-e** ($\ddot{U}Z$)

Eine vergleichende Gegenüberstellung der Bindungsverhältnisse in den Pyridinringen von **m9a** und den anderen *ÜZ* **m9b-e** lässt eine Verlängerung der Bindungen N1-C2/6 und C4-C3/5 sowie eine Verkürzung der Bindungen C2-C3 und C5-C6 in **m9a** erkennen (Entstehung des 4-Alkyliden-1,4-dihydropyridinsystems). Auch die Bindungslänge von C4-C α in **m9a** ist mit 1.369 Å in der Reihe **m9a-e** am kürzesten und liegt im Bereich einer konjugierten C-C-Doppelbindung. Die C α -N_{im}-Bindung, die in **m9b** (1.366 Å) am kürzesten und in **m9a** sowie **m9c-e** nahezu gleichlang (1.378-1.384 Å) ist, liegt ebenfalls im Bereich einer konjugierten C-N-Bindung. Die N_{im}-C8-Bindungen sind mit 1.280-1.296 Å geringfügig länger als eine isolierte C-N-Doppelbindung.

Tabelle 5-17. Bindungslängen der *Übergangszustände* **m9a-e** (*ÜZ*) (in Å)

Bindung	m9a	m9b	m9c	m9d	m9e
N1-C2	1.398	1.358	1.332	1.331	1.334
N1-C6	1.396	1.351	1.347	1.347	1.344
C2-C3	1.350	1.385	1.395	1.395	1.393
C3-C4	1.450	1.426	1.419	1.419	1.411
C4-C5	1.448	1.422	1.415	1.415	1.414
C4-Cα	1.369	1.421	1.447	1.446	1.440
C5-C6	1.351	1.389	1.383	1.382	1.384
Cα-N_{im}	1.378	1.366	1.384	1.384	1.381
N_{im}-C8¹	1.280	1.286	1.286	1.286	1.296
Cα-C7¹	–	2.449	2.436	2.438	2.629
C7¹-S1	1.668	1.583	1.632	1.631	1.572
C7¹-S2	1.596	1.644	1.589	1.589	1.637
N1-C7¹	1.977	–	–	–	–
Li-N1	1.911	2.259	–	–	–
Li-S1	2.258	–	2.323	2.323	–
Li-S2	–	2.359	–	–	2.313
Li-C2	–	2.300	–	–	–
Li-C3	–	2.379	2.324	2.322	–
Li-C4	–	2.390	2.411	2.409	–
Li-C5	–	2.326	–	–	–
Li-C6	–	2.263	–	–	–
Li-Cα	–	–	2.264	2.265	2.370
Li-N_{im}	–	–	1.948	1.948	1.888
Li-C8^a	–	–	–	–	–

¹ C7 in **m5** bis **m11cy** ist das Kohlenstoffatom des CS₂, C8 in **m5** bis **m11cy** ist das Iminkohlenstoffatom und entspricht damit dem C7 in **m2a-e**.

Produkte m10a-e (P)

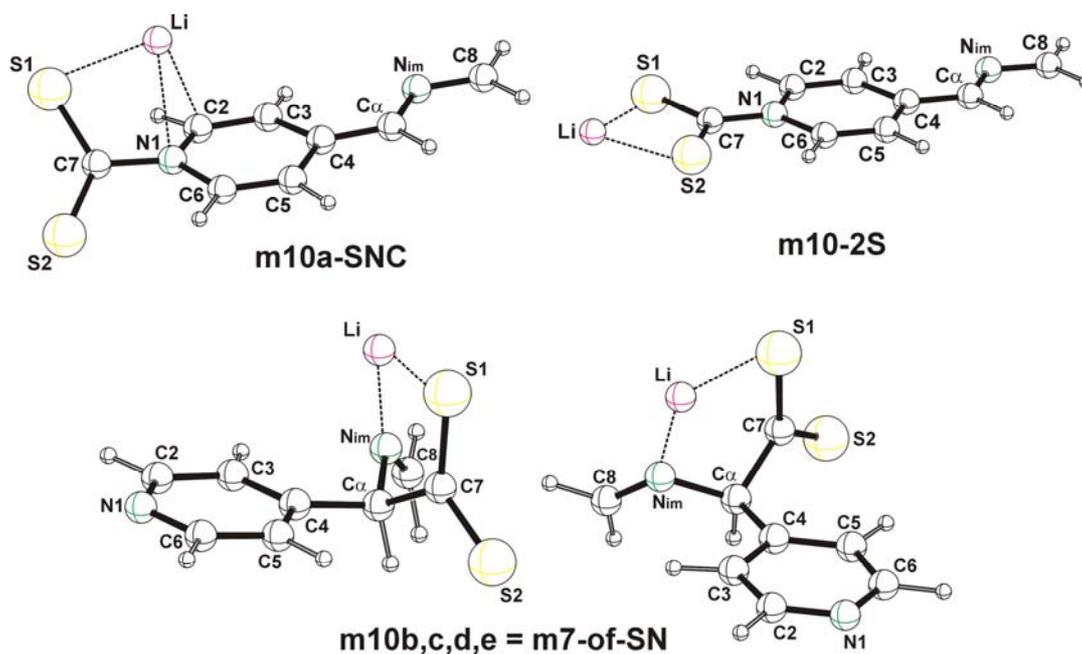


Abbildung 5-11. PLUTON-Plot der Produkte m10a-e bzw. m10a und m7-of-SN

Die $\ddot{U}Z$ m9b-e fñhren zum selben Produkt m7-of-SN, was zu einer jeweiligen Stabilisierung von 18-26 kcal/mol fñhrt (Abb. 5-11, Tab. 5-18).

Tabelle 5-18. Absolute Energien, ZPE, NIMAG, rel. Energien des Carbamats m10a in verschiedenen Koordinationssphären m10a-2S und m10a-SN und der Produkte m7a, m7of-SN = m10b-e (P)

Struktur	ZPE-korr. E [a.u.] ZPE, NIMAG	Rel. E zu $\ddot{U}Z$ [kcal/mol]	Rel. E zu GR [kcal/mol]	Rel. E zu BGK [kcal/mol]	Rel. E unter- einander [kcal/mol]
m10a-SN	-1222.494787 0.135945 [0]	-9.9	-45.8	1.6	21.8
m10a-2S	-1222.529146 0.137348 [0]	-31.5	-67.3	-20.0	0.2
m10b = m7-of-SN	-1222.526239 0.138205 [0]	-22.6	-63.3	-19.3	
m10c = m7-of-SN	-1222.526238 0.138206 [0]	-18.5	-62.4	-12.3	
m10d = m7-of-SN	-1222.526239 0.138205 [0]	-18.5	-54.7	-12.3	2.0
m10e = m7-of-SN	-1222.526241 0.138203 [0]	-25.9	-64.2	-21.7	
m7of-2S	-1222.529473 0.137483 [0]	-	-	-	0.0
m7-cy	-1222.497595 0.138129 [0]	-	-	-	20.0
m11cy	-1222.527017 0.139756 [0]	-	-	-	1.5

Aus dem $\ddot{U}Z$ **m9a** resultiert die Struktur **m10a-SN** mit einer vergleichsweise kleinen Stabilisierung (9.9 kcal/mol), die aber um 5.9 kcal/mol (Tab. 5-12, S. 127) größer ist als die des $C\alpha$ -Angriffsproduktes an **m2a**. Das Produkt **m7-of-SN** (**m10b-e**) ist um 12-22 kcal/mol stabiler als die entsprechenden *BGK* **m8b-e**, während **m10a-SN** mit 1.6 kcal/mol energetisch geringfügig über dem *BGK* **m8a** liegt. Die Energiedifferenz zu den *getrennten Reaktanden* rangiert zwischen 45-65 kcal/mol (Tab. 5-18).

Tabelle 5-19. Bindungslängen und Abstände in den *Produkten* **m10a-2S**, **m-10a-SN** und **m7of-SN = m10b-e** (*P*) (in Å)

Bindung	m10a-SN	m10a-2S	m7-of-SN = m10b-e
N1-C2	1.403	1.408	1.333
N1-C6	1.398	1.405	1.339
C2-C3	1.354	1.345	1.396
C3-C4	1.453	1.447	1.397
C4-C5	1.451	1.446	1.397
C4-Cα	1.367	1.368	1.530
Cα-Hα			1.095
C5-C6	1.350	1.346	1.391
Cα-N_{im}/N9²	1.379	1.379	1.477
N_{im}/N9¹-C8¹	1.278	1.280	1.269
N9-H9	–	–	–
Cα-C7¹	–	–	1.556
C7¹-S1	1.737	1.729	1.726
C7¹-S2	1.654	1.730	1.660
S1-C8	–	–	–
N1-C7¹	1.460	1.393	–
Li-N1	2.303	–	–
Li-S1	2.257	2.272	2.252
Li-S2	–	2.273	–
Li-C2	2.259	–	–
Li-C3	–	–	–
Li-C4	–	–	–
Li-C5	–	–	–
Li-C6	–	–	–
Li-Cα	–	–	–
Li-N_{im}/N9²	–	–	1.972
Li-C7	–	–	–
Li-C8¹	–	–	–

¹ C7 in **m5** bis **m11cy** ist das Kohlenstoffatom des CS₂, C8 in **m5** bis **m11cy** ist das Iminkohlenstoffatom und entspricht damit dem C7 in **m2a-e**.

² Das Iminstickstoffatom entspricht in den cyclisierten Produkten **m7-cy** und **m11cy** dem Atom N9.

Zur Abschätzung des Einflusses des Koordinationsmodus auf die Stabilität ist das Isomer **m10a-2S** berechnet worden, in dem das Lithiumion scherenförmig von den beiden Schwefelatomen koordiniert ist. Dieses Koordinationsisomer ist um 21.6 kcal/mol stabiler als **m10a-SN** und erfährt eine Stabilisierung von 31.5 kcal/mol zum *ÜZ* **m9a**. Stellt man die Produkte des freien CS₂-Angriffs, die des koordinierten Angriffs und die beiden scherenförmigen Koordinationsmodi gegenüber, stellt sich das C_α-Angriffsprodukt **m7-of-2S** als am stabilsten dar, gefolgt vom N1-Angriffsprodukt **m10a-2S**, **m11cy** und **m7-of-SN**. Die CS₂-Addukte **m7-cy** und **m10a-SN** sind um 20.0 bzw. 21.8 kcal/mol thermodynamisch weniger stabil (Tab. 5-18).

In **m10a-SN** zeigt das Lithiumion eine Kombination aus σ - und π -Koordination durch das Schwefelatom S1 bzw. die Bindung N1-C2 (Tab. 5-19). Abgesehen von der CS₂-Einheit und dem Lithiumion ist das 4-Alkyliden-1,4-dihydropyridin nahezu flach. Dagegen liegen im Koordinationsisomer **m10a-2S** alle Atome in einer Ebene. Während die Bindungslängen in der CS₂-Einheit im SNC-Modus von **m10a** um 0.083 Å voneinander abweichen, sind die C-S-Bindungen im scherenförmigen Modus nahezu gleichlang. Die Dithiocarbamatbindung ist in **m10a-2S** deutlich kürzer als in **m10a-SN** (Tab. 5-19).

Das offenkettige Produkt **m7-of-SN** (Tab. 5-13), das aus den vier *ÜZ* **m9b-e** gleichermaßen hervorgeht, ist durch einen aromatischen Pyridinring, eine sehr kurze Imin Doppelbindung (N_{im}-C8 1.269 Å), eine lange C4-C_α- und C_α-N_{im}-Bindung (1.530 bzw. 1.477 Å) gekennzeichnet. Die C_α-C7-Bindung (1.556 Å) ist aufgrund der elektronischen und räumlichen Beanspruchung durch die beiden Schwefelatome länger als eine typische C-C-Einfachbindung (1.54 Å). Die Längen der C7-S1/2-Bindungen bewegen sich im gleichen Bereich wie in **m10a-SN** (Tab. 5-19).

5.3.4 Cyclisierung des offenkettigen Produktes **m7-of-SN** zum cyclischen Produkt **m7-cy**

Die Cyclisierung des offenkettigen Produktes **m7-of-SN**, das in der Reihe des CS₂-Angriffs mit Li-S-Wechselwirkung als ausschließliches C_α-Angriffsprodukt entsteht, durchläuft zwei Stufen: die Wanderung des Lithiumions unter Verlängerung der Li-S1-Distanz und Verkürzung des Li-N_{im}-Abstands, die im *Übergangszustand* **m12a** resultiert, und die Annäherung des Schwefels S1 und des Kohlenstoffs C8 über den *Übergangszustand* **m12b**. Das Intermediat zwischen beiden *ÜZ* konnte nicht gefasst werden (Abb 5-12).

Die Verschiebung des Lithiumions (*ÜZ* **m12a**) bedarf erwartungsgemäß weniger Energie (6.6 kcal/mol bzgl. **m7-of-SN**) als die darauf folgende Knüpfung der S1-C8-Bindung (18.4 kcal/mol bzgl. **m12a**). Das cyclische Produkt **m7-cy** liegt energetisch um 18.0 kcal/mol über dem Level des offenkettigen Dithiocarboxylats **m7-of-SN**. Die experimentell beobachtete

Protonenumlagerung vom $C\alpha$ -Atom zum Thiazolidinstickstoff führt hinsichtlich der Struktur **m7-cy** zu einer Stabilisierung von 18.5 kcal/mol, aber nur zu einem marginalen Energiegewinn von 0.5 kcal/mol bzgl. des Ausgangspunktes **m7-of-SN**.

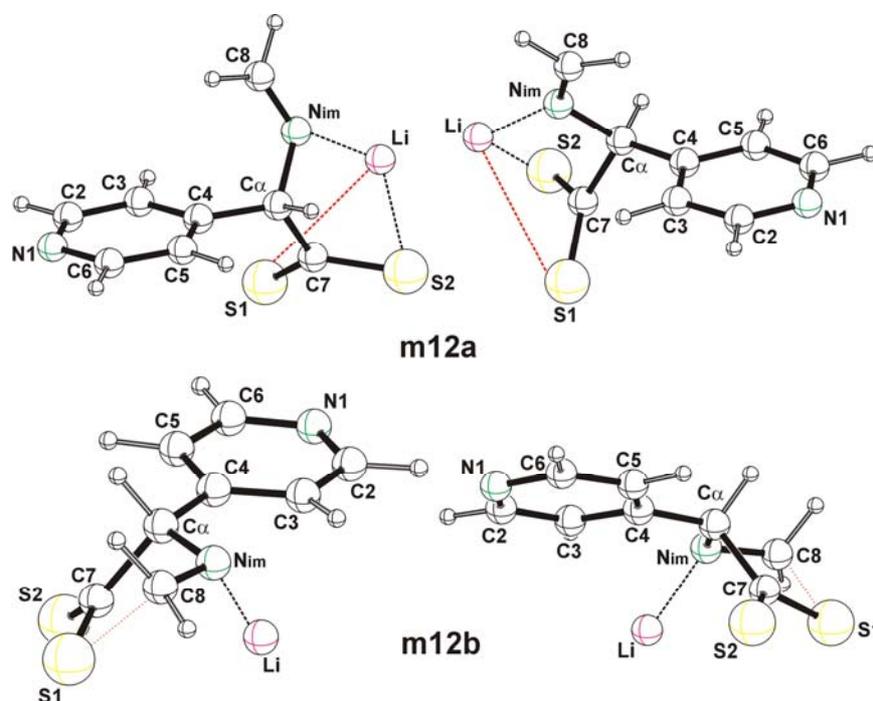


Abbildung 5-12. Die *Übergangszustände* **m12a** und **m12b** für die Wanderung des Lithiumions bzw. die Bindungsbildung von S1-C8

Ausgehend vom Koordinationsisomer **m7-of-2S** mit dem scherenförmigen Koordinationsmodus des Lithiumions war mit der verwendeten Methode (S. 109) kein *Übergangszustand* für die Bildung des Thiazolidinrings aufzufinden (Tab. 5-20).

Tabelle 5-20. Relative Energien von **m7-of-SN**, **m12a/b** und **m7-cy** sowie **m11cy**

Struktur	ZPE-korr. E [a.u.] ZPE, NIMAG	Rel. E [kcal/mol]
m7-of-SN	-1222.526239 0.138205 [0]	0.0
m12a	-1222.515667 0.137936 [1]	6.6
m12b	-1222.486358 0.136857 [1]	25.0
m7-cy	-1222.497595 0.138129 [0]	18.0
m11cy	-1222.527017 0.139756 [0]	-0.5

Die Bindungsverhältnisse des Pyridinrings in den beiden *ÜZ* **m12a,b** werden im Vergleich zum *Edukt* **m7-of-SN** und dem *Produkt* **m7-cy** durch die Verschiebung des Metalls und die Annäherung des Schwefelatoms S1 an den Iminkohlenstoff C8 kaum beeinflusst.

Das Lithiumion wechselt seine Koordination fließend von η^2 in **m7-of-SN** über einen Modus zwischen η^3 und η^2 in **m12a** zur monodentaten $N\sigma$ -Wechselwirkung in **m12b** und **m7-cy**. Die Li-S1-Distanz in **m12a** rangiert mit 3.158 Å im Grenzbereich einer starken bindenden Wechselwirkung (Tab 5-21).

Tabelle 5-21. Bindungslängen der Strukturen **m7-of-SN**, **m12a/b** und **m7-cy** (in Å)

Bindung	m7-of-SN	m12a	m12b	m7-cy
N1-C2	1.333	1.338	1.332	1.337
N1-C6	1.339	1.335	1.340	1.337
C2-C3	1.396	1.392	1.398	1.396
C3-C4	1.397	1.398	1.401	1.404
C4-C5	1.397	1.396	1.398	1.395
C4-Cα	1.530	1.513	1.518	1.518
Cα-Hα	1.095	–	–	1.109
C5-C6	1.391	1.394	1.391	1.395
Cα-N_{im}/N9²	1.477	1.499	1.441	1.448
N_{im}/N9¹-C8¹	1.269	1.268	1.356	1.397
N9-H9	–	–	–	–
Cα-C7¹	1.556	1.566	1.618	1.564
C7¹-S1	1.726	1.665	1.725	1.732
C7¹-S2	1.660	1.729	1.656	1.646
S1-C8	–	–	2.127	1.949
Li-N1	–	–	–	–
Li-S1	2.252	3.158	–	(2.444)
Li-S2	–	2.310	–	(2.493)
Li-C2	–	–	–	–
Li-C3	–	–	–	(2.620)
Li-C4	–	–	–	1.797
Li-C5	–	–	–	–
Li-C6	–	–	–	–
Li-Cα	–	–	–	–
Li-N_{im}/N9²	1.972	2.011	1.894	–
Li-C7	–	2.277	–	–
Li-C8¹	–	–	–	–

¹ C7 in **m5** bis **m11cy** ist das Kohlenstoffatom des CS₂, C8 in **m5** bis **m11cy** ist das Iminkohlenstoffatom und entspricht damit dem C7 in **m2a-e**.

² Das Iminstickstoffatom entspricht in den cyclisierten Produkten **m7-cy** und **m11cy** dem Atom N9.

Bei der Metallwanderung (**m12a**) verkürzt sich die C4-C α -Bindung, um bei der beginnenden Cyclisierung wieder geringfügig länger zu werden. Während die Iminfunktionalität (N_{im}/N9-C8) in **m7-of-SN** und **m12a** (1.269 bzw. 1.268 Å) noch deutlich Doppelbindungscharakter aufweist, liegt N_{im}/N9-C8 in **m12b** und **m7-cy** im Bereich einer konjugierten C-N-

Doppelbindung (1.356 bzw. 1.397 Å). Im $\ddot{U}Z$ **m12b** ist die $C\alpha$ -Bindung zur CS_2 -Einheit im Vergleich zu den Strukturen **m7-of-SN**, **m12a** und **m7-cy** mit 1.618 Å über das Maß einer normalen C-C-Einfachbindung (1.54 Å) hinaus gedehnt, aber auch in den anderen drei Strukturen ist die $C\alpha$ -C7-Bindung etwas länger. Die Bindungen C7-S1/2 besitzen in allen vier Strukturen vergleichbare Längen und sind untereinander jeweils um ca. 0.07 Å verschieden. Der kurze C8-S1-Abstand in **m12b** (2.127 Å) deutet auf einen späten Übergangszustand hin. Die neu geknüpfte Bindung C8-S1 in **m7-cy** ist mit 1.949 Å länger als eine typische C-S-Einfachbindung (1.8 Å).

5.3.5 Zusammenfassung

Die Diagramme der Abbildungen 5-13 und 5-14 fassen die energetischen Abläufe bei der Anlagerung des Heterocumulens CS_2 mit und ohne Li-S-Koordination grafisch zusammen. Betrachtet man die Gegenüberstellung von unkoordinierten und koordinativen Reaktionsprozessen in Tabelle 5-22, zeichnet sich deutlich die günstige Einflussnahme der Li-S-Wechselwirkung auf die energetische Lage der einzelnen Zustände sowie auf deren Energiebarrieren ab.

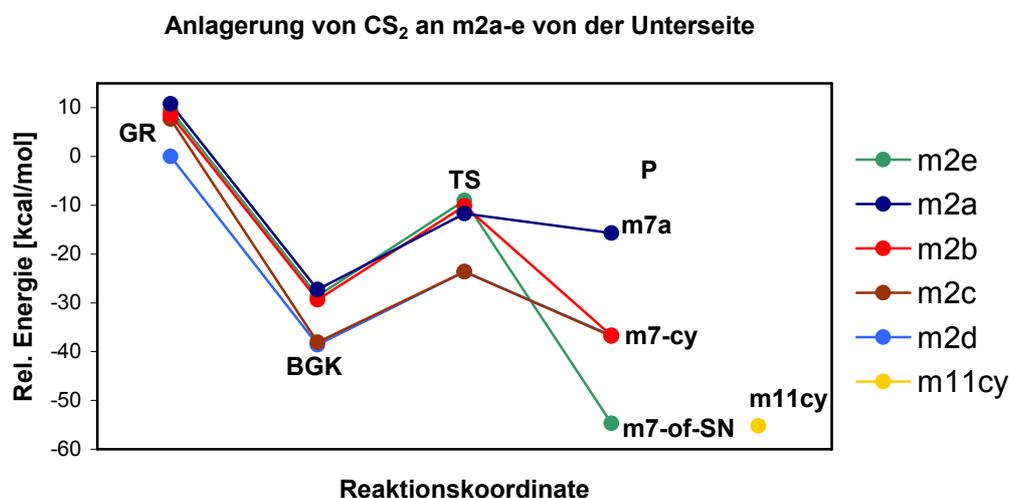


Abbildung 5-13. Die relativen Energien von GR **m2a-e/CS₂**, BGK **m5a-e**, TS **m6a-e** und P **m7a-e**, die aus der Untersuchung *ohne Li-S-Wechselwirkung* hervorgehen, sowie der cyclischen Verbindungen **m7-cy** und **m11cy**

Die Anlagerung des CS_2 sowohl ohne als auch mit Li-S-Wechselwirkung erfolgt ausgehend vom stabilsten Lithium-4*H*-pyridin-1-id **m2d** (η^4 -Koordination) auch über die energieärmsten BGK **m5d** bzw. **m8d(c)** und $\ddot{U}Z$ **m6d(c)** bzw. **m9d**. Aus diesen beiden Reaktionssequenzen gehen zwei unterschiedliche Produkte hervor: das cyclische Produkt **m7-cy** entsteht ohne Li-S-WW, das offenkettige Produkt **m7-of-SN** mit Li-S-WW, wobei letzteres um 18.0 kcal/mol

stabiler ist. Der in den Experimenten beobachteten Cyclisierung folgt stets die Protonenumlagerung vom $C\alpha$ -Atom zum Stickstoff N9, die für **m7-cy** mit einem Energiegewinn von 18.5 kcal/mol in der Struktur **m11cy** resultiert. Damit stehen sich die Cyclisierung, gefolgt von einer Protonenumlagerung und der einfache Angriff des CS_2 am $C\alpha$ -Atom unter Bildung von **m7-of-SN** als gleichwertige Prozesse gegenüber.

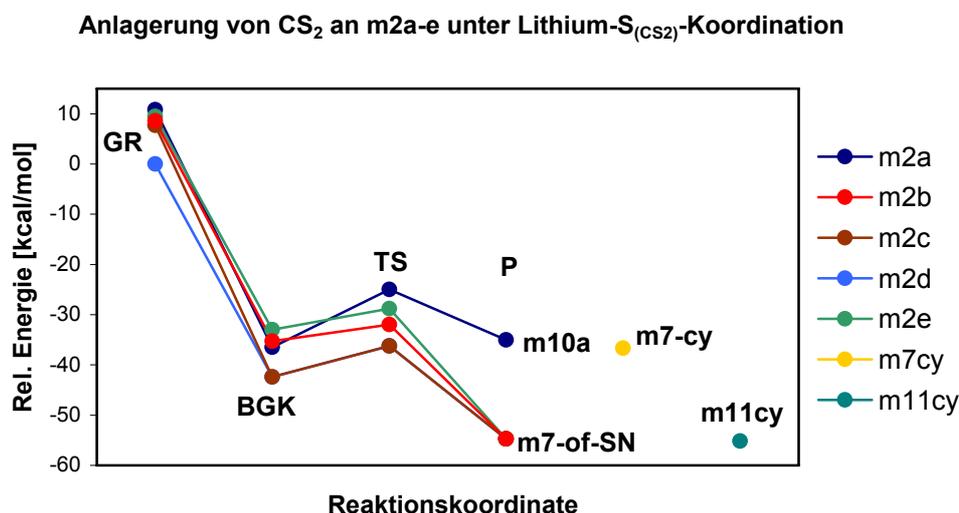


Abbildung 5-14. Die relativen Energien von *GR*, *BGK*, *TS* und *P*, die aus der Untersuchung der Li-S-Wechselwirkung hervorgehen, sowie der cyclischen Verbindungen **m7-cy** und **m11cy**

Durch die Wechselwirkung des Metalls mit dem Heterocumulen reagieren die Monomeren mit π -Koordination **m2b-e** ohne Ausnahme zum offenkettigen Produkt **m7-of-SN**, das damit auch in den experimentellen Reaktionen als ein kurzlebiges Intermediat wahrscheinlich wird. Die Li-S-WW führt im Fall des Isomeren **m2a** ($N\sigma$ -Koordination) zur Anlagerung des CS_2 am Pyridin-1-destickstoff N1. Das daraus resultierende Dithiocarbamat **m10a-SN** ist um 19.8 kcal/mol weniger stabil als das $C\alpha$ -Angriffsprodukt **m7-of-SN** (Tab. 5-22). Die Reaktion von **m2a** mit CS_2 unter Bindungsbildung am $C\alpha$ -Atom resultiert im energiereichsten Produkt **m7a**, in dem für die Dithiocarboxylateinheit überhaupt kein Kontakt mit dem Lithiumion besteht. Die Verschiebung des Metalls in den koordinativen Fünfring von **m7-of-SN** bringt einen Energiegewinn von 39.0 kcal/mol (Tab. 5-22).

Als Alternative ist die scherenförmige Anordnung der beiden Schwefelatome S1/2 um das Lithium denkbar. Die entsprechende Struktur **m7-of-2S** erweist sich als das stabilste aller möglichen Produkte, geht allerdings aus keiner der neun Reaktionssequenzen hervor. Eine vergleichbare Anordnung von Lithium und Schwefelatomen im Carbamat (**m10a-2S**), die ebenfalls nicht im Endprodukt auftritt, ist nur 0.2 kcal/mol energiereicher als das $C\alpha$ -Addukt **m7-of-2S**. Die Energieunterschiede zwischen den beiden Scherenmodi **m7-of-2S** bzw.

m10a-2S und dem Dithiocarboxylat **m7-of-SN** sowie dem cyclischen Produkt **m11cy** betragen 2.0/1.8 kcal/mol und 1.5/1.3 kcal/mol.

Das 2-Aza-allylisomer **m2c** (η^3 -Koordination) durchläuft im Fall der Li-S-Wechselwirkung denselben *BGK* und *ÜZ* wie das η^4 -Isomer **m2d**: *BGK* **m8c=d** und *ÜZ* **m9c=d**.

Tabelle 5-22. Gegenüberstellung der *getrennten Reaktanden* (GR), *Begegnungskomplexe* (BGK), *Übergangszustände* (ÜZ) und *Produkte* (P); die jeweils stabilste Struktur einer Spalte wird als Bezugspunkt auf 0.0 kcal/mol gesetzt

<i>GR</i>	Rel. E [kcal/ mol]	<i>BGK</i>	Rel. E [kcal/ mol]	<i>ÜZ</i>	Rel. E [kcal/ mol]	<i>P</i>	Rel. E [kcal/ mol]
m2a+CS₂	10.8	m5a	15.1	m6a	24.4	m7a	41.0
						m7of-2S	0.0
						m7of-SN	2.0
		m8a	5.8	m9a	11.1	m10a-SN	21.8
						m10a-2S	0.2
m2b+CS₂	8.6	m5b	13.0	m6b	26.0	m7-cy	20.0
		m8b	7.0	m9b	4.1	m7of-SN	2.0
m2c+CS₂	7.7	m5c	4.3	m6c	12.6	m7-cy	20.0
		m8c	0.0	m9c	0.02	m7of-SN	2.0
m2d+CS₂	0.0	m5d	3.8	m6d	12.6	m7-cy	20.0
		m8d	0.0	m9d	0.0	m7of-SN	2.0
m2e+CS₂	9.5	m5e	13.7	m6e	27.2	m7of-SN	2.0
		m8e	9.3	m9e	7.4	m7of-SN	2.0
				m12a	-11.5	m11	1.5
				m12b	6.5		

Der energiereichste Prozess liegt dem unkoordinierten CS₂-Angriff an das Lithium-4*H*-pyridin-1-id **m2e** mit der gekrümmten, U-förmigen Anordnung der Imin-C α -C4-C3-einheit zugrunde, gefolgt von den ebenfalls unkoordinierten Anlagerungen an **m2b** und **m2a** (Tab. 5-22). Während die Reaktion bei **m2a** auch in das energiereichste Produkt **m7a** übergeht, resultiert die Sequenz mit **m2e** in dem wesentlich stabileren, offenkettigen Produkt **m7-of-SN** bzw. mit **m2b** in dem cyclischen Produkt **m7-cy**. Im Fall der Li-S-WW ist der Angriff des CS₂ an den Pyridin-1-idstickstoff N1 ausgehend von **m2a** am energieaufwendigsten (Tab. 5-22).

Fazit

Der C α -Angriff ist trotz einer höheren Elektronendichte am Pyridin-1-Idstickstoff eindeutig bevorzugt. Dabei können sowohl das offenkettige Produkt **m7-of-SN**, als auch das cyclische Produkt **m7-cy** entstehen, wobei ersteres um 18.0 kcal/mol stabiler ist. Die Cyclisierung mit anschließender Protonenumlagerung führt jedoch zum Produkt **m11cy** mit vergleichbarer Stabilität (−0.5 kcal/mol).

Die Anlagerung von CS₂ profitiert in allen Fällen von der Wechselwirkung des Lithiums mit einem Schwefelatom des Heterocumulens.

Die energetisch günstigste Reaktion verläuft über das stabilste η^4 -Isomer **m2d** und das Lithiummonomer **m2c** mit 2-Aza-allylkoordination, was darauf hinweist, dass in Lösung keine ausschließliche Koordination des Metalls am Pyridinstickstoff vorliegen kann, da der entsprechende Reaktionsweg zum energiereichsten Produkt **m7a** führen würde.

Die Betrachtung des CS₂-Angriffs an das Lithium-4*H*-pyridin-1-iddimer **m3** oder ein Dimer, das die Koordination der 2-Aza-allyleinheit mit der Wechselwirkung am Pyridinstickstoff N1 verbindet, könnte eine detailliertere Aussage über die bevorzugte Richtung der Anlagerung von CS₂ geben.

6 Zusammenfassung

6.1 Darstellung neuartig funktionalisierter 4-Alkylpyridine ausgehend von 4-Picolylamin und Ketonen (S. 24-37)

Die Kondensation von 4-Picolylamin (**1**) und verschiedenen Ketonen **2a-g** resultiert in den neuartig C α -funktionalisierten 4-Methylpyridinen **3a-g** (Abb. 6-1) mit moderaten bis guten Ausbeuten (25-74 %). Die Reaktion lässt eine breite Variation der Substituenten R¹ und R² zu, wodurch sich die elektronischen Eigenschaften, die Reaktivität und die Stabilität der Azomethine **3** beeinflussen lassen.

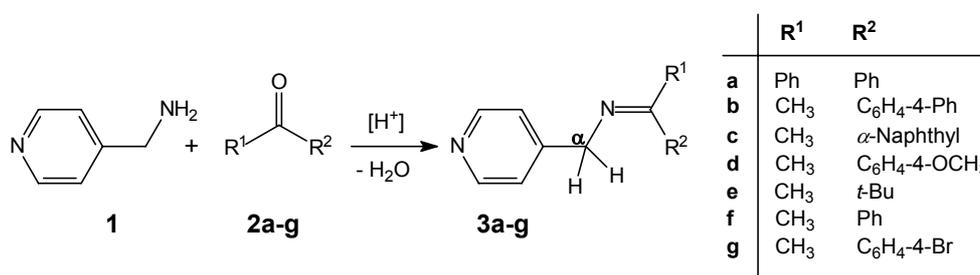


Abbildung 6-1. Synthese der Azomethine **3**

Das Azomethin **3f** geht bei der versuchten Aufreinigung durch Destillation unter den extremen Temperaturbedingungen (180 °C) eine Selbstkondensation ein, aus der das 2,3-Bis(pyridin-4-yl)pyrrol (**4**) in 40-80 % Ausbeute hervorgeht.

Ist die C-N-Doppelbindung der Azomethine **3** unsymmetrisch substituiert, können *E/Z*-Isomere existieren. Aber nur im Fall des Azomethins **3c** sind diese durch umfassende ¹H- und ¹³C-NMR-Untersuchungen nachweisbar. Überraschenderweise besitzt das Hauptisomer (83 %) die *Z*-Konfiguration. Der durch Temperaturerhöhung erfolgenden Änderung der Zusammensetzung (60 : 40, *Z/E*) liegt ein Isomerisierungsprozess entlang der C-N-Bindung zugrunde, dem entweder eine Inversion, eine Rotation oder ein gemischter Mechanismus zugrunde liegt.

Umfangreiche NMR-Untersuchungen sowie die Kristallstrukturen der Azomethine **Z-3c** und **E-3e** geben Einblick in die strukturellen Gegebenheiten von **3a-e** in Lösung bzw. im Festkörper.

6.2 Metall-4-iminomethylen-4H-pyridin-1-ide **MPa-e** (S. 38-59)

Die neuen iminofunktionalisierten 4-Alkylpyridine **3a-e** weisen im Vergleich zu einfachen 4-Alkylderivaten wie 4-Picolin, 4-*i*-Propylpyridin, 4-Benzylpyridin oder 4-Dimethylaminomethylpyridin eine erhöhte Acidität der benzyllischen Position (C α) auf, was auf die

Ausbildung eines größeren konjugierten π -Systems im entstehenden Anion unter Einbeziehung der C-N-Doppelbindung zurückzuführen ist. So lassen sich die Azomethine **3a-e** schon mit Kalium-*tert*-butanolat (pK_a -Wert 18-19) deprotonieren, wenn auch nicht vollständig.

Bei der Umsetzung der Azomethine **3a-e** mit *n*-BuLi sind die Lithium-4-iminomethylen-4*H*-pyridin-1-ide **LiPa-e** einfach und sauber mit nahezu vollständigem Umsatz darstellbar. Die Darstellung von **LiPa-e** ist auch mit den Basen LiHMDS oder LDA möglich. Die Verwendung von NaH, NaHMDS oder KHMDS macht die Natrium- bzw. Kalium-4*H*-pyridin-1-ide **NaPa-e** bzw. **KPa-e** zugänglich. Am Beispiel der Azomethine **3a** und **3c** ist die Darstellung von Magnesium-4*H*-pyridin-1-iden mit Ethylmagnesiumbromid (EtMgBr) bzw. Diethylmagnesium (MgEt₂) erprobt worden (**BrMgPa** bzw. **MgPc**) (Abb. 6-2, a). Die Darstellung entsprechender Zink-4*H*-pyridin-1-ide **ZnP** ist weder mit ZnEt₂ noch Zn(HMDS)₂ gelungen.

Aufgrund dieser starken Delokalisierung in den Anionen **3(-)a-e** (oder **P(-)**) weisen die 4*H*-Pyridin-1-idanionen intensive Farben (rot bis tiefblau/violett) auf.

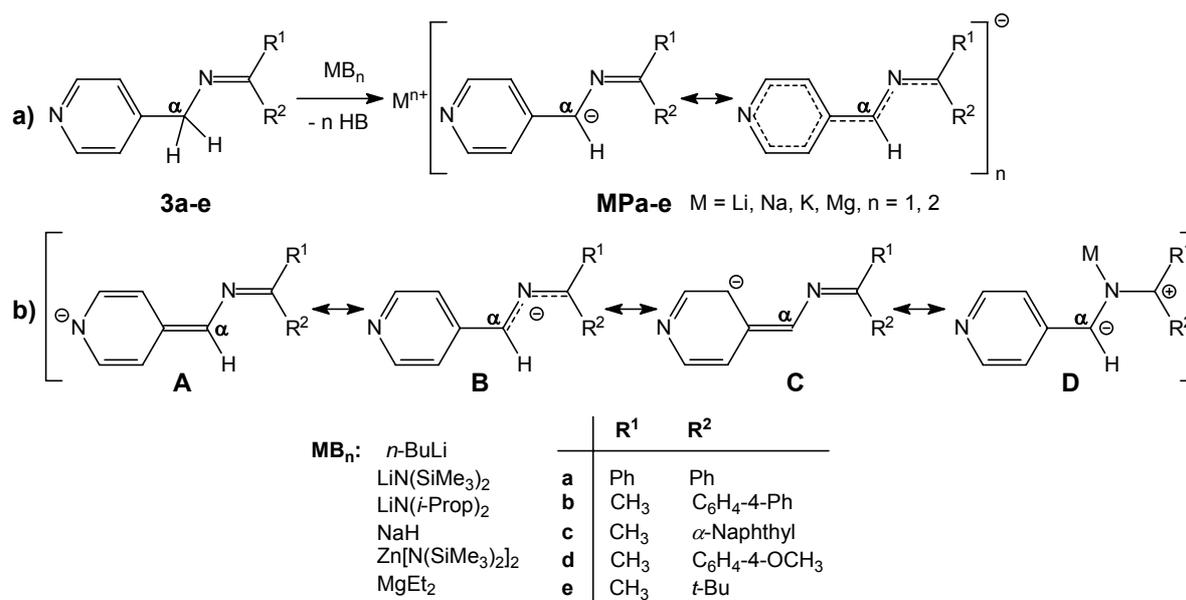


Abbildung 6-2. a) Deprotonierung der 4-Iminomethylpyridine mit verschiedenen metallorganischen Verbindungen (zu stark resonanzstabilisierten Anionen); b) Mesomere Grenzformeln der Anionen **3a-e(-)**, die hauptsächlich zum Resonanzhybrid des Carbanions beitragen, **A**: 4-Iminomethylen-4*H*-pyridin-1-ide oder 4-Alkyliden-1,4-dihydropyridin, **B**: 2-Aza-allyl-anion, **C**: 4-Alkyliden-3,4-dihydropyridin, **D** Metall-stabilisiertes Azomethin-Ylid (1,3-Dipol)

Die wichtigsten Resonanzformeln stellen das 4-Iminomethylen-4*H*-pyridin-1-ide oder 4-Alkyliden-1,4-dihydropyridin **A**, das 2-Aza-allyl-anion **B**, das 4-Alkyliden-3,4-dihydropyridin **C** und das Metall-stabilisierte Azomethin-Ylid **D** dar (Abb. 6-2). Bei Betrachtung der Resonanzformel **B** (Abb. 6-2) können die 4*H*-Pyridin-1-idanionen als semistabilisierte 2-Aza-allyl-anionen bezeichnet werden.

Der Vergleich der NMR-Daten von Azomethinen **3a-e** und Lithium-4*H*-pyridin-1-iden **LiPa-e** liefert einzelne Belege für die Beteiligung der drei Grenzstrukturen **A-C** (Abb. 6-2) am Resonanzhybrid. Die Kristallstrukturen des Kaliumkomplexes **21** und des Zinkkomplexes **22** sowie des Motivs vom Lithium-4*H*-pyridin-1-id **LiPe** spiegeln zwei Möglichkeiten der Metallkoordination im Festkörper wider: die ausschließliche Wechselwirkung zwischen Metall und dem Pyridinidstickstoffatom N1 (**22**, **LiPe**, Kap. 3, S. 49, 52) bzw. eine Wechselwirkung sowohl zwischen N1 als auch dem π -System des 4*H*-Pyridinidanions (**21**, Kap. 3, S. 47).

6.3 Umsetzung der Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **LiPa-e** mit Heterocumulenen $X=C=Y$

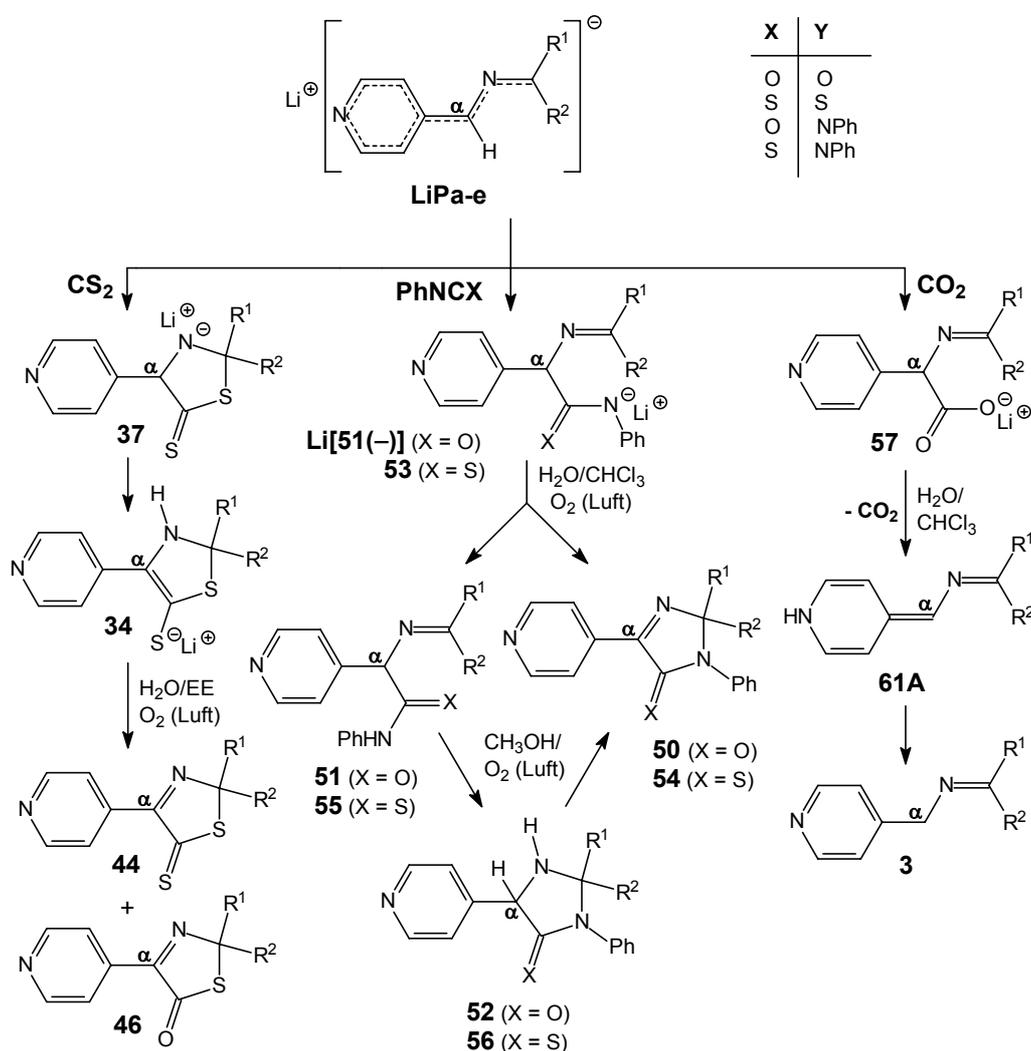


Abbildung 6-3. Produktpalette bei der Umsetzung der Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **LiPa-e** mit den Heterocumulenen CO_2 , CS_2 und PhNCX ($X = \text{O}, \text{S}$)

Die 4-Iminomethylen-4*H*-pyridin-1-idanionen **P(-)** weisen drei mögliche Reaktionszentren auf: den Pyridin-1-idstickstoff N1, die benzyliche Position (C_α) und den Iminkohlenstoff C7. Bei der Umsetzung der Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **LiPa-e** mit verschiedenen Elektrophilen wie

Heterocumulenen $X=C=Y$, Estern, Epoxiden oder Aldehyden erfolgt die Addition ausschließlich an das C_{α} -Atom (Kap.4, S. 60-108) (Abb. 6-3).

Schwefelkohlenstoff CS_2 (Kap. 4, S. 64-80)

Die Umsetzung der Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **LiPa-e** mit CS_2 resultiert in den 2,2-disubstituierten Lithium-4-pyridin-4-yl-2,3-dihydro-1,3-thiazol-5-thiolaten **34**. Die Strukturklasse konnte durch die Aufklärung der Festkörperstrukturen von **34b** und **34c** sowie umfangreiche (2D-)NMR-Untersuchungen bestimmt werden. Ausgehend von **LiPd** ist das Lithium-4-pyridin-4-yl-5-thioxo-1,3-thiazolidin-3-id **37d** als Zwischenprodukt isoliert und dessen Umlagerung zu **34d** durch eine 1H -NMR-Messung verfolgt worden.

Die Prozesse zur Bildung der Verbindungen **34a-e** setzen sich aus zwei Teilreaktionen zusammen: die Bildung des heterocyclischen Fünfrings in **37** und die Verschiebung des Wasserstoffs vom C_{α} -Atom zum Thiazolstickstoff N9. Erfolgt die Anlagerung des CS_2 an die N_{im} -C7-Bindung in einem Schritt, kann die Reaktion als eine konzertierte (synchrone oder asynchrone) 1,3-anionische Cycloaddition angesehen werden. Das in einem zweistufigen Mechanismus intermediär gebildete α -iminosubstituierte Dithiocarboxylat cyclisiert durch den Angriff eines Schwefelatoms am Iminkohlenstoff (Kap. 4, S. 66).

Bei der wässrigen Aufarbeitung der Lithium-1,3-thiazol-5-thiolate **34** (unter nicht inerten Bedingungen) fallen die Thiazol-5(2*H*)-thione **44** in Ausbeuten zwischen 20-30 % an. Sie sind stets durch ihre Hydrolyseprodukte, den Thiazol-5(2*H*)-onen **46**, verunreinigt. Die Strukturaufklärung erfolgte durch die kristallographische Analyse von **44a** und durch 2D-NMR-Messungen an **44a,b,d** in Lösung.

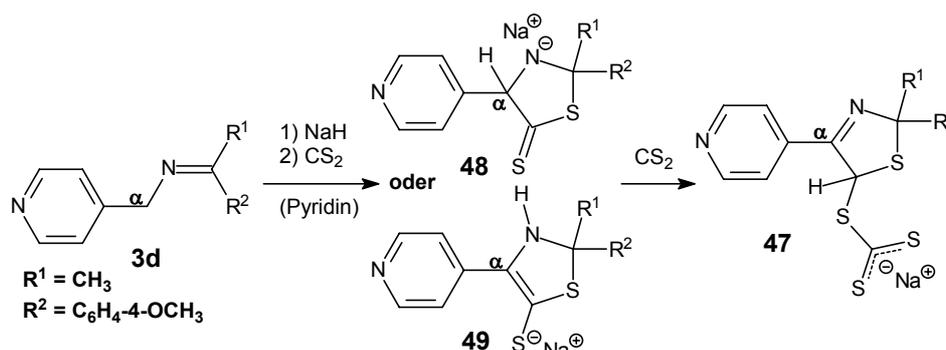


Abbildung 6-4. Das Natrium-2-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-4-pyridin-4-yl-2,5-dihydro-thiazol-5-trithiocarbonat **47**

In der Reaktion des Natrium-4*H*-pyridin-1-ids **NaPd** mit CS_2 ist das Natrium-2-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-4-pyridin-4-yl-2,5-dihydro-thiazol-5-trithiocarbonat **47** als Nebenprodukt isoliert und durch eine Kristallstrukturanalyse identifiziert worden. Es entsteht entweder aus dem Thiazolidin-1-id **48** oder dem Thiazol-5-thiolat **49** durch eine Wasserstoffumlagerung, der sich die Anlagerung eines zweiten CS_2 -Moleküls anschließt (Abb. 6-4).

Phenyliso(thio)cyanat PhNCX (X = O, S)**(1) Phenylisocyanat** (S. 80-83)

Die Umsetzung der Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **LiP** mit Phenylisocyanat (PhNCO) und die Protonierung des primären Adduktes mit Wasser resultiert in den Pyridin-4-yl- α -iminoacetaniliden **51**. Bei kurzzeitigem Erhitzen in Methanol (Methode A) erfolgt durch Angriff der Amid-NH-Funktion auf die C-N-Doppelbindung eine Cyclisierung zu den 5-Pyridin-4-yl-imidazolidin-4-onen **52**, die anschließend einer Oxidation der C α H-NH-Bindung mit Luftsauerstoff unterliegen, woraus die neue Klasse der 5-Pyridin-4-yl-imidazol-4*H*-one **50** hervorgeht. Die Ausbeute an Rohprodukt **50** liegt bei 30-50 %. Die säulenchromatographische Reinigung geht jedoch mit großen Verlusten einher: isolierte Ausbeute 9-13 %. Um eine Ausbeutesteigerung zu erzielen, ist eine zweite Methode B zur Cyclisierung-Oxidation getestet worden, die als Oxidationsmittel Kuper(II)iodid nutzt. Dabei wird das entstehende Kuper(I)iodid mit Luftsauerstoff wieder in die Oxidationsstufe +2 überführt.

Das primäre Addukt vom Angriff des Phenylisocyanats auf das Lithium-4*H*-pyridin-1-id-system ist vermutlich das offenkettige Lithiumsalz des Amidanions **51(-)**, was durch die Kristallstruktur des analogen Primärproduktes der Addition von Phenylisothiocyanat (PhNCS) an **LiPe** gestützt wird. Der Nachweis des nicht-oxidierten Cyclisierungsproduktes gelang NMR-spektroskopisch nur für **52e**. Die Strukturaufklärung der Imidazol-4*H*-one **50** erfolgte am Beispiel von **50e** mithilfe umfassender zweidimensionaler NMR-Spektroskopie. Die Strukturanalyse (Kap. 4, S. 83) der in einem späteren Versuch isolierten Kristalle von **50a** bestätigte dieses Ergebnis.

(2) Phenylisothiocyanat (S. 84-87)

Die Reaktionsfolge aus Umsetzung der Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **LiP** mit PhNCS und wässriger Aufarbeitung der primären Addukte unter nicht-inerten Bedingungen resultiert sofort in der Klasse der 5-Pyridin-4-yl-3-phenyl-2,3-dihydroimidazol-4*H*-thione **54**. Die offenkettigen Pyridin-4-yl- α -iminothioacetanilide **55** und die cyclischen Imidazolidin-4-thione **56** konnten nicht nachgewiesen werden.

Im Fall von **LiPe** konnte durch eine kristallographische Analyse die Struktur der primären Addukte aufgeklärt werden. Es handelt sich um die offenkettigen C α -Angriffsprodukte **53**, die die Lithiumamidate der Thioacetanilide **55** darstellen. Die 5-Pyridin-4-ylimidazol-4*H*-thione **54a-c** waren ebenfalls einer Analyse ihrer Molekülstruktur im Kristall zugänglich.

Als Triebkraft der Oxidation ist bei allen drei Heterocumulenen (CS₂, PhNCO, PhNCS) die Ausbildung eines ausgedehnten konjugierten π -Systems zwischen Pyridinring sowie C α -N9- und C7-O-Doppelbindung in Betracht gezogen worden, was sich jedoch durch die Molekülstrukturen von **44a**, **50a** und **54a-c** nicht zweifelsfrei bestätigen lässt.

Kohlendioxid CO₂ (S. 87-97)

Die Umsetzung der Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **LiP** mit CO₂ resultiert in den schwer löslichen Lithiumpyridin-4-yliminomethylcarboxylaten **57**. Es handelt sich um sehr labile Addukte, die schon unter sehr schwach-protischen Bedingungen wie in DMSO das gebundene CO₂ leicht wieder abgeben, sehr viel schneller in Wasser oder Alkoholen. Die Lebensdauer der Carboxylate in festem Zustand bzw. in Lösung (DMSO) hängt von der Substitution der C-N-Doppelbindung ab: aromatische Reste wie in **57a-c** begünstigen den Zerfall.

Damit sind die Metall-4*H*-pyridin-1-ide **MP** zu einer reversiblen CO₂-Fixierung befähigt und können als Kohlendioxidspeicher charakterisiert werden. Allerdings misslang der Nachweis der CO₂-Aktivierung in den beschriebenen Übertragungsversuchen auf die C-H-aciden Ketone 1-Indanon und 4-Nitroacetophenon (Kap. 4, S. 94-95).

Der Nachweis des CO₂-Angriffs an das C_α-Atom gelang durch ein HMBC-Experiment mit dem langlebigsten Carboxylat **57e**. Das ¹H-NMR-Spektrum des Carboxylats **57a** weist etwa 60 % eines 4*H*-Pyridin-1-idsystems auf. Dabei handelt es sich vermutlich um das kurzlebige Zwischenprodukt **61A** (Abb. 6-3, S. 145).

Die DFT-Rechnungen am Modell **m13** der Lithiumcarboxylate **57** geben Hinweise auf die Anordnung der CO₂-Einheit, die mit der Ebene des Pyridinrings einen Winkel von 68.6° einschließt. Dieses Ergebnis unterstützt die Theorie von *DUNATHAN et al.*, nach der bei der Eliminierung ein aus der benzylicischen Position (C_α) austretender Substituent nahezu senkrecht zur Ebene des heterocyclischen Rings steht. Die Bindung zwischen C_α- und Carboxylatom, die mit 1.680 Å deutlich länger als eine C-C-Einfachbindung (1.54 Å) ist, weist auf eine labile Wechselwirkung hin.

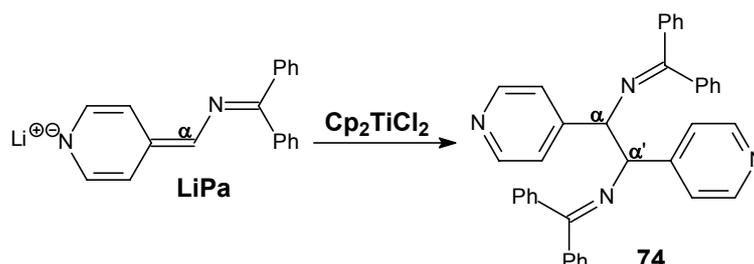
6.4 Umsetzung von LiPa mit Cyclopentadienyltitan(IV)chlorid Cp₂TiCl₂ (S. 97-100)

Abbildung 6-5. Bildung des 1,2-Diimins **74** durch oxidative Kupplung zweier 4*H*-Pyridin-1-idanionen

Beim Versuch, das Metall im Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **LiPa** gegen die [Cp₂Ti(IV)]²⁺-Einheit auszutauschen, konnte in geringer Ausbeute ein dimerer Komplex des Diimins **74** mit Lithiumchlorid und THF isoliert werden. Das Diimin **74** entsteht in einer intra- oder intermolekularen oxidativen C-C-Kupplungsreaktion von zwei 4*H*-Pyridin-1-idanionen (Abb. 6-5).

6.5 Umsetzung des Lithium-4*H*-pyridin-1-ids **LiPe** mit Estern **RCOOEt** (S. 100-102)

Die Umsetzung des Lithium-4*H*-pyridin-1-ids **LiPe** mit Kohlensäurediethylester (**76a**) und verschiedenen Arylestern **76b-d**, die keine aciden (α -ständigen) Wasserstoffatome besitzen, führt bei erhöhter Temperatur zur Bildung der Lithiumenolate **78a-c**. Das im ersten Schritt abgespaltene Lithiummethanolat deprotoniert die Intermediate **77**. Die wässrige Aufarbeitung resultiert im Fall von **78a** im Zerfall des entsprechenden Esters **77a** unter Freisetzung von Ethanol und CO_2 zum Ausgangsimin **3e** (Abb. 6-6).

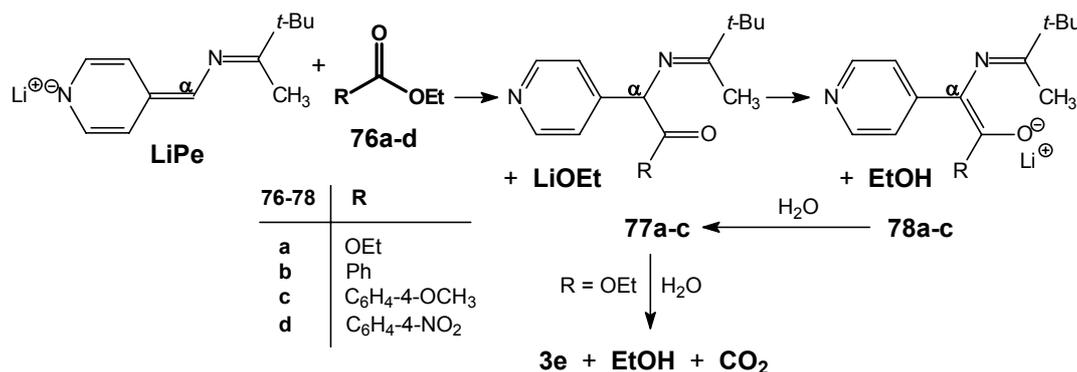


Abbildung 6-6. Umsetzung des Lithium-4*H*-pyridin-1-ids **LiPe** mit Estern **RCOOEt**

6.6 Umsetzung von **LiPb** mit Cyclohexenoxid (S. 102-103)

Das Lithium-4*H*-pyridin-1-id **LiPb** liefert mit Cyclohexenoxid (CHO) bei erhöhter Temperatur und anschließender wässriger Aufarbeitung den 1,3-Iminoalkohol **79** (Abb. 6-7) in einer Ausbeute von ca. 25 %. Die NMR-Spektren geben keine Hinweise auf ein Gleichgewicht zwischen dem offenkettigen Alkohol **79** und dem cyclischen Tetrahydrooxazin **80**.

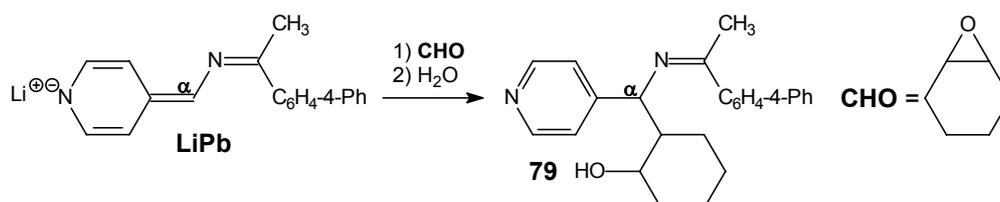


Abbildung 6-7. Nukleophile Ringöffnung eines Epoxids

6.7 Umsetzung von **LiPe** mit *p*-Tolylaldehyd (S. 103-104)

Der *p*-Tolylaldehyd greift das Lithium-4*H*-pyridin-1-id **LiPe** ebenfalls an der benzylichen $\text{C}\alpha$ -Position an. Die Abfangreaktion mit Wasser liefert ein Gemisch des offenkettigen 1,2-Iminoalkohols **81** und des Oxazolidins **82** (Verhältnis ca. 1 : 1) (Abb. 6-8). Die beiden Konstitutionsisomere stehen im Gleichgewicht miteinander und lassen sich daher nicht sauber isolieren. Die Reaktivität der Iminfunktionalität konnte mit der Lewisäure AlCl_3 nicht ausreichend gesteigert werden, um eine elektrophile Substitution am aromatischen Ring

ähnlich einer *PICTET-SPENGLER*-Reaktion zu bewirken. 1,2-Iminoalkohole der Struktur **81** könnten durch Wasserabspaltung aus der benzylicischen Position einen Zugang zur Substanzklasse der 2-Aza-1,3-butadiene **84** eröffnen.

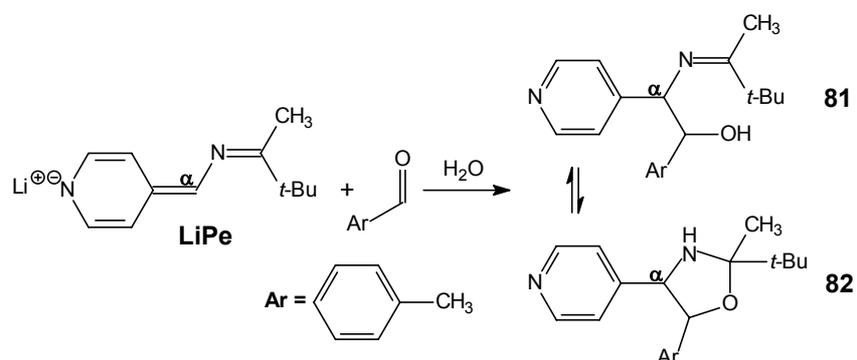


Abbildung 6-8. Dynamisches Gleichgewicht zwischen der offenkettigen (**81**) und cyclischen (**82**) Form des protonierten $C\alpha$ -Adduktes von *p*-Tolylaldehyd

Die Oxidation der $C\alpha$ -NH-Bindung des Oxazolidins **82** (**85/86**) in Analogie zur Entstehung der 4*H*-Imidazol-4-(thi)one **50**, **54** oder der Thiazol-4-thione **44** ist nicht beobachtet worden. Nach längerer Lagerung oder durch Behandlung mit Säuren setzt das Gemisch **81/82** wieder größere Mengen des *p*-Tolylaldehyds frei (Dealdolisierung nach dem Vorbild des Vit. B₆).

6.8 Umsetzung von LiPe mit aktivierten Mehrfachbindungssystemen (S. 104-105)

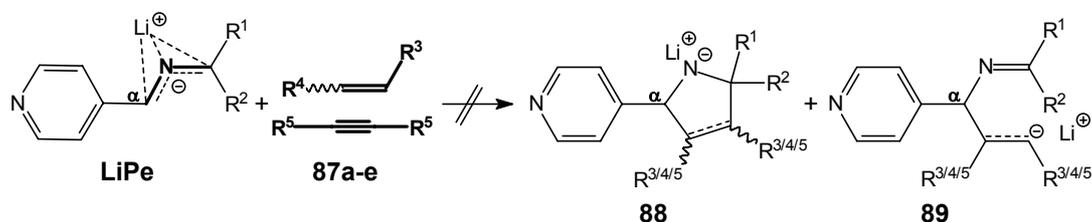


Abbildung 6-9. Mögliche Produkte einer 1,3-anionischen Cycloaddition (**88**) oder einer *MICHAEL*-Addition (**89**)

Aktiviert Mehrfachbindungssysteme wie in Ethylvinylketon, Acrylsäureester, Malein-/Fumar-säureester oder Acetylendicarbonsäureester (**87a-c,e**) addieren weder in einer 1,3-anionischen Cycloaddition noch in einer *MICHAEL*-Addition an das Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **LiPe** (Abb. 6-9). Nur ω -Nitrostyren (**87d**) liefert ein komplexes Gemisch von mindestens vier Hauptisomeren, die aber einer Trennung oder Strukturaufklärung nicht zugänglich waren.

6.9 *N*-(Acyl)- und *N*-Alkyl-4-iminomethylen-1,4-dihydropyridine (S. 105-108)

Da die Umsetzung der Lithium-4*H*-pyridin-1-ide **LiP** mit *p*-Tolylsäurechlorid und Methyljodid zu komplexen, nicht eindeutig aufklärbaren Produktgemischen führte, ist der Versuch

unternommen worden, die *N*-(*p*-Methylphenyl)- und *N*-Methyl-4-iminomethylen-1,4-dihydropyridine **91** und **95** auf anderem Weg als Referenzsubstanzen herzustellen. Die Synthese erfolgte in umgekehrter Weise: (1) Zugabe des Elektrophils zu einer Lösung des Azomethins **3** und (2) Deprotonierung durch die Basen Triethylamin oder Kalium-*tert*-butanolat. Die Ausbeute beträgt nur 25-30 %. Als Nebenprodukte treten das Hydrochlorid **93** des *p*-Tolylsäure-4-picolylamids und vermutlich das *N*-Methyl-4-*N'*-methylaminomethylpyridiniumiodid **97** auf, die aus den an beiden Stickstoffatomen substituierten Intermediaten durch einen Angriff der Base am Iminkohlenstoff oder aus dem durch Hydrolyse im Gemisch vorliegenden 4-Picolylamin entstehen können (Abb. 6-10).

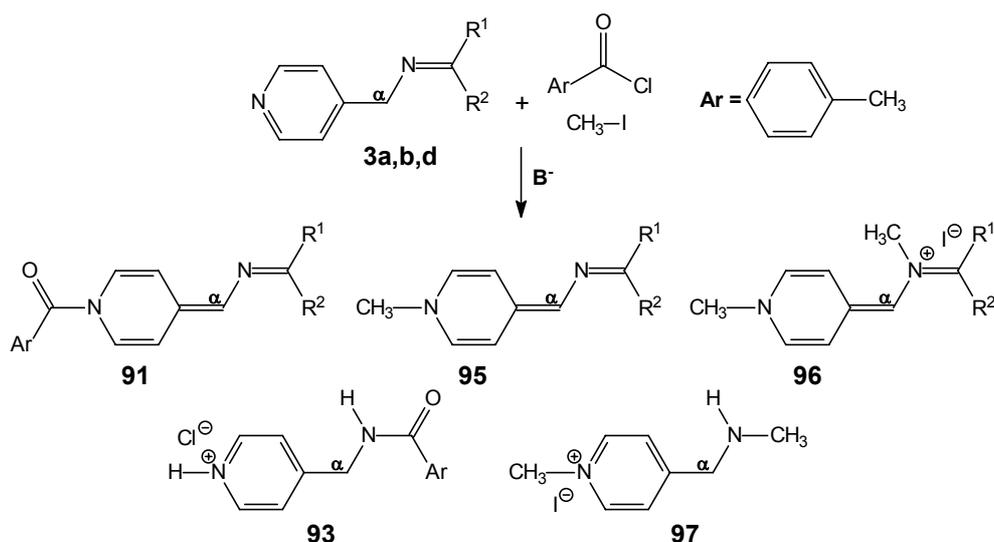


Abbildung 6-10. Umsetzung der Imine **3** mit *p*-Tolylsäurechlorid bzw. Methyljodid und in Gegenwart einer Base

Die *N*-Methyl-1,4-dihydroverbindung **95** war mit dem zweifach methylierten 1,4-Dihydropyridin-*N'*-methyliminiumiodid **96** verunreinigt. Eine Kristallstruktur von **91a** ermöglicht einen Vergleich mit den Festkörperstrukturen der Azomethine **Z-3c** und **E-3e**.

6.10 DFT-Rechnungen (S. 109-142)

E/Z*-Isomerie des Azomethins **3c*

Das *Z*-Isomer des α -naphthylsubstituierten Azomethins **3c** ist um 2.1 kcal/mol stabiler als sein *E*-Isomer. Für die Isomerisierung von **3c** konnte nur der Übergangszustand der Inversion (**TS-A**) vollständig optimiert werden. Der Prozess bedarf einer Energie von 25.1 kcal/mol. Das Anion **Z-3c(-)** ist um 6.0 kcal/mol weniger stabil als **E-3c(-)**.

Koordinationsmodi **m2a-e des Lithiums an das 4*H*-Pyridin-1-*id* **m1(-)****

Der Komplex **m2d**, das eine η^4 -Koordination mit einer sichelförmigen Anordnung der Ligandatome aufweist, stellt das stabilste Lithiummonomer der fünf berechneten Strukturen

m2a-e dar. Die $N\sigma$ -Wechselwirkung in **m2a** ist am wenigsten stabil, was im Gegensatz zu den experimentellen Ergebnissen in Lösung steht.

CS₂-Angriff an m2a-e ohne und mit Li-S-Wechselwirkung

Der $C\alpha$ -Angriff ist eindeutig bevorzugt. Dabei können sowohl das offenkettige Produkt **m7-of-SN**, als auch das cyclische Produkt **m7-cy** entstehen, wobei ersteres um 18.0 kcal/mol stabiler ist. Die Cyclisierung mit anschließender Protonenumlagerung führt jedoch zum Produkt **m11cy** vergleichbarer Stabilität (-0.5 kcal/mol). Die Anlagerung von CS_2 profitiert in allen Fällen von der Wechselwirkung des Lithiums mit einem Schwefelatom des Heterocumulens. Die energetisch günstigste Reaktion verläuft über das stabilste η^4 -Isomer **m2d** und das Lithiummonomer **m2c** mit 2-Aza-allylkoordination. Das energetisch ungünstigste Produkt entsteht in beiden Reihen jeweils aus dem $N\sigma$ -Isomer **m2a**.

7 Ausblick

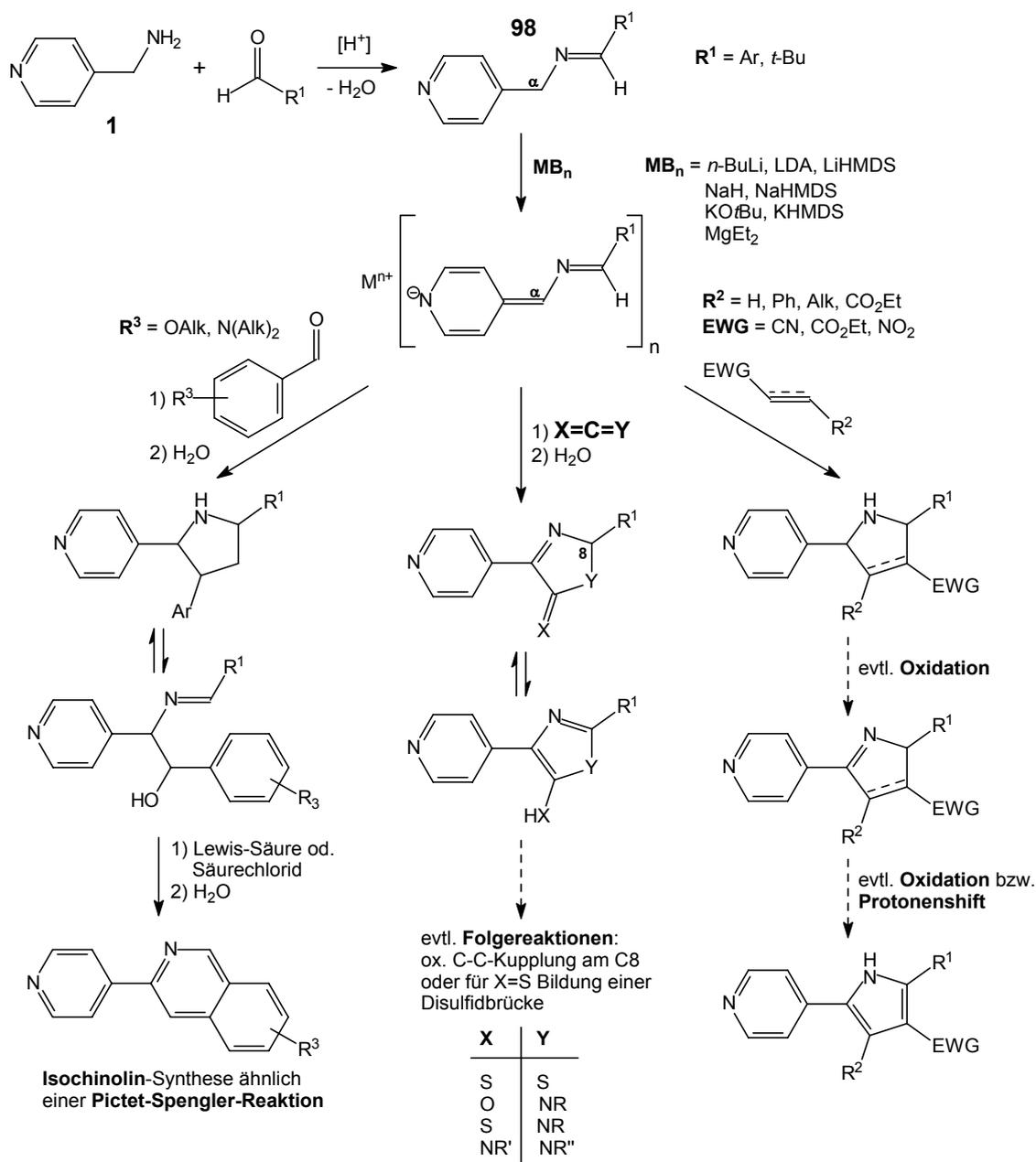


Abbildung 7-1. Aldimine **98** aus 4-Picolylamin (**1**) und Aldehyden – Deprotonierung zu 4*H*-Pyridin-1-iden – Reaktionen mit Heterocumulenen, elektronenarmen Alkenen und Alkinen sowie aromatischen Aldehyden zu verschiedenen Heterocyclen

Azomethine **98** des 4-Picolylamins (**1**) mit Aldehyden und die sich davon ableitenden 4-Iminomethylen-4*H*-pyridin-1-ide ermöglichen eine Erweiterung des im *Kapitel 4* beschriebenen Reaktionsspektrums. Ihre C=N-Funktionalität zeichnet sich durch eine höhere Reaktivität und geringere sterische Abschirmung im Vergleich zu den Azomethinen **3** aus.

Diese Eigenschaften lassen auf Reaktionswege hoffen, die den Ketiminen verschlossen geblieben sind, wie z. B. die *PICTET-SPENGLER*-Reaktion (Abb. 7-1, links und rechts).

Das am Iminkohlenstoff gebundene Wasserstoffatom eröffnet die Möglichkeit zur Aromatisierung primär gebildeter Di- oder Tetrahydroheteroaromaten durch Protonenshift oder oxidative Wasserstoffabspaltung (Abb. 7-1). Die bei der Umsetzung mit Heterocumulenen und anschließender Hydrolyse entstehenden Dihydroimidazolin-4-one bzw. -thione sowie Dihydrothiazol-4-thione könnten durch Protonenshift zum exocyclischen O/S-Atom aromatisieren, während die aus der anionischen Cycloaddition aktivierter Dreifachbindungen resultierenden Δ^3 -Pyrroline durch eine oxidative Wasserstoffabspaltung in Pyrrole übergehen würden.

Einige Versuche zur Synthese des Aldimins aus 4-Picolylamin und Benzaldehyd sind schon durchgeführt wurden, allerdings mit wenig reproduzierbaren Ergebnissen. Die *in situ*-Darstellung des Benzalimins unter inerten Bedingungen, anschließende Deprotonierung mit *n*-BuLi und Zugabe von Phenylisothiocyanat zu einer himbeerroten Lösung resultierte nach wässriger Aufarbeitung in einem gelben Pulver, das sich hauptsächlich aus zwei Verbindungen mit Thiazolring zusammensetzt. Eine alternative Synthesemethode für 4*H*-Pyridin-1-ide stellt die von *KAUFFMANN et al.* und *PEARSON et al.* beschriebene Ringöffnung von Lithiumaziridinen dar.^[55,66a,f]

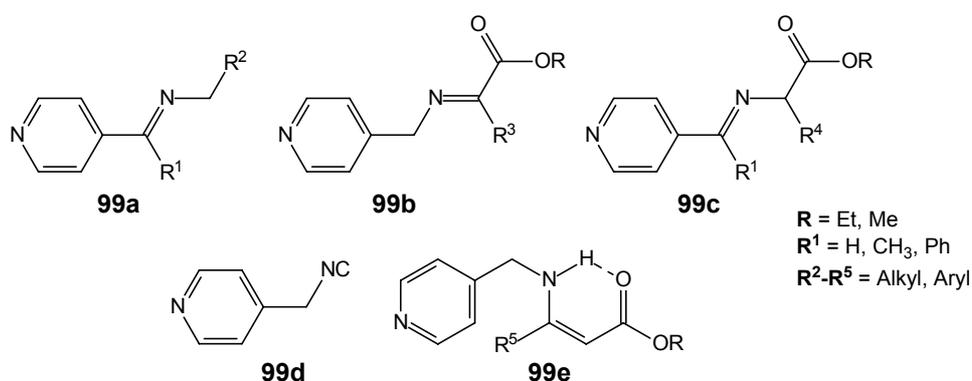


Abbildung 7-2. Weitere Imine und verwandte Systeme

Weitere interessante Verbindungen aus 4-Picolylamin und Carbonylverbindungen sowie verwandte Verbindungsklassen (**99d**, **99e**) fasst Abbildung 7-2 zusammen. Versuche zur Darstellung der Azomethine **99a** aus Pyridin-4-ylketonen und verschiedenen benzyliischen Aminen (z. B. Benzylamin, 4-Methylbenzylamin), aber auch anderen aliphatischen Aminen oder Diaminen (z. B. *cis*-1,2-Cyclohexandiamin) sind in Anlehnung an die Synthese der Azomethine **3** durchgeführt worden, wobei die Imine in mäßigen bis guten Ausbeuten isoliert werden konnten. Die Deprotonierung dieser Azomethine erfolgt jedoch nicht so glatt wie die der Azomethine **3**.

Die Idee der Azomethine **99b** und **99c** lehnt sich an die Arbeiten von *GRIGG et al.* an.^[69,102,103,105,143,145] Die bisherigen Kondensationsversuche von 4-Picolylamin mit Brenztrauben-

säureethylester oder von 4-Acetylpyridin oder 4-Benzoylpyridin mit Glycinethylesterhydrochlorid schlugen genauso fehl wie die Versuche zur Transaminierungsreaktion von Glycinethylesterhydrochlorid mit dem Imin aus Ammoniak und 4-Benzoylpyridin (das aus 4-Cyanopyridin und Phenylmagnesiumbromid hergestellt wurde). Die Esterfunktion erhöht die Acidität der Protonen in direkter Nachbarschaft, hat einen resonanzstabilisierenden Effekt auf das Anion und kann durch Chelatbildung die Position des Metallions am Anion festlegen. Die Deprotonierung von 4-Picolylisonitril **99d** und die Reaktion des entsprechenden Anions mit verschiedenen Heterocumulenen kann möglicherweise zu fünfgliedrigen Heteroaromaten mit unsubstituierten C2-Atom führen, die weiteren Funktionalisierungen (z. B. S_E -Reaktionen) zugänglich sind. Die Idee orientiert sich an umfangreichen Arbeiten von SCHÖLLKOPF und HOPPE *et al.*^[70,71]

Das Enamin **99e** ist leicht zugänglich aus 4-Picolylamin und Acetessigsäureethylester, dessen NH-Funktion schon mit Kalium-*tert*-butylat oder NaH deprotonierbar ist. Die Umsetzung von **99e** mit zwei Äquivalenten NaH in und einem Äquivalent Phenylisothiocyanat in Toluol resultierte aber nicht in dem gewünschten Tetrahydrothiopyrimidon.

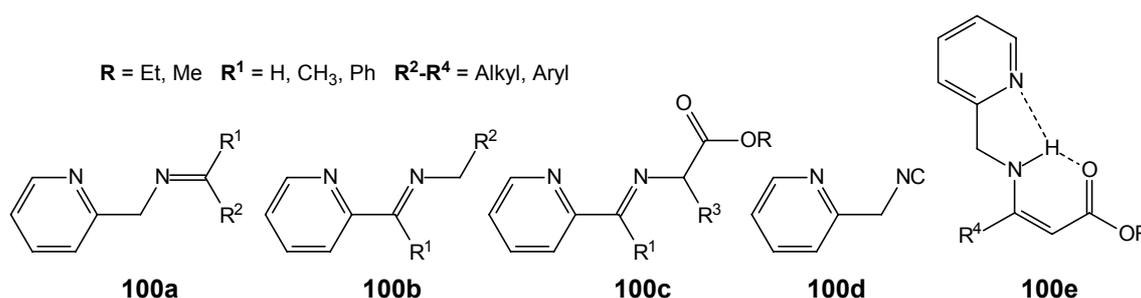


Abbildung 7-3. Ausgewählte Imine der Pyridin-2-ylserie

Einen naheliegenderen und eventuell vielversprechenderen Ansatz stellen die Systeme **100** mit 2-Pyridinylssubstituenten dar (Abb. 7-3). Der Kondensationsversuch von 2-Picolylamin mit Benzophenon lieferte jedoch nicht wie bei der Umsetzung mit 4-Picolylamin das gewünschte Azomethin der Gruppe **100a**.

Die Substitution des Iminstickstoffs mit einem zusätzlichen Heteroatom wie z. B. Stickstoff oder Sauerstoff in Hydrazonen, (Thio)Semicarbazonen bzw. Hydroxylaminen liefert eine zusätzliche Donorstelle für die Koordination des Metallions und ermöglicht vor allem mit den 2-Pyridinylsystemen der Abbildung 7-4 die Formation stabiler Komplexe, deren Reaktivität gegenüber Heterocumulenen (CO₂, CS₂, PhNCO, PhNCS) trotzdem ausreichend groß ist. Ausgehend von Dithiocarbamaten könnten dann aminosubstituierte Thioharnstoffe und Guanidine zugänglich gemacht werden.

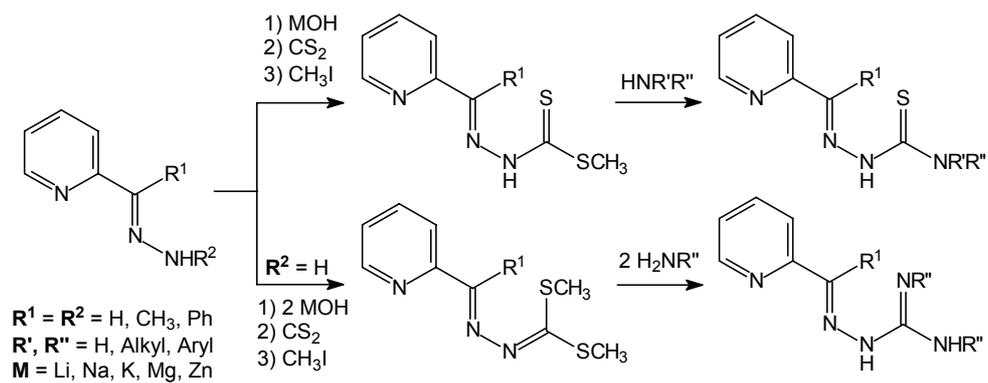


Abbildung 7-4. Derivatisierung einfacher Pyridin-2-ylketohydrazone über Dithiocarbaminester und Dithiocarboimidodiester zu Thioharnstoffen und Guanidinen

8 Experimenteller Teil

8.1 Vorbemerkungen

Die experimentellen Arbeiten wurden, wenn nichts Gegenteiliges erwähnt ist, in einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Argon zum Ausschluss von Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel sind wie folgt gereinigt und getrocknet worden:

Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan – Vortrocknung über Kaliumhydroxid und Ketyllierung über Natrium/Benzophenon;

Toluol, *n*-Hexan – Trocknung mit Natrium/Benzophenon;

Folgende trockene Lösungsmittel wurden bei Aldrich oder Fluka käuflich erworben:

Pyridin (über Molsieb), Methylenchlorid, Pentan.

Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie sind wie folgt gereinigt und unter Argon aufbewahrt worden:

THF- d_8 – Destillation über Natrium/Benzophenon;

DMSO- d_6 – Destillation über Calciumhydrid, Aufbewahrung über Molsieb A3;

DMF- d_7 – Destillation über Calciumhydrid, Lagerung über Molsieb A3;

Pyridin- d_5 – Destillation über Calciumhydrid;

Chloroform- d_1 – Destillation über Calciumhydrid.

Bei denen für die verschiedenen Analysen verwendeten Geräte handelt es sich um:

$^1\text{H-NMR-Spektren}$: Bruker AC 250 und AC 400, δ in ppm gegen TMS, J in Hz,

s = Singulett, d = Dublett, dd = Doppeldublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett

$^{13}\text{C-NMR-Spektren}$: Bruker AC 250 und AC 400, δ in ppm

Zur eindeutigen Zuordnung der NMR-Signale wurden auch zweidimensionale Spektren aufgenommen: HMQC, HMBC, $^1\text{H}, ^1\text{H-NOESY}$, COSY – Bruker AC 250 und 400

IR -Spektren: ATR – BIORAD FTS-25, KBr-Preßlinge – NICOLET Impact 420, ν in cm^{-1}

Massenspektren: Quadrupol-Massenspektrometer SSQ 710 der Firma Finnigan MAT bzw. Finnigan MAT 900 XL TRAP, ber. = berechnet; gef. = gefunden

Elementaranalysen: Verbrennungsautomat LECO, CHNS-932

ber. = berechnet; gef. = gefunden

Kristallstrukturanalysen: Nonius KappaCCD Diffraktometer

Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben und meist ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet:

Acetylendicarbonsäuredimethylester (Aldrich)
Benzophenon (Aldrich)
1.6 M *n*-BuLi-Lösung in Hexanfraktion (Aldrich)
Cyclohexenoxid (Aldrich) – über Calciumhydrid destilliert und unter Argon aufbewahrt
N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
Diethylcarbonat, wasserfrei (Aldrich)
N,N'-Diisopropylcarbodiimid (Aldrich) – unter Argon aufbewahrt
2,2-Dimethylbutan-3-on (Pinakolon, Aldrich)
Kalium-*t*-butanolat (Aldrich, Fluka)
Kaliumhexamethyldisilazid (Aldrich)
Kohlendioxid 5.3, H₂O-Gehalt < 1 ppm (Linde)
Lithiumhexamethyldisilazid (Aldrich)
4-Methoxyacetophenon (Aldrich)
4-Methylbenzoylchlorid (Merck)
Natriumhexamethyldisilazid (Aldrich)
4-Picolylamin (Fluka) – vor der Verwendung frisch destilliert (längere Lagerung ohne Dunkelfärbung unter Argon möglich)
Pivalinsäure (Aldrich)
Schwefelkohlenstoff (Aldrich)
p-Tolylaldehyd (Aldrich) – frisch destilliert und unter Argon aufbewahrt
1.0 M ZnEt₂-Lösung in Hexanfraktion (Aldrich)

Einige Verbindungen wurden nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert und/oder charakterisiert:

1-Acetylnaphthalen^[179] – mit < 5 % 2-Acetylnaphthalen verunreinigt
Fumarsäurediethylester^[179]
Maleinsäurediethylester^[179]
MgEt₂-Lösung^[180] – Bestimmung der Konzentration durch Titration des Mg²⁺ mit 0.025 M EDTA-Lösung gegen Eriochromschwarz T
4-Methoxyacetophenon^[179]
 ω -Nitrostyren^[179]
4-Phenylacetophenon^[179]
4-*N*-Methylaminomethylpyridin^[25a]

8.2 Azomethine 3a-e

Azomethine 3a-e: Darstellung und analytische Daten siehe Literaturstelle.^[31]

8.3 Metall-4H-pyridin-1-ide MP (M = Li, Mg, K, Na)

Lithium-4H-pyridin-1-ide LiPa-e, Kalium-4H-pyridin-1-id KPc, Magnesium-bis-4H-pyridin-1-id MgPc: Darstellung und entsprechenden NMR-Daten siehe Referenz^[31].

8.3.1 *in situ*-Darstellung der Lithium-4H-pyridin-1-ide LiPa-e

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die *in-situ*-Darstellung der Lithium-4H-pyridin-1-ide LiP zur unmittelbaren Umsetzung mit Elektrophilen. Zu einer Lösung von 4.8 mmol Imin **3** in 20 ml THF werden bei $-70/-75$ °C über einen Zeitraum von 40-50 min 3.0 ml (4.8 mmol) *n*-BuLi-Lösung (1.6 M Lösung in Hexan-Fraktion) tropfenweise zugegeben. Dabei ändert sich die Farbe in Abhängigkeit vom eingesetzten Imin von farblos (**3e**), beige (**3a,b,d**) oder hellgelb (**3c**) zu tiefrot (**LiPe**), magenta (**LiPa,d**) oder tiefblauviolett (**LiPb,c**) in unterschiedlicher Geschwindigkeit. Nach beendeter Zugabe wird die Kühlung entfernt. Während sich die Lösung auf RT erwärmt, muss 2-3 mal entlüftet werden, damit das entstehende *n*-Butan entweichen kann. Die Reaktionsmischung wird 3-5 h bei RT gerührt und dann über Nacht bei RT stehen gelassen.

8.4 Reaktionen der Lithium-4H-pyridin-1-ide LiPa-e mit Elektrophilen

8.4.1 Reaktionen mit Heterocumulenen

8.4.1.1 Schwefelkohlenstoff CS₂

Lithium-4-pyridin-4-yl-2,3-dihydro-1,3-thiazol-5-thiolate 34a-e und Magnesium-bis-thiolat 35c: Darstellung und analytische Daten (NMR, IR, MS) siehe Referenz^[117].

4-Pyridin-4-yl-2,3-dihydro-1,3-thiazol-5(2H)-thione 44 und 4-Pyridin-4-yl-2,3-dihydro-1,3-thiazol-5(2H)-one 46: Darstellung und analytische Daten (NMR, IR, MS, CHN) siehe Referenz^[117].

Natrium- 2-(4-methoxyphenyl)- 2-methyl- 4-pyridin-4-yl- 2,5-dihydrothiazol- 5-trithiocarbonat 47: Darstellung und analytische Daten siehe Referenz^[117].

8.4.1.2 Phenylisocyanat PhNCO

2-*t*-Butyl-2-methyl-3-phenyl-5-pyridin-4-yl-2,3-dihydro-4*H*-imidazol-4-on **50e**.

Zu einer nach 8.3.1 *in situ*-Darstellung zubereiteten Lösung von LiPe werden 0.525 ml (4.8 mmol) Phenylisocyanat bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugetropft (10 min). Danach wird die Kühlung weggenommen. Etwa 15 min nach Zugabe fällt ein voluminöser oranger Niederschlag aus, der 10-12 h bei RT stehengelassen wird (am besten über Nacht).

Die folgende Aufarbeitung erfolgt nicht mehr unter inerten Bedingungen. Das Reaktionsgemisch wird bis fast zur Trockne eingeeengt, der orange, zähe Rückstand mit 30 ml Wasser hydrolysiert, die Wasserphase mit CHCl_3 extrahiert (3 x 40 ml), die vereinigten organischen Extrakte mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen (2 x 30 ml) und anschließend über Na_2SO_4 getrocknet. Nachdem das Chloroform vollständig entfernt ist, erhält man ein gelbes Öl oder einen gelben Schaum, der hauptsächlich aus dem Acetamid **51e** (70-90 %) besteht. Der Versuch, **51e** durch Kristallisation oder Säulenchromatographie zu reinigen, misslang aufgrund der schnellen Cyclisierungs-Oxidationsreaktion und der partiellen Zersetzung der Iminofunktion. Trotzdem konnten NMR-, IR- und MS-Spektren angefertigt werden.

N-Phenyl-2-pyridin-4-yl-2-[[1,2,2-trimethylpropyliden]amino]acetamid **51e**: analytische Daten siehe Referenz^[31].

Ringschluss und Oxidation des N-Phenylacetamids **51e. Methode A:** Der gelbe Schaum wird in 30 ml Methanol gelöst und 10 min zum Sieden erhitzt, während man Luft durch die Lösung leitet oder in einem weitem Gefäß kräftig rührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhält man das 4*H*-Imidazol-4-on **50e**, das mit etwa 13-15 % Imidazolid-4-on **52e** verunreinigt ist. Ausbeute: 49 % von **50e** (Rohprodukt). **Methode B:** Eine Lösung des gelben Schaumes von **51e** in 20 ml Methanol wird mit 0.024 g (0.6 mmol) NaOH und 0.054 g (0.55 mmol) CuI versetzt, wobei sich die Lösung etwas dunkler (orange) färbt. Durch diese Lösung leitet man Luft: 10 min bei RT und 15 min beim Erhitzen unter Rückfluss. Dabei färbt sich die Lösung allmählich braunorange. Danach gibt man 40 ml einer Lösung aus 10 g NH_4OAc und 10 g NaCl in 60 ml Wasser dazu, erhitzt 10 min auf $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, extrahiert nach dem Abkühlen 3 x mit je 30 ml Chloroform und trocknet die organische Phase (orange) über Na_2SO_4 . Laut NMR-Spektrum liegen im Rohprodukt 60-70 % des 3-Phenyl-4-pyridin-4-yl-2,3-dihydro-4*H*-imidazol-4-ons **50e** vor. Das Rohprodukt **50e** lässt sich durch Säulenchromatographie in reiner Form, aber unter erhebliche Ausbeuteverlust erhalten (12-13 %). Kieselgel 60 (0.063-0.2 mm, Fluka), Eluent: Essigsäureethylester.

2-*t*-Butyl-2-methyl-3-phenyl-5-pyridin-4-yl-imidazolid-4-on 52e (nicht isoliert): NMR-Daten siehe Referenz^[31].

2-*t*-Butyl-2-methyl-3-phenyl-5-pyridin-4-yl-2,3-dihydro-4*H*-imidazol-4-on 50e: analytische Daten (NMR, IR, MS, CHN) siehe Referenz^[31].

2,2,3-Triphenyl-5-pyridin-4-yl-2,3-dihydro-4*H*-imidazol-4-on 50a. Die Umsetzung erfolgte analog zur Darstellung von **50e**: *in situ*-Synthese von **LiPa** aus 0.872 g (3.2 mmol) **3a**, 2.0 ml (3.2 mmol) *n*-BuLi (1.6 M Lösung in Hexanfraktion) bei –78 °C in THF. Zugabe von 0.35 ml (3.2 mmol) Phenylisocyanat bei –20 °C – Aufhellung der Lösung über tiefrot zu orange. Nach 4 Tagen ist ein orangefarbener Niederschlag ausgefallen. Die Aufarbeitung erfolgt analog zu **50e** nicht mehr unter inerten Bedingungen. Das Lösungsmittel (THF) wird nahezu vollständig entfernt, der Rückstand mit 30 ml Wasser versetzt und 20 min gerührt, wobei sich der orangefarbene Niederschlag allmählich unter Gelbfärbung auflöst. Anschließend extrahiert man mit 3 x 30 ml CHCl₃, wäscht mit 2 x 30 ml gesättigter NaCl-Lösung, trocknet über Na₂SO₄ und zieht das Lösungsmittel (CHCl₃) vollständig ab. Das Rohprodukt besteht laut ¹H-NMR-Spektrum zu etwa 60 % aus dem 2-[(Diphenylmethyl)amino]-*N*-Phenyl-2-pyridin-4-yl-acetamid **51a** sowie zu etwa 10 % aus cyclisiertem Produkt **52a** und zu 20 % aus oxidiertem Ringschlussprodukt **50a**.

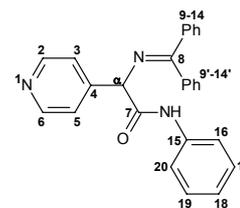
Die Oxidation erfolgt nach **Methode A** (siehe **50e**). Eine Lösung des orangegelben, zähen Rückstands in 50 ml Methanol wird 3 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei wird permanent Luft durch die Lösung geleitet. Nach dem Entfernen des Methanols liegt eine orangerote, ölige Phase und eine wesentlich kleinere, farblose Phase (evtl. Wasser) vor. Daraufhin wird das Gemisch nochmals in CHCl₃ aufgenommen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Das daraus erhaltene zähe Rohprodukt enthält laut ¹H-NMR etwa 60-70 % des 4*H*-Imidazol-4-ons **50a**.

Säulenchromatographische Reinigung: Kieselgel 60 (0.063-0.2 mm, Fluka), Eluent Toluol/Essigester 19 : 1 (T/EE, 2 Fraktionen) und Toluol/Essigester 1 : 1 (2 Fraktionen). Bei der Auflösung des Rohproduktes im Laufmittel (T/EE, 19 : 1) kristallisiert ein kleiner Teil des Acetamids **51a** (ca. 45 mg) als grau-beiges Pulver aus. Das Filtrat liefert eine weitere kleine Fraktion: das Oxidationsprodukts **50a** als hellbeiges Pulver. Das zweite Filtrat wurde der chromatographischen Aufreinigung unterworfen. Nach den ersten zwei Fraktionen (F1, F2) mit T/EE 19 : 1 ändert man die Laufmittelzusammensetzung zu T/EE 1 : 1, womit zwei weitere Fraktionen (F3, F4) erhalten wurden. Die Ausbeute an dem 4*H*-Imidazol-4-on **50a** (F3) beträgt jedoch nur 8.8 % (0.11 g). Der hellgelbe Feststoff kann aus Diethylether/*n*-Hexan umkristallisiert werden.

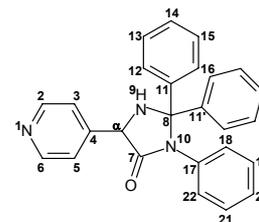
2-[(Diphenylmethyl)amino]-*N*-phenyl-2-pyridin-4-ylacetamid 51a.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz, RT): δ = 5.06 (s, 1H, H_α), 6.49-7.79 (m, 12H, 3 x 5 Ph, H_{3/5}), 8.54 (d, 2H, ³J = 6.00 Hz, H_{2/6}), 9.36 (s, 1H, NH).

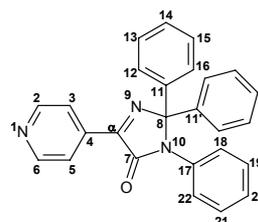
¹³C-NMR (CDCl₃, 62.5 MHz, RT): δ = 69.1 (C_α), 119.8 (C_{16/20}), 122.0 (C_{3/5}), 124.7, 126.2, 127.3, 128.3, 128.4, 128.47, 128.53, 128.79, 128.83, 128.96, 129.0, 129.1, 129.3, 130.1, 131.5, 132.4, 135.0, 137.3, 138.4, 148.5 (C₄), 149.9 (C_{2/6}), 168.3 (C=O, C₇), 172.5 (C=N, C₈).

**2,2,3-Triphenyl-5-pyridin-4-yl-imidazolid-4-on 52a** (nicht isoliert).

Die NMR-Spektren des rohen *N*-Phenylacetamids **51a** zeigen Hinweise auf die Anwesenheit des Imidazolid-4-ons **52a**. ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz, RT): δ = 4.85 (s, 1H, H_α), 10.75 (s, 1H, NH). ¹³C-NMR (CDCl₃, 62.5 MHz, RT): δ = 59.5 (C_α), 72.1 (C₈), 169.4 (C₇).

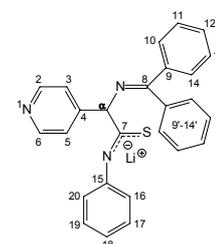
**2,2,3-Triphenyl-5-pyridin-4-yl-2,3-dihydro-4*H*-imidazol-4-on 50a.**

¹H-NMR (DMSO-d₆, 250 MHz, RT): δ = 7.04 (t, 2H, ³J = 8.45 Hz), 7.24-7.74 (m, 13H), 8.28 (dd, 2H, ³J = 4.55 Hz, ⁴J = 1.63 Hz, H_{3/5}), 8.81 (dd, 2H, ³J = 4.55 Hz, ⁴J = 1.57 Hz, H_{2/6}). ¹³C-NMR (DMSO-d₆, 62.5 MHz, RT): δ = 93.4 (C₈), 118.1, 120.2, 121.9 (C_{3/5}), 125.7, 128.1, 128.6, 128.8, 129.5, 132.6, 135.9, 136.8, 150.4 (C_{2/6}), 159.0 (C₇), 162.1 (C_α).

**8.4.1.3 Phenylisothiocyanat PhNCS****Darstellung der Lithiumpyridin-4-yl-*N*-phenylthioacetamidate 53a-e.**

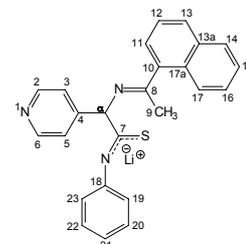
In eine nach **8.3.1 *in situ*-Darstellung** vorbereitete Lösung von **LiP** werden bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder RT 0.58 ml (4.8 mmol) Phenylisothiocyanat mit einer Spritze zugetropft (10 min). Dabei ändert sich die Farbe der THF-Lösungen zu leuchtend orange (**LiPe**) bzw. schmutzig orange (**LiPa-d**). Nach 5-30 Minuten (**LiPa,c**) oder 2-4 Stunden (**LiPd,e**) bei RT fällt ein orangefarbener (**LiPa,e**) oder beigefarbener Niederschlag (**LiPc**) aus, der unter inerten Bedingungen abgefrittet wird. Im Fall von **LiPb** ist auch nach 2 Tagen bei RT oder bei Kühlung ($+8\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$) kein Niederschlag aus der braunroten Lösung ausgefallen.

Lithium-*N*-phenyl-2-pyridin-4-yl-2-[(diphenylmethyl)amino]thioacetamidat 53a. Zugabe von PhNCS bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. 1.227 g, 1.7 Moleküle THF. Ausbeute: 71.5 %. ¹H-NMR (250 MHz, DMSO-d₆, RT): δ = 1.74 (m, THF), 3.59 (m, THF), 5.22 (s, 1H, H_α), 6.55-7.55 (m, 17H, 3 x Ph, H_{3/5}),

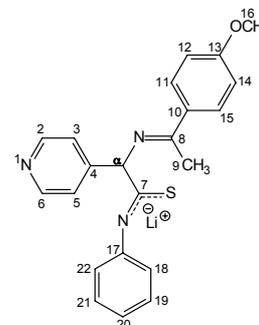


8.40 (dd, 2H, $^3J = 4.47$ Hz, $^4J = 1.52$, H2/6). ^{13}C -NMR (62.5 MHz, DMSO- d_6 , RT): $\delta = 79.1$ (C α), 119.5, 122.1, 122.3, 123.3, 127.3, 127.8, 127.9, 128.1, 136.5, 140.3, 144.9, 148.4 (C2/6), 153.6, 155.4, 165.2, 179.9, 186.1 (C7).

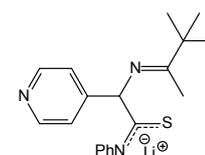
Lithium-*N*-phenyl-2-pyridin-4-yl-2-[[1-naphthylethyliden]amino]thioacetamidat 53c. Die Lösung von LiPc zeigt nach Zugabe von PhNCS ein interessantes Farbenspiel von schwarzviolett über traubenblau, tiefrot, hellrot, rosa, graurosa und grau zu orange. ^1H -NMR (250 MHz, DMSO- d_6 , RT): $\delta = 2.50$ (s, 3H, H9, CH $_3$), 5.71 (s, 1H, H α), 6.80-7.95 (m, H3/5, α -Naphthyl, Ph), 8.52 (dd, 2H, $^3J = 4.47$ Hz, $^4J = 1.51$ Hz, H2/6). ^{13}C -NMR (62.5 MHz, DMSO- d_6 , RT): $\delta = 21.9$ (C9, CH $_3$), 79.1 (C α), 120.2-155.1, 167.6, 186.3 (C7).



Lithium-*N*-phenyl-2-pyridin-4-yl-2-[[1-(4-methoxyphenyl)ethyliden]amino]thioacetamidat 53d. 0.553 g (1.10 mmol) orangefarbenes Pulver, 1.7 Moleküle THF. Ausbeute: 34.2 %. ^1H -NMR (250 MHz, DMSO- d_6 , RT): $\delta = 2.37$ (s, 3H, H9, CH $_3$), 3.80 (s, 3H, H16, OCH $_3$), 5.59 (s, 1H, H α), 6.73-6.78 (m, Ph), 6.97 (d, 2H, $^3J = 6.88$ Hz, H12/14), 7.05-7.12 (m, Ph), 7.78 (d, 2H, $^3J = 5.85$ Hz, H3/5), 7.89 (d, 2H, $^3J = 8.82$, H11/15), 8.48 (d, 2H, $^3J = 5.93$, H2/6). ^{13}C -NMR (62.5 MHz, DMSO- d_6 , RT): $\delta = 16.9$ (C9, CH $_3$), 55.1 (C16, OCH $_3$), 78.3 (C α), 113.2, 119.6, 122.1 (C3/5), 126.5, 127.3, 127.4, 128.3, 133.8, 148.3 (C2/6), 154.2 (C4), 155.3, 160.3, 163.9 (C8), 186.7 (C7).



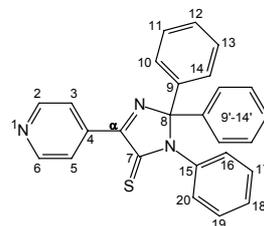
Lithium-*N*-phenyl-2-pyridin-4-yl-[[1,2,2-trimethylpropyliden]amino]thioacetamidat 53e. Auf dem feinen, orangenen Niederschlag sind bei RT innerhalb von zwei Wochen orangefarbene nadelige Kristalle in Büscheln gewachsen, die der Kristallstrukturanalyse zugänglich waren. Kristallstrukturdaten: siehe Anhang.



Darstellung der Pyridin-4-yl-2,3-dihydro-4*H*-imidazol-4-thione 54a-e. Zur Darstellung von **54** geht man entweder von der Lösung oder von den isolierten Niederschlägen der Lithiumthioacetamidate **53** aus. **Aufarbeitung der Lösung von 53:** im Fall von **53b** und **53e**. Das THF wird unter nicht-inerten Bedingungen nahezu vollständig unter verminderten Druck entfernt, der braunrote (**53b**) bzw. orangefarbene (**53e**) zähe Rückstand mit 20 ml Wasser versetzt und 30 min kräftig in einem offenen Becherglas gerührt. **Aufarbeitung des Niederschlags von 53:** im Fall von **53a,c,d**. Der Niederschlag wird in 15-20 ml Wasser eingerührt, wobei sich der Niederschlag bei Benetzung mit Wasser an der Oberfläche dunkelrot färbt. Man rührt die Suspension 30 min in einem Becherglas.

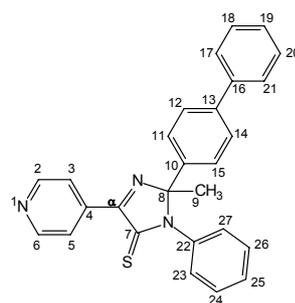
Aufarbeitung der wässrigen Lösung: die wässrige Lösung bzw. Suspension wird 2 x mit je 30 ml Chloroform extrahiert, das Extrakt über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck vollständig entfernt. Der orangerote zähe Rückstand kann durch Rühren in Hexan oder Cyclohexan in pulverige Form überführt werden. Die ¹H-NMR-Spektren der Rückstände zeigen einen Gehalt von 70-80 % des oxidierten Produktes (**54**) ohne Hinweise auf die nicht-oxidierte cyclisierte Vorstufe (**56**) oder das offenkettige Thioacetamid (**55**). Die Rückstände wurden in 20 ml Methanol gelöst und 10 min unter kräftigen Rühren in einem offenen Gefäß zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen entfernt man das Lösungsmittel und erhält einen orangeroten zähen oder schaumigen Rückstand, der entweder aus Chloroform mit wenig Methanol, Chloroform/Essigester, Diethylether oder Diethylether/Hexan umkristallisiert werden kann. Die Ausbeute liegt bei 20-40 %.

2,2,3-Triphenyl-5-pyridin-4-yl-2,3-dihydro-4H-imidazol-4-thion 54a. Synthese ausgehend von 3.2 mmol Azomethin **3a**. Der nach der wässrigen Aufarbeitung und nach dem Entfernen des Chloroforms anfallende orangerote Schaum löst sich schwer in Methanol, aber gut in Chloroform. Der unlösliche Anteil wird in einem Gemisch aus Methanol und wenig Chloroform umkristallisiert. Sowohl aus dem Filtrat des Methanol-Lösungsveruches als auch aus dem Gemisch Methanol/Chloroform kristallisieren orangerote Kristalle. 0.495 g (1.22 mmol). Ausbeute: 38.1 %. ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, RT): δ = 6.85 (dd, 2H, ³J = 7.67 Hz, ⁴J = 1.51 Hz, H16/20), 7.24-7.43 (m, 13H, H10-14/10'-14'/17-19, Ph), 8.37 (dd, 2H, ³J = 4.48 Hz, ⁴J = 1.65 Hz, H3/5), 8.82 (dd, 2H, ³J = 4.49 Hz, ⁴J = 1.65 Hz, H2/6). ¹³C-NMR (62.5 MHz, CDCl₃, RT): δ = 103.2 (C8), 124.1 (C3/5), 128.4, 128.5, 129.0, 129.3, 129.4 (C10-14/10'-14'), 135.8 (C9/9'), 138.0 (C15), 138.6 (C4), 149.8 (C2/6), 162.9 (Cα), 187.0 (C7). IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3061, 3045, 1706, 1585, 1539, 1489, 1446, 1396, 1272, 1059, 909, 837, 759, 696. MS (Micro-ESI, CHCl₃/CH₃OH): *m/z* (%) = 428 (100) [(M+Na)⁺], 406 (86) [(M+H)⁺]. Exakte Molmasse für C₂₆H₂₀N₃S: Ber. 406.138. Gef. 406.138. Elementaranalyse für C₂₆H₁₉N₃S (405.54): Ber. C, 77.00, H, 4.73, N, 10.36, S, 7.91. Gef. C, 76.54, H, 4.77, N, 10.37, S, 7.63.



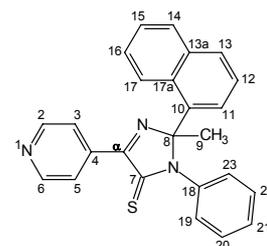
2-(4-Phenylphenyl)-2-methyl-5-pyridin-4-yl-2,3-dihydro-4H-imidazol-4-thion 54b.

Synthese ausgehend von 3.2 mmol Azomethin **3b**. Der braune ölige Rückstand (nach dem Entfernen des THFs) lieferte beim Rühren in Wasser eine schmutzig orangerote organische Phase, die mit 25 ml Chloroform aufgenommen wird. Die gelbe wässrige Phase extrahiert man noch 2 x mit je 25 ml Chloroform, trocknet über Natriumsulfat. Der nach vollständigem



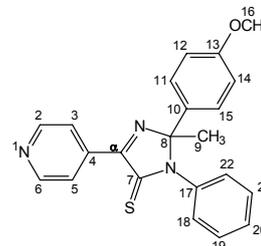
Entfernen des Chloroforms anfallende orangerote Schaum wird in Methanol mit wenig Chloroform umkristallisiert. 0.498 g (1.19 mmol). Ausbeute: 37.1 %. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO-d_6 , RT): δ = 2.08 (s, 3H, H9, CH_3), 6.89-6.93 (m, 2H, H23/27), 7.35 (d, 2H, 3J = 8.51 Hz, H17/21), 7.39-7.53 (m, 6H, H18-20/24-26), 7.72 (t, 4H, 3J = 8.59 Hz, H11/12/14/15), 8.27 (dd, 2H, 3J = 4.44 Hz, 4J = 1.64 Hz, H3/5), 8.83 (dd, 2H, 3J = 4.45 Hz, 4J = 1.64 Hz, H2/6). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, DMSO-d_6 , RT): δ = 21.6 (C9, CH_3), 97.2 (C8), 123.7 (C3/5), 126.7, 126.9, 127.0, 127.7, 127.9, 129.0, 129.1, 129.6, 133.4, 136.8, 138.2, 138.9, 140.8, 149.7 (C2/6), 163.4 (C α), 184.9 (C7). MS (Micro-ESI, $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$): m/z (%) = 420 (100) [(M+H) $^+$], 442 (55) [(M+Na) $^+$]. Exakte Molmasse von $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{S}$: Ber. 420.154. Gef. 420.153. Elementaranalyse für $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{S}$ (419.57): Ber. C, 77.29, H, 5.06, N, 10.02, S, 7.64. Gef. C, 75.93, H, 5.04, N, 9.66, S, 7.21.

2-(1-Naphthyl)-2-methyl-5-pyridin-4-yl-2,3-dihydro-4H-imidazol-4-thion 54c. Synthese ausgehend von 3.2 mmol Azomethin **3c**. Der ölige, orangerote Rückstand, der nach Entfernung des Lösungsmittelgemisches Chloroform/Methanol vorliegt, wird in sowenig wie möglich Diethylether gelöst. Von einem evtl. anfallenden flockigen Niederschlag (wenig) wird abfiltriert. Man lässt das Lösungsmittel des Filtrats langsam verdunsten. Setzt die Kristallisation ein, wird zur Vervollständigung bei +4 °C aufbewahrt. 0.387 g (0.98 mmol) orangerote Kristalle, die einer Kristallstrukturanalyse zugänglich waren – Daten siehe Anhang. Ausbeute: 30.6 %. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , RT): δ = 2.12 (s, 3H, CH_3), 6.74 (dd, 2H, 3J = 7.40 Hz, 4J = 2.38 Hz, H19/23), 7.17-7.27 (m, 3H, H20-22), 7.36-7.51 (m, 4H, H12/15/16/17), 7.60 (dd, 1H, 3J = 7.43 Hz, 4J = 1.13 Hz, H11), 7.87-7.92 (m, 2H, H13/14), 8.25 (dd, 2H, 3J = 4.43 Hz, 4J = 1.58 Hz, H3/5), 8.76 (dd, 2H, 3J = 4.43 Hz, 4J = 1.58 Hz, H2/6). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3 , RT): δ = 27.7 (C9, CH_3), 98.9 (C8), 123.1 (C17), 123.8 (C3/5), 124.9 (C12 od. C15 od. C16), 125.9 (C12 od. C15 od. C16), 127.1 (C19/23), 127.6 (C12 od. C15 od. C16), 127.9 (C11), 128.8 (C10), 129.1 (C21), 129.5 (C20/22), 129.8 (C13 od. C14), 131.6 (C17a), 131.7 (C13 od. C14), 134.5 (C13a), 136.9 (C18), 138.6 (C4), 149.9 (C2/6), 164.9, (C α) 185.8 (C7). IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3041, 3014 (=C-H, Aryl), 2995 (C-H, CH_3), 1698, 1633, 1582, 1545, 1493, 1455, 1404, 1308, 1279, 1239, 1191, 1116, 1095, 1067, 989, 772, 692. MS (Micro-ESI, $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$): m/z (%) = 394 (100) [(M+H) $^+$], 416 (11) [(M+Na) $^+$]. Exakte Molmasse für [($\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{S}$) $^+$]: Ber. 394.138. Gef. 394.138. Elementaranalyse von $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{S}$ (393.53): Ber. C, 76.30, H, 4.88, N, 10.68, S, 8.16. Gef. C, 76.01, H, 4.71, N, 10.77, S, 7.91.

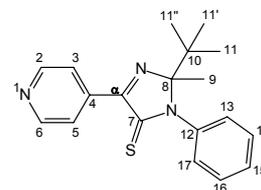


2-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-4-pyridin-4-yl-2,3-dihydro-4H-imidazol-4-thion 54d.

Synthese ausgehend von 3.2 mmol Azomethin **3d**. Die gelbe Chloroformlösung, nach wässriger Aufarbeitung, lieferte nach Trocknen (über Na₂SO₄) und Entfernen des Lösungsmittels einen orangeroten Schaum. Die Umkristallisierungsversuche gestalten sich schwierig. Möglicherweise muss das Rohprodukt vorher säulenchromatographisch gereinigt werden (evtl. Hexan/wenig Methanol oder Chloroform/Hexan/wenig Methanol). Die NMR-Daten beziehen sich auf das Rohprodukt (ca. 70 %). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, RT): δ = 2.00 (s, 3H, H9, CH₃), 3.82 (s, 3H, H16, OCH₃), 6.78-6.82(m, 2 H, H18/22), 6.88 (d, 2H, ³J = 8.94 Hz, H12/14), 7.09 (d, 2H, ³J = 8.95 Hz, H11/15), 7.38-7.40 (m, 3H, H19-21), 8.35 (dd, 2H, ³J = 4.49 Hz, ⁴J = 1.66 Hz, H3/5), 8.80 (dd, 2H, ³J = 4.51 Hz, ⁴J = 1.66 Hz, H2/6). ¹³C-NMR (62.5 MHz, CDCl₃, RT): δ = 22.6 (C9, CH₃), 55.3 (C16, OCH₃), 97.1 (C8), 113.7 (C12/14), 123.9 (C3/5), 126.8, 128.3 (C10), 128.6, 129.2, 129.6, 130.6, 136.9 (C17), 138.6 (C4), 149.8 (C2/6), 160.3 (C13), 163.6 (Cα), 185.1 (C7).

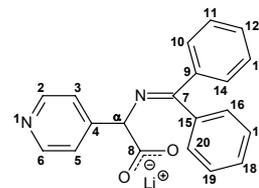
**2-*t*-Butyl-2-methyl-3-phenyl-5-pyridin-4-yl-2,3-dihydro-4H-imidazol-4-thion 54e.**

Synthese ausgehend von 4.8 mmol Azomethin **3e**. Der orangerote zähe Rückstand (aus Chloroform) ist durch Säulenchromatographie mit Essigester/Chloroform (1 : 1) als Laufmittel gereinigt worden. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels kristallisierten kleine orangefarbene Würfel von **77e**, das aber vermutlich auch direkt aus dem Laufmittel oder Chloroform/Hexan umkristallisiert werden kann. ¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆, RT): δ = 0.86 (s, 9H, C11^(t), *t*-Bu), 1.81 (s, 3H, H9, CH₃), 7.38-7.54 (m, 5H, H13-17), 8.20 (dd, 2H, ³J = 4.40 Hz, ⁴J = 1.60 Hz, H3/5), 8.78 (dd, 2H, ³J = 4.40 Hz, ⁴J = 1.60 Hz, H2/6). Elementaranalyse von C₁₉H₂₂N₃S (324.5): Ber. C, 70.54, H, 6.56, N, 12.99, S, 9.91. Gef. C, 70.50, H, 6.75, N, 13.07, S, 9.58.

**8.4.1.4 Kohlendioxid CO₂**

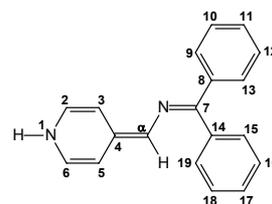
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Lithium-pyridin-4-yl-acetate 57. In eine nach **8.3.1 *in situ*-Darstellung** vorbereitete Lösung von LiP wird bei RT trockenes Kohlendioxid eingeleitet, wobei die Farbe sofort aufhellt, die Temperatur der Lösung leicht ansteigt (ΔT 5-10 °C) und ein voluminöser Niederschlag entsteht. Zur besseren Filtrierbarkeit kann der THF-Lösung etwa das gleiche Volumen *n*-Pentan zugesetzt und die Mischung 1 h bei RT gerührt werden. Das abgefrittete Produkt wird sorgfältig im Vakuum getrocknet (2 d).

Lithium-[(diphenylmethyl)amino]pyridin-4-yl-acetat 57a. Bei der Umsetzung des Lithium-4*H*-pyridin-1-ids **LiPa** (1.6 mmol in 15 ml THF) mit Kohlendioxid (Gas) für 2-3 min bei RT färbt sich die Lösung sofort leuchtend orange. Dabei fällt ein beige/gelblicher Niederschlag aus. Der Suspension werden 15 ml Pentan zugesetzt und 1 h gerührt. Danach wird der Niederschlag abfiltriert. Er zerläuft an der Luft und färbt sich dabei bräunlich. Der Niederschlag zeigt eine geringe Löslichkeit in vielen auch für die NMR verwendeten Lösungsmitteln wie z. B. THF, Pyridin, DMF oder DMSO, wobei in DMSO die vergleichsweise beste Löslichkeit vorliegt. Beim Auflösen färbt sich die Lösung sofort leuchtend orange, und vereinzelt kleine Bläschen steigen auf. Das ¹H-NMR ist im *Kapitel 4* (S. 89) abgebildet und offenbart ein Gemisch aus dem Lithiumpyridin-4-yl-acetat **57a**, dem Azomethin **3a** (NMR S. 35) und einem Dihydropyridinsystem, eventuell **61Aa**. ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 250 MHz, RT): δ = 4.73 (s, 1H, H_α), 7.14-7.64 (m, H_{3/5}, Ph), 8.42 (d, 2H, ³J = 5.81 Hz, H_{2/6}).

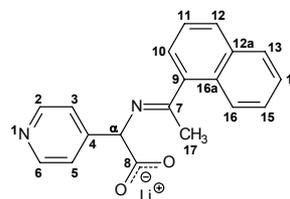


N-(Diphenylmethyl)-1-pyridin-4(1*H*)-yliden-methanamin 61Aa.

Vermutete Struktur. ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 250 MHz, RT): δ = 5.56 (dd, 1H, ³J = 7.50 Hz, ⁴J = 2.50 Hz, H₅), 6.01 (s, 1H, H_α), 6.42 (dd, 1H, ³J = 7.88 Hz, ⁴J = 1.89 Hz, H₃), 7.14-7.64 (m, H_{2/6}, Ph).



Lithium-[1-(1-naphthylethyliden)amino]pyridin-4-yl-acetat 57c. Beim Einleiten von CO₂-Gas in die schwarzblau-violette Lösung von **LiPc** (1.6 mmol, THF) bei RT ändert sich die Farbe schlagartig zu blutrot. Da die Lösung klar blieb, wurde sie zum Kristallisieren im Kühlschrank bei +4 °C aufbewahrt, was aber nicht zum Erfolg führte. Daraufhin ist das THF solange mit Argon verblasen worden, bis Kristallisation einsetzte. Aber 10 min nach der Bildung weniger nadeliger Kristalle bildete sich ein dicker voluminöser Niederschlag, der durch Zusatz von THF und unter Erwärmung nicht mehr in Lösung zu bringen war. Der Niederschlag wurde mit dem doppelten Volumen an Pentan 1 h gerührt und dann abfiltriert. Er löst sich ebenso wie **57a** nur in DMSO-*d*₆ hinreichend gut für NMR-Untersuchungen, wobei eine orangegelbe Lösung entsteht, die sich unter leichter Blasenentwicklung zunehmend aufhellt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein Gemisch des Carboxylats **51c** und des Azomethins **3c** (*E/Z* – 1 : 3.4) im Verhältnis von ca. 1 : 4. Des Weiteren erkennt man Spuren eines 1,4-Dihydropyridinsystems. ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, RT): δ = 2.31 (s, 3H, H₁₇, CH₃), 5.17 (s, 1H, H_α), 7.47-7.57 (m, 5H), 7.75-7.95 (m, 4H), 8.54 (dd, 2H, ³J = 4.44 Hz, ⁴J = 1.56 Hz, H_{2/6}). ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz, RT): δ = 18.9 (C₁₇, CH₃), 72.2 (C_α), 123.6 (C_{3/5}), 149.7 (C_{2/6}), 168.0 (C₇, C=N), 170.7 (C₈, C=O).

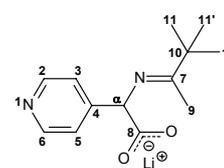


IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3046 (=C-H), 1603, 1560, 1498, 1376, 1341, 1284, 1188, 1130, 1064, 866, 800, 773.

Zusätzlich erkennt man wenige Signale, die als Hinweise auf ein 1,4-Dihydropyridinsystem gedeutet werden können: $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 400 MHz, RT): δ = 5.8 (d, H5), 6.4 (s, H α), 7.2 (d, H3). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6 , 400 MHz, RT): δ = 106.5 (C α), 109.6 (C3), 123.0 (C5). Die anderen ^{13}C -Signale sind nicht eindeutig zuzuordnen (aufgrund des Gemisches vier verschiedener Verbindungen (**57c**, *E/Z*-**3c**, Dihydropyridin)).

Lithium-pyridin-4-yl{[1,2,2-trimethylpropyliden]amino}acetat 57e. In eine nach **8.3.1** *in situ*-Darstellung vorbereitete Lösung von **LiPe** wird bei RT trockenes Kohlendioxid

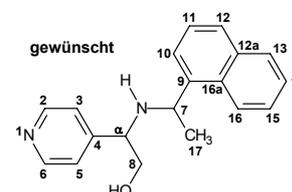
eingeleitet, wobei die Farbe sofort von tiefrot zu leuchtend gelb umschlägt, die Temperatur der Lösung leicht ansteigt (ΔT 5-10 °C) und ein voluminöser Niederschlag entsteht. Zur besseren Filtrierbarkeit kann der THF-Lösung etwa das gleiche Volumen *n*-Pentan zugesetzt



und die Mischung 1 h bei RT gerührt werden. Das abgefrittete Produkt wird sorgfältig im Vakuum getrocknet (2 d). Ausbeute: 73 %, 1.1 Moleküle THF. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , RT): δ = 1.09 (s, 9H, H11), 1.73 (s, 3H, H9), 4.82 (s, 1H, H α), 7.47 (d, 2H, 3J = 6.15 Hz, H3/5), 8.37 (dd, 2H, 3J = 5.83 Hz, 4J = 1.40 Hz (H2/6)). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6 , RT): δ = 14.2 (CH₃, C9), 27.5 (C11), 39.7 (C10), 69.9 (C α), 122.9 (C3/5), 148.5 (C2/6), 152.1 (C4), 172.3 (C=O, C8), 176.5 (C=N, C7). IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 2963 (Alkyl), 2871, 1643 (C=O), 1604 (Pyr), 1364, 1304. MS (ESI, negativ): m/z (%) = 473 (39) für $[\text{Li}(\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2)_2]^-$, 713 (63) für $[\text{Li}_2(\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2)_3]^-$.

Versuche zur Derivatisierung der Lithiumcarboxylate 57c und 57e. 1) *Reduktion des Lithiumcarboxylats 57c zum Alkoholat 71c:* Nach dem Einleiten von CO₂ in eine nach **8.3.1** *in situ*-Darstellung vorbereitete THF-Lösung von 3.2 mmol **LiPc** wurde 2 h bei RT gerührt,

das überschüssige CO₂ 20 min mit Argon ausgetrieben, die Lösung auf 0 °C gekühlt und 0.104 g (2.74 mmol) LiAlH₄ zugesetzt. Man ließ auf RT kommen, rührte 1 h bei RT, ließ 2 Tage bei RT stehen, gab noch einmal 0.068 g (1.79 mmol) LiAlH₄ dazu und erhitzte anschließend 6 h unter Rückfluss (THF, 65 °C). Bei

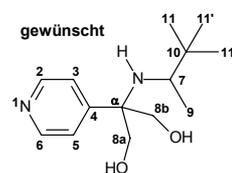


der ersten Zugabe des LiAlH₄-Pulvers zur Suspension des Carboxylats war eine deutliche Blasenentwicklung zu erkennen. Es trat eine Farbänderung von leuchtend orange (Carboxylat) über goldgelb (unmittelbar nach LiAlH₄-Zugabe) zu rotbraun auf. Etwa 30 min nach LiAlH₄-Zugabe fiel ein voluminöser Niederschlag aus, der sich beim Kochen unter Rückfluss nicht auflöste und rotbraun färbte. Nach dem Abkühlen wurden bei 0 °C 3 ml Eiswasser zugegeben (heftige Blasenentwicklung), 1 h bei RT gerührt (allmähliche

Farbänderung von rotbraun zu gelb), das THF größtenteils entfernt, der gelborange Rückstand mit 30 ml Wasser aufgenommen (weißer Niederschlag – Aluminiumhydroxid, gelbe Wasserphase), 3 x mit je 30 ml Methylenchlorid extrahiert, die vereinigten Extrakte über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend das Lösungsmittel vollständig entfernt, woraus ein gelbes, schwach riechendes Öl resultierte. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gibt es nur wenige Hinweise auf das Vorhandensein des gewünschten Alkohols. Neben den beiden *E/Z*-Isomeren von **3c** deuten folgende Signale auf das Produkt hin. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 4.73$ ($\text{H}\alpha$), 8.65 (d, 2H, $^3J = 6.20$ Hz, H2/6).

2) Reduktion des Dicarboxylats **64e** zum Dialkoholat **70e**

Nach dem Einleiten von CO_2 in eine nach **8.3.1 in situ-Darstellung** vorbereitete THF-Lösung von **LiPe** wurde 2 h bei RT gerührt, das überschüssige CO_2 20 min mit Argon ausgetrieben, die Lösung auf -78°C gekühlt und 3.0 ml (4.8 mmol) *n*-BuLi innerhalb von 30 min zugetropft. Die Suspension färbte sich von orangerot über schokoladenbraun zu gelb, ein dicker



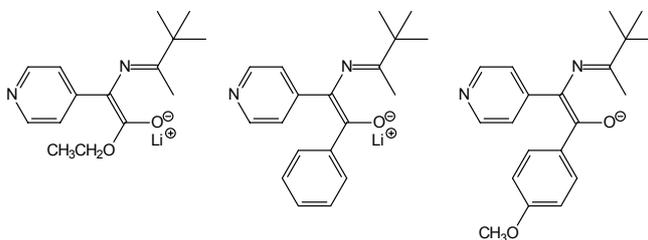
Niederschlag fiel aus und eine leichte Blasenentwicklung war zu beobachten. Nach der Zugabe der Hälfte der *n*-BuLi-Lösung ließ man auf RT erwärmen, tropfte weiter zu und rührte 5 h bei RT. Danach wurde bei RT CO_2 in die Suspension eingeleitet. Die Suspension hellte sich zu zitronengelb auf, verdickte sich zusehends und erwärmte sich leicht ($5\text{--}10^\circ\text{C}$). Nach 2 h Rühren bei RT wurde das überschüssige CO_2 mit Argon 20 min ausgetrieben, die Suspension auf 0°C gekühlt und 0.257 g (6.77 mmol) LiAlH_4 fest zugegeben. Auch hier trat eine leichte Blasenentwicklung auf. Man rührte 2 h bei RT, wobei sich die Suspension langsam zu schokoladenbraun verfärbte. Bei 0°C wurden 0.49 ml Eiswasser zugegeben, das THF nahezu vollständig entfernt, der gelborange Rückstand mit 30 ml Wasser aufgenommen (weißer Niederschlag – Aluminiumhydroxid, gelbe Wasserphase), 3 x mit je 30 ml Methylenchlorid extrahiert, die vereinigten Extrakte über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend das Lösungsmittel vollständig entfernt, woraus ein gelbes, schwach aminig-riechendes Öl resultierte. Die NMR-Spektren zeigen ein ca. 1 : 1-Gemisch von Azomethin **3e** und einer zweiten Verbindung, vermutl. **70e**, aber die Signale im $^1\text{H-NMR}$ sind teilweise überlagert und außerdem leicht verbreitert, so dass Kopplungsmuster schwierig zu erkennen sind. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO-d_6 , RT): $\delta = 0.6$ (d, 3H, $^3J = 6.4$ Hz, H9, CH_3), 0.86 (s, 9H, $\text{H}11^{(m)}$, *t*-Bu), 2.17 (m, 1H, vermutl. H7), 3.39 (vermutl. t, 4H, $\text{H}8^{a/b}$), 4.86 (s, breit, 1H, vermutl. NH), 7.36 (d, 2H bzw. 4H, $^3J = 5.6$ Hz, H3/5 beider Verbindungen), 8.47 (m – 2 überlagerte Dubl., 4H, H2/6). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, DMSO-d_6 , RT): $\delta = 19.0$ (C9, CH_3), 26.8 ($\text{C}11^{(m)}$, *t*-Bu), 60.6 (vermutl. $\text{C}\alpha$), 61.6 (vermutl. C7, CH), 64.6 (vermutl. $\text{C}8a/b$, CH_2), 65.8 (vermutl. $\text{C}8a/b$, CH_2), 123.4 (C3/5), 149.7 (C2/6), 153.8 (C4). MS (DEI): m/z (%) = 223 (100) [(M+H-30) $^+$].

8.4.2 Reaktion von LiPa mit Cp₂TiCl₂

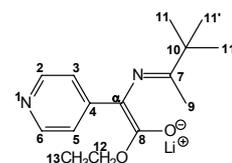
Zu einer Lösung von 1.824 g (6.70 mmol) Azomethin **3a** in 20 ml Diethylether werden bei –70 °C 4.2 ml (6.70 mmol) *n*-BuLi-Lösung (1.6 M in Hexan) zugegeben. Die Lösung färbt sich sofort tiefrot (nicht so intensiv wie bei Verwendung von THF). Der bei zunehmender Erwärmung ausfallende rote Niederschlag wird nach 3 h Rühren bei RT abfiltriert und im Vakuum getrocknet: Ausbeute: 98 %. 1 Mol Diethylether enthalten. Der Niederschlag wird in 20 ml THF gelöst (tiefblaubeerfarbene Lösung) und bei RT mit 0.825 g (3.30 mmol) Cp₂TiCl₂ versetzt. Nach 2 h Rühren bei RT wurde die Suspension eines hellen Niederschlags (evtl. LiCl) in einer violetten Lösung bei –20 °C aufbewahrt. Auf dem sich absetzenden Niederschlag kristallisierten helle (farblose) Kristalle. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert, der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das Dekantat wurde mit Diethylether überschichtet und bei RT gelagert. Daraus wuchsen weitere helle, farblose Kristalle, die einer Kristallstruktur zugänglich waren.

8.4.3 Reaktionen von LiPe mit Carbonsäureestern 76a-d

Das Reaktionsverhalten gegenüber Estern wurde am Beispiel des Lithium-4*H*-pyridin-1-ids **LiPe** untersucht. **Allgemeine Arbeitsvorschrift.** In eine nach **8.3.1 in situ-Darstellung** vorbereitete Lösung von 4.8 oder 3.2 mmol des Lithium-4*H*-pyridin-1-ids **LiPe** werden bei –30 °C oder RT 4.8 bzw. 3.2 mmol des Carbonsäureesters **76** gegeben. Dabei hellt sich die Farbe der THF-Lösung auf. Nach 2-4 h Rühren bei RT erhitzt man die Lösung 3-7 h unter Rückfluss. In Abhängigkeit vom verwendeten Ester fällt nach 2-5 h ein gelber Niederschlag aus. Der Niederschlag wird entweder inert abfiltriert oder die Suspension zur weiteren Derivatisierung verwendet.



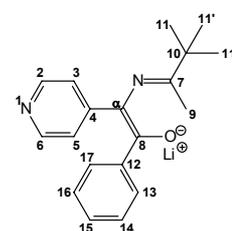
Pyridin-4-yl-*N*-(1,2,2-trimethylpropyliden)methan-amino-essigsäureethylester-lithium-enolat 78a. ¹H-NMR (250 MHz, DMSO-d₆, RT): δ = 1.02-1.16 (m, 12H, *t*-Bu, CH₃ der Estergruppe), 1.60 (s, 3H, CH₃), 3.86 (q, ³*J* = 7.07 Hz, CH₂ der Estergruppe), 7.02 (s, 2H, breit, H3/5), 7.57 (d, 2H, ³*J* = 6.23 Hz, H2/6). ¹³C-NMR (62.5 MHz, DMSO-d₆, RT): δ = 14.9 (CH₃), 15.4 (CH₃), 28.5 (*t*-Bu), 39.4 (10), 55.4 (C12), 95.4 (Cα), 112.5 (C3/5), 145.3 (C4), 146.2 (C2/6), 159.1 (C8), 169.4 (C7).



Der NMR-Probe wurden 0.1 μl Wasser zugesetzt und erneut vermessen, wobei vor allem das ^{13}C -NMR-Spektrum die Hydrolyse sowie die Decarboxylierung des Esters **77a** zeigt: **Pyridin-4-yl-*N*-(1,2,2-trimethylpropyliden)methanaminoessigsäureethylester 77a**. ^{13}C -NMR (62.5 MHz, DMSO- d_6 , RT): $\delta = 13.9, 18.3$ (CH_3 von Ethanol), 24.6 (*t*-Bu von **77a**), 52.4 ($\text{C}\alpha$ von **3e**), 56.0 (CH_2 von Ethanol), 60.9 (CH_2 der Estergruppe), 65.1 ($\text{C}\alpha$ von **77a**), 122.1 - 123.0 (3 Signale, groß – **3e**, 2 klein – **77a**, **1**), $148.2, 149.1, 149.3, 150.5, 169.8$ ($\text{C}=\text{O}$ von **77a**), 177.0 ($\text{C}7, \text{C}=\text{N}$ von **3e**), 179.8 ($\text{C}=\text{N}$ von **77a**). Nach einem Tag sieht man im ^1H -NMR-Spektrum nur noch die Signale von Ethanol, dem Azomethin **3e** und wenig 4-Picolylamin (**1**).

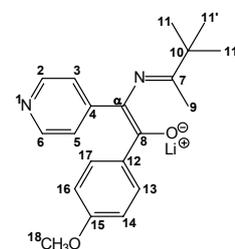
Pyridin-4-yl-*N*-(1,2,2-trimethyl-propyliden)methanaminomethyl-phenyl-keton-lithium-

enolat 78b. ^1H -NMR (250 MHz, DMSO- d_6 , RT): $\delta = 0.95$ (s, 9H, *t*-Bu, H11/11'/11''), 1.32 (s, 3H, CH_3 , H9), 7.02 - 7.15 (m, 3H, H14/15/16), 7.35 (d, 2H, $^3J = 6.79$ Hz, H13/17), 7.66 (s, breit, 2H, H3/5), 7.92 (d, 2H, $^3J = 5.69$ Hz, H2/6). ^{13}C -NMR (62.5 MHz, DMSO- d_6 , RT): $\delta = 14.8$ (CH_3 , C9), 25.1 (THF), 27.6 (*t*-Bu, C11), 39.4 (C10), 67.0 (THF), 113.9 ($\text{C}\alpha$), 115.4 (C3/5), 125.2 (C15), 126.0 (14/16), 128.4 (C13/17), 144.6 (C12), 147.2 (C4), 147.3 (C2/6), 166.2 (C8), 172.4 (C7). MS (DEI): m/z (%) = 307 (100) $[(\text{M}+2\text{Li})^+]$.



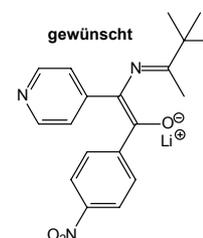
Pyridin-4-yl-*N*-(1,2,2-trimethyl-propyliden)methanaminomethyl-4-methoxyphenylketon-

lithium-enolat 78c. ^1H -NMR (200 MHz, DMSO- d_6 , RT): $\delta = 1.01$ (s, 9H, *t*-Bu, H11), 1.30 (s, 3H, CH_3 , H9), 3.68 (s, 3H, OCH_3 , H18), 6.67 (d, 2H, $^3J = 8.61$ Hz, H13/17), 7.32 (d, 2H, $^3J = 8.61$ Hz, H14/16), 7.59 (s, breit, 2H, H3/5), 7.86 (d, 2H, $^3J = 5.80$ Hz, H2/6). ^{13}C -NMR (50 MHz, DMSO- d_6 , RT): $\delta = 15.1$ (CH_3 , C9), 26.1 (THF), 27.8 (*t*-Bu, C11), 39.7 (*t*-Bu, C10), 54.9 (OCH_3 , C18), 67.0 (THF), 111.4 (C13/17), 113.9 ($\text{C}\alpha$), 115.4 (C3/5), 129.7 (C14/16), 139.6 (C12), 147.2 (C2/6), 149.1 (C4), 157.3 (C15), 166.1 (C8), 172.1 (C7).

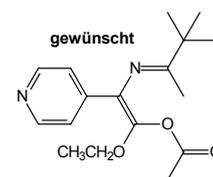


Ausnahme: 4-Nitrobenzoesäureethylester (76d). Nach Zugabe des Esters **76d** bei RT erwärmte sich die Lösung leicht, färbte sich rotbraun, und es entstand sehr wenig gelber Niederschlag. Nachdem nach 1 h bei RT keine weiteren Änderungen auftraten, wurde die Suspension 5 h unter Rückfluss erhitzt, wobei sich die Farbe zu einem sehr dunklen Graubraun änderte. Da kein weiterer Niederschlag ausgefallen war, ist die Lösung mit

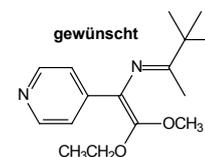
1 ml Wasser gequench, das THF vollständig entfernt und der dunkelbraune zähe Rückstand mit 20 ml Wasser aufgenommen worden. Es wurde 2 x mit 30 ml Chloroform extrahiert, das Extrakt über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel vollständig entfernt. Das ^1H -NMR-Spektrum des braunen Schaums zeigt hauptsächlich das Ausgangsimin **3e**.



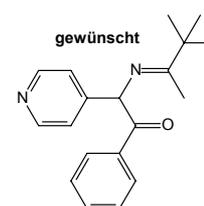
Derivatisierungsversuche. Nach Umsetzung von 4.8 mmol **LiPe** mit **76a** (Diethylcarbonat): In die Suspension wurden 1.026 ml (14.4 mmol) Acetylchlorid bei 0 °C über einen Zeitraum von 30 min zugetropft (Spritze). An der Eintropfstelle färbte sich die Suspension dunkelrot. Man rührte 2 h bei RT, engte die THF-Lösung unter nicht-inerten Bedingungen auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens ein und versetzte sie mit 20 ml eiskalter verdünnter Na₂CO₃-Lösung. Nach 1 h Rühren bei 5-10 °C wurde die wässrige Lösung 3 x mit je 20 ml Chloroform ausgeschüttelt, das Extrakt über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel vollständig entfernt. Das erhaltene orangene Öl wies einen zart-fruchtigen Geruch auf (ähnlich zu Acetessigester, aber schwächer). Nach längerer Lagerung (1 Woche) färbte sich das Öl zunehmend rotbraun und setzte einen Geruch nach Pinakolon (**2e**) frei. Die folgende Auflistung der ¹H-NMR-Signale ist nur als Orientierung gedacht, da eine zweifelsfreie Zuordnung aus dem Rohprodukt nicht möglich war. ¹H-NMR (250 MHz, DMSO-d₆, RT): δ = 3.64, 3.67, 3.69, 4.01, 4.03, 4.07, 4.15, 4.17, 4.65 (s), 5.02 (s), 5.14 (s), 5.27 (s), 5.99 (q), 6.75 (s, breit), 7.17 (d), 7.36 (d), 7.61 (d), 7.77-7.88 (m), 8.15 (d), 8.51-8.59 (m), 8.72 (d), 8.86 (d).



Nach Umsetzung von 4.8 mmol **LiPe** mit **76a** (Diethylcarbonat): In die Suspension wurden 0.6 ml (1.368 g, 0.01 mmol) Methyljodid bei RT innerhalb von 15 min zugetropft. Bei den ersten Tropfen ist eine leichte Blasenbildung zu beobachten. Die Suspension wies nach Zugabeende eine orangefarbene Farbe auf, die sich aber zunehmend zu braun vertiefte. Der Niederschlag löste sich allmählich auf. Das THF wurde unter inerten Bedingungen entfernt (Kälte-destillation) und das rotbraune Öl mit 10 ml Pentan versetzt. Es setzte keine Kristallisation ein. Auch bei Rückverdünnung mit 5 ml trockenem THF blieb das Öl unlöslich in dem Lösungsmittelgemisch. Das Öl war keiner NMR-Untersuchung zugänglich. Der Ansatz wurde unter nicht-inerten Bedingungen in Methanol aufgelöst, wobei die Lösung eine tiefgrüne Farbe annahm, die sich aber nach längerem Stehen an der Luft (2-4 h) braunrot färbte.



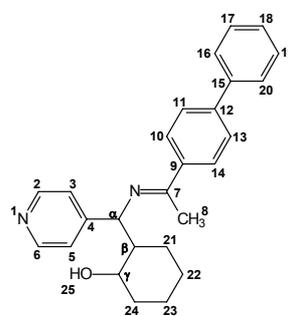
Nach Umsetzung von 4.8 mmol **LiPe** mit **76b** (Benzoessäureethylester): Die Suspension wurde mit 1 ml Wasser gequenchet. Der Niederschlag löste sich dabei nahezu vollständig auf. Unter nicht-inerten Bedingungen wurde das THF vollständig entfernt, das orangefarbene Öl mit 30 ml Wasser versetzt und 15 min gerührt. Auf der Wasserphase bildete sich eine orangefarbene zweite Phase, die mit 30 ml Chloroform aufgenommen wurde. Während des Trocknens über Na₂SO₄ entfärbte sich die Lösung von orange zu hellgelb. Nach der vollständigen Entfernung des Lösungsmittels erhielt man ein schmutzig-gelbes Öl. ¹H-NMR (250 MHz,



CDCl_3 , RT): δ = 1.02 (s), 1.09 (s), 1.14 (s), 1.16 (s), 1.19 (s), 1.42 (t, CH_3 der Esterfunktion, Benzoessäureethylester), 1.61 (s), 1.68 (s), 1.89 (s), 2.16 (s), 3.94 (s, evtl. CH_2 von 4-Picolylamin), 4.40 (q, CH_2 der Esterfunktion, Benzoessäureethylester), 4.47, 4.85 (s, evtl. H_α vom gewünschten Produkt), 4.93 (q, vermutl. CH_2 von Ethanol), 7.42-7.49 (m, Ph, Benzoessäureethylester), 7.56 (m, H3/5, evtl. 2 überlagerte dd), 8.05-8.09 (m, Benzoessäureethylester), 8.58 (m, H2/6, evtl. 2 überlagerte dd), 8.92 (m, H2/6 eines weiteren Pyridinrings).

8.4.4 Reaktion von LiPb mit Cyclohexenoxid

Zu einer nach 8.3.1 *in situ*-Darstellung vorbereiteten tief blauvioletten Lösung von 3.2 mmol LiPb in THF werden 0.312 g (3.2 mmol) Cyclohexenoxid bei RT zugeben, wobei keine unmittelbare Änderung auftritt, und 2 h unter Rückfluss erhitzt (THF, 65 °C). Nach einer halben Stunde unter Rückfluss zeigt sich eine deutliche Farbaufhellung zu orange. Nachdem durch Kühlung auf +4 °C aus der Lösung keine Kristalle erhalten wurden, ist die Lösung halbiert worden. Die erste Hälfte (10 ml) wurde in ein Zweiphasensystem aus 10 ml Wasser und 20 ml Chloroform eingerührt, die orangegelbe organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase ein zweites Mal mit 20 ml Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Extrakte 2x mit je 20 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem vollständigen Entfernen des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand aus Diethylether/*n*-Hexan umkristallisiert. Beim langsamen Verdunsten des Diethylethers aus dem Gemisch kristallisierte der 3-Iminoalkohol **79b** in winzigen Rosetten. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , RT): δ = 0.85-2.04 (m, 9H, 4 x CH_2 , Cyclohexyl, H_β), 2.21 (s, 3H, CH_3), 3.44-3.55 (m, 1H, H_γ), 4.87 (d, 1H, 3J = 2.50 Hz, H_α), 6.50 (s, 1H, OH, breit), 7.34 (dd, 2H, 3J = 4.58 Hz, 4J = 1.48 Hz, H3/5), 7.37-7.50 (m, 3H, H17/18/19), 7.59-7.65 (m, 4H, H11/13, H16/20), 7.87 (dd, 2H, 3J = 6.61 Hz, 4J = 1.90 Hz, H10/14), 8.57 (dd, 2H, 3J = 4.46 Hz, 4J = 1.58 Hz, H2/6). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, CDCl_3 , RT): δ = 15.3 (CH_3), 24.0, 24.9, 25.7, 31.6 (CH_2 , Cyclohexyl), 35.4 (C_β), 48.0, 68.9/ 71.3 (C_α , C_γ), 123.6 (C3/5), 127.2, 127.3, 127.8, 128.9, 138.6, 140.2, 143.3, 149.1 (C4), 150.2 (C2/6), 166.3 (C=N). MS (EI): m/z (%) = 384 (12) [M^+], 369 (18) [($\text{M}-\text{CH}_3$) $^+$]. Elementaranalyse für $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$ [384.52]: Ber. C, 81.20, H, 7.35, N, 7.29, O, 4.16. Gef. C, 80.45, H, 7.44, N, 6.97.



Die zweite Hälfte der Lösung (10 ml) wurde mit 0.225 g (1.6 mmol) Methyljodid versetzt. Dabei färbte sich die Lösung rotbraun. Aus dem vollständigen Entfernen des THFs resultierte ein zäher brauner Rückstand, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Vielzahl nicht zuordenbarer Signale aufwies. Der Ansatz wurde verworfen.

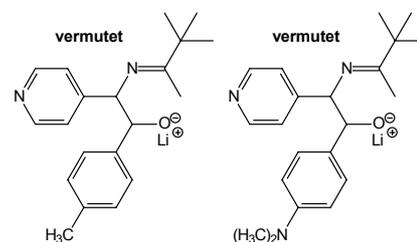
8.4.5 Reaktionen von LiPe mit *p*-Tolylaldehyd und 4-*N,N*-Dimethylaminobenzaldehyd

Das Reaktionsverhalten wurde ausschließlich am Lithium-4*H*-pyridin-1-ylid **LiPe** und *p*-Tolylaldehyd und 4-*N,N*-Dimethylaminobenzaldehyd untersucht.

Zu einer nach **8.3.1 in situ-Darstellung** vorbereiteten Lösung von 4.8 mmol **LiPe** in THF werden bei RT 4.8 mmol des Aldehyds gegeben. Dabei erwärmt sich die Lösung um 5-10 °C, ihre Farbe hellt sich sofort von tiefrot zu hellorange auf, und es setzt eine leichte Trübung ein.

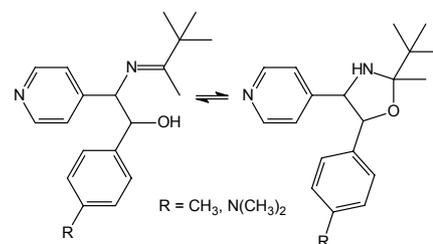
Im Fall des 4-*N,N*-Dimethylaminobenzaldehyds färbt sich

die Lösung purpurfarben, was auf Spuren von 4-Picolylamin (**1**) hindeutet. Bei längerem Stehen nimmt die Lösung eine kräftig gelbe Farbe an. Durch längeres Stehen bei RT (5 h bis 10 Tage), durch Kühlen, durch Einengen des Lösungsmittels oder durch Überschichten mit unpolaren Lösungsmitteln (z. B. Pentan) konnte keine Kristallisation erreicht werden. Das vollständige Entfernen des Lösungsmittels unter inerten Bedingungen resultierte in einem orangefarbenen Schaum, der einer NMR-Messung nur schwer zugänglich war. Die NMR-Spektren zeigen ein Gemisch aus Imin **3e** (Hauptanteil), *p*-Tolylaldehyd und zwei weiteren Verbindungen, die breite ¹H-NMR-Signale besitzen – vermutlich das Lithiumsalz des Alkoholats **81(-)** und/oder des Oxazolidin-3-ids **82(-)**. ¹H-NMR (250 MHz, DMSO-*d*₆, RT): δ = 0.94, 1.05, 1.08, 1.13, 1.99, 2.27, 2.32, 2.38, 3.01 (d), 4.40/4.42 (evtl. 2 x s oder 1 x d), 4.73 (s, breit), 5.29 (s), 5.67 (d), 6.95-7.30 (m), 7.40 (dd, ³J = 4.72 Hz, ⁴J = 1.51 Hz, H3/5 von **3e**), 7.73 (d), 7.89 (d, ³J = 6.06 Hz), 8.51 (dd, ³J = 4.44 Hz, ⁴J = 1.58 Hz, H2/6 von **3e**). ¹³C-NMR (62.5 MHz, DMSO-*d*₆, RT): δ = 13.7, 20.7 (3 Signale), 27.5 (2 Signale), 55.2 (3 Signale), 66.0, 67.0, 122.6 (C3/5 von **3e**), 126.2, 126.7, 127.0, 127.7, 128.1, 128.4, 128.5, 129.0, 129.2, 129.3, 133.1, 137.4, 138.5, 139.4, 143.7, 149.3 (C2/6 von **3e**), 150.3 (2 Signale), 165.5, 176.6 (C=N von **3e**), 180.0, 182.0.



Die Lösungen wurden weiteren Versuchen zur **Derivatisierung** unterzogen.

Hydrolyse – α-Iminoalkohole 81: Nach dem Entfernen des THF unter nicht-inerten Bedingungen wurde der orangefarbene zähe Rückstand (Schaum) mit 20 ml Wasser gerührt, wobei eine orangefarbene ölige Phase auf dem Wasser aufschwamm. Es wurde 3 x mit je 30 ml Chloroform extrahiert, die organische Phase über Na₂SO₄

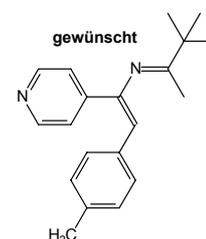


getrocknet und das Chloroform vollständig entfernt, woraus ein gelbes Öl resultiert. Die NMR-Messungen zeigen eine etwa 1:1-Mischung des α-Iminoalkohols **81** und des cyclischen 1,3-Oxazolidins **82**.

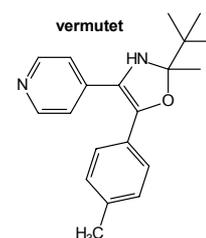
α -Iminoalkohol 81a und 1,3-Oxazolidin 82a (R = CH₃). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, RT): δ = 1.12 (s), 1.13 (s), 1.56 (s), 2.12 (s), 2.31, 2.32, 2.95 (s, breit), 4.11 (d, ³J = 5.71 Hz), 4.17 (d, ³J = 8.92 Hz), 4.51 (d, ³J = 8.90 Hz), 4.61 (s), 4.73 (d, ³J = 5.73 Hz), 7.01-7.22 (m), 8.39 (dd, ³J = 4.61 Hz, ⁴J = 1.52 Hz, H2/6), 8.45 (d, ³J = 6.08 Hz, H2/6). ¹³C-NMR (62.5 MHz, CDCl₃, RT): δ = 22.9 (3 Signale), 25.0, 25.5, 39.2, 44.3, 60.9, 64.8, 68.2, 77.2, 87.1, 100.6, 122.4, 122.7, 123.7, 126.6 (2 Signale), 128.4, 128.9, 129.1, 135.7, 137.3, 137.7, 137.8, 147.4, 148.9, 149.3, 149.9, 150.9, 178.0.

α -Iminoalkohol 81b und 1,3-Oxazolidin 82b (R = N(CH₃)₂). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, RT): δ = 1.11, 1.13, 1.16, 1.54, 2.12, 2.47 (breit), 2.91, 2.92, 3.01, 3.86 (s), 4.10 (evtl. d), 4.20 (evtl. d), 4.42 (evtl. d), 4.54 (s), 4.65 (d), 4.71 (s), 6.60-6.72 (m), 7.01-7.24 (m), 8.43-8.51 (m). MS (DEI): *m/z* (%) = 340 (12) [(M+H)⁺], 190 (100) [(M-150)⁺], (150 = 4-Dimethylaminobenzaldehyd). IR (AR): ν (cm⁻¹) = 3249 (breit, OH), 3050 (=C-H, Ar), 2960, 2872, 2808, 1775, 1655, 1604, 1563, 1523, 1481, 1446, 1415, 1353, 1223, 1186, 1164, 1134, 1063, 1040, 1001, 947, 817.

Eliminierung – 2-Aza-1,3-butadiene 84: 1) Nach der oben beschriebenen Hydrolyse wird das gelbe Öl in 40 ml THF gelöst und mit 3.05 g Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I – nach Brockmann) 1.5 h bei 40-50 °C gerührt. Dabei traten keine optischen Änderungen auf. Das Al₂O₃ wurde abfiltriert, 2 x mit wenig THF gespült und das THF vollständig entfernt. Das ¹H-NMR des gelben zähen Rückstandes zeigte keine Veränderungen zum vorhergehenden Spektrum (nach Hydrolyse). Daraufhin wurde der Rückstand (0.957 g, die 3.08 mmol des α -Iminoalkohols **81a** entsprechen würden) in 30 ml Triethylamin gelöst (gelbe Farbe) und bei 0 °C mit 0.588 g (3.08 mmol) *p*-Tosylchlorid (fest) versetzt. Nach 10 min Rühren bei 0 °C wird die Kühlung entfernt. Dabei vertieft sich die Farbe der Lösung über orangerot zu braunrot und nach weiteren 5 min fällt ein brauner, klumpiger und öliges Niederschlag aus. Die Suspension wird 10 h unter Rückfluss erhitzt, was aber nur zu einer starken Farbvertiefung zu braun-schwarz führt. Der schwarzbraune, ölige Rückstand, der nach dem Entfernen des Triethylamins vorlag, zeigte einen hohen Anteil an *p*-Tolylaldehyd, d. h. es erfolgte eine *Dealdolisierung*.

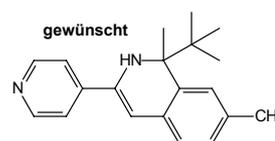


2) In einem weiteren Versuch wurden 3 h nach Zugabe des *p*-Tolylaldehyds zur Lösung von **LiPe** 0.917 g (4.81 mmol) *p*-Tosylchlorid portionsweise bei 0 °C innerhalb von 20 min zugesetzt. Nach der Zugabe der Hälfte fiel ein dicker orangefarbener Niederschlag aus. Wegen der besseren Rührbarkeit sind weitere 20 ml trockenes THF zugegeben worden. Danach wurde das Kühlbad entfernt. Bei RT wurde der



Niederschlag etwas dünner und die Farbe vertiefte sich zu schmutzig-orange. Nach 12 h Stehen bei RT wurden 0.486 g (0.670 ml, 4.80 mmol) Triethylamin aufeinmal zugespritzt und die Suspension 1 h unter leichtem Sieden bei 60 °C gerührt. Die Farbe hellte sich etwas auf, aber der Niederschlag nahm nur geringfügig ab. Nachdem das THF unter nicht-inerten Bedingungen nahezu vollständig entfernt war, rührte man den schmutzig-orangebraunen Rückstand mit 30 ml Wasser, brachte mit verdünnter NaOH-Lösung auf pH 8-9, extrahierte 3 x mit 30 ml Chloroform, trocknete über Na₂SO₄, entfernte das Chloroform vollständig und trocknete den zähen orangefarbenen Rückstand im Vakuum. Das ¹H-NMR-Spektrum gibt Hinweise auf das Vorliegen der diastereomeren Sulfonsäureester, des Ausgangsstoffs **2e** (Pinakolon) und mindestens zwei weiterer Verbindungen (evtl. das 2-Aza-1,3-dien **84** und/oder die isomeren oxidierten Ringschlussprodukte **85/86**). Der Rückstand wurde nochmal in 30 ml Triethylamin gelöst und 6 h unter Rückfluss erhitzt, wobei sich die Lösung braun-schwarz färbte (ähnlich zum vorangehenden Experiment). Der dunkle zähe Rückstand wurde einer säulenchromatographischen Trennung unterworfen – drei Fraktionen mit Essigsäureethylester und eine Fraktion mit Methanol. Die ¹H-NMR-Spektren der ersten drei Fraktionen zeigten die Signale von 4-Picolylamin (**1**), Pinakolon (**2e**) und *p*-Tolylaldehyd. Das ¹H-NMR-Spektrum der letzten Fraktion wies eine komplexe Zusammensetzung auf, die keine klare Zuordnung ermöglichte.

*Intramolekulare S_E-Reaktion am Aromaten des Aldehydteils durch ein Iminiumkation zum 1,2-Dihydrochinolin **83** (Pictet-Spengler-Reaktion):* Nach der Zugabe von 4.8 mmol *p*-Tolylaldehyd zur THF-Lösung von 4.8 mmol **LiPe** und 2 h Rühren bei RT wurde das THF unter nicht-inerten Bedingungen vollständig entfernt, das orangefarbene Öl mit 30 ml Wasser versetzt (leichte Erwärmung), 3 x mit 25 ml Chloroform ausgeschüttelt, das organische Extrakt über Na₂SO₄ getrocknet, das Chloroform vollständig entfernt und der zähe gelbe Rückstand sorgfältig (1 d) im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wurde unter Schutzgasatmosphäre in 40 ml trockenem Methylenchlorid gelöst, die gelbe, klare Lösung auf –75 °C gekühlt, und portionsweise 2.088 g (15.66 mmol) Aluminiumchlorid AlCl₃ über einen Zeitraum von 20 min zugegeben. Nach Zugabeende wurde die Kühlung weggenommen und 20 h bei RT gerührt. Bei langsamer Erwärmung färbte sich die Lösung zunehmend dunkler (dunkelgelb – orange – braun). ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, RT): δ = 0.81 (s), 0.91 (s), 1.05 (s), 1.06 (s), 1.47 (s), 1.67 (s), 2.05 (s), 2.20-2.31 (mehrere Singulets), 3.95 (evtl. dd oder AB-System), 3.40-3.55 (evtl. 2 d oder AB-System), 4.00 (s), 4.18 (d), 4.25-5.28 (mehrere Dubletts und Singulets), 6.95-7.27 (m), 7.50 (d, evtl. H3/5 eines Pyridinrings), 7.65 (d), 8.27-8.44 (mehrere d, vermutl. H2/6 von Pyridinringen). ¹³C-NMR (62.5 MHz, CDCl₃, RT): δ =



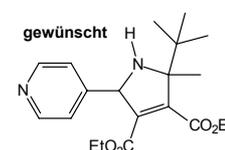
26.3, 29.5, 30.6, 31.1, 46.9, 72.1, 85.4, 125.6-155.5 (ca. 25 Signale), 167.9, 218.9 (C=O, *p*-Tolylaldehyd).

8.4.6 Reaktionen mit aktivierten Mehrfachbindungssystemen

Die Versuche beschränken sich hauptsächlich auf das Lithium-4*H*-pyridin-1-ylid **LiPe**. Zu einer nach **8.3.1 in situ-Darstellung** vorbereiteten Lösung von **LiPe** wird auf folgende Weise das Alken oder Alkin zugegeben:

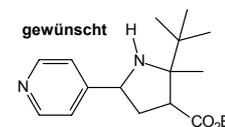
1) Acetylendicarbonsäurediethylester (**87e**)

Zugabe von 0.682 g (0.59 ml, 4.8 mmol) **87e** bei $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$, wobei nur eine geringfügige Farbänderung auftritt; bei RT nimmt die Lösung jedoch eine dunkelbraune Farbe an. Da nach einer Woche kein Niederschlag ausgefallen war, erfolgte die Hydrolyse, um zum gewünschten Cycloaddukt zu kommen. Dazu wurde die THF-Lösung mit 1 ml Wasser gequenchet (leichte Erwärmung), das THF unter verminderten Druck vollständig entfernt und der zähe schwarzbraune Rückstand mit 20 ml Wasser und 20 ml Chloroform behandelt. Die organische Phase trennte sich schlecht von der wässrigen Phase und musste lange über Natriumsulfat getrocknet werden (Na_2SO_4 einmal erneuert). Das Chloroform wurde vollständig entfernt und der braune Schaum im Vakuum getrocknet. Es sind hauptsächlich die Signale des Ausgangsimins **3e** und von 4-Picolylamin (**2**) zu sehen.



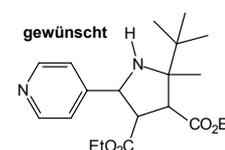
2) Acrylsäureethylester (**87b**)

Zugabe von 0.48 g (0.52 ml, 4.8 mmol) **87b** bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, wobei eine deutliche Farbaufhellung von tiefrot zu hellrot eintritt. Nach 6 h bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 2 h bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erfolgt nur noch eine leichte Farbaufhellung. Die Lösung wird mit 2 ml Wasser gequenchet, was zu einer zitronengelben Farbe der Lösung führt. Nach vollständiger Entfernung des THFs wird der zähe, zitronengelbe Rückstand mit 20 ml Wasser gerührt, die Lösung 2 x mit je 25 ml Ether extrahiert, das organische Extrakt über Na_2SO_4 getrocknet und bis zur Trockne eingeeengt. 1.2 g gelbes Öl. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein Gemisch aus 2-3 Verbindungen mit Pyridinring. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , RT): $\delta = 1.03$ (d), 1.09-1.25 (m aus Singulets und Triplets), 1.75 (s), 1.88 (s, 2 Signale), 2.25 (s), 4.08-4.16 (m, 2 oder 3 Quartetts), 4.48 (s), 7.12-7.29 (m), 7.35 (dd, $^3J = 4.45\text{ Hz}$, $^4J = 0.80\text{ Hz}$, H3/5), 8.46-8.55 (m, 3 Doublets).



3) Maleinsäurediethylester (**Z-87c**)

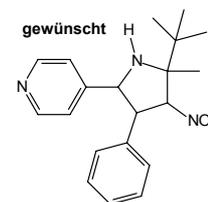
Zugabe von 0.626 g (0.78 ml, 4.8 mmol) **Z-87c** bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, wobei auch nach 2 h bei dieser Temperatur keine Änderung zu beobachten ist. Bei langsamer Erwärmung auf RT ändert sich die Farbe von tiefrot



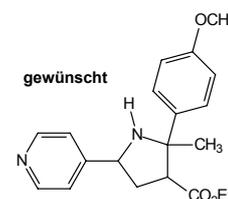
über hellrot zu gelborange. Nach 2 h bei RT hellt sich die Lösung weiter über grünlich-gelb zu schmutzig hellgelb auf. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 2) *Acrylsäureethylester* beschrieben, die Extraktion wurde aber mit Chloroform durchgeführt. Das $^1\text{H-NMR}$ des gelben Öls zeigte eine komplexe Mischung mehrerer Verbindungen – es sind Signale mehrerer Pyridinringe, *tert*-Butyl- und Methylgruppen sowie benzylicher CH-Gruppen (an der 4-Position des Pyridinrings) zu erkennen, aber eine eindeutige Zuordnung ist nicht möglich. Das Rohöl wurde nicht weiter aufgearbeitet.

4) ω -Nitrostyren (**87d**)

Zugabe von 0.717 g (4.81 mmol) **87d** portionsweise bei RT, wobei sich die Lösung zunehmend von tiefrot zu orangegelb aufhellt und etwa um 5 °C erwärmt. Nach 12 h bei RT wird das THF unter nicht-inerten Bedingungen nahezu vollständig entfernt und das orange Öl mit 20 ml Wasser gerührt. Danach wird die wässrige Lösung 3 x mit je 20 ml Chloroform extrahiert, das organische Extrakt über Na_2SO_4 und MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck nahezu vollständig entfernt. Das gelbe Öl ist nur in geringer Menge angefallen und weist einen starken Geruch nach Pinakolon (**2e**) auf. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennt man das Vorliegen mehrerer Verbindungen, bei denen es sich um Diastereomere handeln kann. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , RT): δ = 0.99-1.23 (mehrere Singulets, *t*-Bu), 1.44 (s), 1.60 (s), 1.62 (s), 1.72 (s), 1.89 (s), 2.16 (s), 3.73-4.28 (mehrere Dubletts und Multipletts), 4.46 (s), 4.63-4.97 (mehrere Dubletts und Multipletts), 6.86 (d), 7.10-7.29 (m), 8.38-8.51 (mehrere Dubletts). MS (DEI): m/z (%) = 340 (35) $[(\text{M}+\text{H})^+]$, 291 (18) $[(\text{M}-\text{NO}_2)^+]$. IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 3180 (breit), 3032 (=C-H, Ar), 2959, 2923, 2854 (CH_3 , CH), 1676, 1633 (schwach), 1600, 1549 (stark), 1495, 1453, 1414, (schwach), 1377, 1314 (mittel, breit), 1221 (schwach), 1137, 1065, 999 (schwach), 825, 762 (mittel), 698 (stark).



Umsetzung des Lithium-4H-pyridin-1-ids LiPd mit Acryl-säureethylester 87b. Zu einer nach **8.3.1 *in situ*-Darstellung** vorbereiteten Lösung von 3.2 mmol **LiPd** werden bei -20 °C 0.320 g (3.2 mmol) = 0.35 ml Acrylsäureethylester gegeben. Dabei hellt sich die tiefrote Lösung etwas auf, behält aber eine kräftig rote Farbe. Die Lösung wird 6 h bei -20 °C und 2 h bei RT gerührt. Nach 2 Tagen ist weder eine Farbänderung zu beobachten, noch ist ein Niederschlag (bei RT) ausgefallen. Das Lösungsmittel wird nicht-inert unter vermindertem Druck entfernt und das dunkelrote Öl in 15 ml Wasser eingerührt, wobei sich eine orangegelbe Lösung bildet, auf der rote Öltröpfchen schwimmen. Die wässrige Lösung wird 3 x mit je 15 ml Diethylether extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird die gelbe organische Phase bis zur Trockne eingengt. 0.894 g Rückstand. Das



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt vorallem die Signale von 4-Methoxyacetophenon (**2d**). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO-d_6 , RT): $\delta = 1.07\text{-}1.22$ (m, breit), 2.30 (s), 3.73 (s), 3.80 (s), 3.85 (s), 4.06-4.11 (m, breit), 4.67 (s), 6.89-7.06 (m, Dublett des Ph-Rings von **2d**), 7.20-7.51 (m, breit), 7.87-7.96 (m, Dublett des Ph-Rings von **2d**), 8.50-8.55 (m, breit).

Bei der Neutralisation der wässrigen Phase mit verd. Salzsäure färbt sich die Lösung an der Eintropfstelle kräftig rot, was sich aber nach Durchmischung der Phasen wieder zu gelb entfärbt. Die neutrale, gelbe Lösung wird ebenfalls 2 x mit je 25 ml Diethylether extrahiert, die Extrakte vereint, über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend das Lösungsmittel vollständig entfernt. 0.017 g Rückstand, der laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum fast ausschließlich aus 4-Methoxyacetophenon (**2d**) besteht; nur Spuren eines Pyridinderivats sind zu sehen.

8.5 Reaktionen der Azomethine **3** mit *p*-Tolylsäurechlorid oder Methyljodid und Base

8.5.1 *p*-Tolylsäurechlorid und Base – *N*-Acyl-4-iminomethylen-1,4-dihydropyridine

Methode A: 0.01 mol Azomethin **3** werden in 120 ml Benzen vorgelegt. Bei 0-5 °C tropft man in die klare, farblose Lösung 1.54 g (0.01 mol) *p*-Toluylsäurechlorid innerhalb von 15-20 min zu, wobei ein voluminöser orangefarbener Niederschlag des *N*-Acylpyridiniumsalzes **90** ausfällt – die Suspension wird schwer rührbar. Man lässt auf RT erwärmen und 20 min bei RT rühren. Es werden 1.01 g (0.01 mol) Triethylamin bei RT zugegeben und 20 min bei RT gerührt, wobei die Suspension dünner und etwas dunkler wird. Man erhitzt 30 min unter Rückfluss und filtriert die heiße Lösung. Der Filtrerrückstand wird 2 x mit 20 ml Benzen gewaschen. Das orangerote Filtrat wird auf die Hälfte eingeeengt und zur Kristallisation bei +4 °C aufbewahrt. Die ausgefallenen plättchen- oder nadelartigen Kristalle werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 25-35 %.

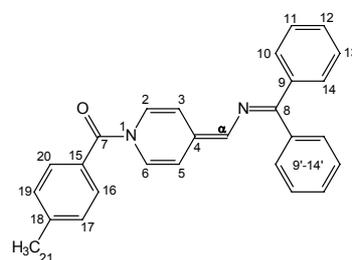
Methode B: Die Prozedur ähnelt im Grunde der Methode A, ersetzt aber Benzen durch Toluol und die Base Triethylamin durch Kalium-*tert*-butanolat, was die Verunreinigung des Produktes durch Triethylaminhydrochlorid vermeidet. Ausbeute: 25-35 %.

Methode C: Die dritte Methode bedient sich der Base NaH in Toluol. Die Reaktion wurde unter Schutzgasatmosphäre getestet. Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit des Natriumhydrids blieb die Ausbeute hinter denen der ersten beiden Methoden (A und B) zurück (< 10 %).

N-[(Diphenyl)methyliden]-1-[1-(4-methylbenzoyl)pyridin-

4(1*H*)-yliden]methanamin **91a. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , RT):**

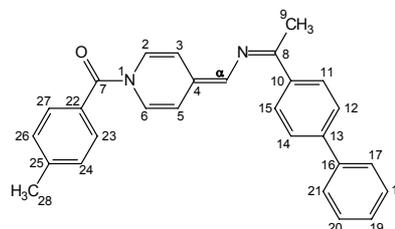
$\delta = 2.34$ (s, 3H, CH_3 , H21), 5.71 (dd, 1H, $^3J = 8.19$ Hz, $^4J = 2.06$ Hz, H5), 6.34 (s, 1H, $\text{H}\alpha$), 7.01 (t, 2H, H2/6), 7.11-7.28 (m, 8H),



7.37-7.42 (m, 5H), 7.58-7.61 (m, 2H). ^{13}C -NMR (62.5 MHz, CDCl_3 , RT): δ = 21.6 (CH_3 , C21), 111.3 ($\text{C}\alpha$), 114.8 (C3/5), 124.9 (C12/12'), 125.9 (C18), 128.1, 128.3, 128.5, 128.8, 129.1, 130.0, 130.8, 136.6 (C15), 140.2 (C4), 142.2 (C2/6), 159.5 (C7), 167.0 (C8).

***N*-[(1*E*)-1-(4-phenylphenyl)ethyliden]-1-[1-(4-methylbenzoyl)pyridin-4(1*H*)-yliden]-methanamin **91b**.**

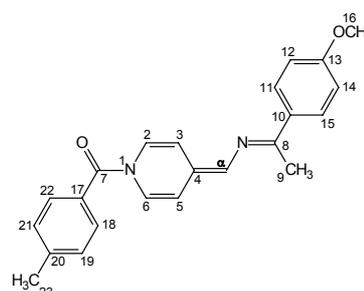
^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3 , RT): δ = 2.36 (s, 3H, CH_3 , H9), 2.46 (s, 3H, CH_3 , H28), 6.06 (dd, 1H, 3J = 8.25 Hz, 4J = 1.94 Hz, H5), 6.83 (s, 1H, $\text{H}\alpha$), 7.03 (dd, 1H, 3J = 8.40 Hz, 4J = 1.71 Hz, H3), 7.22 (d, 2H, 3J = 8.07 Hz, H2/6), 7.29-7.33 (m, 2H), 7.38-7.56 (m, 4H), 7.63-7.69 (m, 4H), 8.05 (dd, 2H, 3J = 6.67 Hz, 4J = 1.76 Hz, H11/15).



^{13}C -NMR (62.5 MHz, CDCl_3 , RT): δ = 14.4 (CH_3 , C9), 21.6 (CH_3 , C24), 111.2 ($\text{C}\alpha$), 114.9, 123.3 (C11/15), 125.8 (C25), 127.0, 127.1, 127.5, 128.3, 128.8, 129.4, 130.0 (C13), 130.6 (C22), 140.0 (16), 140.6 (C10), 141.6 (C2/6), 142.2 (C4), 155.9 (C7), 167.0 (C8).

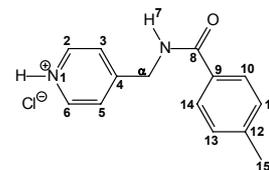
***N*-[(1*E*)-1-(4-methoxyphenyl)ethyliden]-1-[1-(4-methylbenzoyl)pyridin-4(1*H*)-yliden] methanamin **91d**.**

^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3 , RT): δ = 2.29 (s, 3H, CH_3 , H9), 2.45 (s, 3H, CH_3 , H23), 6.00 (dd, 1H, 3J = 8.19 Hz, 4J = 1.93 Hz, H5), 6.76 (s, 1H, $\text{H}\alpha$), 6.91 (dd, 2H, 3J = 6.88 Hz, 4J = 2.13 Hz, H11/15), 7.16 (d, 2H, 3J = 8.11 Hz, H2/6), 7.25-7.31 (m, 3H, H3/19/21), 7.51 (dd, 2H, 3J = 6.34 Hz, 4J = 1.73 Hz, H18/22), 7.92 (dd, 2H, 3J = 6.91 Hz, 4J = 2.16 Hz, H12/14). ^{13}C -NMR (62.5 MHz, CDCl_3 , RT): δ = 14.7 (CH_3 , C9), 21.9 (CH_3 , C23), 55.7 (OCH_3 , C16), 111.6 ($\text{C}\alpha$), 113.9 (C12/14), 114.1 (C3), 115.3 (C5), 122.8 (C10), 128.5, 129.1, 129.3 (C20), 130.0, 134.3 (C17), 142.5 (C4), 150.1 (C2/6), 156.6 (C13), 161.0 (C7), 167.4 (C8).



N*'-(4-Methylbenzoyl)-4-picolylamin-hydrochlorid **93* (vermutete Struktur). Zitronengelbes, fluoreszierendes Pulver. Zu einer Lösung von 0.533 g (1.86 mmol) Azomethin **3b** in 20 ml THF wurden bei RT innerhalb von 10 min 0.495 ml (0.579 g, 3.74 mmol) *p*-Tolylsäurechlorid gegeben. Die Lösung färbte sich prompt orange, und ein voluminöser Niederschlag fiel aus. Nach 1.5 h Rühren bei RT wurde auf -78°C gekühlt und Kalium-*tert*-butanolat in einer Portion zugesetzt. Erst nach langsamer Erwärmung auf RT zeigten sich Veränderungen in Farbe und Niederschlag. Nach 5 h Rühren bei RT wurden 0.225 ml (0.254 g, 1.88 mmol) Phenylisothiocyanat zugegeben. Nach 4.5 h Rühren bei RT waren keine sichtbaren Veränderungen zu erkennen, woraufhin die Suspension 3 h unter Rückfluss (THF, 65°C) erhitzt wurde. Dabei änderte sich die Farbe von orangerot zu braun, der Niederschlag war weniger dick und hat eine gelbgrünliche Farbe. Der Niederschlag wurde unter inerten

Bedingungen isoliert, getrocknet und mittels NMR untersucht. Der Niederschlag ist ein Gemisch aus dem Amidhydrochlorid (ca. 70-75 %) und einer nicht identifizierbaren Verbindung (ca. 25-30 %). Der Niederschlag wurde unter nicht-inerten Bedingungen in Ethanol umkristallisiert, wobei ein weißer Rückstand in Ethanol blieb, bei dem es sich um Kaliumchlorid und vermutlich den Harnstoff aus PhNCS und **1** (oder dessen Pyridiniumsalz) handelte. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO- d_6 , RT): δ = 2.36 (s, 3H, CH₃, H15), 4.74 (d, 1H, 3J = 6.00 Hz, H α), 7.31 (d, 2H, 3J = 7.94 Hz, H11/13), 7.91 (d, 2H, 3J = 8.21 Hz, H10/14), 7.99 (d, 2H, 3J = 6.64 Hz, H3/5), 8.88 (d, 2H, 3J = 6.67 Hz, H2/6), 9.48 (t, 3J = 5.79 Hz, 1H, NH, H7). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, DMSO- d_6 , RT): δ = 21.0 (CH₃, C15), 42.3 (C α), 124.8 (C3/5), 127.4 (C10/14), 128.8 (C11/13), 130.6 (C12), 141.4 (C2/6) 141.6 (C9), 160.1 (C4), 166.6 (C8). IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3261 (N-H, schmal), 3057 (=C-H, Ar), 2453 (NH, breit, Ammonium-, Pyridiniumsalze), 2065, 1975, 1653, 1638 (C=O), 1612, 1538, 1500, 1403, 1367, 1323, 1302, 1270, 1186, 1001, 835, 752, 636. MS (DEI): m/z (%) = 226 (67) [(M-HCl)⁺], 119 (100) [(4-CH₃-C₄H₆-CO)⁺].

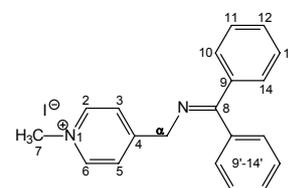


8.5.2 Methyliodid und Base – *N*-Methyl-4-iminomethylen-1,4-dihydropyridine

Die Experimente wurden mit dem Azomethin **3a** unter inerten Bedingungen (Schutzgas, trockene Lösungsmittel) durchgeführt. 1.91 g (5.53 mmol) **3a** werden in 25 ml Toluol gelöst. 0.79 g (5.54 mmol) Methyliodid werden bei RT zugegeben, wobei sich die Lösung schlagartig gelb färbt und eine leichte Trübung einsetzt. Man rührt die Lösung 30 min bei RT und erhitzt dann 1 h unter Rückfluss (Toluol, 110 °C). Dabei fällt das *N*-Methylpyridiniumsalz [**3aCH₃I**] aus einer orangegelben bis hellroten Lösung als hellgrüner Niederschlag an.

N-(Diphenyl)methylen-*N'*-methyl-(1-methylpyridin-4-yl)methan ammoniumiodid

[**3aCH₃I**]. 1.077 g (2.60 mmol). Ausbeute: 47.1 %. $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, DMSO- d_6 , RT): δ = 4.35 (s, 3H, CH₃, C7), 4.81 (s, 1H, H α), 7.32 (d, 2H, 3J = 7.75 Hz, H10/14), 7.45-7.60 (m, 6H, H11-13/H11'-13'), 7.68 (d, 2H, 3J = 8.25 Hz, H10'/14'), 8.19 (d, 2H, 3J = 6.72 Hz, H3/5), 8.93 (d, 2H, 3J = 6.64 Hz, H2/6). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, DMSO- d_6 , RT): δ = 47.3 (CH₃, C7), 55.0 (C α), 125.8 (C3/5), 127.3 (C10/14), 128.2, 128.4 (C10'/14'), 129.0, 129.1, 130.7 (H11-13/H11'-13'), 135.5 (C8), 138.7 (C8'), 144.9 (C2/6), 159.8 (C4), 170.2 (C8).

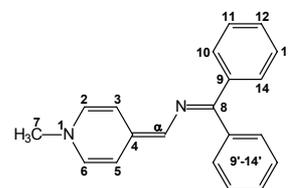


Nach Abkühlung auf RT werden 0.62 g (5.50 mmol) Kalium-*tert*-butanolat zugegeben, wobei die Lösung nur wenig dunkler wird und sich der grüne Niederschlag kaum verändert. Die

Suspension wird 1 h unter Rückfluss erhitzt (Toluol, 110 °C). Nach etwa ½ h hat die Suspension eine kräftig rote Farbe angenommen und sich der Niederschlag weitgehend aufgelöst. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Reaktionsgemisch filtriert. Das ¹H-NMR des Filtrerrückstands zeigt das Vorliegen zweier *N*-Methyl-1,4-dihydropyridinsysteme – von **95a** und vermutlich von **96a**. Der Niederschlag wird unter inerten Bedingungen in trockenem Toluol umkristallisiert, wodurch man wenig des sauberen 1,4-Dihydropyridins **95a** als kräftig dunkelrotes Pulver erhält. Das Lösungsmittel des Filtrats wird unter inerten Bedingungen nahezu vollständig entfernt, was in einem zähen dunkelroten Rückstand resultiert.

***N*-(Diphenyl)methylen-*N'*-methyl-(1-methylpyridin-4(1*H*)-yliden)methanamin 95a.** 0.252 g (0.799 mmol) rotes Pulver, Filtrerrückstand, umkristallisiert aus Toluol. Ausbeute: 15.9 %.

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-*d*₆, RT): δ = 3.18 (s, 3H, CH₃, H7), 5.59 (dd, 1H, ³*J* = 7.60 Hz, ⁴*J* = 2.40 Hz, H5), 6.51 (dd, 1H, ³*J* = 7.60 Hz, ⁴*J* = 1.60 Hz, H3), 6.65 (d, 1H, ³*J* = 7.60 Hz, H6), 6.76 (dd, 1H, ³*J* = 7.60 Hz, ⁴*J* = 2.40 Hz, H2), 7.09-7.28 (m, 6H, H11-13/H11'-13'), 7.34-7.52 (m, 4H, H10/14, H10'/14'). ¹³C-NMR (50 MHz, DMSO-*d*₆,

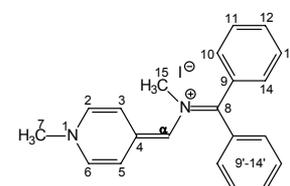


RT): δ = 41.1 (CH₃, C7), 108.3 (C_α), 111.2 (C3), 113.4 (C5), 126.1, 126.8 (C12), 127.6 (C12'), 128.0, 128.8, 129.1, 134.9 (C9), 135.1 (C9'), 137.0 (C2), 137.3 (C6), 141.1 (C4), 146.7 (C8). IR (ATR): ν (cm⁻¹) = 3053 (=C-H, Ar), 2895, 1654, 1549, 1471, 1435, 1414, 1357, 1314, 1214, 1189, 1112, 950, 820, 801, 765, 691. UV, 0.38 mg in 25 ml CHCl₃: λ (ε) = 462 (1.34), 320 (0.21), 257 (0.47) nm. Elementaranalyse für C₂₀H₁₈N₂ (286.40): Ber. C, 83.87, H, 6.35, N, 9.78. Gef. C, 83.79, H, 6.09, N, 9.75.

***N*-(Diphenylmethylen)-*N'*-methyl(1-methylpyridin-4(1*H*)-yliden)methanaminium-iodid**

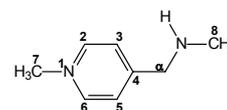
96a. NMR-Hinweise für das Vorliegen von **96a**: Messung des Niederschlags nach Zugabe von KO^{*t*}Bu. Hinweis: obige NMR-Daten sind von einer Lösung in DMSO-*d*₆ erhalten worden, die nachfolgenden Daten jedoch aus eine CDCl₃-Lösung, in der beide Substanzen **95a** und **96a** vorlagen. Damit gibt es Unterschiede in der Lage der Signale. ¹H-NMR (250, CDCl₃, RT): δ = 1.29

(s, 3H, CH₃, C15), 3.16 (s, 3H, CH₃, H7), 5.71 (d, 1H, ³*J* = 7.79 Hz, H5), 6.20 (s, 1H, H_α), 6.23 (H3 teilweise überdeckt durch H2/6 und H_α



von **95a**), 6.95 (H2/6, teilweise überdeckt durch H2/6 von **95a**), 7.24-7.73 (m, Signale von **95a** überdecken die von **96a**). ¹³C-NMR (62.5, CDCl₃, RT): δ = 16.6 (CH₃, C15), 41.2 (CH₃, C7), 108.3 (C3), 110.7 (C5), 118.7 (C_α), 122.7, 125.4, 127.0-150.1 (Überlagerung der Signale von **95a** und **96a**).

Versuch zur gezielten Darstellung von 96a. Das Experiment wurde unter inerten Bedingungen (Schutzgasatmosphäre, trockenes Lösungsmittel) durchgeführt. Eine Lösung von 0.6 g (2.2 mmol) **3a** in 25 ml Toluol wird bei RT mit 0.3 ml (0.63 g, 4.42 mmol) Methyljodid versetzt (sofort Gelbfärbung), 20 min bei RT gerührt (leichte Trübung) und dann 1 h zum Rückfluss erhitzt. Dabei bildete sich ein feiner hellgrüner Niederschlag. Die Lösung war nach Absetzen des Niederschlags gelb. Nach dem Abkühlen auf RT werden 0.247 g (2.1 mmol) Kalium-*tert*-butanolat zugegeben und die Suspension 3.5 h unter Rückfluss erhitzt. Der Niederschlag löste sich nicht auf, nahm aber zusehends eine kräftige dunkelgrüne Farbe an. Die überstehende Lösung war hellrot. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in 10 ml Methanol gelöst und aus der dunkelgrünen Lösung mit viel Diethylether (30-50 ml) ein graugrüner Niederschlag ausgefällt, der unter nicht-inerten Bedingungen extrem hygroskopisch ist (zerfließend) und sich schnell graubraun färbt. Während das NMR-Spektrum auf das *N*-Methyl-*N'*-methylaminomethylpyridiniumsalz **97** hindeutet, gibt das MS-Spektrum keinen Beweis darauf. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6 , RT): $\delta = 1.27$ (d, 3H, $^3J = 6.20$ Hz, CH₃, H8), 3.13 s, 1H, NH), 3.66/4.41 (möglicherweise m_{AB} für α -ständige CH₂-Gruppe), 4.31 (s, 3H, CH₃, C7), 8.06 (d, 2H, $^3J = 6.40$ Hz, H3/5), 8.93 (d, 2H, $^3J = 6.60$ Hz, H2/6). $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, DMSO- d_6 , RT): $\delta = 23.2$ (CH₃, C8), 47.3 (CH₃, C7), 54.1 (C α), 125.4 (C3/5), 145.3 (C2/6), 164.8 (C4). MS (DEI): m/z (%) = 324 (11), 310 (11), 273 (6), 250 (6), 235 (31), 221 (35), 207 (12), 180 (6), 167 (13), 142 (100), 127 (40) [I^+], 122 (23), 107/106 (76).



9 Referenzen

- [1] a) F. Kröhnke, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 317-329 (4. Mitteilung). b) F. Kröhnke, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 181-194 (3. Mitteilung). c) F. Kröhnke, *Angew. Chem.* **1962**, 74, 811-817 (2. Mitteilung). d) F. Kröhnke, *Angew. Chem.* **1953**, 65, 605-626 (1. Mitteilung), e) F. Kröhnke, O. Lüderitz, *Chem. Ber.* **1950**, 83, 60-66 (2. Mitteilung über Bis-pyridinium-Salze). f) F. Kröhnke, *Chem. Ber.* **1950**, 83, 50-59 (1. Mitteilung über Bis-pyridinium-Salze).
- [2] A. Reissert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, 38, 1603-1614; 3415-3435.
- [3] a) I. M. Grosheintz, H. O. L. Fischer, *J. Amer. Chem. Soc.* **1941**, 63, 2021-2022. b) W. E. McEwen, *J. Amer. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3605-3609. c) N. J. Leonhard, *J. Amer. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3671-3676. d) V. Boekelheide, *J. Amer. Chem. Soc.* **1950**, 72, 2134-2137. e) V. Boekelheide, *J. Amer. Chem. Soc.* **1952**, 74, 660-663.
- [4] E. Koenigs, E. Ruppelt, *Liebigs Ann. Chem.* **1934**, 509, 142-158.
- [5] L. Claisen, E. Haase, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, 36, 3674-3682.
- [6] a) T. Zincke, *Liebigs Ann. Chem.* **1904**, 330, 361-374. b) T. Zincke, W. Würker, *Liebigs Ann. Chem.* **1905**, 338, 107-141; **1905**, 341, 365-379.
- [7] W. König, *J. Prakt. Chem. (2)* **1904**, 70, 19-22.
- [8] a) E. Anders, W. Will, A. Stankowiak, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3192-3204 und darin zitierte Literatur. b) W. Will, *Dissertation*, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, **1982**. c) A. Stankowiak, *Dissertation*, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, **1986**.
- [9] G. W. Gribble, T. C. Barden, D. A. Johnson, *Tetrahedron* **1988**, 44(11), 3195-3202.
- [10] a) E. Bamberger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, 20, 3338-3344. b) F. Kröhnke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1933**, 66, 604-610. c) F. Krollpfeifer, A. Müller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1933**, 66, 739-743.
- [11] a) J. Thesing, A. Müller, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 577-578. b) J. Thesing, A. Müller, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 711-723.
- [12] H. Pervez, S. O. Onyiriuka, L. Rees, J. R. Rooney, C. J. Suckling, *Tetrahedron* **1988**, 44(14), 4555-4568.
- [13] a) A. R. Katritzky, A. J. Cozens, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1983**, 2611-2616. b) A. R. Katritzky, B. J. Agha, R. Awartani, R. C. Patel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1983**, 2617-2621.
- [14] T. Nagamura, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68(7), 1449-1454.
- [15] Y. Yagci, T. Endo, *Adv. Polymer Sci.* **1997**, 127, 59-86.
- [16] W. Śliwa, *Heterocycles* **1996**, 43(9), 2005-2029.
- [17] J. Bosch, M.-L. Bennesar, *Synlett* **1995**, 587-596.

- [18] a) E. Wenkert, *Pure Appl. Chem.* **1981**, 53, 1271-1276. b) E. Wenkert, M. Guo, M. J. Pestchanker, Y.-J. Shi, Y. D. Vankar, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1166-1174.
- [19] A. Hantzsch, *Liebigs Ann.* **1882**, 215, 1-82.
- [20] U. Eisner, J. Kuthan, *Chem. Rev.* **1972**, 72, 1-42.
- [21] R. Lavilla, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 1141-1156.
- [22] E. Anders, A. Opitz, K. Wermann, B. Wiedel, M. Walther, W. Imhof, H. Görls, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3113-3121.
- [23] a) M. Haase, H. Görls, E. Anders, *Synthesis* **1998**, 195-200. b) M. Haase, W. Günther, H. Görls, E. Anders, *Synthesis* **1999**, 2071-2081.
- [24] a) E. Anders, K. Wermann, J. J. Vanden Eynde, *Adv. Het. Chem.* **2000**, 77, 183-219. b) E. Anders, K. Wermann, B. Wiedel, W. Günther, H. Görls, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2923-2930. c) K. Wermann, M. Walther, W. Günther, H. Görls, E. Anders, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 720-726.
- [25] a) A. Opitz, *Dissertation*, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, **1992**. b) E. Anders, A. Opitz, W. Bauer, *Synthesis* **1991**, 1221-1227. c) E. Anders, A. Opitz, R. Boese, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1267-1271.
- [26] W. A. Wood, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* **2003**, 312, 185-189 und darin zitierte Referenzen.
- [27] A. C. Eliot, J. F. Kirsch, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 757-765.
- [28] A. E. Martell, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22(4), 115-124.
- [29] A. E. Martell, P. Taylor, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2734-2735 und darin zitierte Literatur.
- [30] a) G. N. Weinstein, M. J. O'Connor, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2104-2112. b) G. J. Long, J. T. Wroblewski, R. V. Thundathil, D. M. Sparlin, E. O. Schlemper, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6040-6046. c) L. Casella, M. Gullotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6338-6347. d) L. Casella, M. Gullotti, G. Pacchioni, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2386-2396. e) L. Casella, M. Gullotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 803-809. f) S. Dey, P. Banerjee, S. Gangopadhyay, P. Vojtišek, *Trans. Metal Chem.* **2003**, 28, 765-771. g) P. Storici, D. De Biase, F. Bossa, S. Bruno, A. Mozzarelli, C. Peneff, R. B. Silverman, T. Schirmer, *J. Bio. Chem.* **2004**, 279, 363-373. h) R. F. Zabinski, M. D. Toney, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 193-198.
- [31] D. Hampe, W. Günther, H. Görls, E. Anders, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 21, 4357-4372.
- [32] a) P. Vanek, P. Klan, *Synth. Commun.* **2000**, 30(8), 1503-1507. b) K. Hemming, M. J. Bevan, C. Loukou, S. D. Patel, D. Renaudeau, *Synlett* **2000**, 1565-1568.
- [33] a) D. Armesto, W. M. Horspool, M. Apoita, M. G. Gallego, A. Ramos, *Synthesis* **1989**, 448-449. b) W. A. White, H. Weingarten, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 213-214. c) I. Moretti, G. Torre, *Synthesis* **1970**, 141.
- [34] F. Texier-Boulet, *Synthesis* **1985**, 679-680.

- [35] T. Morimoto, M. Sekiya, *Chem. Lett.* **1985**, 1317-1372.
- [36] C. D. Hurd, C. M. Buess, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5667-5671.
- [37] a) F. Ledl, E. Schleicher, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 597-734. b) M. Angrick, D. Rewicki, *Chem. U. Zeit* **1980**, *14*, 149-157. c) G. Maier, *Chem. U. Zeit* **1984**, *18*, 17-23. d) J. G. Farmer, P. C. Ulrich, A. Cerami, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2346-2349. e) J. E. Hodge, *J. Agric. Food Chem.* **1953**, *1*, 928-943. f) C. O. Chichester, F. H. Stadtmann, G. Mackinney, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3418-3420. g) J. L. Seaver, Z. I. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2178-2179. h) S. N. Noomen, G. J. Breel, C. Winkel, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1995**, *114*, 321-324. i) R. H. Anderson, *J. Org. Chem.* **1954**, *19*, 1238-1242.
- [38] J. J. Klappa, A. E. Rich, K. McNeill, *Org. Lett.* **2002**, *4*(3), 435-437.
- [39] a) K. J. Wells-Knecht, E. Brinkmann, J. W. Baynes, *J. Org. Chem.* **1990**, *60*, 6246-6247. b) U. Kröpelien, J. Rosdorfer, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1131-1133.
- [40] J. Bjørgo, D. R. Boyd, C. G. Watson, W. B. Jennings, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 757-762.
- [41] D. R. Boyd, S. Al-Showiman, W. B. Jennings, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*(17), 3335-3339.
- [42] a) M. Raban, *Chem. Commun.* **1970**, 1415-1416. b) E. Carlson, F. B. Jones, jr., M. Raban, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 1235-1237.
- [43] a) E. J. Grubbs; J. A. Villarreal, *Tetrahedron Letters* **1969**, 1841-1844. b) T. S. Dobashi, E. J. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5070-5072.
- [44] a) H. O. Kalinowski, H. Kessler, D. Leibfritz, A. Pfeffer, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 1023-1032. b) W. B. Jennings, D. R. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7187-7188.
- [45] a) H. Kessler, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1861-1870. b) H. Kessler, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 237-253.
- [46] H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron Letters* **1970**, 1423-1426.
- [47] H. Kessler, D. Leibfritz, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 2143-2157.
- [48] N. P. Marullo, E. H. Wagener, *Tetrahedron Letters* **1969**, *30*, 255-2558.
- [49] N. P. Marullo, E. H. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5034-5035.
- [50] a) K. Ziegler, H. Zeiser, *Chem. Ber.* **1930**, *63*, 1847-1851. b) K. Ziegler, H. Zeiser, *Liebigs Ann. Chem.* **1931**, *485*, 174-192. c) G. Fraenkel, J. W. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*(26), 7228-7238.
- [51] a) C. Lambert, P. v. R. Schleyer, *Houben-Weyl: Methods of Organic Chemistry*, **1993**, Vol. E 19d, 1-113. b) M. Schlosser, *Organometallics in Synthesis. A Manual*, 2nd ed., J. Wiley, **2002**, 1-352. c) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca N. Y., **1960**. d) T. Chan, I. Fleming, *Synthesis* **1979**, 761-786.
- [52] D. Hampe, *Diplomarbeit*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2000**.

- [53] a) M. W. Rathke, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3222-3223. b) D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6009-6010.
- [54] J. K. Smith, D. E. Bergbreiter, M. Newcomb, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4548-4553.
- [55] a) T. Kauffmann, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 715-727. b) T. Kauffmann, K. Habersaat, E. Köppelmann, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 638-644. c) T. Kauffmann, R. Eidenschink, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 645-650. d) T. Kauffmann, R. Eidenschink, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 651-655.
- [56] C. R. Hauser, I. C. Flur, S. W. Kantor, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 294-296.
- [57] a) A. R. Katritzky, M. Piffli, H. Lang, E. Anders, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 665-722. b) R. N. Young, M. A. Ahmad, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1982**, 35-38. c) L. Vo-Quang, Y. Vo-Quang, M. J. Pouet, M. P. Simonnin, *Tetrahedron* **1981**, *37*(24), 4343-4352. d) C. Alvarez-Ibarra, A. G. Csaky, E. Martinez-Santos, M. L. Quiroga, *Tetrahedron* **1997**, *53*(10), 3679-3692. e) D. J. Bower, M. E. H. Howden, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 672-674. f) H. Benhaoua, F. Texier, R. Carrie, *Tetrahedron* **1986**, *42*(8), 2283-2291. g) H. Benhaoua, F. Texier, P. Guenot, J. Martelli, R. Carrie, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1153-1161. h) D. Armesto, M. J. Ortiz, R. Perez-Ossorio, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1986**, 2021-2026.
- [58] M. E. P. Lormann, S. Dahmen, F. Avemarie, F. Lauterwasser, S. Bräse, *Synlett* **2002**, (6), 915-918.
- [59] a) M. Westerhausen, A. N. Kneifel, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 763-766. b) M. Westerhausen, A. N. Kneifel, A. Kalisch, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 98-100.
- [60] R. Gertzmann, M. H. Möller, U. Rodewald, R. Fröhlich, M. Grehl, E.-U. Würthwein, *Tetrahedron* **1995**, *51*(13), 3767-3786.
- [61] a) S. K. Malhorta, F. F. Moakley, F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2794-2795. b) P. A. Wender, J. M. Schaus, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 782-784. c) A. G. M. Barrett, M. A. Seefeld, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2677-2685.
- [62] a) W. N. Speckamp, S. J. Veenstra, J. Dijkink, R. Fortgens, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4643-4645. b) S. J. Veenstra, W. N. Speckamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4645-4646. c) N. Engel, W. Steglich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 676-677; *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 719-720. d) R. Huisgen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 947-973; *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 979-1005.
- [63] a) T. Kauffmann, R. Eidenschink, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 794-795. b) T. Kauffmann, K. Habersaat, E. Köppelmann, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 262-263. c) T. Kauffmann, E. Köppelmann, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 261-262. d) T. Kauffmann, A. Busch, K. Habersaat, B. Scheerer, *Tetrahedron Letters* **1973**, 4047-4050.
- [64] T. Kauffmann, M. Schönfelder, J. Legler, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *731*, 37-44.

- [65] a) D. H. Hunter, S. K. Sim, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6202-6203. b) D. H. Hunter, R. P. Steiner, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 355-365. c) D. H. Hunter, S. K. Sim, R. P. Steiner, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 1229-1241.
- [66] a) W. H. Pearson, M. A. Walters, M. K. Rosen, W. G. Harter, *ARKIVOC* **2002**, (VIII), 91-111 und die darin zitierten Literaturstellen. b) W. H. Pearson, P. Stoy, Y. Mi, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1919-1939. c) D. M. Mans, W. H. Pearson, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6419-6426. d) W. H. Pearson, D. M. Mans, J. W. Kampf, *Org. Lett.*, **2002**, *4*(18), 3099-3102. e) W. H. Pearson, B. W. Lian, *Angew. Chem.* **1998**, *110*(12), 1782-1784. f) W. H. Pearson, M. A. Walters, K. D. Oswell, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2769-2771.
- [67] a) W. H. Pearson, N. S. Barta, J. W. Kampf, *Tetrahedron Letters* **1997**, *38*, 3369-3372. b) W. H. Pearson, Y. Ren, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 688-689.
- [68] a) G. Wolf, E.-U. Würthwein, *Tetrahedron Letters* **1988**, *29*(30), 3647-3650. b) P. Vossmann, K. Hornig, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *Synthesis* **2001**, (9), 1415-1426. c) H. Stakemeier, E.-U. Würthwein, *Liebigs Ann. Chem.* **1996**, 1833-1843. d) S. Klötgen, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *Tetrahedron* **1996**, *52*(47), 14801-14812. e) S. Klötgen, E.-U. Würthwein, *Tetrahedron Letters* **1995**, *36*(39), 7065-7068. f) G. Wolf, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 655-663. g) A. Krol, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *Chem. Commun.* **1998**, 485-486. h) G. Wolf, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 889-896.
- [69] a) R. Grigg, T. Mongkolaussavaratana, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1988**, 541-544. b) R. Grigg, M. Dowling, V. Sridharan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1777-1778.
- [70] a) D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 878-893 und die Referenzen ^[13,14,15] darin. b) U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 795-805.
- [71] a) U. Schöllkopf, K.-W. Henneke, K. Madawinata, R. Harms, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 40-50. b) U. Schöllkopf, E. Eilers, K. Hantke, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 969-977. c) U. Schöllkopf, F. Gerhart, I. Hoppe, R. Harms, K. Hantke, K.-H. Scheunemann, E. Eilers, E. Blume, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 183-202. d) U. Schöllkopf, R. Jentsch, K. Madawinata, R. Harms, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 2105-2121.
- [72] C. Elschenbroich, A. Salzer *Organometallchemie*, Teubner-Verlag Stuttgart **1993**, 3. Aufl., 1. korr. Nachdruck, Kap. 2, 3, S.19-26.
- [73] E. Anders, A. Opitz, N. J. R. van Eikema Hommes, F. Frankel, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4424-4430.
- [74] a) T. Clark, E. D. Jemmis, P. v. R. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *150*, 1-6. b) T. Clark, C. Rhode, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1983**, *2*, 1344-1351. c) N. J. R. v. Eikema Hommes, M. Bühl, P. v. R. Schleyer, Y.-D. Wu, *J.*

- Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 307-320. d) M. Schlosser, R. Lehmann, T. Jenny, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *389*, 149-157.
- [75] a) G. Boche, H. Etzrodt, M. Marsch, W. Massa, G. Baum, H. Dietrich, W. Mahdi, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 84-85. b) G. Boche, G. Fraenkel, J. Cabral, K. Harms, N. J. R. v. Eikema Hommes, J. Lohrenz, M. Marsch, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1562-1565.
- [76] a) A. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 821-824. b) M. Bühl, N. J. R. v. Eikema Hommes, P. v. R. Schleyer, U. Fleischer, W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2459-2465.
- [77] D. Hoffmann, W. Bauer, F. Hampel, N. J. R. v. Eikema Hommes, P. v. R. Schleyer, P. Otto, U. Pieper, D. Stalke, D. S. Wright, R. Snaith, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 528-536.
- [78] a) R. Papasergio, B. W. Skelton, P. Twiss, A. H. White, C. L. Raston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1161-1172. b) P. v. R. Schleyer, R. Hacker, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 622-624. c) R. Hacker, P. v. R. Schleyer, G. Reber, G. Müller, L. Brandsma, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *316*, C4-C8. d) M. Westerhausen, A. N. Kneifel, N. Makropoulos, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 990-993.
- [79] a) P. S. Patterman, I. L. Karle, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1150-1157. b) M. A. Beno, H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1986**, *4*, 2117-2124. c) W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2303-2310. d) W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. W. Frenking, G. Boche, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 543-549.
- [80] a) J. Kaneti, P. v. R. Schleyer, T. Clark, A. Kos, G. W. Spitznagel, J. G. Andrade, J. B. Moffat, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *104*, 1481-1492. b) R. Glaser, A. Streitwieser, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6612-6624.
- [81] a) D. B. Collum, *Acc. Chem. Rev.* **1992**, *25*, 448-454. b) M. P. Bernstein, F. E. Romsberg, D. J. Fuller, A. T. Harrison, D. B. Collum, Q.-Y. Liu, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5100-5110. c) P. Hall, J. H. Gilchrist, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9571-9575. d) P. Hall, J. H. Gilchrist, A. T. Harrison, D. J. Fuller, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9575-9585. e) K. Gregory, M. Bremer, W. Bauer, P. v. R. Schleyer, N. P. Lorenzen, J. Kopf, E. Weiss, *Organometallics* **1990**, *9*, 1485-1492. f) R. Hacker, E. Kaufmann, P. v. R. Schleyer, W. Mahdi, H. Dietrich, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1533-1538. g) W. N. Setzer, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353-451.
- [82] H. Schmidbauer, U. Deschler, B. Milewski-Mahrla, B. Zimmer-Gasser; *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 608-619.

- [83] D. L. Clark, J. G. Watkin, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1554-1556.
- [84] H. Bock, Z. Havlas, K. Gharagozloo-Hubmann, S. Holl, M. Sievert, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4521-4525.
- [85] H. Schmidbauer, U. Deschler, B. Milewski-Mahrla, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3290-3299.
- [86] J. Ellermann, M. Schütz, F. W. Heinemann, M. Moll, W. Bauer, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 141-143.
- [87] U. Pieper, D. Stalke, *Organometallics* **1993**, *12*, 1201-1206.
- [88] D. Hoffmann, W. Bauer, P. v. R. Schleyer, U. Pieper, D. Stalke, *Organometallics* **1993**, *12*, 1193-1200.
- [89] H. Viebrock, T. Panther, U. Behrens, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 19-25.
- [90] a) A. J. de Koning, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 159-172. b) A. J. de Koning, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 173-184.
- [91] A. Haaland, K. Hedberg, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1972-1975.
- [92] A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1017-1032.
- [93] J. Dekker, J. Boersma, L. Fernholt, A. Haaland, A. L. Spek, *Organometallics* **1987**, *6*, 1202-1206.
- [94] P. O'Brien, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, J. R. Walsh, A. C. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *449*, 1-8.
- [95] H. Gornitzka, C. Hemmert, G. Bertrand, M. Pfeiffer, D. Stalke, *Organometallics* **2000**, *19*, 112-114.
- [96] S. Wingerter, M. Pfeiffer, A. Murso, C. Lustig, T. Stey, V. Chandrasekhar, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1381-1388.
- [97] a) M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, T. M. Rotter, T. Habereeder, M. Suter, H. Nöth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 851-857. b) M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, S. Schneiderbauer, M. Suter, H. Nöth, P. Mayer, H. Piotrowski, K. Polborn, A. Pfitzner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 389-404.
- [98] a) P. C. Andrews, D. R. Armstrong, W. Clegg, F. J. Craig, L. Dunbar, R. E. Mulvey, *Chem. Commun.* **1997**, 319-320. b) P. C. Andrews, D. R. Armstrong, D. R. Baker, R. E. Mulvey, W. Clegg, L. Horsburgh, P. A. O'Neil, D. Reed, *Organometallics* **1995**, *14*, 427-439.
- [99] J. Pauls, S. Chitsaz, B. Neumüller, *Organometallics* **2002**, *21*, 1515-1517.
- [100] P. Veya, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 991-993.
- [101] P. C. Andrews, R. E. Mulvey, W. Clegg, D. Reed, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 287-297.
- [102] R. Grigg, S. Thianpatanagul, J. Kemp, *Tetrahedron* **1988**, *44*(23), 7282-7292.

- [103] R. Grigg, J. F. Malone, T. Mongkolaussavaratana, S. Thianpatanagul, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 421-422.
- [104] a) L. Toupet, Y. Delugeard, *Acta Cryst., Sect. B* **1979**, 35, 1935-1936. b) J. P. Fleury, J. P. Schoeni, D. Clerin, *Helv. Chim. Acta* **1975**, 58, 2018-2026.
- [105] R. Grigg, H. Q. N. Gunaratne, V. Sridharan, *Tetrahedron* **1987**, 43, 5887-5898.
- [106] J. J. D'Amico, B. R. Stults, P. G. Ruminski, K. V. Wood, *J. Heterocycl. Chem.* **1983**, 20, 1283-1286.
- [107] a) C. Rømming, P. Kolsaker, *Acta Chem. Scand., Sect. B* **1978**, 679-682. b) P. Kolsaker, P. O. Ellingsen, G. Wøien, *Acta Chem. Scand., Sect. B* **1978**, 683-686.
- [108] E. Lopez-Calle, M. Keller, W. Eberbach, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1438-1453.
- [109] J.-A. van den Berg, K. R. Seddon, *Cryst. Growth Design* **2003**, 3, 643-661.
- [110] Ph: a) R. Eidenschink, T. Kauffmann, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 292-293. b) M. Kolobielski, H. Pines, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5820-5825. CN: c) G. Boche, D. Martens, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 768-769. CON(*i*-Prop)₂: d) W. Bannwarth, R. Eidenschink, T. Kauffmann, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 476-477.
- [111] K. Matsumoto, M. Suzuki, M. Miyoshi, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 2094-2096.
- [112] a) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 797-869. b) M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 859-875.
- [113] a) J. Boutagy, R. Thomas, *Chem. Rev.* **1974**, 74, 87-99. b) U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 260-273.
- [114] a) T. Saegusa, Y. Ito, S. Kobayashi, K. Hirota, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2240-2241. b) T. Saegusa, Y. Ito, S. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 935-936.
- [115] T. Saegusa, Y. Ito, H. Kinoshita, S. Tomita, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 3316-3323.
- [116] a) A. M. van Leusen, O. H. Oldenzel, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2373-2374. b) O. H. Oldenzel, A. M. van Leusen, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2777-2778.
- [117] D. Hampe, G. Görls, E. Anders, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4589-4600.
- [118] S. Sinnecker, M. Bräuer, W. Koch, E. Anders, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1006-1013.
- [119] a) H. Sandin, M.-L. Swanstein, E. Weller, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 1571-1580. b) F. Tellez, A. Cruz, H. Lopez-Sandoval, I. Ramos-Garcia, M. Gayosso, R. N. Castillo-Sierra, B. Paz-Michel, H. Nöth, A. Flores-Parra, R. Contreras, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 4203-4214. c) N. Matsumura, T. Konishi, H. Hayashi, M. Yasui, F. Iwasaki, K. Mizuno, *J. Heterocyclic Chem.* **2002**, 39, 189-196.
- [120] a) H. Ahlbrecht, D. Kornetzky, *Synthesis* **1988**, 775-777. b) H. Ahlbrecht, C. Schmitt, D. Kornetzky, *Synthesis* **1991**, 637-640.
- [121] a) F. Kröhnke, H. Steuernagel, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 26. b) R. Huisgen, R. Grashey, E. Steingruber, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 22, 1441-1445.
- [122] S. Chadwick, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4(9), 1769-1780.

- [123] S. C. Ball, I. Cragg-Hine, M. G. Davidson, R. P. Davies, P. R. Raithby, R. Snaith, *Chem. Commun.* **1996**, 1581-1582.
- [124] A. J. Banister, W. Clegg, W. R. Gill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 850-852.
- [125] M. Aslam, R. A. Bartlett, E. Block, M. M. Olmstead, P. P. Power, G. E. Sigel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1674-1675.
- [126] a) M. D. Janssen, D. M. Grove, G. van Koten, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *46*, 97-149. b) J. R. Dilworth, J. Hu, *Adv. Inorg. Chem.* **1993**, *40*, 411-459.
- [127] P. Jordan, P. Fromme, H. T. Witt, O. Klukas, W. Saenger, N. Krauß, *Nature* **2001**, *411*(6840), 909-917.
- [128] a) A. S. Pedrares, W. Teng, K. Ruhlandt-Senge, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2019-2024. b) M. Niemeyer, P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *263*, 201-207. c) K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3499-3504. d) P. Ghosh, G. Parkin, *Chem. Commun.* **1996**, 1239-1240. e) S. Chadwick, U. Englich, M. O. Senge, B. C. Noll, K. Ruhlandt-Senge, *Organometallics* **1998**, *17*, 3077-3086. f) M. D. Janssen, R. van der Rijst, A. L. Spek, D. M. Grove, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3436-3439. g) B. Srinivas, C.-C. Chang, C.-H. Chen, M. Y. Chiang, I.-T. Chen, Y. Wang, G.-H. Lee, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 957-964. h) C.-C. Chang, J.-H. Chen, B. Srinivas, M. Y. Chiang, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Organometallics* **1997**, *16*, 4980-4984.
- [129] Bunge, K.; Huisgen, R.; Raab, R.; Sturm, H. *J. Chem. Ber.* **1972**, *105*, 1307-1323.
- [130] a) M. Blagoev, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 1458-1469. b) Gebert, A.; Heimgartner, H. *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 2073-2082.
- [131] a) K. K. Andersen, D. D. Bray, A. Kjær, Y. Lin, M. Shoja, *Acta Chem Scand.* **1997**, *51*, 100-1015. b) G. C. Barrett, *J. Chem. Soc. C*, **1971**, 1380-1384. c) G. C. Barret, *Tetrahedron* **1980**, *26*, 2023-2058. d) C. Roussel, M. Chanon, R. Barone, In: J. V. Metzger, Ed., *The Chemistry of Heterocyclic Compounds: Thiazole and its Derivatives*, Wiley, New York **1989**, Vol. 34, part 2, 426-436.
- [132] G. C. Barrett, R. Walker, *Tetrahedron* **1976**, 571-577.
- [133] H. Grützmacher, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 995-998.
- [134] M. E. Bluhm, M. Ciesielski, H. Görls, M. Döring, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3104-3107.
- [135] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604-637.
- [136] a) U. Köhn, *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität Jena **2005**.
- [137] a) K. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 2098-2107. b) K. R. Brower, B. Gay, T. L. Konkol, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1681-1685. c) F. H. Westheimer, W. A. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3283-3286. d) C. G. Swain, R. F. W. Bader, R. M. Esteve, R. N. Griffin, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1951-1955.
- [138] a) D. B. Bigley, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3897-3899. b) D. B. Bigley, R. W. May, *J. Chem. Soc. (B)* **1967**, 557-559. c) D. B. Bigley, J. C. Thurman, *J. Chem. Soc. (B)* **1967**, 941-

943. d) D. B. Bigley, J. C. Thurman, *Tetrahedron Letters* **1967**, 2377-2380. e) D. B. Bigley, J. C. Thurman, *J. Chem. Soc. (B)* **1968**, 436-440. f) D. B. Bigley, J. C. Thurman, *J. Chem. Soc. (B)* **1966**, 1076-1077.
- [139] a) P. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, 1077-1086. b) R. G. Button, P. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 557-567.
- [140] H. C. Dunathan, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1966**, 55, 712-716.
- [141] a) E. H. Abbott, M. A. Bobrik, *Biochemistry* **1973**, 12, 846-851. b) J. C. Vederas, H. G. Floss, *Acc. Chem. Res.* **1980**, 13, 455-463.
- [142] D. E. Metzler, M. Ikawa, E. E. Snell, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 648-652.
- [143] M. F. Aly, R. Grigg, *Tetrahedron* **1988**, 44, 7271-7282.
- [144] A. Schönberg, R. Moubacher, *Chem. Rev.* **1952**, 50, 261-277.
- [145] R. Grigg, S. Thianpatanagul, J. Kemp, *Tetrahedron* **1988**, 44, 7283-7292.
- [146] S. O. Nilsson Lill, U. Köhn, E. Anders, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2868-2880.
- [147] M. Kunert, M. Bräuer, O. Klobes, H. Görls, E. Dinjus, E. Anders, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1803-1809.
- [148] a) D. Walther, S. Geßler, U. Ritter, K. Hamza, W. Imhaof, H. Görls, J. Sieler, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 281-287. b) D. Walther, U. Ritter, R. Kempe, J. Sieler, B. Undeutsch, *Chem. Ber.* **1992**, 115, 1529-1536.
- [149] a) R. Fischer, H. Görls, D. Walther, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1243-1252. b) R. Fischer, H. Görls, D. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630(10), 1387-1394.
- [150] a) A. Behr, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, W. Keim, W. Kipshagen, *Organometallics* **1987**, 6, 2307-2313. b) A. Behr, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, W. Keim, W. Kipshagen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1262-1263.
- [151] a) A. D. English, T. Herskowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1648-1649. b) T. Herskowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2391-2392.
- [152] S. D. Ittel, C. A. Tolman, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7577-7585.
- [153] a) G. A. Olah, S. C. Narang, G. F. Salem, B. G. B. Gupta, *Synthesis* **1981**, 142-143. b) T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, *Tetrahedron Letters* **1980**, 21, 835-838.
- [154] C. Shimokawa, S. Itoh, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 3010-3012.
- [155] V. Arion, K. Wieghardt, T. Weyhermueller, E. Bill, V. Leovac, A. Rufinska, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 661-669.
- [156] a) M. F. Braña, J. M. Castellano, M. J. R. Yunta, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 641-645. b) M. F. Braña, J. M. Castellano, M. L. L. Rodriguez, M. Galvez, M. R. Amil, E. Rubio, *J. Heterocycl. Chem.* **1987**, 369-371. c) M. F. Braña, M. L. L. Rodriguez, *Tetrahedron Letters* **1980**, 21, 3923-3924.
- [157] P. J. Campos, J. Arranz, M. A. Rodriguez, *Tetrahedron* **2000**, 56, 7285-7289.

- [158] F. Vögtle, E. Goldschmitt, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1-40.
- [159] a) J. Royeer, M. Bonin, L. Micouin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2311-2352. b) R. M. Borzilleri, S. M. Weinreb, *Synthesis* **1995**, 347-360. c) S. Laschat, *Liebigs Ann./Recueil.* **1997**, 1-11. d) J.-M. Jin, K. Koch, F. W. Fowler, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 167-174. e) G. Demailly, G. Solladie, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3102-3108.
- [160] a) O. Tsuge, S. Kanemasa, M. Yoshioka, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1384-1391. b) S. Kanemasa, T. Hyashi, J. Tanaka, H. Yamamoto, T. Sakurai, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4473-4481. c) S. Kanemasa, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3633-3636. d) S. Kanemasa, H. Yamamoto, E. Wada, T. Sakurai, K. Urushido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2857-2865.
- [161] a) E. Anders, *Synthesis* **1978**, 586-587. b) E. Anders, W. Will, *Synthesis* **1980**, 485-485. c) E. Anders, W. Will, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 390-392.
- [162] *Gaussian 98, Revision A-11*; M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, L. A., P. P., I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian, Inc., Pittsburgh PA*, **1998**.
- [163] G. Schaftenaar, J. H. Noordick, *J. Comput. – Aided Mol. Design*, **2000**, *14*, 123-134.
- [164] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652. b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1998**, *37*, 785-789.
- [165] a) M. Braeuer, J. Weston, E. Anders, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1193-1199.
- [166] P. Pulay in „*Ab initio Methods in Quantum Chemistry*“ (Ed.: K. P. Lawley), John Wiley & Sons, New York, **1987**, 241.
- [167] A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577.
- [168] a) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **1988**, *88*, 899-926. b) E. D. Gledening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *Natural Bond Orbital, NBO 3.0 Program Manual*, Theoretical Chemistry Institute and Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, WI, **1988**.
- [169] a) A. L. Spek, „*PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*“, 2005, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands. b) A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 7-13.

- [170] a) H.-J. Hofmann, T. Asano, R. Cimiraaglia, R. Bonaccorsi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 130-134. b) H.-J. Hofmann, T. Asano, R. Cimiraaglia, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 295-296.
- [171] W. G. Herkstroeter, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 8686-8691.
- [172] J. M. Lehn, B. Munsch, Ph. Millie, *Theor. Chim. Acta.* **1970**, 16, 351.
- [173] C. H. Warren, G. Wettermark, K. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 4658-4663.
- [174] a) K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8251-8260. b) R. Ditchfield, *Mol. Phys.*, **1997**, 27, 789-807. c) D. B. Chesnut, C. K. Foley, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 118, 316-321.
- [175] a) A. Sygula, P. W. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 821-824. b) M. Bühl, N. J. R. v. Eikema Hommes, P. v. R. Schleyer, U. Fleischer, W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2459-2465.
- [176] a) P. S. Patterman, I. L. Karle, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1150-1157. b) A. Beno, H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1986**, 4, 2117-2124. c) W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 2303-2310. d) W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. W. Frenking, G. Boche, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 543-549.
- [177] a) J. Kaneti, P. v. R. Schleyer, T. Clark, A. Kos, G. W. Spitznagel, J. G. Andrade, J. B. Moffat, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 104, 1481-1492. b) R. Glaser, A. Streitwieser, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6612-6624.
- [178] a) G. Wolf, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 655-663. b) G. Wolf, E.-U. Würthwein, *Chem Ber.* **1991**, 124, 889-896.
- [179] *Organikum – Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 20. Auflage, Johann-Ambrosius-Barth-Verlag, Heidelberg/Leipzig, **1996**.
- [180] S. J. Storfer, E. I. Becker, *J. Org. Chem.*, **1962**, 27, 1868-1876.

10 Anhang

Kristallstrukturdaten

1 *N*-[1-(1-Naphthyl)ethyliden]-(1-pyridin-4-yl)methanamin **Z-3c**

Tabelle 10-1. Kristallstrukturdaten von **Z-3c**

Verbindung Z-3c	FO 1949	
Summenformel	C ₁₈ H ₁₆ N ₂	
Molekulargewicht (berechnet) [g/mol]	260.33	
Zellparameter		
a [Å]	12.2813 (5)	
b [Å]	15.9945 (8)	
c [Å]	7.1037(3)	
α [°]	90.00	
β [°]	90.00	
γ [°]	90.00	
Volumen der Elementarzelle V [Å ³]	1395.4 (1)	
Temperatur [K]	183 (2)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	4	
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.239	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pca2 ₁	
Kristallgröße [mm ³]	0.03*0.03*0.02	
Kristallfarbe	farblos	
Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	0.73	
Absorptionskorrektur – Transmission	min: 0.9985	max: 0.9978
Anzahl aller gemessenen Reflexe	3032	
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	3032	
Anzahl der Reflexe mit F ₀ ² ≥ 2σ(F ₀ ²)	2000	
Anzahl der verfeinerten Parameter	245	
GOOF	0.985	
R1 _{obs}	0.0487	
wR2 _{obs}	0.0894	
Differenzelektronendichte (min/max) [e Å ⁻³]	0.146/-0.206	

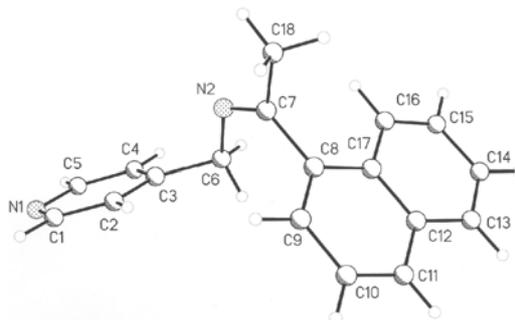


Tabelle 10-2. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **Z-3c**

N(1)-C(5)	1.332(3)	N(1)-C(1)	1.342(3)
C(1)-C(2)	1.377(4)	N(2)-C(7)	1.275(3)
N(2)-C(6)	1.463(3)	C(2)-C(3)	1.384(3)
C(3)-C(4)	1.381(3)	C(3)-C(6)	1.519(3)
C(4)-C(5)	1.380(3)	C(7)-C(18)	1.500(4)
C(7)-C(8)	1.505(3)	C(8)-C(9)	1.372(3)
C(8)-C(17)	1.422(3)	C(9)-C(10)	1.410(4)
C(10)-C(11)	1.368(4)	C(11)-C(12)	1.422(3)
C(12)-C(13)	1.414(3)	C(12)-C(17)	1.418(3)
C(13)-C(14)	1.372(3)	C(14)-C(15)	1.399(3)
C(15)-C(16)	1.355(3)	C(16)-C(17)	1.430(3)
C(5)-N(1)-C(1)	115.7(2)	N(1)-C(1)-C(2)	124.1(2)
C(7)-N(2)-C(6)	118.9(2)	C(1)-C(2)-C(3)	119.2(2)
C(2)-C(3)-C(4)	117.5(2)	C(2)-C(3)-C(6)	121.6(2)
C(4)-C(3)-C(6)	120.9(2)	C(5)-C(4)-C(3)	119.1(2)
N(1)-C(5)-C(4)	124.4(2)	N(2)-C(6)-C(3)	110.6(2)
N(2)-C(7)-C(18)	120.0(2)	N(2)-C(7)-C(8)	124.4(2)
C(18)-C(7)-C(8)	115.6(2)	C(9)-C(8)-C(17)	120.0(2)
C(9)-C(8)-C(7)	120.1(2)	C(17)-C(8)-C(7)	119.85(18)
C(8)-C(9)-C(10)	120.9(2)	C(11)-C(10)-C(9)	120.0(2)
C(10)-C(11)-C(12)	120.8(2)	C(13)-C(12)-C(17)	119.6(2)
C(13)-C(12)-C(11)	121.6(2)	C(17)-C(12)-C(11)	118.8(2)
C(14)-C(13)-C(12)	120.5(2)	C(13)-C(14)-C(15)	119.9(2)
C(16)-C(15)-C(14)	121.3(2)	C(15)-C(16)-C(17)	120.7(2)
C(12)-C(17)-C(8)	119.32(18)	C(12)-C(17)-C(16)	117.9(2)
C(8)-C(17)-C(16)	122.8(2)		

Tabelle 10-3. Torsionswinkel [°] von Z-3c

C(5)-N(1)-C(1)-C(2)	-0.7(4)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.1(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.7(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(6)	-179.4(2)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.5(4)
C(6)-C(3)-C(4)-C(5)	179.6(2)
C(1)-N(1)-C(5)-C(4)	0.9(4)
C(3)-C(4)-C(5)-N(1)	-0.3(4)
C(7)-N(2)-C(6)-C(3)	135.5(2)
C(2)-C(3)-C(6)-N(2)	-61.7(3)
C(4)-C(3)-C(6)-N(2)	118.2(2)
C(6)-N(2)-C(7)-C(18)	178.3(2)
C(6)-N(2)-C(7)-C(8)	-1.8(3)
N(2)-C(7)-C(8)-C(9)	-96.1(3)
C(18)-C(7)-C(8)-C(9)	83.8(3)
N(2)-C(7)-C(8)-C(17)	84.3(3)
C(18)-C(7)-C(8)-C(17)	-95.8(3)
C(17)-C(8)-C(9)-C(10)	-0.8(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	179.5(2)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	1.5(4)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.4(4)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	178.0(2)
C(10)-C(11)-C(12)-C(17)	-1.4(3)
C(17)-C(12)-C(13)-C(14)	-0.6(3)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-179.9(2)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-1.2(4)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	1.4(4)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	0.2(3)
C(13)-C(12)-C(17)-C(8)	-177.3(2)
C(11)-C(12)-C(17)-C(8)	2.1(3)
C(13)-C(12)-C(17)-C(16)	2.1(3)
C(11)-C(12)-C(17)-C(16)	-178.5(2)
C(9)-C(8)-C(17)-C(12)	-1.0(3)
C(7)-C(8)-C(17)-C(12)	178.65(19)
C(9)-C(8)-C(17)-C(16)	179.6(2)
C(7)-C(8)-C(17)-C(16)	-0.7(3)
C(15)-C(16)-C(17)-C(12)	-1.9(3)
C(15)-C(16)-C(17)-C(8)	177.5(2)

2 1-Pyridin-4-yl-N-(1,2,2-trimethylpropyliden)methanamin *E-3e*Tabelle 10-4. Kristallstrukturdaten von *E-3e*

Verbindung <i>E-3e</i>	FO 2248	
Summenformel	C ₁₂ H ₁₈ N ₂	
Molekulargewicht (berechnet) [g/mol]	190.28	
Zellparameter		
a [Å]	15.449 (3)	
b [Å]	6.9395 (14)	
c [Å]	10.732 (2)	
α [°]	90.00	
β [°]	90.00	
γ [°]	90.00	
Volumen der Elementarzelle V [Å ³]	1150.6 (4)	
Temperatur [K]	183 (2)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	4	
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.098	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pnma, No. 62	
Kristallgröße [mm ³]	0.04*0.04*0.03	
Kristallfarbe	Farblos	
Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	0.66	
Absorptionskorrektur – Transmission	min:	max:
Anzahl aller gemessenen Reflexe	7812	
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	1414	
Anzahl der Reflexe mit F ₀ ² ≥ 2σ(F ₀ ²)	1204	
Anzahl der verfeinerten Parameter	82	
GOOF	1.067	
R1 _{obs}	0.0594	
wR2 _{obs}	0.1819	
Differenzelektronendichte (min/max) [e Å ⁻³]	0.623/-0.563	

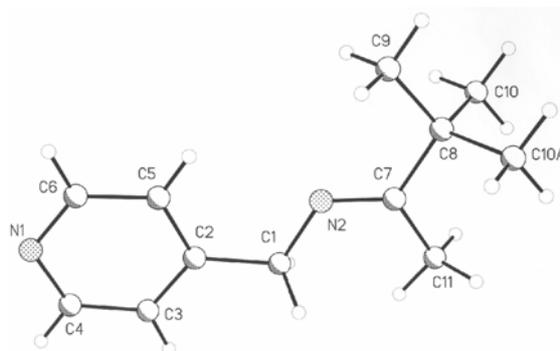


Tabelle 10-5. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **E-3e**

N(1)-C(4)	1.338(3)	N(1)-C(6)	1.336(3)
C(1)-N(2)	1.456(2)	C(1)-C(2)	1.509(3)
N(2)-C(7)	1.275(3)	C(2)-C(5)	1.388(3)
C(2)-C(3)	1.394(3)	C(3)-C(4)	1.380(3)
C(5)-C(6)	1.389(3)	C(7)-C(11)	1.506(3)
C(7)-C(8)	1.531(3)	C(8)-C(9)	1.523(3)
C(8)-C(10)	1.534(2)	C(8)-C(10)#1	1.534(2)
<hr/>			
C(4)-N(1)-C(6)	115.83(19)	N(2)-C(1)-C(2)	111.64(16)
C(7)-N(2)-C(1)	118.55(17)	C(5)-C(2)-C(3)	116.85(19)
C(5)-C(2)-C(1)	122.70(17)	C(3)-C(2)-C(1)	120.45(18)
C(4)-C(3)-C(2)	119.7(2)	N(1)-C(4)-C(3)	124.1(2)
C(2)-C(5)-C(6)	119.2(2)	N(1)-C(6)-C(5)	124.4(2)
N(2)-C(7)-C(11)	123.35(18)	N(2)-C(7)-C(8)	118.03(18)
C(11)-C(7)-C(8)	118.61(17)	C(9)-C(8)-C(7)	110.97(17)
C(9)-C(8)-C(10)	109.66(12)	C(7)-C(8)-C(10)	109.04(12)
C(9)-C(8)-C(10)#1	109.66(12)	C(7)-C(8)-C(10)#1	109.04(12)
C(10)-C(8)-C(10)#1	108.43(18)		
<hr/>			
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:			
#1 x, -y+1/2, z			

3 Tripyridino-ethyl-zink-4-diphenylmethylen-4*H*-pyridin-1-id 22

Tabelle 10-6. Kristallstrukturdaten von 22

Verbindung 22	FO 2180	
Summenformel	C ₃₀ H ₂₉ N ₃ Zn	
Molekulargewicht (berechnet) [g/mol]	496.93	
Zellparameter		
a [Å]	9.5576(3)	
b [Å]	11.3282(3)	
c [Å]	23.0203(8)	
α [°]	90.00	
β [°]	90.000(2)	
γ [°]	90.00	
Volumen der Elementarzelle V [Å ³]	2492.42(13)	
Temperatur [K]	183(2)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	4	
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.235	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c Nr. 14	
Kristallgröße [mm ³]	0.03*0.03*0.02	
Kristallfarbe	orange	
Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	10.08	
Absorptionskorrektur – Transmission	min:	max:
Anzahl aller gemessenen Reflexe	17357	
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	5692	
Anzahl der Reflexe mit F ₀ ² ≥ 2σ(F ₀ ²)	3782	
Anzahl der verfeinerten Parameter	308	
GOOF	0.963	
R1 _{obs}	0.0437	
wR2 _{obs}	0.0910	
Differenzelektronendichte (min/max) [e Å ⁻³]	0.353/-0.437	

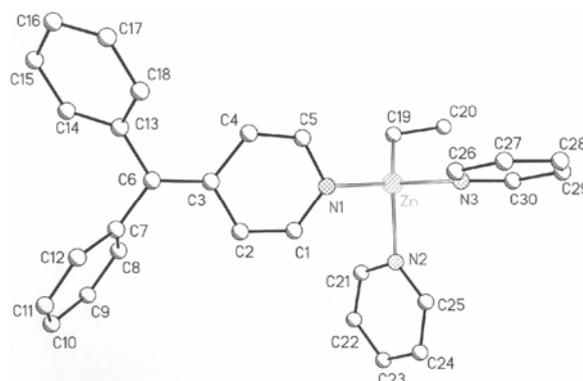


Tabelle 10-7. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **22**

Zn-C(19)	1.978(3)	Zn-N(1)	2.006(2)
Zn-N(3)	2.091(2)	Zn-N(2)	2.122(2)
N(1)-C(1)	1.357(3)	N(1)-C(5)	1.373(3)
N(2)-C(21)	1.331(3)	N(2)-C(25)	1.339(3)
N(3)-C(30)	1.343(3)	N(3)-C(26)	1.343(3)
C(1)-C(2)	1.354(3)	C(2)-C(3)	1.454(3)
C(3)-C(6)	1.382(3)	C(3)-C(4)	1.442(4)
C(4)-C(5)	1.348(4)	C(6)-C(7)	1.479(4)
C(6)-C(13)	1.487(3)	C(7)-C(12)	1.396(4)
C(7)-C(8)	1.407(3)	C(8)-C(9)	1.386(4)
C(9)-C(10)	1.379(4)	C(10)-C(11)	1.388(4)
C(11)-C(12)	1.380(4)	C(13)-C(14)	1.401(4)
C(13)-C(18)	1.401(4)	C(14)-C(15)	1.386(4)
C(15)-C(16)	1.384(4)	C(16)-C(17)	1.377(4)
C(17)-C(18)	1.390(4)	C(19)-C(20)	1.521(4)
C(21)-C(22)	1.367(4)	C(22)-C(23)	1.378(4)
C(23)-C(24)	1.372(4)	C(24)-C(25)	1.382(4)
C(26)-C(27)	1.371(4)	C(27)-C(28)	1.367(4)
C(28)-C(29)	1.380(4)	C(29)-C(30)	1.373(4)
C(19)-Zn-N(1)	120.31(10)	C(19)-Zn-N(3)	116.26(11)
N(1)-Zn-N(3)	103.19(8)	C(19)-Zn-N(2)	113.72(11)
N(1)-Zn-N(2)	99.89(9)	N(3)-Zn-N(2)	100.49(8)
C(1)-N(1)-C(5)	113.4(2)	C(1)-N(1)-Zn	123.11(17)
C(5)-N(1)-Zn	121.42(18)	C(21)-N(2)-C(25)	117.7(2)
C(21)-N(2)-Zn	115.01(17)	C(25)-N(2)-Zn	126.93(19)
C(30)-N(3)-C(26)	117.2(2)	C(30)-N(3)-Zn	122.21(17)
C(26)-N(3)-Zn	120.06(18)	C(2)-C(1)-N(1)	125.7(2)
C(1)-C(2)-C(3)	121.8(2)	C(6)-C(3)-C(4)	126.2(2)
C(6)-C(3)-C(2)	122.3(2)	C(4)-C(3)-C(2)	111.4(2)
C(5)-C(4)-C(3)	121.9(2)	C(4)-C(5)-N(1)	125.6(2)
C(3)-C(6)-C(7)	120.9(2)	C(3)-C(6)-C(13)	122.6(2)
C(7)-C(6)-C(13)	116.4(2)	C(12)-C(7)-C(8)	116.9(2)
C(12)-C(7)-C(6)	121.3(2)	C(8)-C(7)-C(6)	121.8(2)
C(9)-C(8)-C(7)	121.2(3)	C(10)-C(9)-C(8)	120.9(3)
C(9)-C(10)-C(11)	118.5(3)	C(12)-C(11)-C(10)	120.9(3)
C(11)-C(12)-C(7)	121.5(2)	C(14)-C(13)-C(18)	116.9(2)
C(14)-C(13)-C(6)	120.4(2)	C(18)-C(13)-C(6)	122.7(2)
C(15)-C(14)-C(13)	121.5(3)	C(16)-C(15)-C(14)	120.4(3)
C(17)-C(16)-C(15)	119.3(3)	C(16)-C(17)-C(18)	120.5(3)
C(17)-C(18)-C(13)	121.4(3)	C(20)-C(19)-Zn	117.1(2)
N(2)-C(21)-C(22)	123.4(3)	C(21)-C(22)-C(23)	118.9(3)
C(22)-C(23)-C(24)	118.6(3)	C(23)-C(24)-C(25)	119.2(3)
N(2)-C(25)-C(24)	122.2(3)	N(3)-C(26)-C(27)	122.8(3)
C(28)-C(27)-C(26)	119.4(3)	C(27)-C(28)-C(29)	118.9(3)
C(30)-C(29)-C(28)	118.6(3)	N(3)-C(30)-C(29)	123.1(3)

4 Lithium-4-({[(1E)-1,2,2-trimethylpropyliden]amino)methylen)-4H-pyridin-1-id LiPe

Tabelle 10-8. Kristallstrukturdaten von $[(\text{THF})_2(\text{LiPe})_2]_\infty$

Verbindung $[(\text{THF})_2(\text{LiPe})_2]_\infty$	FO 1832	
Summenformel	$2 \cdot \text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{LiN}_2\text{O}_2$	
Molekulargewicht (berechnet) [g/mol]	2*340.42	
Zellparameter		
a [Å]	13.8551(3)	
b [Å]	12.4606(2)	
c [Å]	24.7271(6)	
α [°]	90.00	
β [°]	90.00	
γ [°]	90.00	
Volumen der Elementarzelle V [Å ³]	4268.96(15)	
Temperatur [K]	183(2)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	4	
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.059	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Cmca	
Kristallgröße [mm ³]	0.05*0.04*0.04	
Kristallfarbe	farblos	
Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	2.3	
Absorptionskorrektur – Transmission	min:0.9973	max: 0.9967
Anzahl aller gemessenen Reflexe	13819	
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	2523	
Anzahl der Reflexe mit $F_0^2 \geq 2\sigma(F_0^2)$	1604	
Anzahl der verfeinerten Parameter	132	
GOOF	1.029	
R1 _{obs}	0.1065	
wR2 _{obs}	0.2980	
Differenzelektronendichte (min/max) [e Å ⁻³]	0.662/-0.418	

Struktur: siehe Abbildung 3-18, Kap. 3.2, S. 52

Da es sich um ein Strukturmotiv handelt, sind keine Bindungslängen und Bindungswinkel angegeben.

5 Lithium-2-(4-biphenyl)-2-methyl-4-pyridin-4-yl-2,3-dihydro-1,3-thiazol-5-thiolat 34b

Tabelle 10-9. Kristallstrukturdaten von **[34b(THF)₂]_∞**

Verbindung [34b(THF)₂]_∞	FO 1787	
Summenformel	C ₂₁ H ₁₇ N ₂ S ₂ * (C ₄ H ₈) ₂	
Molekulargewicht (berechnet) [g/mol]	548.69	
Zellparameter		
a [Å]	9.6538 (3)	
b [Å]	10.0533 (2)	
c [Å]	16.0045 (5)	
α [°]	76.5810 (10)	
β [°]	81.4980 (10)	
γ [°]	73.6290 (10)	
Volumen der Elementarzelle V [Å ³]	1443.95 (7)	
Temperatur [K]	183 (2)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	2	
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.262	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1, No. 2	
Kristallgröße [mm ³]	0.10*0.08*0.06	
Kristallfarbe	farblos	
Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	2.17	
Absorptionskorrektur – Transmission	min: 0.9871	max: 0.9786
Anzahl aller gemessenen Reflexe	10555	
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	6540	
Anzahl der Reflexe mit F ₀ ² ≥ 2σ(F ₀ ²)	4610	
Anzahl der verfeinerten Parameter	341	
GOOF	1.043	
R ₁ _{obs}	0.0604	
wR ₂ _{obs}	0.1541	
Differenzelektronendichte (min/max) [e Å ⁻³]	0.808/-0.721	

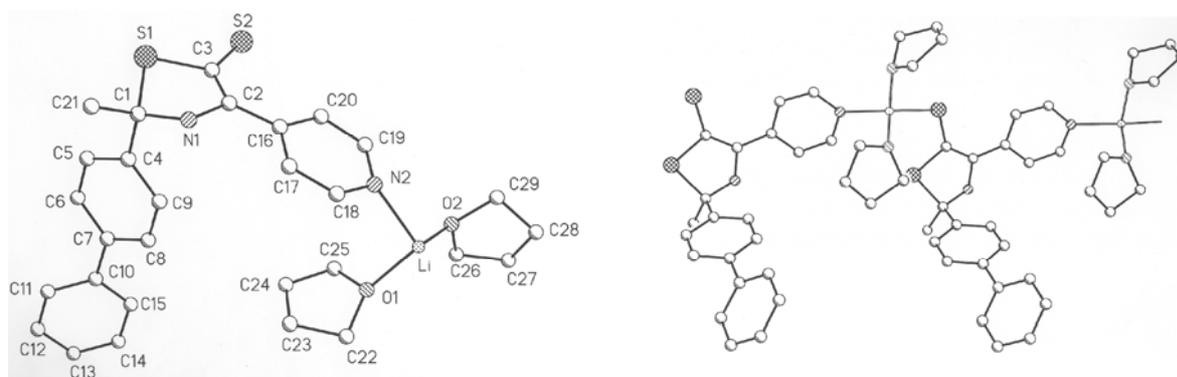


Tabelle 10-10. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von [34b(THF)₂]_∞

S(1)-C(3)	1.776(2)	S(1)-C(1)	1.872(2)
S(2)-C(3)	1.726(2)	S(2)-Li#1	2.451(5)
N(1)-C(1)	1.440(3)	N(1)-C(2)	1.451(3)
N(2)-C(18)	1.337(4)	N(2)-C(19)	1.349(3)
N(2)-Li	2.069(5)	C(1)-C(4)	1.529(3)
C(1)-C(21)	1.531(3)	C(2)-C(3)	1.373(3)
C(2)-C(16)	1.449(3)	C(4)-C(9)	1.385(3)
C(4)-C(5)	1.395(3)	C(5)-C(6)	1.387(4)
C(6)-C(7)	1.392(4)	C(7)-C(8)	1.387(4)
C(7)-C(10)	1.488(4)	C(8)-C(9)	1.390(4)
C(10)-C(15)	1.390(4)	C(10)-C(11)	1.397(4)
C(11)-C(12)	1.385(4)	C(12)-C(13)	1.369(5)
C(13)-C(14)	1.365(5)	C(14)-C(15)	1.403(4)
C(16)-C(20)	1.407(3)	C(16)-C(17)	1.409(3)
C(17)-C(18)	1.378(4)	C(19)-C(20)	1.381(3)
Li-O(2)	1.958(5)	Li-O(1)	1.975(5)
Li-S(2)#2	2.451(4)	O(1)-C(22)	1.393(4)
O(1)-C(25)	1.437(4)	O(2)-C(26)	1.430(4)
O(2)-C(29)	1.432(4)	C(22)-C(23)	1.527(6)
C(23)-C(24)	1.463(7)	C(24)-C(25)	1.449(6)
C(26)-C(27)	1.488(6)	C(27)-C(28)	1.489(6)
C(28)-C(29)	1.503(4)	O(3)-C(30)	1.205(9)
O(3)-C(31)	1.345(8)	C(30)-C(31)#3	1.437(7)
C(31)-C(30)#3	1.437(7)		
C(3)-S(1)-C(1)	89.71(11)	C(3)-S(2)-Li#1	113.13(13)
C(1)-N(1)-C(2)	109.86(18)	C(18)-N(2)-C(19)	115.1(2)
C(18)-N(2)-Li	115.1(2)	C(19)-N(2)-Li	124.1(2)
N(1)-C(1)-C(4)	110.63(19)	N(1)-C(1)-C(21)	111.2(2)
C(4)-C(1)-C(21)	110.92(19)	N(1)-C(1)-S(1)	104.15(15)
C(4)-C(1)-S(1)	108.32(16)	C(21)-C(1)-S(1)	111.38(17)
C(3)-C(2)-C(16)	129.5(2)	C(3)-C(2)-N(1)	114.7(2)
C(16)-C(2)-N(1)	115.66(19)	C(2)-C(3)-S(2)	132.10(19)
C(2)-C(3)-S(1)	110.56(18)	S(2)-C(3)-S(1)	117.30(13)
C(9)-C(4)-C(5)	117.7(2)	C(9)-C(4)-C(1)	121.6(2)
C(5)-C(4)-C(1)	120.7(2)	C(6)-C(5)-C(4)	121.3(2)
C(5)-C(6)-C(7)	121.0(2)	C(8)-C(7)-C(6)	117.4(2)
C(8)-C(7)-C(10)	121.1(2)	C(6)-C(7)-C(10)	121.5(2)
C(9)-C(8)-C(7)	121.8(2)	C(4)-C(9)-C(8)	120.8(2)
C(15)-C(10)-C(11)	117.8(3)	C(15)-C(10)-C(7)	121.9(3)
C(11)-C(10)-C(7)	120.3(3)	C(12)-C(11)-C(10)	121.2(3)
C(13)-C(12)-C(11)	120.2(3)	C(14)-C(13)-C(12)	120.1(3)
C(13)-C(14)-C(15)	120.4(3)	C(10)-C(15)-C(14)	120.4(3)
C(20)-C(16)-C(17)	115.2(2)	C(20)-C(16)-C(2)	125.5(2)
C(17)-C(16)-C(2)	119.3(2)	C(18)-C(17)-C(16)	120.1(2)
N(2)-C(18)-C(17)	124.8(2)	N(2)-C(19)-C(20)	124.5(2)
C(19)-C(20)-C(16)	120.0(2)	O(2)-Li-O(1)	100.6(2)
O(2)-Li-N(2)	105.4(2)	O(1)-Li-N(2)	102.6(2)
O(2)-Li-S(2)#2	105.1(2)	O(1)-Li-S(2)#2	118.4(2)
N(2)-Li-S(2)#2	122.1(2)	C(22)-O(1)-C(25)	107.6(3)
C(22)-O(1)-Li	130.5(2)	C(25)-O(1)-Li	119.0(3)
C(26)-O(2)-C(29)	106.7(3)	C(26)-O(2)-Li	121.8(3)
C(29)-O(2)-Li	118.2(2)	O(1)-C(22)-C(23)	102.1(3)
C(24)-C(23)-C(22)	104.0(4)	C(25)-C(24)-C(23)	107.3(4)
O(1)-C(25)-C(24)	105.1(3)	O(2)-C(26)-C(27)	107.3(3)
C(26)-C(27)-C(28)	106.2(3)	C(27)-C(28)-C(29)	103.0(3)
O(2)-C(29)-C(28)	105.0(3)	C(30)-O(3)-C(31)	94.1(7)
O(3)-C(30)-C(31)#3	136.4(7)	O(3)-C(31)-C(30)#3	127.4(5)

6 Lithium-2-methyl-2-(1-naphthyl)-4-pyridin-4-yl-2,3-dihydro-1,3-thiazol-5-thiolat 34c

Tabelle 10-11. Kristallstrukturdaten von **[34c(THF)₂]_∞**

Verbindung [34c(THF)₂]_∞	FO 1820	
Summenformel	C ₂₇ H ₃₀ LiN ₂ O ₂ S ₂	
Molekulargewicht (berechnet) [g/mol]	485.59	
Zellparameter		
a [Å]	12.5396(5)	
b [Å]	12.9335(6)	
c [Å]	16.1319(6)	
α [°]	89.076(3)	
β [°]	89.858(2)	
γ [°]	86.364(2)	
Volumen der Elementarzelle V [Å ³]	2610.68(19)	
Temperatur [K]	183(2)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	4	
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.235	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1 Nr. 2	
Kristallgröße [mm ³]	0.03*0.03*0.03	
Kristallfarbe	farblos	
Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	2.3	
Absorptionskorrektur – Transmission	min:0.9931	max: 0.9931
Anzahl aller gemessenen Reflexe	17009	
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	11311	
Anzahl der Reflexe mit F ₀ ² ≥ 2σ(F ₀ ²)	7642	
Anzahl der verfeinerten Parameter	613	
GOOF	1.026	
R1 _{obs}	0.1922	
wR2 _{obs}	0.4536	
Differenzelektronendichte (min/max) [e Å ⁻³]	1.629/-0.883	

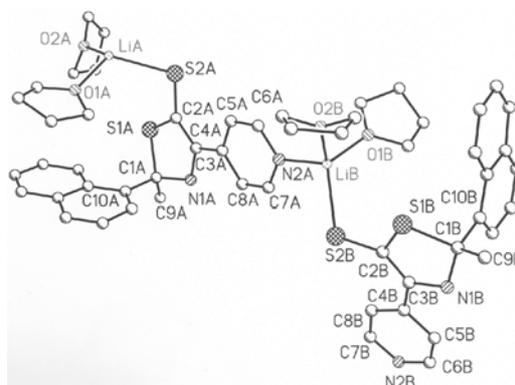


Tabelle 10-12. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von [34c(THF)₂]_∞.

LiA-O(1A)	1.89(2)	LiA-O(2A)	1.92(2)
LiA-N(2B)#1	2.07(2)	LiA-S(2A)	2.476(19)
LiB-O(2B)	1.96(2)	LiB-O(1B)	1.99(2)
LiB-N(2A)	2.03(2)	LiB-S(2B)	2.43(2)
S(1A)-C(2A)	1.755(12)	S(1A)-C(1A)	1.868(10)
S(1B)-C(2B)	1.760(11)	S(1B)-C(1B)	1.893(11)
N(1B)-C(3B)	1.463(13)	N(1B)-C(1B)	1.465(13)
N(1A)-C(1A)	1.460(13)	N(1A)-C(3A)	1.452(13)
C(1A)-C(10A)	1.520(13)	C(1A)-C(9A)	1.533(15)
O(1B)-C(20B)	1.384(19)	O(1B)-C(23B)	1.401(17)
C(1B)-C(9B)	1.533(15)	C(1B)-C(10B)	1.529(13)
O(1A)-C(20A)	1.35(2)	O(1A)-C(23A)	1.437(16)
S(2B)-C(2B)	1.732(10)	S(2A)-C(2A)	1.713(10)
N(2B)-C(6B)	1.343(15)	N(2B)-C(7B)	1.336(14)
N(2B)-LiA#2	2.07(2)	N(2A)-C(7A)	1.338(15)
N(2A)-C(6A)	1.373(14)	O(2A)-C(27A)	1.402(15)
O(2A)-C(24A)	1.426(15)	O(2B)-C(27B)	1.418(16)
O(2B)-C(24B)	1.434(16)	C(2A)-C(3A)	1.400(13)
C(2B)-C(3B)	1.374(13)	C(3B)-C(4B)	1.423(14)
C(3A)-C(4A)	1.455(14)	C(4B)-C(8B)	1.396(15)
C(4B)-C(5B)	1.413(14)	C(4A)-C(5A)	1.387(15)
C(4A)-C(8A)	1.407(13)	C(5B)-C(6B)	1.369(15)
C(5A)-C(6A)	1.368(15)	C(7A)-C(8A)	1.363(16)
C(7B)-C(8B)	1.389(16)	C(10B)-C(11B)	1.358(13)
C(10B)-C(19B)	1.442(15)	C(10A)-C(11A)	1.361(14)
C(10A)-C(19A)	1.444(14)	C(11A)-C(12A)	1.392(14)
C(11B)-C(12B)	1.439(15)	C(12A)-C(13A)	1.364(17)
C(12B)-C(13B)	1.361(17)	C(13B)-C(14B)	1.399(15)
C(13A)-C(14A)	1.412(15)	C(14A)-C(19A)	1.420(13)
C(14A)-C(15A)	1.399(16)	C(14B)-C(19B)	1.434(13)
C(14B)-C(15B)	1.440(16)	C(15A)-C(16A)	1.361(17)
C(15B)-C(16B)	1.364(19)	C(16A)-C(17A)	1.375(17)
C(16B)-C(17B)	1.400(17)	C(17A)-C(18A)	1.392(16)
C(17B)-C(18B)	1.353(17)	C(18A)-C(19A)	1.443(14)
C(18B)-C(19B)	1.422(14)	C(20B)-C(21B)	1.50(2)
C(20A)-C(21A)	1.51(3)	C(21B)-C(22B)	1.46(3)
C(21A)-C(22A)	1.52(3)	C(22A)-C(23A)	1.56(2)
C(22B)-C(23B)	1.51(2)	C(24B)-C(25B)	1.46(2)
C(24A)-C(25A)	1.51(3)	C(25B)-C(26B)	1.54(3)
C(25A)-C(26A)	1.50(3)	C(26A)-C(27A)	1.53(2)
C(26B)-C(27B)	1.47(2)		
O(1A)-LiA-O(2A)	100.0(9)	O(1A)-LiA-N(2B)#1	105.3(11)
O(2A)-LiA-N(2B)#1	110.0(9)	O(1A)-LiA-S(2A)	114.2(8)
O(2A)-LiA-S(2A)	124.6(11)	N(2B)#1-LiA-S(2A)	101.7(8)
O(2B)-LiB-O(1B)	100.4(11)	O(2B)-LiB-N(2A)	110.1(9)
O(1B)-LiB-N(2A)	101.9(11)	O(2B)-LiB-S(2B)	124.4(11)
O(1B)-LiB-S(2B)	116.5(9)	N(2A)-LiB-S(2B)	101.6(9)
C(2A)-S(1A)-C(1A)	90.6(5)	C(2B)-S(1B)-C(1B)	90.9(5)
C(3B)-N(1B)-C(1B)	111.1(8)	C(1A)-N(1A)-C(3A)	109.8(7)
N(1A)-C(1A)-C(10A)	111.3(8)	N(1A)-C(1A)-C(9A)	107.3(8)
C(10A)-C(1A)-C(9A)	112.4(9)	N(1A)-C(1A)-S(1A)	103.9(7)
C(10A)-C(1A)-S(1A)	109.8(7)	C(9A)-C(1A)-S(1A)	111.8(7)
C(20B)-O(1B)-C(23B)	111.2(13)	C(20B)-O(1B)-LiB	125.8(11)
C(23B)-O(1B)-LiB	123.0(12)	N(1B)-C(1B)-C(9B)	109.1(8)

Tabelle 10-13. Bindungswinkel [°] von [34c(THF)₂]_∞

N(1B)-C(1B)-C(10B)	112.2(8)	C(9B)-C(1B)-C(10B)	113.6(9)
N(1B)-C(1B)-S(1B)	102.3(7)	C(9B)-C(1B)-S(1B)	112.3(7)
C(10B)-C(1B)-S(1B)	106.8(6)	C(20A)-O(1A)-C(23A)	112.1(13)
C(20A)-O(1A)-LiA	125.5(13)	C(23A)-O(1A)-LiA	119.0(10)
C(2B)-S(2B)-LiB	113.2(6)	C(2A)-S(2A)-LiA	105.2(6)
C(6B)-N(2B)-C(7B)	115.7(10)	C(6B)-N(2B)-LiA#2	122.7(9)
C(7B)-N(2B)-LiA#2	121.3(9)	C(7A)-N(2A)-C(6A)	113.7(10)
C(7A)-N(2A)-LiB	123.3(9)	C(6A)-N(2A)-LiB	122.8(10)
C(27A)-O(2A)-C(24A)	105.2(10)	C(27A)-O(2A)-LiA	120.8(9)
C(24A)-O(2A)-LiA	128.3(10)	C(27B)-O(2B)-C(24B)	105.2(11)
C(27B)-O(2B)-LiB	122.3(9)	C(24B)-O(2B)-LiB	128.6(11)
C(3A)-C(2A)-S(2A)	132.6(9)	C(3A)-C(2A)-S(1A)	111.1(8)
S(2A)-C(2A)-S(1A)	116.2(6)	C(3B)-C(2B)-S(2B)	131.6(9)
C(3B)-C(2B)-S(1B)	111.7(8)	S(2B)-C(2B)-S(1B)	116.8(5)
C(2B)-C(3B)-C(4B)	129.6(10)	C(2B)-C(3B)-N(1B)	113.7(9)
C(4B)-C(3B)-N(1B)	116.6(8)	C(2A)-C(3A)-C(4A)	128.4(10)
C(2A)-C(3A)-N(1A)	113.6(9)	C(4A)-C(3A)-N(1A)	118.0(8)
C(8B)-C(4B)-C(5B)	114.7(10)	C(8B)-C(4B)-C(3B)	124.9(10)
C(5B)-C(4B)-C(3B)	120.4(10)	C(5A)-C(4A)-C(8A)	116.1(10)
C(5A)-C(4A)-C(3A)	124.7(9)	C(8A)-C(4A)-C(3A)	119.2(10)
C(6B)-C(5B)-C(4B)	120.5(10)	C(6A)-C(5A)-C(4A)	120.0(9)
N(2B)-C(6B)-C(5B)	124.5(10)	C(5A)-C(6A)-N(2A)	124.7(11)
N(2A)-C(7A)-C(8A)	125.7(10)	N(2B)-C(7B)-C(8B)	123.8(10)
C(7A)-C(8A)-C(4A)	119.7(10)	C(7B)-C(8B)-C(4B)	120.8(10)
C(11B)-C(10B)-C(19B)	119.8(9)	C(11B)-C(10B)-C(1B)	117.7(9)
C(19B)-C(10B)-C(1B)	122.6(8)	C(11A)-C(10A)-C(19A)	117.5(9)
C(11A)-C(10A)-C(1A)	120.6(9)	C(19A)-C(10A)-C(1A)	121.8(8)
C(10A)-C(11A)-C(12A)	123.4(11)	C(10B)-C(11B)-C(12B)	121.4(10)
C(13A)-C(12A)-C(11A)	119.4(10)	C(13B)-C(12B)-C(11B)	119.6(10)
C(12B)-C(13B)-C(14B)	120.8(10)	C(12A)-C(13A)-C(14A)	121.3(10)
C(19A)-C(14A)-C(15A)	120.6(10)	C(19A)-C(14A)-C(13A)	118.3(10)
C(15A)-C(14A)-C(13A)	121.1(10)	C(13B)-C(14B)-C(19B)	120.4(10)
C(13B)-C(14B)-C(15B)	120.0(10)	C(19B)-C(14B)-C(15B)	119.4(10)
C(16A)-C(15A)-C(14A)	121.1(10)	C(16B)-C(15B)-C(14B)	121.4(11)
C(15A)-C(16A)-C(17A)	121.3(11)	C(15B)-C(16B)-C(17B)	118.3(12)
C(16A)-C(17A)-C(18A)	119.5(11)	C(18B)-C(17B)-C(16B)	122.5(12)
C(17A)-C(18A)-C(19A)	121.6(10)	C(17B)-C(18B)-C(19B)	121.8(10)
C(14A)-C(19A)-C(18A)	116.0(9)	C(14A)-C(19A)-C(10A)	119.9(9)
C(18A)-C(19A)-C(10A)	124.0(9)	C(18B)-C(19B)-C(14B)	116.5(10)
C(18B)-C(19B)-C(10B)	125.6(9)	C(14B)-C(19B)-C(10B)	117.9(9)
O(1B)-C(20B)-C(21B)	107.2(16)	O(1A)-C(20A)-C(21A)	110.0(17)
C(20B)-C(21B)-C(22B)	101.4(15)	C(22A)-C(21A)-C(20A)	102.8(18)
C(21A)-C(22A)-C(23A)	106.2(15)	C(23B)-C(22B)-C(21B)	104.5(14)
O(1A)-C(23A)-C(22A)	104.4(13)	O(1B)-C(23B)-C(22B)	104.2(13)
O(2B)-C(24B)-C(25B)	103.6(14)	O(2A)-C(24A)-C(25A)	104.9(14)
C(24B)-C(25B)-C(26B)	107.2(14)	C(26A)-C(25A)-C(24A)	105.3(13)
C(25A)-C(26A)-C(27A)	102.9(14)	C(27B)-C(26B)-C(25B)	101.4(14)
O(2A)-C(27A)-C(26A)	105.6(13)	O(2B)-C(27B)-C(26B)	106.0(13)

8 2,2-Diphenyl-4-pyridin-4-yl-2,3-dihydro-1,3-thiazol-5(2H)-thion 44a

Tabelle 10-14. Kristallstrukturdaten von 44a

Verbindung 44a	FO 1970	
Summenformel	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ S ₂	
Molekulargewicht (berechnet) [g/mol]	346.45	
Zellparameter		
a [Å]	9.7358(6)	
b [Å]	10.4742(6)	
c [Å]	10.5330(8)	
α [°]	118.840(3)	
β [°]	109.725(3)	
γ [°]	97.280(3)	
Volumen der Elementarzelle V [Å ³]	829.28(9)	
Temperatur [K]	183(2)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	2	
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.387	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1 Nr. 2	
Kristallgröße [mm ³]	0.03*0.03*0.02	
Kristallfarbe	grün	
Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	3.24	
Absorptionskorrektur – Transmission	min:0.9936	max: 0.9904
Anzahl aller gemessenen Reflexe	5636	
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	3705	
Anzahl der Reflexe mit F ₀ ² ≥ 2σ(F ₀ ²)	2850	
Anzahl der verfeinerten Parameter	217	
GOOF	1.050	
R1 _{obs}	0.0590	
wR2 _{obs}	0.1443	
Differenzelektronendichte (min/max) [e Å ⁻³]	1.367/-0.586	

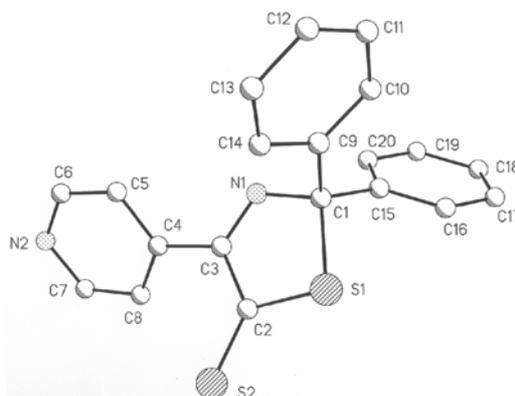


Tabelle 10-15. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **44a**

S(1)-C(2)	1.723(3)	S(1)-C(1)	1.872(3)
S(2)-C(2)	1.596(3)	N(1)-C(3)	1.284(3)
N(1)-C(1)	1.464(3)	N(2)-C(7)	1.325(5)
N(2)-C(6)	1.336(5)	C(1)-C(15)	1.522(4)
C(1)-C(9)	1.539(4)	C(2)-C(3)	1.502(4)
C(3)-C(4)	1.488(4)	C(4)-C(8)	1.388(4)
C(4)-C(5)	1.392(4)	C(5)-C(6)	1.390(4)
C(7)-C(8)	1.393(4)	C(9)-C(10)	1.386(4)
C(9)-C(14)	1.394(4)	C(10)-C(11)	1.393(4)
C(11)-C(12)	1.381(5)	C(12)-C(13)	1.385(4)
C(13)-C(14)	1.376(4)	C(15)-C(20)	1.387(4)
C(15)-C(16)	1.399(4)	C(16)-C(17)	1.385(4)
C(17)-C(18)	1.386(5)	C(18)-C(19)	1.382(5)
C(19)-C(20)	1.385(4)		
C(2)-S(1)-C(1)	92.46(13)	C(3)-N(1)-C(1)	114.9(2)
C(7)-N(2)-C(6)	116.3(3)	N(1)-C(1)-C(15)	110.1(2)
N(1)-C(1)-C(9)	107.9(2)	C(15)-C(1)-C(9)	114.1(2)
N(1)-C(1)-S(1)	106.63(17)	C(15)-C(1)-S(1)	108.64(17)
C(9)-C(1)-S(1)	109.28(18)	C(3)-C(2)-S(2)	127.1(2)
C(3)-C(2)-S(1)	108.34(19)	S(2)-C(2)-S(1)	124.56(18)
N(1)-C(3)-C(4)	119.9(2)	N(1)-C(3)-C(2)	117.6(2)
C(4)-C(3)-C(2)	122.4(2)	C(8)-C(4)-C(5)	118.0(3)
C(8)-C(4)-C(3)	123.2(3)	C(5)-C(4)-C(3)	118.9(3)
C(6)-C(5)-C(4)	118.4(3)	N(2)-C(6)-C(5)	124.3(3)
N(2)-C(7)-C(8)	124.3(3)	C(4)-C(8)-C(7)	118.6(3)
C(10)-C(9)-C(14)	119.6(3)	C(10)-C(9)-C(1)	121.1(2)
C(14)-C(9)-C(1)	119.3(2)	C(9)-C(10)-C(11)	119.6(3)
C(12)-C(11)-C(10)	120.4(3)	C(11)-C(12)-C(13)	119.9(3)
C(14)-C(13)-C(12)	120.1(3)	C(13)-C(14)-C(9)	120.5(3)
C(20)-C(15)-C(16)	119.2(3)	C(20)-C(15)-C(1)	121.2(2)
C(16)-C(15)-C(1)	119.6(3)	C(17)-C(16)-C(15)	120.1(3)
C(18)-C(17)-C(16)	120.5(3)	C(17)-C(18)-C(19)	119.2(3)
C(20)-C(19)-C(18)	121.0(3)	C(19)-C(20)-C(15)	120.0(3)

9 Natrium-2-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-4-pyridin-4-yl-2,5-dihydro-thiazol-5-trithiocar- bonat 47

Tabelle 10-16. Kristallstrukturdaten von 47

Verbindung 47	FO 1508	
Summenformel	C ₆₅ H ₆₀ N ₁₀ Na ₂ O ₂ S ₈	
Molekulargewicht (berechnet) [g/mol]	1315.69	
Zellparameter		
a [Å]	9.6997(7)	
b [Å]	13.9990(10)	
c [Å]	15.850(2)	
α [°]	88.551(5)	
β [°]	76.952(5)	
γ [°]	81.579(6)	
Volumen der Elementarzelle V [Å ³]	2059.5(3)	
Temperatur [K]	183(2)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	1	
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.061	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1 Nr. 2	
Kristallgröße [mm ³]	0.12*0.12*0.10	
Kristallfarbe	gelb	
Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	2.69	
Absorptionskorrektur – Transmission	min:0.9736	max: 0.9685
Anzahl aller gemessenen Reflexe	13235	
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	8853	
Anzahl der Reflexe mit F ₀ ² ≥ 2σ(F ₀ ²)	4373	
Anzahl der verfeinerten Parameter	260	
GOOF	1.431	
R ₁ _{obs}	0.1419	
wR ₂ _{obs}	0.4134	
Differenzelektronendichte (min/max) [e Å ⁻³]	1.455/-1.242	

Tabelle 10-17. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von 47

Na(1)-N(2)#1	2.501(5)	Na(1)-N(2)#2	2.501(5)
Na(1)-S(1)	2.9316(17)	Na(1)-S(1)#3	2.9316(17)
Na(1)-S(2)	2.9883(18)	Na(1)-S(2)#3	2.9883(18)
S(1)-C(1)	1.690(7)	S(2)-C(1)	1.662(7)
S(3)-C(1)	1.774(6)	S(3)-C(2)	1.813(7)
S(4)-C(2)	1.810(6)	S(4)-C(4)	1.862(6)
O(1)-C(14)	1.336(11)	O(1)-C(17)	1.383(19)
N(1)-C(3)	1.271(8)	N(1)-C(4)	1.448(7)
N(2)-C(9)	1.313(8)	N(2)-C(8)	1.346(8)
N(2)-Na(1)#4	2.501(5)	C(2)-C(3)	1.506(8)
C(3)-C(6)	1.499(8)	C(4)-C(11)	1.530(9)
C(4)-C(5)	1.538(9)	C(6)-C(7)	1.387(9)
C(6)-C(10)	1.392(8)	C(7)-C(8)	1.375(9)
C(9)-C(10)	1.403(9)	C(11)-C(12)	1.377(9)
C(11)-C(16)	1.393(10)	C(12)-C(13)	1.374(10)
C(13)-C(14)	1.395(12)	C(14)-C(15)	1.407(12)
C(15)-C(16)	1.388(11)	Na(2)-N(3)#5	2.517(7)
Na(2)-N(3)	2.517(7)	Na(2)-N(4)#5	2.543(6)
Na(2)-N(4)	2.543(6)	Na(2)-N(5)	2.559(8)
Na(2)-N(5)#5	2.559(8)	N(3)-C(18)	1.3900
N(3)-C(22)	1.3900	C(18)-C(19)	1.3900
C(19)-C(20)	1.3900	C(20)-C(21)	1.3900
C(21)-C(22)	1.3900	N(4)-C(23)	1.3900
N(4)-C(27)	1.3900	C(23)-C(24)	1.3900
C(24)-C(25)	1.3900	C(25)-C(26)	1.3900
C(26)-C(27)	1.3900	N(5)-C(28)	1.3900
N(5)-C(32)	1.3900	C(28)-C(29)	1.3900
C(29)-C(30)	1.3900	C(30)-C(31)	1.3900
C(31)-C(32)	1.3900		
N(2)#1-Na(1)-N(2)#2	179.999(1)	N(2)#1-Na(1)-S(1)	92.19(13)
N(2)#2-Na(1)-S(1)	87.81(13)	N(2)#1-Na(1)-S(1)#3	87.81(13)
N(2)#2-Na(1)-S(1)#3	92.19(13)	S(1)-Na(1)-S(1)#3	180.00(5)
N(2)#1-Na(1)-S(2)	89.77(13)	N(2)#2-Na(1)-S(2)	90.23(13)
S(1)-Na(1)-S(2)	60.83(5)	S(1)#3-Na(1)-S(2)	119.17(5)
N(2)#1-Na(1)-S(2)#3	90.23(13)	N(2)#2-Na(1)-S(2)#3	89.77(13)
S(1)-Na(1)-S(2)#3	119.17(5)	S(1)#3-Na(1)-S(2)#3	60.83(5)
S(2)-Na(1)-S(2)#3	180.0	C(1)-S(1)-Na(1)	86.4(2)
C(1)-S(2)-Na(1)	85.0(2)	C(1)-S(3)-C(2)	106.1(3)
C(2)-S(4)-C(4)	91.1(3)	C(14)-O(1)-C(17)	116.5(10)
C(3)-N(1)-C(4)	114.1(5)	C(9)-N(2)-C(8)	117.6(5)
C(9)-N(2)-Na(1)#4	121.8(4)	C(8)-N(2)-Na(1)#4	120.5(4)
S(2)-C(1)-S(1)	126.8(3)	S(2)-C(1)-S(3)	111.9(4)
S(1)-C(1)-S(3)	121.4(4)	C(3)-C(2)-S(3)	111.3(4)
C(3)-C(2)-S(4)	103.4(4)	S(3)-C(2)-S(4)	115.3(4)
N(1)-C(3)-C(6)	119.8(5)	N(1)-C(3)-C(2)	120.3(5)
C(6)-C(3)-C(2)	119.8(5)	N(1)-C(4)-C(11)	113.0(5)
N(1)-C(4)-C(5)	106.7(5)	C(11)-C(4)-C(5)	111.6(5)
N(1)-C(4)-S(4)	106.7(4)	C(11)-C(4)-S(4)	107.5(4)
C(5)-C(4)-S(4)	111.2(4)	C(7)-C(6)-C(10)	118.1(5)
C(7)-C(6)-C(3)	123.1(5)	C(10)-C(6)-C(3)	118.8(5)
C(6)-C(7)-C(8)	119.7(6)	N(2)-C(8)-C(7)	122.7(6)
N(2)-C(9)-C(10)	124.1(6)	C(6)-C(10)-C(9)	117.7(6)
C(12)-C(11)-C(16)	118.0(7)	C(12)-C(11)-C(4)	120.2(6)
C(16)-C(11)-C(4)	121.7(6)	C(13)-C(12)-C(11)	121.8(7)

Tabelle 10-18. Bindungswinkel [°] von **47**

C(12)-C(13)-C(14)	120.6(7)	O(1)-C(14)-C(13)	123.8(8)
O(1)-C(14)-C(15)	117.7(9)	C(13)-C(14)-C(15)	118.5(8)
C(16)-C(15)-C(14)	119.6(8)	C(15)-C(16)-C(11)	121.4(7)
N(3)#5-Na(2)-N(3)	180.0	N(3)#5-Na(2)-N(4)#5	89.7(4)
N(3)-Na(2)-N(4)#5	90.3(3)	N(3)#5-Na(2)-N(4)	90.3(3)
N(3)-Na(2)-N(4)	89.7(4)	N(4)#5-Na(2)-N(4)	180.0
N(3)#5-Na(2)-N(5)	91.0(6)	N(3)-Na(2)-N(5)	89.0(6)
N(4)#5-Na(2)-N(5)	91.0(5)	N(4)-Na(2)-N(5)	89.0(5)
N(3)#5-Na(2)-N(5)#5	89.0(6)	N(3)-Na(2)-N(5)#5	91.0(6)
N(4)#5-Na(2)-N(5)#5	89.0(5)	N(4)-Na(2)-N(5)#5	91.0(5)
N(5)-Na(2)-N(5)#5	180.0	C(18)-N(3)-C(22)	120.0
C(18)-N(3)-Na(2)	119.3(5)	C(22)-N(3)-Na(2)	120.7(5)
N(3)-C(18)-C(19)	120.0	C(18)-C(19)-C(20)	120.0
C(19)-C(20)-C(21)	120.0	C(22)-C(21)-C(20)	120.0
C(21)-C(22)-N(3)	120.0	C(23)-N(4)-C(27)	120.0
C(23)-N(4)-Na(2)	123.2(5)	C(27)-N(4)-Na(2)	116.1(5)
C(24)-C(23)-N(4)	120.0	C(23)-C(24)-C(25)	120.0
C(26)-C(25)-C(24)	120.0	C(25)-C(26)-C(27)	120.0
C(26)-C(27)-N(4)	120.0	C(28)-N(5)-C(32)	120.0
C(28)-N(5)-Na(2)	118.0(7)	C(32)-N(5)-Na(2)	121.9(7)
C(29)-C(28)-N(5)	120.0	C(28)-C(29)-C(30)	120.0
C(31)-C(30)-C(29)	120.0	C(30)-C(31)-C(32)	120.0
C(31)-C(32)-N(5)	120.0		

10 2,2,3-Triphenyl-5-pyridin-4-yl-2,3-dihydro-4H-imidazol-4-on 50a

Tabelle 10-19. Kristallstrukturdaten von 50a

Verbindung 50a	FO 2115	
Summenformel	C ₂₆ H ₁₉ N ₃ O	
Molekulargewicht (berechnet) [g/mol]	389.44	
Zellparameter		
a [Å]	10.4555(7)	
b [Å]	14.3097(8)	
c [Å]	14.4647(6)	
α [°]	73.481(4)	
β [°]	88.410(3)	
γ [°]	78.255(3)	
Volumen der Elementarzelle V [Å ³]	2030.3(2)	
Temperatur [K]	183(2)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	4	
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.274	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1 No. 2	
Kristallgröße [mm ³]	0.03*0.03*0.03	
Kristallfarbe	farblos	
Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	0.79	
Absorptionskorrektur – Transmission	min:0.9976	max: 0.9976
Anzahl aller gemessenen Reflexe	14705	
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	9316	
Anzahl der Reflexe mit F ₀ ² ≥ 2σ(F ₀ ²)	4072	
Anzahl der verfeinerten Parameter	514/0	
GOOF	0.920	
R1 _{obs}	0.0614	
wR2 _{obs}	0.1101	
Differenzelektronendichte (min/max) [e Å ⁻³]	0.217/-0.244	

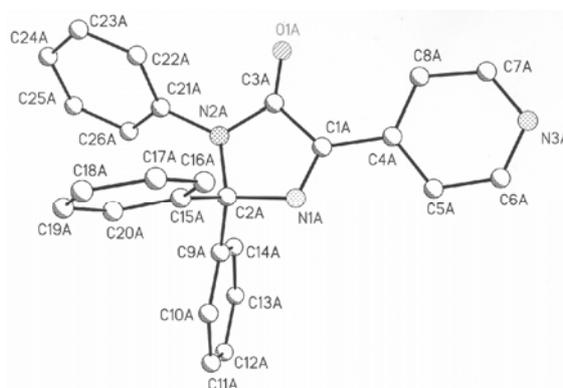


Tabelle 10-20. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von 50a

O(1A)-C(3A)	1.224(3)	N(1A)-C(1A)	1.281(3)
N(1A)-C(2A)	1.468(3)	N(2A)-C(3A)	1.355(3)
N(2A)-C(21A)	1.434(3)	N(2A)-C(2A)	1.496(3)
N(3A)-C(7A)	1.323(3)	N(3A)-C(6A)	1.331(4)
C(1A)-C(4A)	1.472(3)	C(1A)-C(3A)	1.503(3)
C(2A)-C(15A)	1.521(3)	C(2A)-C(9A)	1.531(3)
C(4A)-C(8A)	1.383(4)	C(4A)-C(5A)	1.390(3)
C(5A)-C(6A)	1.382(3)	C(7A)-C(8A)	1.395(3)
C(9A)-C(14A)	1.389(3)	C(9A)-C(10A)	1.399(3)
C(10A)-C(11A)	1.384(4)	C(11A)-C(12A)	1.383(4)
C(12A)-C(13A)	1.384(4)	C(13A)-C(14A)	1.385(4)
C(15A)-C(16A)	1.383(3)	C(15A)-C(20A)	1.395(3)
C(16A)-C(17A)	1.389(3)	C(17A)-C(18A)	1.380(4)
C(18A)-C(19A)	1.369(4)	C(19A)-C(20A)	1.384(3)
C(21A)-C(22A)	1.368(4)	C(21A)-C(26A)	1.373(3)
C(22A)-C(23A)	1.377(4)	C(23A)-C(24A)	1.379(4)
C(24A)-C(25A)	1.358(4)	C(25A)-C(26A)	1.393(4)
O(1B)-C(3B)	1.215(3)	N(1B)-C(1B)	1.277(3)
N(1B)-C(2B)	1.471(3)	N(2B)-C(3B)	1.362(3)
N(2B)-C(21B)	1.441(3)	N(2B)-C(2B)	1.486(3)
N(3B)-C(7B)	1.328(4)	N(3B)-C(6B)	1.332(4)
C(1B)-C(4B)	1.474(3)	C(1B)-C(3B)	1.512(3)
C(2B)-C(15B)	1.531(3)	C(2B)-C(9B)	1.535(4)
C(4B)-C(5B)	1.382(4)	C(4B)-C(8B)	1.387(4)
C(5B)-C(6B)	1.380(4)	C(7B)-C(8B)	1.388(4)
C(9B)-C(10B)	1.391(4)	C(9B)-C(14B)	1.390(3)
C(10B)-C(11B)	1.385(4)	C(11B)-C(12B)	1.380(4)
C(12B)-C(13B)	1.375(4)	C(13B)-C(14B)	1.386(4)
C(15B)-C(16B)	1.380(3)	C(15B)-C(20B)	1.388(3)
C(16B)-C(17B)	1.386(3)	C(17B)-C(18B)	1.377(4)
C(18B)-C(19B)	1.381(4)	C(19B)-C(20B)	1.381(3)
C(21B)-C(26B)	1.370(3)	C(21B)-C(22B)	1.373(3)
C(22B)-C(23B)	1.383(4)	C(23B)-C(24B)	1.373(4)
C(24B)-C(25B)	1.369(4)	C(25B)-C(26B)	1.385(3)
C(1A)-N(1A)-C(2A)	109.5(2)	C(3A)-N(2A)-C(21A)	123.0(2)
C(3A)-N(2A)-C(2A)	109.85(19)	C(21A)-N(2A)-C(2A)	124.38(19)
C(7A)-N(3A)-C(6A)	116.0(2)	N(1A)-C(1A)-C(4A)	121.9(2)
N(1A)-C(1A)-C(3A)	112.0(2)	C(4A)-C(1A)-C(3A)	126.1(2)
N(1A)-C(2A)-N(2A)	103.71(18)	N(1A)-C(2A)-C(15A)	111.31(19)
N(2A)-C(2A)-C(15A)	109.47(19)	N(1A)-C(2A)-C(9A)	103.71(18)
N(2A)-C(2A)-C(9A)	113.62(19)	C(15A)-C(2A)-C(9A)	114.4(2)
O(1A)-C(3A)-N(2A)	127.0(2)	O(1A)-C(3A)-C(1A)	128.4(2)
N(2A)-C(3A)-C(1A)	104.5(2)	C(8A)-C(4A)-C(5A)	118.0(2)
C(8A)-C(4A)-C(1A)	122.8(2)	C(5A)-C(4A)-C(1A)	119.2(2)
C(6A)-C(5A)-C(4A)	118.5(3)	N(3A)-C(6A)-C(5A)	124.7(3)
N(3A)-C(7A)-C(8A)	124.5(3)	C(4A)-C(8A)-C(7A)	118.3(3)
C(14A)-C(9A)-C(10A)	118.7(3)	C(14A)-C(9A)-C(2A)	121.8(2)
C(10A)-C(9A)-C(2A)	118.8(2)	C(11A)-C(10A)-C(9A)	120.6(3)
C(12A)-C(11A)-C(10A)	120.3(3)	C(11A)-C(12A)-C(13A)	119.2(3)
C(14A)-C(13A)-C(12A)	120.9(3)	C(13A)-C(14A)-C(9A)	120.2(3)
C(16A)-C(15A)-C(20A)	119.0(2)	C(16A)-C(15A)-C(2A)	121.1(2)
C(20A)-C(15A)-C(2A)	119.9(2)	C(15A)-C(16A)-C(17A)	120.8(2)
C(18A)-C(17A)-C(16A)	119.4(3)	C(19A)-C(18A)-C(17A)	120.4(2)
C(18A)-C(19A)-C(20A)	120.5(2)	C(19A)-C(20A)-C(15A)	119.9(2)

Tabelle 10-21. Bindungswinkel [°] von **50a**

C(22A)-C(21A)-C(26A)	119.6(2)	C(22A)-C(21A)-N(2A)	119.6(2)
C(26A)-C(21A)-N(2A)	120.8(2)	C(21A)-C(22A)-C(23A)	120.5(3)
C(22A)-C(23A)-C(24A)	120.3(3)	C(25A)-C(24A)-C(23A)	119.3(3)
C(24A)-C(25A)-C(26A)	120.7(3)	C(21A)-C(26A)-C(25A)	119.7(3)
C(1B)-N(1B)-C(2B)	109.3(2)	C(3B)-N(2B)-C(21B)	121.8(2)
C(3B)-N(2B)-C(2B)	110.87(19)	C(21B)-N(2B)-C(2B)	125.43(18)
C(7B)-N(3B)-C(6B)	116.3(3)	N(1B)-C(1B)-C(4B)	122.1(2)
N(1B)-C(1B)-C(3B)	112.6(2)	C(4B)-C(1B)-C(3B)	125.3(2)
N(1B)-C(2B)-N(2B)	103.59(18)	N(1B)-C(2B)-C(15B)	110.50(19)
N(2B)-C(2B)-C(15B)	109.57(19)	N(1B)-C(2B)-C(9B)	104.76(19)
N(2B)-C(2B)-C(9B)	113.0(2)	C(15B)-C(2B)-C(9B)	114.7(2)
O(1B)-C(3B)-N(2B)	127.7(2)	O(1B)-C(3B)-C(1B)	129.0(2)
N(2B)-C(3B)-C(1B)	103.3(2)	C(5B)-C(4B)-C(8B)	117.8(2)
C(5B)-C(4B)-C(1B)	120.3(3)	C(8B)-C(4B)-C(1B)	121.9(3)
C(6B)-C(5B)-C(4B)	119.4(3)	N(3B)-C(6B)-C(5B)	123.7(3)
N(3B)-C(7B)-C(8B)	124.6(3)	C(7B)-C(8B)-C(4B)	118.2(3)
C(10B)-C(9B)-C(14B)	118.9(3)	C(10B)-C(9B)-C(2B)	119.5(2)
C(14B)-C(9B)-C(2B)	121.0(2)	C(11B)-C(10B)-C(9B)	120.5(3)
C(12B)-C(11B)-C(10B)	120.2(3)	C(13B)-C(12B)-C(11B)	119.6(3)
C(12B)-C(13B)-C(14B)	120.7(3)	C(13B)-C(14B)-C(9B)	120.1(3)
C(16B)-C(15B)-C(20B)	119.3(2)	C(16B)-C(15B)-C(2B)	120.7(2)
C(20B)-C(15B)-C(2B)	119.9(2)	C(15B)-C(16B)-C(17B)	120.3(2)
C(18B)-C(17B)-C(16B)	120.3(3)	C(17B)-C(18B)-C(19B)	119.6(2)
C(20B)-C(19B)-C(18B)	120.3(2)	C(19B)-C(20B)-C(15B)	120.2(3)
C(26B)-C(21B)-C(22B)	120.0(2)	C(26B)-C(21B)-N(2B)	121.2(2)
C(22B)-C(21B)-N(2B)	118.8(2)	C(21B)-C(22B)-C(23B)	120.2(3)
C(24B)-C(23B)-C(22B)	120.0(3)	C(25B)-C(24B)-C(23B)	119.5(3)
C(24B)-C(25B)-C(26B)	120.8(3)	C(21B)-C(26B)-C(25B)	119.4(2)

11 Lithium-*N*-phenyl-2-pyridin-4-yl-([1,2,2-trimethylpropyliden]amino)thioacetamidat [53e(THF)]₂

Tabelle 10-22. Kristallstrukturdaten von [53e(THF)]₂

Verbindung [53e(THF)] ₂	FO 2022	
Summenformel	2*C ₂₃ H ₃₀ LiN ₃ OS	
Molekulargewicht (berechnet) [g/mol]	2*403.50	
Zellparameter		
a [Å]	11.2867(13)	
b [Å]	16.214(2)	
c [Å]	12.7349(18)	
α [°]	90.00	
β [°]	98.737(10)	
γ [°]	90.00	
Volumen der Elementarzelle V [Å ³]	2303.5(5)	
Temperatur [K]	183(2)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	2	
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.164	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c Nr. 14	
Kristallgröße [mm ³]	0.03*0.03*0.02	
Kristallfarbe	farblos	
Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	1.58	
Absorptionskorrektur – Transmission	min:0.9969	max: 0.9953
Anzahl aller gemessenen Reflexe	8094	
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4539	
Anzahl der Reflexe mit F ₀ ² ≥ 2σ(F ₀ ²)	3010	
Anzahl der verfeinerten Parameter	242	
GOOF	1.024	
R1 _{obs}	0.0998	
wR2 _{obs}	0.2704	
Differenzelektronendichte (min/max) [e Å ⁻³]	0.771/-0.595	

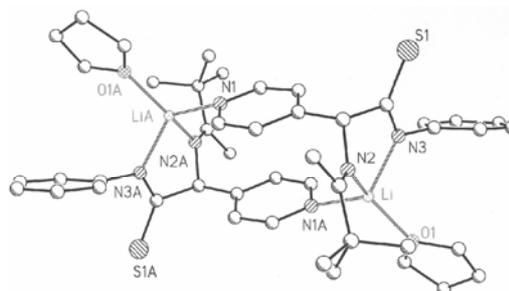
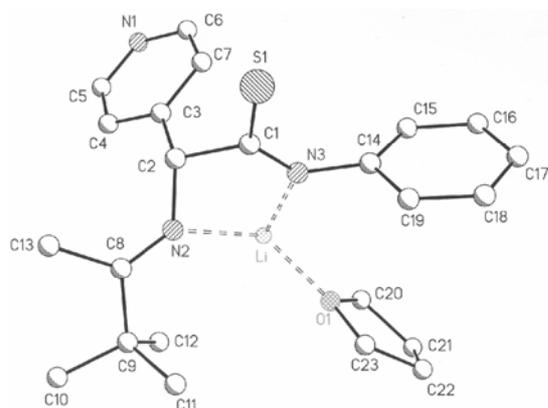


Tabelle 10-23. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von [53e(THF)]₂

S(1)-C(1)	1.698(4)	O(1)-C(20)	1.358(11)
O(1)-C(23)	1.402(8)	O(1)-Li	1.958(7)
Li-N(3)	2.018(7)	Li-N(1)#1	2.099(8)
Li-N(2)	2.111(7)	N(1)-C(5)	1.321(6)
N(1)-C(6)	1.335(5)	N(1)-Li#1	2.099(8)
N(2)-C(8)	1.274(5)	N(2)-C(2)	1.482(5)
N(3)-C(1)	1.306(5)	N(3)-C(14)	1.412(5)
C(1)-C(2)	1.540(5)	C(2)-C(3)	1.515(6)
C(3)-C(4)	1.380(6)	C(3)-C(7)	1.380(6)
C(4)-C(5)	1.367(7)	C(6)-C(7)	1.369(7)
C(8)-C(13)	1.513(8)	C(8)-C(9)	1.532(7)
C(9)-C(11)	1.527(8)	C(9)-C(10)	1.530(7)
C(9)-C(12)	1.544(8)	C(14)-C(15)	1.375(6)
C(14)-C(19)	1.389(7)	C(15)-C(16)	1.382(7)
C(16)-C(17)	1.363(10)	C(17)-C(18)	1.359(10)
C(18)-C(19)	1.377(7)	C(20)-C(21)	1.493(14)
C(21)-C(22)	1.387(16)	C(22)-C(23)	1.486(13)
C(20)-O(1)-C(23)	108.8(6)	C(20)-O(1)-Li	120.7(6)
C(23)-O(1)-Li	128.8(4)	O(1)-Li-N(3)	107.2(3)
O(1)-Li-N(1)#1	105.1(3)	N(3)-Li-N(1)#1	116.5(4)
O(1)-Li-N(2)	134.9(4)	N(3)-Li-N(2)	81.6(3)
N(1)#1-Li-N(2)	110.0(3)	C(5)-N(1)-C(6)	114.5(4)
C(5)-N(1)-Li#1	117.7(3)	C(6)-N(1)-Li#1	125.5(4)
C(8)-N(2)-C(2)	121.1(4)	C(8)-N(2)-Li	137.6(4)
C(2)-N(2)-Li	101.3(3)	C(1)-N(3)-C(14)	121.1(3)
C(1)-N(3)-Li	114.9(3)	C(14)-N(3)-Li	123.4(3)
N(3)-C(1)-C(2)	113.0(3)	N(3)-C(1)-S(1)	129.3(3)
C(2)-C(1)-S(1)	117.6(3)	N(2)-C(2)-C(3)	110.2(3)
N(2)-C(2)-C(1)	109.0(3)	C(3)-C(2)-C(1)	111.6(3)
C(4)-C(3)-C(7)	115.9(4)	C(4)-C(3)-C(2)	121.3(4)
C(7)-C(3)-C(2)	122.8(3)	C(5)-C(4)-C(3)	119.8(4)
N(1)-C(5)-C(4)	125.2(4)	N(1)-C(6)-C(7)	124.7(4)
C(6)-C(7)-C(3)	119.9(4)	N(2)-C(8)-C(13)	125.3(5)
N(2)-C(8)-C(9)	117.6(4)	C(13)-C(8)-C(9)	117.0(4)
C(11)-C(9)-C(8)	107.9(4)	C(11)-C(9)-C(10)	112.0(6)
C(8)-C(9)-C(10)	112.5(5)	C(11)-C(9)-C(12)	107.7(6)
C(8)-C(9)-C(12)	111.3(4)	C(10)-C(9)-C(12)	105.4(5)
C(15)-C(14)-C(19)	117.3(4)	C(15)-C(14)-N(3)	120.2(4)
C(19)-C(14)-N(3)	122.0(4)	C(14)-C(15)-C(16)	122.1(5)
C(17)-C(16)-C(15)	119.4(6)	C(18)-C(17)-C(16)	119.6(5)
C(17)-C(18)-C(19)	121.2(6)	C(14)-C(19)-C(18)	120.3(5)
O(1)-C(20)-C(21)	109.9(9)	C(22)-C(21)-C(20)	104.7(11)
C(21)-C(22)-C(23)	107.9(11)	O(1)-C(23)-C(22)	107.0(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1, -y, -z+1

12 2,2,3-Triphenyl-5-pyridin-4-yl-2,3-dihydro-4*H*-imidazol-4-thion 54a

Tabelle 10-24. Kristallstrukturdaten von 54a

Verbindung 54a	FO 1969	
Summenformel	C ₂₆ H ₁₉ N ₃ S	
Molekulargewicht (berechnet) [g/mol]	405.50	
Zellparameter		
a [Å]	9.2149(2)	
b [Å]	10.7154(2)	
c [Å]	11.1091(3)	
α [°]	110.559(10)	
β [°]	97.4860(10)	
γ [°]	92.5570(10)	
Volumen der Elementarzelle V [Å ³]	1016.25(4)	
Temperatur [K]	183(2)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	2	
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.325	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1 Nr. 2	
Kristallgröße [mm ³]	0.03*0.03*0.02	
Kristallfarbe	orange	
Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	1.77	
Absorptionskorrektur – Transmission	min:0.9965	max: 0.9947
Anzahl aller gemessenen Reflexe	7373	
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4604	
Anzahl der Reflexe mit F ₀ ² ≥ 2σ(F ₀ ²)	3898	
Anzahl der verfeinerten Parameter	271	
GOOF	0.986	
R1 _{obs}	0.0382	
wR2 _{obs}	0.0929	
Differenzelektronendichte (min/max) [e Å ⁻³]	0.275/-0.428	

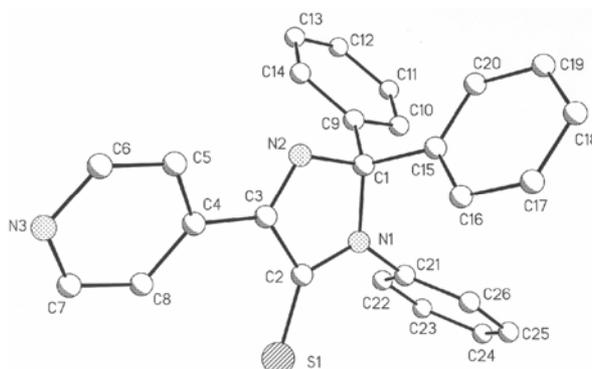


Tabelle 10-25. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **54a**

S(1)-C(2)	1.6496(14)	N(1)-C(2)	1.3445(17)
N(1)-C(21)	1.4381(17)	N(1)-C(1)	1.5015(16)
N(2)-C(3)	1.2830(18)	N(2)-C(1)	1.4623(16)
N(3)-C(7)	1.332(2)	N(3)-C(6)	1.337(2)
C(1)-C(9)	1.5290(19)	C(1)-C(15)	1.536(2)
C(2)-C(3)	1.5006(18)	C(3)-C(4)	1.4871(18)
C(4)-C(5)	1.389(2)	C(4)-C(8)	1.392(2)
C(5)-C(6)	1.383(2)	C(7)-C(8)	1.394(2)
C(9)-C(14)	1.390(2)	C(9)-C(10)	1.4004(19)
C(10)-C(11)	1.385(2)	C(11)-C(12)	1.385(2)
C(12)-C(13)	1.380(2)	C(13)-C(14)	1.390(2)
C(15)-C(16)	1.392(2)	C(15)-C(20)	1.3951(19)
C(16)-C(17)	1.383(2)	C(17)-C(18)	1.387(2)
C(18)-C(19)	1.383(2)	C(19)-C(20)	1.393(2)
C(21)-C(22)	1.388(2)	C(21)-C(26)	1.387(2)
C(22)-C(23)	1.389(2)	C(23)-C(24)	1.385(2)
C(24)-C(25)	1.386(2)	C(25)-C(26)	1.395(2)
C(2)-N(1)-C(21)	122.79(11)	C(2)-N(1)-C(1)	111.25(11)
C(21)-N(1)-C(1)	125.93(10)	C(3)-N(2)-C(1)	109.73(11)
C(7)-N(3)-C(6)	115.88(13)	N(2)-C(1)-N(1)	102.72(10)
N(2)-C(1)-C(9)	110.11(11)	N(1)-C(1)-C(9)	111.25(11)
N(2)-C(1)-C(15)	107.31(11)	N(1)-C(1)-C(15)	111.28(11)
C(9)-C(1)-C(15)	113.55(11)	N(1)-C(2)-C(3)	103.79(11)
N(1)-C(2)-S(1)	126.17(11)	C(3)-C(2)-S(1)	130.04(10)
N(2)-C(3)-C(4)	120.06(12)	N(2)-C(3)-C(2)	112.48(11)
C(4)-C(3)-C(2)	127.45(12)	C(5)-C(4)-C(8)	117.19(13)
C(5)-C(4)-C(3)	117.96(13)	C(8)-C(4)-C(3)	124.84(13)
C(6)-C(5)-C(4)	119.69(14)	N(3)-C(6)-C(5)	124.00(15)
N(3)-C(7)-C(8)	124.71(14)	C(4)-C(8)-C(7)	118.53(14)
C(14)-C(9)-C(10)	119.05(13)	C(14)-C(9)-C(1)	120.41(12)
C(10)-C(9)-C(1)	120.51(12)	C(11)-C(10)-C(9)	120.21(14)
C(10)-C(11)-C(12)	120.31(14)	C(13)-C(12)-C(11)	119.73(14)
C(12)-C(13)-C(14)	120.50(15)	C(13)-C(14)-C(9)	120.16(14)
C(16)-C(15)-C(20)	118.90(14)	C(16)-C(15)-C(1)	119.05(12)
C(20)-C(15)-C(1)	121.88(13)	C(17)-C(16)-C(15)	120.80(14)
C(18)-C(17)-C(16)	120.16(15)	C(17)-C(18)-C(19)	119.57(15)
C(18)-C(19)-C(20)	120.51(15)	C(19)-C(20)-C(15)	120.01(14)
C(22)-C(21)-C(26)	121.05(13)	C(22)-C(21)-N(1)	118.65(13)
C(26)-C(21)-N(1)	120.28(13)	C(23)-C(22)-C(21)	119.36(14)
C(24)-C(23)-C(22)	120.24(15)	C(23)-C(24)-C(25)	120.00(14)
C(24)-C(25)-C(26)	120.45(15)	C(21)-C(26)-C(25)	118.87(14)

13 2-(4-Phenylphenyl)-2-methyl-5-pyridin-4-yl-2,3-dihydro-4H-imidazol-4-thion 54b

Tabelle 10-26. Kristallstrukturdaten von 54b

Verbindung 54b	FO 2062	
Summenformel	C ₂₇ H ₂₁ N ₃ S	
Molekulargewicht (berechnet) [g/mol]	419.53	
Zellparameter		
a [Å]	10.6027(3)	
b [Å]	13.8061(5)	
c [Å]	15.0230(4)	
α [°]	90.00	
β [°]	95.396(2)	
γ [°]	90.00	
Volumen der Elementarzelle V [Å ³]	2189.35(12)	
Temperatur [K]	183(2)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	4	
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.273	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n Nr. 14	
Kristallgröße [mm ³]	0.03*0.03*0.03	
Kristallfarbe	farblos	
Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	1.67	
Absorptionskorrektur – Transmission	min:0.9967	max: 0.9950
Anzahl aller gemessenen Reflexe	14182	
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	5012	
Anzahl der Reflexe mit F ₀ ² ≥ 2σ(F ₀ ²)	3282	
Anzahl der verfeinerten Parameter	280	
GOOF	0.944	
R1 _{obs}	0.0539	
wR2 _{obs}	0.1312	
Differenzelektronendichte (min/max) [e Å ⁻³]	0.217/-0.288	

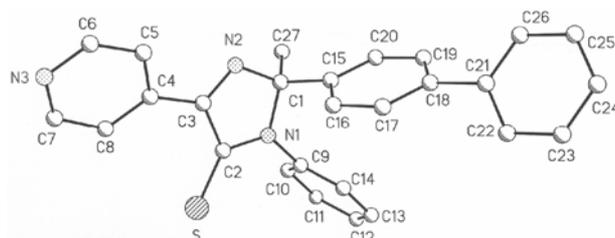


Tabelle 10-27. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **54b**

S-C(2)	1.648 (2)	N(1)-C(2)	1.345 (3)
N(1)-C(9)	1.437 (3)	N(1)-C(1)	1.489 (3)
N(2)-C(3)	1.282 (2)	N(2)-C(1)	1.449 (3)
N(3)-C(7)	1.333 (3)	N(3)-C(6)	1.335 (3)
C(1)-C(27)	1.529 (3)	C(1)-C(15)	1.531 (3)
C(2)-C(3)	1.504 (3)	C(3)-C(4)	1.488 (3)
C(4)-C(8)	1.389 (3)	C(4)-C(5)	1.393 (3)
C(5)-C(6)	1.376 (3)	C(7)-C(8)	1.391 (3)
C(9)-C(10)	1.378 (3)	C(9)-C(14)	1.386 (3)
C(10)-C(11)	1.383 (3)	C(11)-C(12)	1.373 (4)
C(12)-C(13)	1.381 (3)	C(13)-C(14)	1.373 (3)
C(15)-C(20)	1.386 (3)	C(15)-C(16)	1.395 (3)
C(16)-C(17)	1.373 (3)	C(17)-C(18)	1.397 (3)
C(18)-C(19)	1.398 (3)	C(18)-C(21)	1.487 (3)
C(19)-C(20)	1.384 (3)	C(21)-C(26)	1.390 (3)
C(21)-C(22)	1.403 (3)	C(22)-C(23)	1.378 (3)
C(23)-C(24)	1.382 (3)	C(24)-C(25)	1.378 (3)
C(25)-C(26)	1.390 (3)		
C(2)-N(1)-C(9)	125.11 (17)	C(2)-N(1)-C(1)	111.50 (16)
C(9)-N(1)-C(1)	123.39 (16)	C(3)-N(2)-C(1)	109.38 (17)
C(7)-N(3)-C(6)	116.0 (2)	N(2)-C(1)-N(1)	103.38 (15)
N(2)-C(1)-C(27)	109.03 (17)	N(1)-C(1)-C(27)	110.10 (17)
N(2)-C(1)-C(15)	109.68 (16)	N(1)-C(1)-C(15)	109.17 (16)
C(27)-C(1)-C(15)	114.87 (17)	N(1)-C(2)-C(3)	103.00 (17)
N(1)-C(2)-S	126.92 (16)	C(3)-C(2)-S	130.05 (15)
N(2)-C(3)-C(4)	120.29 (18)	N(2)-C(3)-C(2)	112.73 (17)
C(4)-C(3)-C(2)	126.97 (17)	C(8)-C(4)-C(5)	118.0 (2)
C(8)-C(4)-C(3)	123.83 (19)	C(5)-C(4)-C(3)	118.09 (19)
C(6)-C(5)-C(4)	118.9 (2)	N(3)-C(6)-C(5)	124.4 (2)
N(3)-C(7)-C(8)	124.7 (2)	C(4)-C(8)-C(7)	118.0 (2)
C(10)-C(9)-C(14)	120.6 (2)	C(10)-C(9)-N(1)	119.20 (19)
C(14)-C(9)-N(1)	120.16 (18)	C(9)-C(10)-C(11)	119.4 (2)
C(12)-C(11)-C(10)	120.4 (2)	C(11)-C(12)-C(13)	119.8 (2)
C(14)-C(13)-C(12)	120.7 (2)	C(13)-C(14)-C(9)	119.2 (2)
C(20)-C(15)-C(16)	118.16 (19)	C(20)-C(15)-C(1)	122.67 (17)
C(16)-C(15)-C(1)	119.12 (16)	C(17)-C(16)-C(15)	120.91 (18)
C(16)-C(17)-C(18)	121.38 (18)	C(17)-C(18)-C(19)	117.54 (19)
C(17)-C(18)-C(21)	121.13 (18)	C(19)-C(18)-C(21)	121.31 (18)
C(20)-C(19)-C(18)	120.89 (18)	C(19)-C(20)-C(15)	121.11 (19)
C(26)-C(21)-C(22)	118.3 (2)	C(26)-C(21)-C(18)	121.05 (19)
C(22)-C(21)-C(18)	120.64 (18)	C(23)-C(22)-C(21)	120.7 (2)
C(22)-C(23)-C(24)	120.4 (2)	C(25)-C(24)-C(23)	119.7 (2)
C(24)-C(25)-C(26)	120.4 (2)	C(21)-C(26)-C(25)	120.6 (2)

14 2-(1-Naphthyl)-2-methyl-5-pyridin-4-yl-2,3-dihydro-4H-imidazol-4-thion 54c

Tabelle 10-28. Kristallstrukturdaten von 54c

Verbindung 54c	FO 2169	
Summenformel	C ₂₅ H ₁₉ N ₃ S	
Molekulargewicht (berechnet) [g/mol]	393.49	
Zellparameter		
a [Å]	16.4522(4)	
b [Å]	11.1891(3)	
c [Å]	22.2424(5)	
α [°]	90.00	
β [°]	90.00	
γ [°]	90.00	
Volumen der Elementarzelle V [Å ³]	4094.50(17)	
Temperatur [K]	183(2)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	8	
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.277	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbca	
Kristallgröße [mm ³]	0.03*0.03*0.02	
Kristallfarbe	orange	
Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	1.74	
Absorptionskorrektur – Transmission	min:	max:
Anzahl aller gemessenen Reflexe	27285	
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4678	
Anzahl der Reflexe mit F ₀ ² ≥ 2σ(F ₀ ²)	3605	
Anzahl der verfeinerten Parameter	262	
GOOF	1.029	
R1 _{obs}	0.0445	
wR2 _{obs}	0.1054	
Differenzelektronendichte (min/max) [e Å ⁻³]	0.227/-0.274	

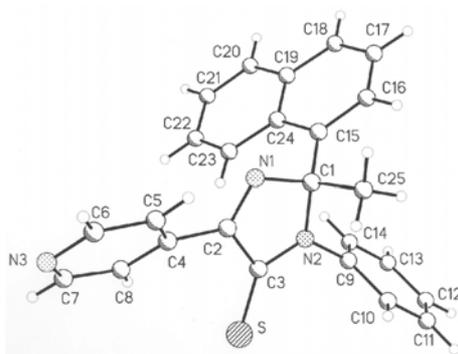


Tabelle 10-29. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **54c**

S-C(3)	1.6433 (16)	N(1)-C(2)	1.281 (2)
N(1)-C(1)	1.459 (2)	N(2)-C(3)	1.342 (2)
N(2)-C(9)	1.436 (2)	N(2)-C(1)	1.4979 (19)
N(3)-C(7)	1.321 (3)	N(3)-C(6)	1.338 (3)
C(1)-C(25)	1.534 (2)	C(1)-C(15)	1.531 (2)
C(2)-C(4)	1.482 (2)	C(2)-C(3)	1.499 (2)
C(4)-C(8)	1.385 (3)	C(4)-C(5)	1.388 (3)
C(5)-C(6)	1.386 (3)	C(7)-C(8)	1.385 (3)
C(9)-C(14)	1.377 (3)	C(9)-C(10)	1.390 (2)
C(10)-C(11)	1.379 (3)	C(11)-C(12)	1.370 (3)
C(12)-C(13)	1.382 (4)	C(13)-C(14)	1.390 (3)
C(15)-C(16)	1.381 (2)	C(15)-C(24)	1.437 (2)
C(16)-C(17)	1.403 (2)	C(17)-C(18)	1.358 (3)
C(18)-C(19)	1.414 (3)	C(19)-C(20)	1.413 (3)
C(19)-C(24)	1.430 (2)	C(20)-C(21)	1.362 (3)
C(21)-C(22)	1.398 (3)	C(22)-C(23)	1.372 (2)
C(23)-C(24)	1.421 (2)		
C(2)-N(1)-C(1)	108.69 (13)	C(3)-N(2)-C(9)	124.74 (13)
C(3)-N(2)-C(1)	110.86 (12)	C(9)-N(2)-C(1)	123.14 (12)
C(7)-N(3)-C(6)	116.29 (17)	N(1)-C(1)-N(2)	103.18 (12)
N(1)-C(1)-C(25)	105.91 (13)	N(2)-C(1)-C(25)	107.06 (13)
N(1)-C(1)-C(15)	112.46 (12)	N(2)-C(1)-C(15)	112.77 (12)
C(25)-C(1)-C(15)	114.58 (13)	N(1)-C(2)-C(4)	121.76 (14)
N(1)-C(2)-C(3)	113.14 (14)	C(4)-C(2)-C(3)	125.10 (14)
N(2)-C(3)-C(2)	103.39 (13)	N(2)-C(3)-S	128.28 (12)
C(2)-C(3)-S	128.32 (12)	C(8)-C(4)-C(5)	118.11 (16)
C(8)-C(4)-C(2)	122.62 (15)	C(5)-C(4)-C(2)	119.20 (16)
C(6)-C(5)-C(4)	118.39 (19)	N(3)-C(6)-C(5)	124.1 (2)
N(3)-C(7)-C(8)	124.54 (19)	C(4)-C(8)-C(7)	118.54 (18)
C(14)-C(9)-C(10)	120.74 (16)	C(14)-C(9)-N(2)	119.79 (15)
C(10)-C(9)-N(2)	119.47 (15)	C(11)-C(10)-C(9)	119.16 (19)
C(12)-C(11)-C(10)	120.6 (2)	C(11)-C(12)-C(13)	120.12 (19)
C(12)-C(13)-C(14)	120.1 (2)	C(9)-C(14)-C(13)	119.25 (19)
C(16)-C(15)-C(24)	118.89 (15)	C(16)-C(15)-C(1)	118.66 (14)
C(24)-C(15)-C(1)	122.44 (13)	C(15)-C(16)-C(17)	121.88 (16)
C(18)-C(17)-C(16)	120.20 (16)	C(17)-C(18)-C(19)	120.89 (16)
C(20)-C(19)-C(18)	120.73 (16)	C(20)-C(19)-C(24)	119.71 (16)
C(18)-C(19)-C(24)	119.53 (16)	C(21)-C(20)-C(19)	121.37 (17)
C(20)-C(21)-C(22)	119.66 (16)	C(23)-C(22)-C(21)	120.74 (17)
C(22)-C(23)-C(24)	121.59 (15)	C(23)-C(24)-C(19)	116.93 (14)
C(23)-C(24)-C(15)	124.45 (14)	C(19)-C(24)-C(15)	118.61 (14)

**15 Bis(tetrahydrofurano)lithiumchlorid-Komplex des 1,2-(*N,N'*-Diphenylmethyl-
amino)-1,2-(dipyridin-4-yl)ethans 74 – [74LiCl(THF)₂]_∞**

Tabelle 10-30. Kristallstrukturdaten von [74LiCl(THF)₂]_∞

Verbindung [74LiCl(THF) ₂] _∞	FO 1532	
Summenformel	C ₄₆ H ₄₆ Cl ₂ Li ₂ N ₄ O ₂	
Molekulargewicht (berechnet) [g/mol]	771.65	
Zellparameter		
a [Å]	14.4749(7)	
b [Å]	8.4934(6)	
c [Å]	16.8820(10)	
α [°]	90.00	
β [°]	91.724(4)	
γ [°]	90.00	
Volumen der Elementarzelle V [Å ³]	2074.6(2)	
Temperatur [K]	183(2)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	2	
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.235	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n Nr. 14	
Kristallgröße [mm ³]	0.12*0.10*0.10	
Kristallfarbe	farblos	
Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	1.99	
Absorptionskorrektur – Transmission	min:0.9804	max: 0.9765
Anzahl aller gemessenen Reflexe	15471	
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4642	
Anzahl der Reflexe mit F ₀ ² ≥ 2σ(F ₀ ²)	2480	
Anzahl der verfeinerten Parameter	257	
GOOF	1.009	
R1 _{obs}	0.0649	
wR2 _{obs}	0.1185	
Differenzelektronendichte (min/max) [e Å ⁻³]	0.213/-0.199	

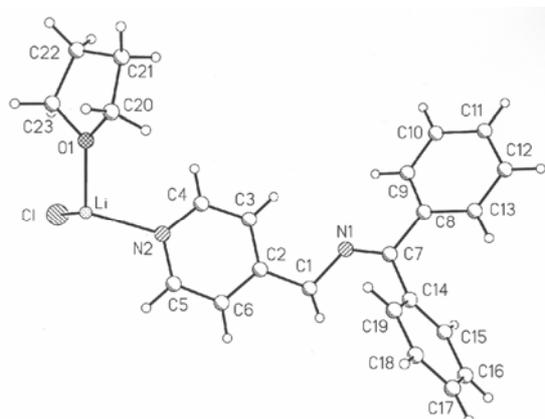


Tabelle 10-31. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von [74LiCl(THF)₂]_∞

Cl-Li#1	2.339 (5)	Cl-Li	2.350 (5)
Li-O(1)	1.946 (5)	Li-N(2)	2.060 (5)
Li-Cl#1	2.339 (5)	Li-Li#1	2.914 (10)
O(1)-C(20)	1.420 (4)	O(1)-C(23)	1.434 (4)
N(1)-C(7)	1.275 (3)	N(1)-C(1)	1.448 (4)
N(2)-C(5)	1.339 (4)	N(2)-C(4)	1.337 (4)
C(1)-C(2)	1.523 (4)	C(1)-C(1)#2	1.581 (6)
C(2)-C(3)	1.389 (4)	C(2)-C(6)	1.389 (4)
C(3)-C(4)	1.377 (4)	C(5)-C(6)	1.375 (4)
C(7)-C(14)	1.499 (4)	C(7)-C(8)	1.500 (4)
C(8)-C(9)	1.387 (4)	C(8)-C(13)	1.395 (4)
C(9)-C(10)	1.374 (4)	C(10)-C(11)	1.377 (4)
C(11)-C(12)	1.378 (5)	C(12)-C(13)	1.384 (4)
C(14)-C(19)	1.380 (4)	C(14)-C(15)	1.395 (4)
C(15)-C(16)	1.384 (5)	C(16)-C(17)	1.371 (5)
C(17)-C(18)	1.385 (5)	C(18)-C(19)	1.387 (5)
C(20)-C(21)	1.501 (5)	C(21)-C(22)	1.495 (6)
C(22)-C(23)	1.507 (5)		
⁴² Li-O _{Li}			
Li#1-Cl-Li	76.83 (19)	O(1)-Li-N(2)	105.1 (2)
O(1)-Li-Cl#1	121.3 (2)	N(2)-Li-Cl#1	108.8 (2)
O(1)-Li-Cl	109.2 (2)	N(2)-Li-Cl	108.9 (2)
Cl#1-Li-Cl	103.17 (19)	O(1)-Li-Li#1	133.0 (3)
N(2)-Li-Li#1	121.3 (3)	Cl#1-Li-Li#1	51.75 (16)
Cl-Li-Li#1	51.42 (16)	C(20)-O(1)-C(23)	106.7 (3)
C(20)-O(1)-Li	132.6 (3)	C(23)-O(1)-Li	120.3 (2)
C(7)-N(1)-C(1)	122.1 (3)	C(5)-N(2)-C(4)	116.2 (2)
C(5)-N(2)-Li	118.9 (2)	C(4)-N(2)-Li	123.8 (3)
N(1)-C(1)-C(2)	109.2 (2)	N(1)-C(1)-C(1)#2	107.4 (3)
C(2)-C(1)-C(1)#2	109.6 (3)	C(3)-C(2)-C(6)	117.1 (3)
C(3)-C(2)-C(1)	121.9 (3)	C(6)-C(2)-C(1)	121.0 (3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.6 (3)	N(2)-C(4)-C(3)	123.7 (3)
N(2)-C(5)-C(6)	124.1 (3)	C(5)-C(6)-C(2)	119.3 (3)
N(1)-C(7)-C(14)	125.9 (3)	N(1)-C(7)-C(8)	116.1 (3)
C(14)-C(7)-C(8)	118.0 (2)	C(9)-C(8)-C(13)	118.1 (3)
C(9)-C(8)-C(7)	119.6 (3)	C(13)-C(8)-C(7)	122.3 (3)
C(10)-C(9)-C(8)	121.6 (3)	C(9)-C(10)-C(11)	119.8 (3)
C(10)-C(11)-C(12)	119.7 (3)	C(11)-C(12)-C(13)	120.7 (3)
C(12)-C(13)-C(8)	120.1 (3)	C(19)-C(14)-C(15)	119.3 (3)
C(19)-C(14)-C(7)	120.0 (3)	C(15)-C(14)-C(7)	120.7 (3)
C(16)-C(15)-C(14)	119.8 (3)	C(17)-C(16)-C(15)	120.7 (3)
C(16)-C(17)-C(18)	119.9 (3)	C(17)-C(18)-C(19)	119.8 (3)
C(14)-C(19)-C(18)	120.6 (3)	O(1)-C(20)-C(21)	104.4 (3)
C(22)-C(21)-C(20)	104.5 (3)	C(21)-C(22)-C(23)	105.2 (3)
O(1)-C(23)-C(22)	106.2 (3)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1, -y, -z #2 -x+2, -y, -z

**16 N-[(Diphenyl)methyliden]-1-[1-(4-methylbenzoyl)pyridin-4(1H)-yliden]methanamin
91a**

Tabelle 10-32. Kristallstrukturdaten von **91a**

Verbindung 91a	FO 2130	
Summenformel	C ₂₇ H ₂₂ N ₂ O	
Molekulargewicht (berechnet) [g/mol]	390.47	
Zellparameter		
a [Å]	14.688(2)	
b [Å]	9.0493(6)	
c [Å]	16.603(2)	
α [°]	90.00	
β [°]	110.478(4)	
γ [°]	90.00	
Volumen der Elementarzelle V [Å ³]	2067.4(4)	
Temperatur [K]	183(2)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	4	
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.255	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P2(1)/c Nr. 14	
Kristallgröße [mm ³]	0.04*0.03*0.03	
Kristallfarbe	orange	
Absorptionskoeffizient μ [cm ⁻¹]	7.7	
Absorptionskorrektur – Transmission	min:	max:
Anzahl aller gemessenen Reflexe	12221	
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4620	
Anzahl der Reflexe mit F ₀ ² ≥ 2σ(F ₀ ²)	2082	
Anzahl der verfeinerten Parameter	275	
GOOF	1.010	
R1 _{obs}	0.0766	
wR2 _{obs}	0.1469	
Differenzelektronendichte (min/max) [e Å ⁻³]	0.336/-0.263	

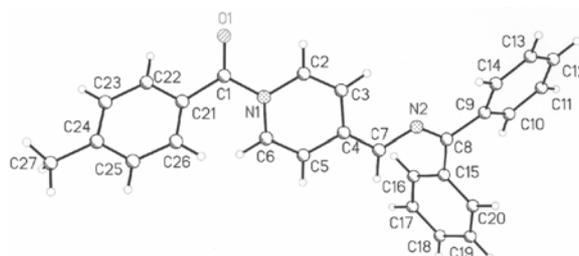


Tabelle 10-33. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] von **91a**

O(1)-C(1)	1.220(4)	N(1)-C(6)	1.397(4)
N(1)-C(2)	1.398(4)	N(1)-C(1)	1.403(5)
N(2)-C(8)	1.299(4)	N(2)-C(7)	1.387(4)
C(1)-C(21)	1.481(5)	C(2)-C(3)	1.331(5)
C(3)-C(4)	1.441(5)	C(4)-C(7)	1.366(5)
C(4)-C(5)	1.441(4)	C(5)-C(6)	1.338(5)
C(8)-C(15)	1.488(5)	C(8)-C(9)	1.485(4)
C(9)-C(10)	1.398(5)	C(9)-C(14)	1.399(4)
C(10)-C(11)	1.381(4)	C(11)-C(12)	1.377(5)
C(12)-C(13)	1.390(5)	C(13)-C(14)	1.383(4)
C(15)-C(20)	1.394(5)	C(15)-C(16)	1.394(5)
C(16)-C(17)	1.386(5)	C(17)-C(18)	1.376(5)
C(18)-C(19)	1.389(5)	C(19)-C(20)	1.388(5)
C(21)-C(26)	1.387(5)	C(21)-C(22)	1.389(5)
C(22)-C(23)	1.377(5)	C(23)-C(24)	1.380(6)
C(24)-C(25)	1.382(6)	C(24)-C(27)	1.502(5)
C(25)-C(26)	1.388(5)		
C(6)-N(1)-C(2)	117.4(3)	C(6)-N(1)-C(1)	123.7(3)
C(2)-N(1)-C(1)	118.6(3)	C(8)-N(2)-C(7)	121.1(3)
O(1)-C(1)-N(1)	119.2(3)	O(1)-C(1)-C(21)	121.4(3)
N(1)-C(1)-C(21)	119.4(3)	C(3)-C(2)-N(1)	122.2(3)
C(2)-C(3)-C(4)	122.2(3)	C(7)-C(4)-C(5)	121.4(3)
C(7)-C(4)-C(3)	124.6(3)	C(5)-C(4)-C(3)	114.0(3)
C(6)-C(5)-C(4)	122.6(3)	C(5)-C(6)-N(1)	121.5(3)
C(4)-C(7)-N(2)	120.5(3)	N(2)-C(8)-C(15)	124.7(3)
N(2)-C(8)-C(9)	116.9(3)	C(15)-C(8)-C(9)	118.2(3)
C(10)-C(9)-C(14)	117.9(3)	C(10)-C(9)-C(8)	121.0(3)
C(14)-C(9)-C(8)	121.1(3)	C(11)-C(10)-C(9)	121.0(3)
C(12)-C(11)-C(10)	120.5(3)	C(11)-C(12)-C(13)	119.5(3)
C(14)-C(13)-C(12)	120.3(3)	C(13)-C(14)-C(9)	120.8(3)
C(20)-C(15)-C(16)	118.3(3)	C(20)-C(15)-C(8)	121.1(3)
C(16)-C(15)-C(8)	120.6(3)	C(17)-C(16)-C(15)	120.6(3)
C(18)-C(17)-C(16)	120.6(3)	C(17)-C(18)-C(19)	119.9(3)
C(18)-C(19)-C(20)	119.6(3)	C(19)-C(20)-C(15)	121.1(3)
C(26)-C(21)-C(22)	119.3(3)	C(26)-C(21)-C(1)	122.9(3)
C(22)-C(21)-C(1)	117.2(3)	C(23)-C(22)-C(21)	119.9(4)
C(22)-C(23)-C(24)	121.9(4)	C(25)-C(24)-C(23)	117.7(4)
C(25)-C(24)-C(27)	120.1(4)	C(23)-C(24)-C(27)	122.2(4)
C(24)-C(25)-C(26)	121.8(4)	C(25)-C(26)-C(21)	119.4(4)

Publikationsbeiträge

D. Hampe, W. Günther, H. Görls, E. Anders, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 21, 4357-4372.

“Metal 4-Alkylidene-4*H*-pyridin-1-ides and 2*H*-Imidazol-4-ones from Novel Highly *N*-(Pyridin-4-yl)methyl-Substituted Azomethines”

D. Hampe, G. Görls, E. Anders, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4589-4600.

“1,3-Thiazoline-5-thiolates and 1,3-Thiazole-5(2*H*)-thiones by [3+2]-Cycloaddition of Carbon Disulfide to Metalated 4-Alkylidene-4*H*-pyridin-1-ides”

Tagungsbeiträge:

Vortrag auf der Mini-Iminiumsalz-Tagung (Mini-ImSaT), 25.06.-27.06.2004, Siegmundsburg
„Metall-4-iminomethylen-4*H*-pyridin-1-ide als reaktive Intermediate in der Synthese neuer 5-Ring-Heterocyclen mit Heterocumulenen $X=C=Y$ und anderen Elektrophilen“ Diana Hampe, Ernst Anders

Posterbeiträge:

Treffen der Arbeitsgruppen des SFB 436 „Metallvermittelte Reaktionen nach dem Vorbild der Natur“, Teilprojekt A4, im Zeitraum von **2000-2005** in Thalbürgel bzw. Heida

Mini-Symposium des SFB 436 „Metallvermittelte Reaktionen nach dem Vorbild der Natur”
2004

Diana Hampe, Uwe Köhn, Helmar Görls, Ernst Anders

“Different Systems for Heterocumulene Fixation – Syntheses of New Heterocycles and Chiral Metal Catalysts”

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Makromolekulare Chemie und Organische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität in Jena unter Betreuung von Prof. Dr. Ernst Anders im Zeitraum von Oktober 2000 bis August 2005 angefertigt. Aufgrund des Wechsels zur Firma „Bell Flavors and Fragrances“ in Leipzig Miltitz erfolgte die Fertigstellung im Zeitraum von August 2005 bis April 2007 in Leipzig. Die Betreuung erfolgte weiterhin durch Prof. Dr. Ernst Anders.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Ernst Anders für die Überlassung des interessanten Forschungsthemas, die Bereitstellung des Arbeitsplatzes, den großen Freiraum bei der Bearbeitung, den intensiven Diskussionen und seiner Überzeugungsarbeit, mich neben experimentellen auch theoretischen Studien zu diesem Thema zu widmen, danken.

Dr. Martin Walther gilt mein besonderer Dank für seine Liebe, seinen Glauben an mich und diese Arbeit sowie seine große Geduld mit meinem Ehrgeiz, als unersetzliche Stütze und Antrieb, vor allem bei der Fertigstellung der Dissertation und für alles, was mich bis hierher gebracht hat und noch weiter bringen wird.

Dr. Uwe Köhn möchte ich danken für seine langjährige Freundschaft, die überaus schöne und fruchtbare Zusammenarbeit und tatkräftige Hilfe im Labor und in den vielen (manchmal nicht enden wollenden) Praktikastunden.

Mein Dank gilt außerdem:

Dr. Kurt Wermann für die kritische Betrachtung der Ergebnisse und vielseitigen Anregungen sowie die lehrreiche Assistentenzeit in vier Jahren gemeinsamer Praktikumszeit.

Dr. Dieter Weiß und Dr. Tillman Gebauer für die sehr anregenden und aufmunternden wissenschaftlichen und auch die nichtwissenschaftlichen Gespräche bei selbstgebackenem Kuchen und Tee.

Hannes Notni, Marion Lutsche und Stefan Schenk für den lockeren und freundlichen Umgang und Stefan Schenk darüber hinaus für die kompetente Unterstützung bei Problemen der „Computerchemie“.

Andrea Schramm, Heidi Zdon, Angelika Güther für das angenehme Arbeitsklima, Andrea Schramm darüber hinaus für ihre experimentellen Zuarbeiten im letzten Drittel der Promotionszeit.

Sylke Kaiser als guten Geist der Arbeitsgruppen Anders und Beckert, für ihre Hilfsbereitschaft in organisatorischen Dingen sowie ihre freundliche und mitfühlende Art.

Dr. Wolfgang Günther und seinem Team, Frau Friedrich und Frau Sentis, für die Durchführung der oft umfangreichen NMR-Messungen und die Beratung bei deren Auswertung.

Dr. Helmar Görts für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen.

Frau Sentis für die Messung von IR- und UV-Vis-Spektren.

Uli Hempel als unermüdlichen Kämpfer gegen den Glasbruch und guten Geist des Glaslagers.

Weiterhin möchte ich allen nicht namentlich erwähnten Mitarbeitern des Instituts für Makromolekulare Chemie und Organische Chemie danken, die mit ihrer Unterstützung zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

Auch den Studenten und „HiWis“, die mich mit ihren Arbeiten unterstützt haben, möchte ich meinen Dank aussprechen.

Ich danke meinen Arbeitskollegen bei „Bell Flavors and Fragrances“ für ihr Verständnis und ihr Vertrauen sowie ihre Geduld und ihren Zuspruch bei der Beendigung der Arbeit.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Leipzig, der 19.04.2007

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Diana Hampe
Geburtstag: 30.12.1976
Geburtsort: Neuhaus am Rennweg
Anschrift: Nordstrasse 39/246
04105 Leipzig
Familienstand: ledig
Eltern: Christine Hampe
Michael Jäger

Schulausbildung:

1983-1991 Zehnklassige allgemeinbildende Polytechnische Oberschule
Neuhaus a. Rwg.
1991-1995 Staatliches Gymnasium, Neuhaus a. Rwg.
Juni 1995 Abitur

Studium:

1995-2000 Studium der Chemie, Studienrichtung Umweltchemie an der
Friedrich-Schiller-Universität (FSU) Jena
1999/2000 Diplomarbeit im Fachbereich Organische Chemie
(Prof. Dr. E. Anders)
2000-2005 wissenschaftliche Mitarbeiterin im Institut für Organische
Chemie und Makromolekulare Chemie der FSU Jena im
Arbeitskreis von Prof. Dr. E. Anders mit der Möglichkeit zur
Promotion
Thema: „4-Iminomethylpyridine – neuartige Azomethine – und
4-Iminomethylen-4H-pyridine als reaktive Intermediate in der
Synthese neuer Fünfringheterocyclen bei der Umsetzung mit
Heterocumulenen und anderen Elektrophilen“
Seit August 2005 bei der Firma „Bell Flavors and Fragrances“ als Laborleiterin
der Forschungs- und Entwicklungsabteilung im Bereich der
Aromachemikalien tätig