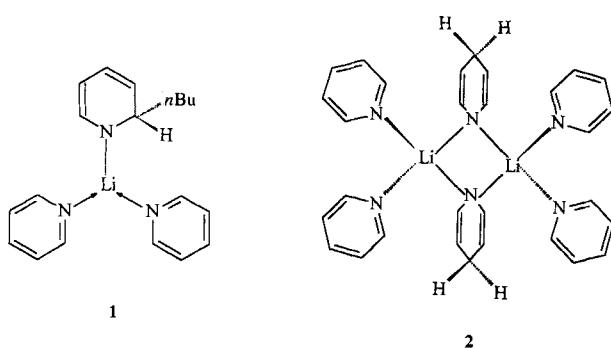


Stöchiometrieabhängigkeit der Reaktion von Butyllithium mit Pyridin: ein Lithiodihydropyridin mit zusätzlich koordiniertem Pyridin**

William Clegg, Lorraine Dunbar, Lynne Horsburgh und Robert E. Mulvey*

Vor über sechzig Jahren erkannte Ziegler den Wert von Alkylolithiumverbindungen für die Umsetzung von Pyridin zu 2-alkylsubstituierten Pyridinderivaten^[1]. Das in diesen Reaktionen auftretende reaktive Intermediat **1** ist jedoch erst kürzlich isoliert worden^[2]. Es zeigte sich, daß das N-gebundene Metallzentrum während der Addition durch die Stickstoffatome zweier weiterer Pyridinmoleküle koordiniert wird, was ein *n*-Butyllithium:Pyridin-Verhältnis von 1:3 erfordert. Wir berichten hier, daß bei Zugabe von mehr als einem dreifachen molaren Überschuß des Heterocyclus eine bemerkenswerte Sekundärreaktion abläuft, die trotz des seit vielen Jahren bestehenden Interesses an dieser Chemie bisher unbemerkt geblieben ist. Formal ist die neue Reaktion eine Reduktion von Pyridin durch Lithiumhydrid, obschon sicher ist, daß dieses während der Reaktion nicht gebildet wird. Bei Verbindung **2**, die sowohl im festen Zustand als auch in Lösung charakterisiert wurde, handelt es sich um ein neues Bis(pyridin)(dihydropyridyl)lithium-Dimer.



Frühere Arbeiten^[2] machten deutlich, daß **1** im festen Zustand zur Eliminierung von Lithiumhydrid neigt, und zwar sogar bei Raumtemperatur. Die Eliminierung müßte beschleunigt werden, wenn **1**, wie hier beschrieben, in Hexan *in situ* synthetisiert und die Lösung drei Minuten bis fast zum Sieden erhitzt wird. Die weinrote Lösung behielt ihre Homogenität, und es fiel kein Lithiumhydrid aus. Fügt man nun weiteres Pyridin zu – insgesamt sieben Äquivalente pro Äquivalent *n*BuLi – und läßt die Reaktionslösung dann langsam abkühlen, so erhält man gelborange Kristalle von **2**^[3]. Die Verbindung ist unempfindlicher als **1** – letzteres beginnt sich sofort nach der Isolierung zu zersetzen – und bei Abwesenheit von Luft und Feuchtigkeit

* Prof. R. E. Mulvey, L. Dunbar
Department of Pure and Applied Chemistry

University of Strathclyde
GB-Glasgow, G1 1XL (Großbritannien)
Telefax: Int. +141 552 0876

Prof. W. Clegg, L. Horsburgh
Department of Chemistry
University of Newcastle
GB-Newcastle upon Tyne, NE1 7RU (Großbritannien)

** Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Science Research Council (Großbritannien) und vom Carnegie Trust unterstützt (undergraduate vacation scholarship für L. D.). Wir danken einem dem Gutachter, der die Strukturanalyse sehr gründlich geprüft und uns bei der Interpretation der Ergebnisse unterstützt hat.

völlig stabil. Das Nebenprodukt dieser Umsetzung ist 2-*n*-Butylpyridin. Interessanterweise war keine Reaktion zu beobachten, wenn eine Suspension aus Lithiumhydrid (mehr als 15facher Überschuß in einer kleinen Menge Hexan) und Pyridin fünf Stunden stark erhitzt wurde.

Der Aufbau von **2** verleiht der Verbindung den Vorteil in Arenen löslich zu sein. Diese Eigenschaft weist herkömmliches Lithiumhydrid wegen der ausgedehnten kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur nicht auf. ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen von **2** in [D₆]Benzol zufolge besteht die Verbindung aus einer 1:1-Mischung aus 1,2-Dihydro- und 1,4-Dihydropyridyl-Anionen sowie aus 4 Pyridinmolekülen. Lithium-tetrakis(dihydropyridinido- κ N)aluminat^[5], ein Reduktionsmittel, das selektiv mit bestimmten Ketonen reagiert, enthält eine ähnliche Mischung aus Dihydropyridyl-Anionen, obschon diese an Aluminiumzentren gebunden sein sollen und nicht an Lithiumzentren. In **2** tritt für jeden einzelnen Typ von Protonen ein Signal auf, das normalerweise gut aufgelöst ist und so Zuordnungen leicht möglich macht^[4].

Mit diesen Daten konsistent ist der röntgenstrukturanalytisch bestimmte zweikernige Aufbau von **2** im Kristall^[6]. Aus Abbildung 1 wird ersichtlich, daß die Anionen Brückenpositionen

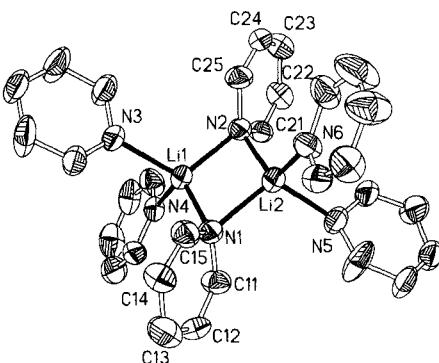


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Schwingungsellipsoide sind für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit angegeben. Für die Diskussion wichtige Atome sind gekennzeichnet (siehe Text). Wasserstoffatome und fehlgeordnete Komponenten sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^{\circ}$]: Li1-N1 2.070(10), Li1-N2 2.047(9), Li2-N1 2.088(10), Li2-N2 2.069(10), Li1-N3 2.104(9), Li1-N4 2.081(8), Li2-N5 2.106(10), Li2-N6 2.102(9); Li1-N1-Li2 74.8(3), Li1-N2-Li2 75.7(4), N1-Li1-N2 105.4(4), N1-Li2-N2 104.1(4), N3-Li1-N4 100.7(4), N5-Li2-N6 102.2(4); innerhalb verbrückender Liganden: N-C 1.373(7)–1.412(7), C=C 1.288(8)–1.338(8), C–C 1.387(9)–1.453(10).

einnehmen, während die neutralen Liganden terminal gebunden sind, was für dimere Lithiumkomplexe üblich ist. Während von anderen neutralen Liganden wie THF berichtet worden ist, daß sie gelegentlich Lithiumzentren verbrücken^[7], ist dies für Pyridin bis heute nicht beobachtet worden. Zwei der terminalen Pyridinliganden sind zweifach fehlgeordnet. Diese Fehlordnung ließ sich aber auflösen, so daß die Struktur unter Anwendung geometrischer Einschränkungen verfeinert werden konnte. Die Geometrien der terminalen Pyridinliganden stimmen gut mit denen von 44 an Lithiumzentren gebundenen Pyridinliganden überein. Zur Analyse wurden die derzeit in der Cambridge Structural Database vorhandenen 17 neutrale Pyridinliganden entnommen.

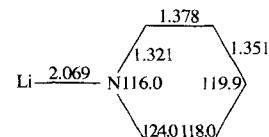
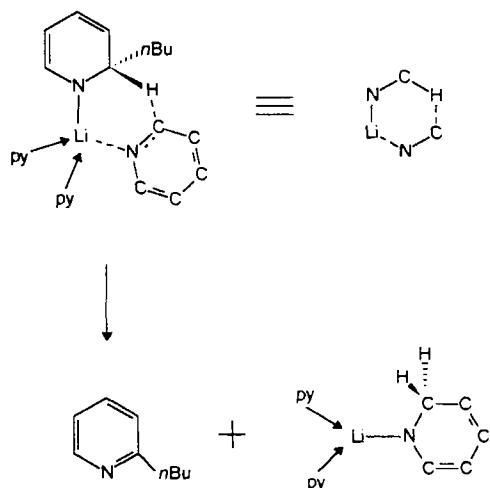


Abb. 2. Mittlere Bindungslängen [Å] und -winkel [$^{\circ}$] in Liganden gebundenen Pyridinliganden. Die Daten wurden der Cambridge Structural Database entnommen.

Obwohl die zentralen N-Atome (N1, N2) die Lithiumzentren verbrücken, sind deren Bindungen zu den Lithiumzentren mit 2.069 Å (Mittelwert) etwas kürzer als die Li-N-Bindungen zu den terminalen Pyridinmolekülen (Mittelwert 2.098 Å), was die anionische Natur der zentralen Pyridinliganden widerspiegelt. Ihre Geometrien stimmen mit denen von 1,4-Dihydropyridyl-Anionen überein, wie durch Vergleich mit der Struktur von Bis(1,4-dihydro-1-pyridyl)bis(pyridin)zink(μ)^[8], das auch neutrale, terminal gebundene Pyridinliganden enthält, deutlich wird. Ebenso wird dies durch die Positionen der Doppelbindungen unterstützt (C24-C25, C21-C22 und C11-C12, C14-C15), die eindeutig anhand der Bindungslängenalternanzen zugeordnet werden können (siehe auch Legende zu Abb. 1). Aus der in Lösung vorliegenden Mischung aus 1,2-Dihydro- und 1,4-Dihydropyridyl-Anionen kristallisiert in **2** letztere bevorzugt aus.

Eine mögliche Erklärung für die Bildung von **2** liefert der intramolekulare Mechanismus, der in Schema 1 illustriert ist.



Schema 1. Postulierter Mechanismus der Synthese von Bis(pyridin)(dihydro-pyridyl- κ , ν)lithium. py = Pyridin.

Das sich nährende, „überschüssige“ Pyridinmolekül koordiniert an das Lithiumzentrum, wobei sich ein sechsgliedriges cyclisches Intermediat aufbaut. Es findet ein Hydridtransfer zu einem der elektronenarmen C-Atome des Pyridinmoleküls statt, der von dem elektronenliefernden 2-Butylsubstituenten in **1** unterstützt wird. Daher wird während der formal ablaufenden Reduktion kein Lithiumhydrid gebildet. **2** könnte einer ähnlichen Eliminierung unterliegen, die Abwesenheit einer elektronenliefernden Gruppe in 2-Position – an der sich zwei H-Atome befinden – macht diese aber ungünstig, weshalb **2** stabiler ist als **1**.

Experimentelles

2: Die Synthese wurde in einem Schlenkrohr und unter Argon durchgeführt. $n\text{BuLi}$ (10 mmol in Hexan) wurde zu gekühltem Pyridin (30 mmol) gegeben. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur bildete sich ein orangefarbener Niederschlag, der durch weiteres Erwärmen gelöst werden konnte. Anschließend wurde weiteres Pyridin (40 mmol) gegeben. Beim weiteren Erwärmen der Reaktionslösung im Wasserbad (50 °C) bildeten sich transparente, orangefarbene Kristalle von **2**. Beauftragte Elementaranalyse für C, H, Li und N. Zur röntgenographischen Datensammlung wurden taugliche Einkristalle unter Öl montiert.

Eingegangen am 12. Oktober,

veränderte Fassung am 27. Dezember 1995 [Z 8467]

Stichworte: Dihydropyridine · Heterocyclen · Hydridtransfer · Lithiumverbindungen · Strukturaufklärung

- [1] K. Ziegler, H. Zeiser, *Chem. Ber.* **1930**, *63*, 1847; B. J. Wakefield, „Organolithium Methods“, Academic Press, London, **1988**, S. 58–62.
- [2] a) D. Barr, R. Snaith, R. E. Mulvey, D. Reed, *Polyhedron* **1988**, *7*, 665; b) D. R. Armstrong, R. E. Mulvey, D. Barr, R. Snaith, D. Reed, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *350*, 191.
- [3] Ausbeute der ersten isolierten Fraktion (ohne vorheriges Abkühlen unter Raumtemperatur, bezogen auf eingesetztes $n\text{BuLi}$) 85%; ab 90 °C Zersetzung. Die Elementaranalyse für C, H, Li, N ergab die Summenformel $C_{30}H_{32}Li_2N_6$.
- [4] $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 300 K, TMS) 1,2-Dihydro-Ligand: $\delta = 4.28$ (*HH*, *HH*, 2 H, d), 4.77 (*H2*, 1 H, m), 6.76 (*H3*, 1 H, m), 5.56 (*H4*, 1 H, td), 7.36 (*H5*, 1 H, dm); 1,4-Dihydro-Ligand: $\delta = 6.68$ (*H1*, *H5*, 2 H, dm), 4.61 (*H2*, *H4*, 2 H, m), 4.16 (*H3*, *H5*, 2 H, m); neutrale Pyridinliganden: $\delta = 6.63$ βH , 8 H, m), 6.89 (γH , 4 H, m), 8.77 (γH , 8 H, m).
- [5] P. T. Lansbury, J. O. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2236.
- [6] Strukturanalyse von **2**: $C_{30}H_{32}Li_2N_6$, $M_r = 490.5$, orthorhomatisch, $Pna2_1$, $a = 17.808(4)$, $b = 10.849(2)$, $c = 14.579(3)$ Å, $V = 2816.6(10)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{rel.}} = 1.157$ g cm $^{-3}$, $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54184$ Å, $\mu = 0.535$ mm $^{-1}$, $F(000) = 1040$. Die Datensammlung wurde auf einem Stoe-Siemens-Diffraktometer mit einem Oxford-Cryostream-cooler bei 160 K an einem Kristall der Größe $0.8 \times 0.6 \times 0.5$ mm 3 durchgeführt. Strukturlösung mit Direkten Methoden. Full-matrix-least-squares-Verfeinerung gegen F^2 , 2693 Reflexe, davon 2611 unabhängige ($R_{\text{int.}} = 0.0147$), 435 verfeinerte Parameter, $wR2 = [\sum(w(F_o^2 - F_c^2)^2)/\sum(w(F_o^2)^2)]^{0.5} = 0.1958$, konventionelles $R = 0.0598$ für F -Werte von 2030 Reflexen mit $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$, $GOF_S = 1.052$ für F^2 , Restelektronendichte max/min 0.229/−0.168 e Å $^{-3}$. Zweifache Orientierungsfehlordnung konnte aufgelöst und für zwei terminale Pyridinliganden mit Besetzungszahlen von 0.771/0.229(8) und 0.52/0.48(2) verfeinert werden. Relativ hohe Auslenkungsparameter für viele der Kohlenstoffatome weisen auf mögliche weitere Fehlordnungen der Liganden hin. Einschränkungen für ähnliche Geometrien und für Auslenkungsparameter wurden auf die terminalen Liganden angewendet, um die Verfeinerung der fehlgeordneten Liganden zu unterstützen. Die Brückenzentren wurden frei verfeinert. H-Atome wurden positioniert und als „riding“ behandelt. Alle anderen Atome wurden anisotrop verfeinert. Die absolute Struktur konnte nicht verlässlich bestimmt werden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-170-4“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336 033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [7] W. Clegg, L. Horsburgh, F. M. Mackenzie, R. E. Mulvey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2011.
- [8] A. L. Spek, *Cryst. Struct. Comm.* **1982**, *11*, 1621. Eine verwandte Struktur eines Lithiobenzochinolinderivats ist beschrieben worden: W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, W. Mahdi, H. Dietrich, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 3339.

Chlortetraoxid **

Hinrich Grothe und Helge Willner *

Bisher blieben für das ClO_4 -Radikal – eins der einfachsten Chloroxide ClO_x ($x = 1$ –4) – eindeutige Existenznachweise aus, obwohl es in mehreren Reaktionen als reaktive Zwischenstufe postuliert wird und als binäre Verbindung von fundamentaler Bedeutung ist. So ist ClO_4 wahrscheinlich Zwischenprodukt sowohl bei der photochemischen Bildung von Cl_2O_7 aus Cl_2 und O_3 ^[1] als auch beim thermischen Zerfall von Cl_2O_6 ^[2] bzw. Cl_2O_7 ^[3] und bei der anodischen Oxidation von ClO_4^- -Ionen^[4]. Ein Hinweis auf die Existenz von ClO_4 ergab sich aus ESR-Messungen an KClO_4 -Kristallen, die Röntgenstrahlung ausgesetzt wurden^[5], wobei bis heute die Zuordnung und Analyse der ESR-Signale strittig ist^[6, 7]. Die Bildungsenthalpie für das endotherme ClO_4 , abgeleitet aus massenspektrometrischen und kinetischen Messungen an Cl_2O_7^- , beträgt 200–270 kJ mol $^{-1}$ ^[8, 9].

[*] Prof. Dr. H. Willner, Dipl.-Chem. H. Grothe
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Callinstraße 9, D-30167 Hannover
Telefax: Int. + 511/762-3006

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie mit Sachmitteln gefördert.