

Metallierung und C-C-Kupplung von 2-Pyridylmethylamin: Synthese und Strukturen von Methylzink-2-pyridylmethylamid, Tris(trimethylsilyl)methylzink-2-pyridylmethylamid und (Z)-1-Amino-1,2-bis(2-pyridyl)ethen

Matthias Westerhausen*, Tobias Bollwein, Peter Mayer, Holger Piotrowski

München, Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität

Arno Pfitzner

Regensburg, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Februar 2002.

Inhaltsübersicht. Die Metallierung von 2-Pyridylmethylamin mit Dimethylzink führt in guten Ausbeuten zu Methylzink-2-pyridylmethylamid (**1**), das in Lösung ein Dimer-Trimer-Gleichgewicht zeigt. Verbindung **1** kristallisiert trimer mit einem Zn_3N_3 -Cyclus in der Boat-Konformation. Die endocyclischen Zn-N-Abstände variieren von 202 bis 206 pm. Beim Erhitzen dieser Verbindung in Toluol in Anwesenheit von Dimethylzink beobachtet man die Abscheidung von Zinkmetall und die Bildung weniger Kristalle von Bis[methylzink-2-pyridylmethylamido]-*N,N'*-bis(methylzink)-

2,3,5,6-tetrakis(2-pyridyl)-1,4-diazacyclohexan (**2**). Nach der mit Acetamid durchgeführten Protolyse dieses Ansatzes konnte (Z)-1-Amino-1,2-dipyridylethen (**3**) in Form gelblicher Kristalle in geringer Ausbeute isoliert werden. Das Enamin-Tautomere wird dabei durch N-H...N-Wasserstoffbrücken stabilisiert. Der anspruchsvolle Tris(trimethylsilyl)methyl-Rest am Zink erlaubt die Isolierung des dimeren Tris(trimethylsilyl)methylzink-2-pyridylmethylamids (**4**)₂ in guter Ausbeute. Eine C-C-Kupplungsreaktion dieser Verbindung gelingt nicht.

Metalation and C-C Coupling Reaction of 2-Pyridylmethylamine: Synthesis and Structures of Methylzinc-2-pyridylmethylamide, Tris(trimethylsilyl)methylzinc-2-pyridylmethylamide and (Z)-1-Amino-1,2-bis(2-pyridyl)ethene

Abstract. The metalation of 2-pyridylmethylamine with dimethylzinc yields methylzinc-2-pyridylmethylamide (**1**), which shows a dimer-trimer equilibrium in solution. Compound **1** crystallizes trimeric with a Zn_3N_3 -cycle in boat conformation. The endocyclic Zn-N distances vary between 202 and 206 pm. Heating of this compound in toluene in the presence of dimethylzinc leads to the precipitation of zinc metal and to the formation of a few crystals of bis[methylzinc-2-pyridylmethylamido]-*N,N'*-bis(methylzinc)-2,3,5,6-tetrakis(2-pyridyl)-1,4-diazacyclohexane (**2**). The protolysis of this solution with acetamide gives yellowish (Z)-1-amino-1,2-dipyridyl-

ethene (**3**) in a rather poor yield. The enamine tautomer is stabilized by N-H...N hydrogen bridges. The demanding tris(trimethylsilyl)methyl group at the zinc atom allows the isolation of the dimeric tris(trimethylsilyl)methylzinc-2-pyridylmethylamide (**4**)₂ in good yield. A C-C coupling reaction of this compound with dimethylzinc is not possible.

Keywords: Zinc; C-C Coupling reactions; Metalation reactions; Metallacycles; Pyridyl complexes

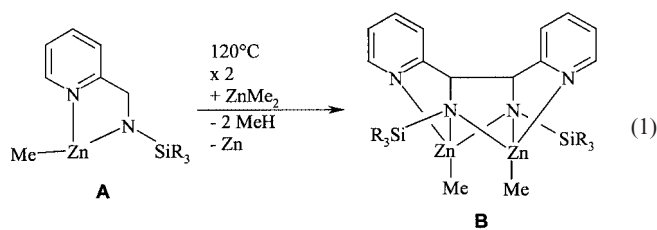
Einleitung

Die Metallierung von primären Aminen mit Dimethylzink liefert die entsprechenden Methylzinkamide, eine zweifache Zinkierung und die Synthese von Zinkimiden des Typs $[ZnNR]_n$ oder $(R'Zn)_2NR$ mit $R, R' = \text{Alkyl, Aryl}$ [1] und Trialkylsilyl [2] gelang auch bei erhöhten Temperaturen nicht. Selbst Amine mit Ankergruppen wie beispielsweise 2-Pyridylmethylamine vermeiden die Imidbildung. Die Um-

setzung von 2-Pyridylmethyl-N-trialkylsilylaminen mit Dimethylzink ergibt nahezu quantitativ die dimeren Methylzink-2-pyridylmethyl-N-trialkylsilylamide (**A**). Überschüssiges $ZnMe_2$ führt dann entsprechend Gleichung 1 bei erhöhter Temperatur zu einer C-C-Kupplungsreaktion und zur Bildung der Bis(methylzink)-1,2-dipyridyl-1,2-bis(trialkylsilylamido)ethane (**B**) [3], wobei diese Reaktion mit der Metallierung der Methylengruppe eingeleitet wird. Dadurch kann als Zwischenstufe ein Bisamid angenommen werden, in dem die Aromatizität des Pyridylfragments aufgehoben ist [4]. Der Trialkylsilylsubstituent dient hier als Schutzgruppe, um Nebenreaktionen zu verhindern.

Wie auch bei den oben beschriebenen Reaktionen ist die intramolekulare Anwesenheit von Pyridylbasen zwingend notwendig, um die Reaktivität zinkorganischer Verbindun-

* Prof. Matthias Westerhausen
Ludwig-Maximilians-Universität, Department Chemie
Butenandtstr. 9 (Haus D)
D-81377 München
Fax: +49(0)89 2180-7867
E-mail: maw@cup.uni-muenchen.de



gen zu erhöhen. Einerseits sind Pyridin sowie seine Derivate wie 2,2'-Bipyridin starke Liganden für Dialkylzinkverbindungen [5-7] und ermöglichen sogar die Darstellung von geminalen Bis(alkylzink)alkandiiden [8], andererseits unterstützen diese Liganden die homolytische Zn-C-Bindungsspaltung bei UV-Bestrahlung [9]. Außerdem können mehrzählige Azaliganden wie Trispyrazolylboratanionen Reaktionen am Metallzentrum katalysieren und so als Modellsubstanzen für Enzyme wie beispielsweise der Kohlensäure-Anhydrase [10] dienen.

Eine weitere Möglichkeit zur Steigerung der Reaktionsfreudigkeit von Komplexen besteht darin, zwei Metallatome in engen Kontakt zueinander zu bringen wie in einer Vielzahl biologisch relevanter Verbindungen, darunter Peptidasen und Phosphatasen [11]. Die Synthese eines vierzähligen Stickstoffliganden, der zwei benachbarte Zinkatome in sehr engen Kontakt zueinander zwingt (**B**), lässt sich mit Hilfe der oxidativen C-C-Kupplung quantitativ aus Methylzink-2-pyridylmethyl(trialkylsilyl)amid (**A**) und Dimethylzink nach Gleichung (1) darstellen [3,4]. Als Schutzgruppe dient hier ein N-gebundener Trialkylsilylsubstituent. Die ungewöhnliche Reaktion von Verbindung **B** mit Anilin führt zu einer Substitution des R_3SiN -Fragments durch eine H_5C_6N -Einheit [12]. Uns interessiert nun die Reaktivität von unsubstituiertem 2-Pyridylmethylamin gegenüber Dimethylzink sowie der Versuch der oxidativen C-C-Kupplung.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese

Die Metallierung von 2-Pyridylmethylamin mit Dimethylzink in Toluol bei Zimmertemperatur führte entsprechend Gleichung 2 in hohen Ausbeuten zum Methylzink-2-pyridylmethylamid (**1**), das sich aus THF umkristallisieren ließ. Wegen des Fehlens sterisch anspruchsvoller Trialkylsilylgruppen war diese Verbindung nur spärlich in gängigen organischen Lösemitteln löslich. 1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten in $[D_6]Benzol$ das in Abbildung 1 dargestellte temperaturabhängige Dimer-Trimer-Gleichgewicht. Bei Zimmertemperatur lagen das Trimere und Dimere nebeneinander vor, während bei erhöhter Temperatur der Anteil des Dimeren stieg. Die Methylengruppen bei $\delta = 4.0$ und bei $\delta = 4.4$ sowie die zinkgebundenen Methylgruppen bei $\delta = -0.2$ und $\delta = -0.4$ sind dem trimeren bzw. dimeren Methylzink-2-pyridylmethylamid (**1**) zuzuordnen. Im Festkörper liegt **1** trimer vor (Abb. 2). Oberhalb von etwa $60^\circ C$ zersetzte sich in Toluol gelöstes **1** unter Abschei-

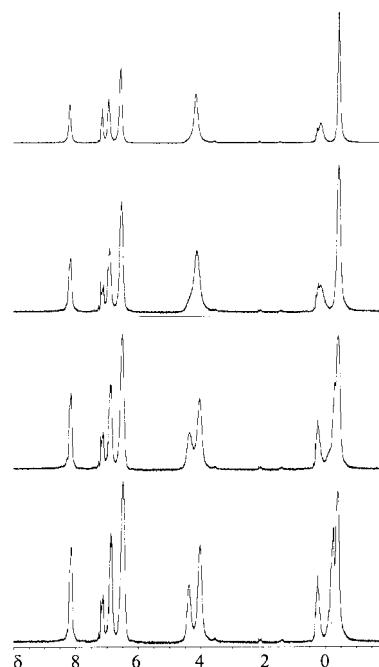
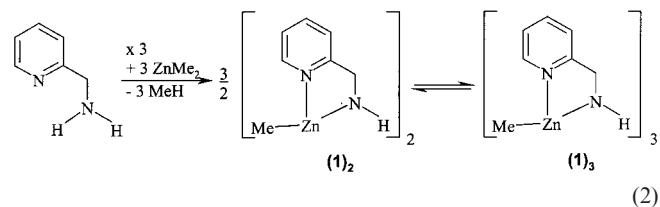


Abb. 1 Temperaturabhängigkeit des 1H -NMR-Spektrums von **1** in $[D_6]Benzol$, aufgenommen bei $75^\circ C$, $60^\circ C$, $40^\circ C$ und $25^\circ C$ (von oben nach unten; Pyridyl: $\delta = 6 - 8.5$, CH_2 : $\delta = 3.5 - 5$, NH : $\delta = 0.2$, $ZnMe$: $\delta = -1 - 0$).

dung von elementarem Zink, analysenreine Produkte konnten jedoch nicht isoliert werden.



Deswegen wurde eine THF-Lösung von **1** einige Wochen bei Zimmertemperatur gerührt. Man beobachtete dabei die Abscheidung von elementarem Zink. Wie bereits früher beschrieben wurde [3,4], war die C-C-Kupplungsreaktion und die Bildung von 1,2-Dipyridyl-1,2-bis(methylzinkamino)ethan (**C**) zu erwarten. Die NMR-spektroskopische Verfolgung zeigte allerdings eine Vielzahl von Produkten, die sich nicht auftrennen ließ. Beim Kühlen dieses Ansatzes bildeten sich innerhalb einiger Wochen entsprechend Gleichung (3) wenige Kristalle von *N,N'*-Bis(methylzink)-2,3,5,6-tetrakis(2-pyridyl)-1,4-diazacyclohexan (**2**), dessen Struktur mit Hilfe von Röntgenbeugungsmethoden aufgeklärt werden konnte. Hierbei handelt es sich um einen zweikernigen Komplex, bei dem nach der C-C-Kupplung eine intermolekulare Übertragung einer Alkylgruppe von einem Stickstoffatom zu einem anderen stattgefunden hat (Transaminierung). Außerdem sind an **2** noch zwei weitere Formeleinheiten **1** gebunden, so dass sich die Koordinationszahl der Zinkatome auf fünf erhöht. Wegen der extrem niedrigen

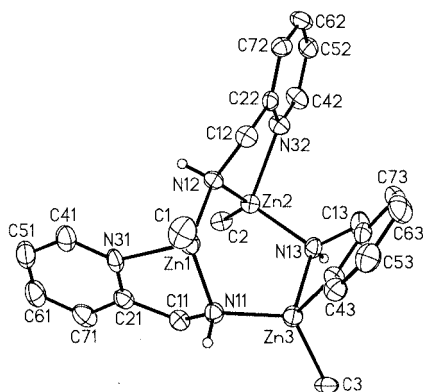


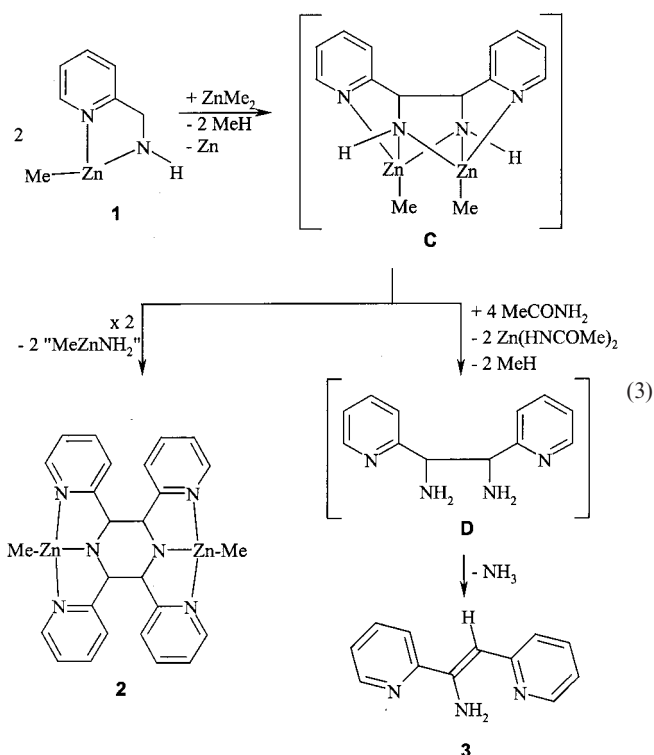
Abb. 2 Molekülstruktur und Nummerierungsschema von **1**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Die Wasserstoffatome wurden mit Ausnahme der N-gebundenen H-Atome der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet.

Ausgewählte Bindungslängen/pm: Zn1-C1 198.7(6), Zn2-C2 199.0(5), Zn3-C3 201.3(4), Zn1-N11 204.9(4), Zn1-N12 202.7(3), Zn2-N12 203.0(4), Zn2-N13 202.7(3), Zn3-N11 202.3(4), Zn3-N13 205.8(4), Zn1-N31 217.9(4), Zn2-N32 218.3(4), Zn3-N33 212.4(4); Bindungswinkel°: N11-Zn1-N12 107.4(2), Zn1-N12-Zn2 114.0(2), N12-Zn2-N13 109.6(2), Zn2-N13-Zn3 110.6(2), N13-Zn3-N11 109.8(1).

Ausbeute von **2** von nur wenigen Kristallen musste jedoch auf eine genauere mechanistische Untersuchung dieser Reaktion verzichtet werden. Durch die Umsetzung von Bis-(2-pyridylmethyl)amin mit Trimethylaluminium konnte bereits früher ein 2,3,5,6-Tetrakis(2-pyridyl)-1,4-diazacyclohexan-1,4-diid erhalten werden [13], wobei hier die C-C-Kupplungsreaktion mechanistisch nicht aufgeklärt werden konnte.

Ein weiteres Produkt konnte isoliert werden, nachdem sich bei der bei Zimmertemperatur mit Acetamid durchgeführten Protolyse des Reaktionsgemisches nach der Abtrennung aller Feststoffe, dem Einengen der Reaktionslösung und dem Kühlen des Ansatzes gelbliche Kristalle von (*Z*)-1-Amino-1,2-dipyridylethen (**3**) in geringer Ausbeute bildeten. Mechanistisch kann die Bildung von **3** verstanden werden, wenn man aus dem hier nicht isolierbaren, aber bereits literaturbekanntem [14] 1,2-Diamino-1,2-dipyridylethan (**D**) Ammoniak eliminiert (Gleichung (3)). Der Ersatz der Methylzink-Gruppen durch Wasserstoffatome konnte bereits früher bei der Umsetzung von **B** mit Acetamid quantitativ erzielt werden.

Die beiden Pyridylgruppen von **3** sind chemisch verschieden. Das Ethenproton zeigt mit einer chemischen ^1H -Verschiebung $\delta = 5.9$ eine starke Tieffeldverschiebung verglichen mit dem Edukt, der Wert gleicht aber derjenigen von (*Z*)-1-Amino-1-phenyl-2-(2-pyridyl)ethen (**E**) [15] und (*Z*)-1-Amino-1,2-diphenylethen (**F**) [16]. Die Aminprotonen erfahren mit zunehmender Pyridylsubstitution eine starke Tieffeldverschiebung (**3**: $\delta = 8.2$; **E**: $\delta = 6.7$ [15]; **F**: $\delta = 5.7$ [16]). In benzolischer Lösung konnte NMR-spektroskopisch kein Enamin-Imin-Gleichgewicht beobachtet werden, weil das Enamin-Isomere durch N-H \cdots N-Wasserstoffbrücken stabilisiert wird. Die schlechte Ausbeute an **3** bei die-



sem Experiment lässt sich mit der leichten Zersetzlichkeit und der hohen Reaktivität erklären, so dass in der Reaktionsmischung zahlreiche Folgereaktionen aufgetreten sein könnten.

Molekülstrukturen von **1**, **2** und **3**

Methylzink-2-pyridylmethylamid (**1**) kristallisiert trimer. Abb. 2 zeigt die perspektivische Darstellung der Molekülstruktur sowie das Nummerierungsschema. Die Zinkatome sind vierfach koordiniert von zwei Amidstickstoffatomen, einer Pyridylgruppe und einem Methylrest. Der Zn_3N_3 -Ring weist eine Boot-Konformation auf (Abb. 3). Die endocyclischen Zn-N-Bindungslängen variieren zwischen 202 und 206 pm und liegen im Bereich dimerer Alkylzinkamide oder des THF-Adduktes des trimeren Ethylzinknaphthylamids. Wegen der Boot-Konformation variieren auch die endocyclischen Zn-N-Zn-Bindungswinkel um bis zu 5°.

Die Zink-Amidstickstoff-Bindungslängen sind deutlich kürzer als die Zink-Pyridylstickstoff-Abstände. Die Zn-C-Werte liegen erwartungsgemäß bei etwa 200 pm.

Die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema von **2** sind in Abb. 4 dargestellt. Das Molekül enthält ein kristallographisches Symmetriezentrum, symmetrieäquivalente Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet. Während das Metallatom Zn1 verzerrt tetraedrisch umgeben ist, weist das Zinkatom Zn2 die ungewöhnliche trigonal bipyramidale Koordination auf. Die Pyridyl-Substituenten sind axial angeordnet und zeigen außerordentlich lange Zn2-N-Abstände von 238 und 246 pm auf, die sich mit ei-

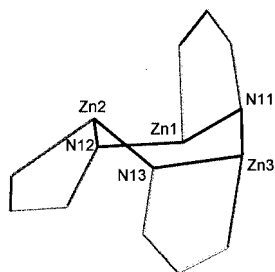


Abb. 3 Schematische Darstellung der Faltung des sechsgliedrigen Zn_3N_3 -Ringes in **1**. Die Boot-Konformation ist deutlich zu erkennen.

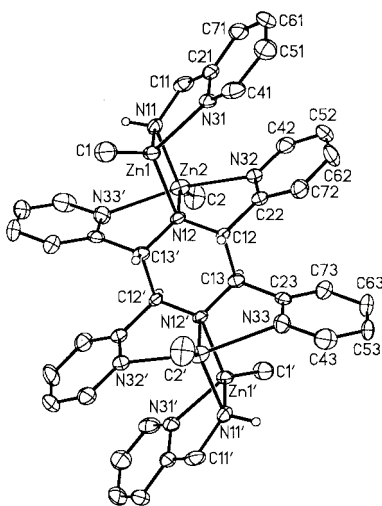


Abb. 4 Perspektivische Darstellung der Molekülstruktur von **2**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet. Die durch das Symmetriezentrum $(-x+1, -y, -z+2)$ erzeugten Atome sind mit einem Apostroph gekennzeichnet.

Ausgewählte Bindungslängen/pm: Zn1-C1 196.6(6), Zn2-C2 197.5(6), Zn1-N11 202.4(4), Zn1-N12 211.1(3), Zn1-N31 214.0(4), Zn2-N11 206.3(4), Zn2-N12 207.7(4), Zn2-N32 238.2(4), Zn2-N33' 245.5(5), N11-C11 148.2(6), C11-C21 147.9(7), N12-C12 145.5(6), N12-C13' 147.1(6), C12-C13 157.2(6); Bindungswinkel $^\circ$: N11-Zn1-N12 91.7(2), Zn1-N12-Zn2 87.0(1), N11-Zn2-N12 91.6(2), Zn1-N11-Zn2 89.7(1), N32-Zn2-N33' 148.2(2), C12-C22 148.8(7), C13-C23 152.0(7).

ner Betrachtung als $NZnN$ -3-Zentren-4-Elektronen-Bindung interpretieren lassen.

Der zentrale 1,4-Diazacyclohexanring liegt in der zentrosymmetrischen Sesselkonformation vor, wobei die C-C-Bindungslängen mit 157 pm ungewöhnlich groß sind. Diese Bindungsaufweitung ist ein Charakteristikum der neugeknüpften C-C-Bindungen, die an zwei Pyridylgruppen gebunden sind.

Abb. 5 zeigt die Molekülstruktur und das Nummerierungsschema von **3**. Das Molekül ist nahezu planar und alle Nichtwasserstoffatome sind sp^2 -hybridisiert. Die Planarität des Moleküls wird durch die N-H \cdots N-Brücken stabilisiert, nicht jedoch durch eine Delokalisation innerhalb des π -Sys-

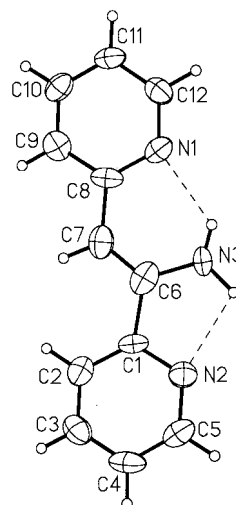


Abb. 5 Perspektivische Darstellung der Molekülstruktur von **3**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, die H-Atome wurden mit willkürlichen Radien gezeichnet. Die Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gestrichelte Linien dargestellt.

Ausgewählte Bindungslängen/pm: C1-C6 152.4(7), C6-C7 129.5(6), C7-C8 148.0(7), C6-N3 137.8(6), N3-H31 99(5), N3-H32 86(6), N1-C8 135.1(6), N1-C12 133.0(6), N2-C1 132.8(5), N2-C5 132.7(6); Bindungswinkel $^\circ$: C1-C6-C7 120.3(5), C1-C6-N3 115.7(5), C7-C6-N3 124.0(6), C6-C7-C8 124.6(5), C2-C1-C6 127.0(4), N2-C1-C2 121.0(4), N2-C1-C6 111.9(4), C7-C8-C9 117.4(4), N1-C8-C7 122.0(4), N1-C8-C9 120.5(4).

tems. Die C1-C6- und C7-C8-Bindungslängen betragen 152 bzw. 148 pm und entsprechen damit Einfachbindungen zwischen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Die längere C1-C6-Bindung ist in einer verstärkten Abstoßung zwischen den an C2 und C7 gebundenen Wasserstoffatomen begründet. Außerdem tritt dadurch eine Abknickung des Pyridylrestes auf, wodurch sich stark unterscheidende C6-C1-C2- (127.0°) und C6-C1-N2-Bindungswinkel (111.9°) ergeben, unterstützt durch die Wasserstoffbrückenbindung. Andererseits handelt es sich bei der C6-C7-Bindung von 130 pm um eine sehr kurze Doppelbindung, für Ethen wurde ein Wert von 134 pm gefunden [17].

Intermolekulare Wasserstoffbrücken sind nicht zu beobachten, wie man an der in Abb. 6 dargestellten Packung der Moleküle in der Elementarzelle sieht.

Erhöhung des sterischen Anspruchs der Zn-gebundenen Alkylgruppe

Bisher wurde der Einfluss der Silicium-gebundenen Alkylsubstituenten detailliert untersucht [3,4] und es zeigte sich eine nur geringfügige Abhängigkeit der Reaktion von deren sterischem Anspruch. Große Gruppen am Zinkatom hingegen sollten einen großen Einfluss ausüben können. Die Metallierung von 2-Pyridylmethylamin mit $(Me_3Si)_3CZnN(SiMe_3)_2$ [18] erlaubte die Synthese von dimerem Tris(trimethylsilyl)methylzink-2-pyridylmethylamid (**4**) entsprechend Gleichung 4. Diese farblose Verbindung war thermisch we-

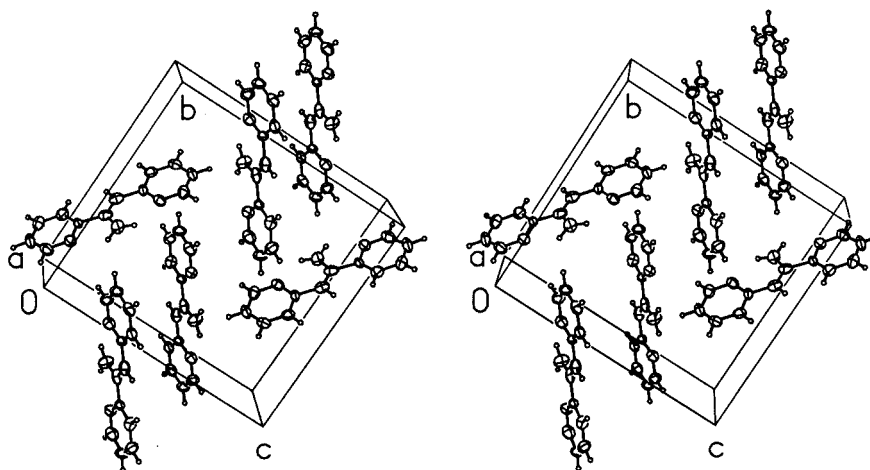
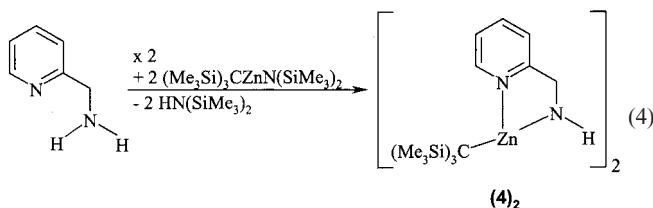


Abb. 6 Anordnung der Moleküle von **3** in der Elementarzelle. Es treten keine intermolekularen Wasserstoffbrücken auf.

sentlich belastbarer als **1**, so dass in siedendem Toluol keine Abscheidung von elementarem Zink beobachtet werden konnte. Im Gegensatz zu Verbindung **1** ließ sich massenspektrometrisch bei **4** in geringer Intensität auch das Molekülkation nachweisen.



In Anwesenheit von überschüssigem Dimethylzink konnte man in siedendem Toluol den Austausch zinkgebundener Alkyl-Gruppen beobachten, so dass neben bereits literaturbekanntem [18] $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-Zn-Me}$ auch **1** entstand. Während Verbindung **1** wie oben beschrieben reagierte und damit nun auch die Abscheidung von Zink beobachtet wurde, ließ sich auch das bereits beschriebene und außergewöhnlich reaktionsträge $\text{Zn}[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_2$ [19,20] isolieren.

Molekülstruktur von **4**

Abb. 7 zeigt die perspektivische Darstellung der Molekülstruktur von $(\mathbf{4})_2$ und das Nummerierungsschema. Die zweite Molekülhälfte von $(\mathbf{4})_2$ wird durch die kristallographische C_2 -Achse generiert und die entsprechenden Atome sind durch ein Apostroph gekennzeichnet. Die Pyridylgruppen sind auf der selben Seite des planaren viergliedrigen Zn_2N_2 -Ringes angeordnet, wie auch schon beim dimeren Methylzink-(2-pyridylmethyl)(triisopropylsilyl)amid im Festkörper beobachtet werden konnte. Die Metallzentren sind verzerrt tetraedrisch umgeben.

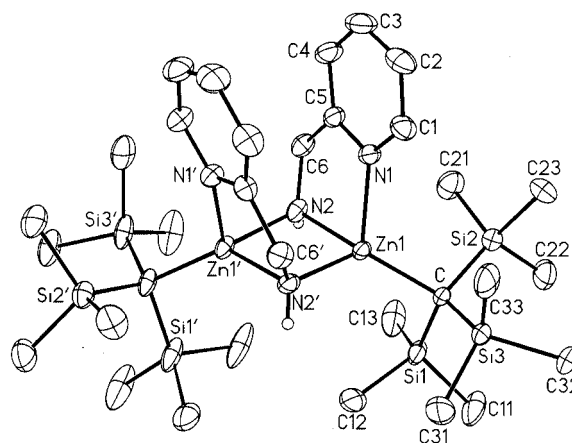


Abb. 7 Perspektivische Darstellung von **4**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Der Übersichtlichkeit wegen wurden nur die N-gebundenen H-Atome gezeichnet. Symmetrieäquivalente Atome $(-x, y, -z+0.5)$ sind mit einem Apostroph gekennzeichnet. Auf die Wiedergabe der in der Zelle vorhandenen Toluol-Moleküle wurde verzichtet, weil keine kurzen Kontakte zu **4** zu beobachten sind.

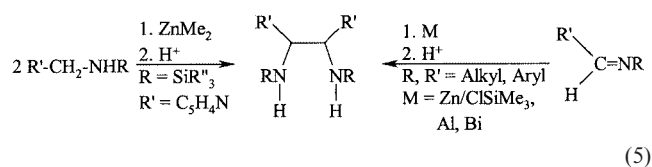
Ausgewählte Bindungslängen/pm: Zn1-N1 215.0(2), Zn1-N2 207.6(2), Zn1-C 207.0(2), Zn1-N2' 206.5(2), C-Si1 186.1(2), C-Si2 187.3(2), C-Si3 186.6(3), N1-C1 134.5(3), N1-C5 133.7(3), C5-C6 150.5(3), N2-C6 146.7(3); Bindungswinkel/°: C-Zn1-N1 117.44(7), C-Zn1-N2 132.84(9), C-Zn1-N2' 126.27(8), N1-Zn1-N2 81.00(7), N1-Zn1-N2' 99.68(7), N2-Zn1-N2' 87.82(8), Zn1-N2-Zn1' 92.01(8).

Bei einer Zn-N-Bindungslänge von 207 pm betragen die endocyclischen Bindungswinkel am Zink- und am Stickstoffatom 88° bzw. 92° . Diese Bindung liegt im charakteristischen Bereich bereits publizierter dimerer Zinkamide [1,2]. Die koordinative Zn1-N1-Bindung von 215 pm ist aufgeweitet und vergleichbar mit der Zn-N-Bindung im trimeren Ethylzink-naphthylamid. Der sterische Druck äußert sich auch in der langen Zn1-C-Bindung mit einem Wert von 207

pm. Während man in $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-Zn-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ [18] und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C-Zn-Ph}$ [18] kleinere Zn-C-Abstände beobachtet, findet man vergleichbare Zn-C-Werte in dem Komplex [1,2-Bis(dimethylamino)ethan- N,N']zink-bis[phenyl(trimethylsilyl)methanid] [21] mit einem vierfach koordinierten Metallatom.

Aussichten und Schlussfolgerung

Chirale C_2 -symmetrische 1,2-Diaminoethane finden in der asymmetrischen Synthese vielfältige Anwendung [22] und lassen sich durch die reduktive C-C-Kupplung von Iminen mit Metallen wie Zink [23], Aluminium [24], Bismut und anderen [24] darstellen. Die Reduktion der Imine mit Zink wird vorteilhaft in Anwesenheit von Chlortrimethylsilan durchgeführt [23]. Die von uns entwickelte Darstellung solcher 1,2-Diaminoethane mit Hilfe der oxidativen C-C-Kupplungsreaktion aus 2-Pyridylmethylaminen mit Dialkylzink gelingt nahezu quantitativ, wenn Trialkylsilyl-Substituenten am Stickstoffatom die oben geschilderten Nebenreaktionswege unterbinden. Während die Größe der N-gebundenen Trialkylsilylreste eine nur untergeordnete Bedeutung aufweisen, können ausladende Gruppen am Zinkatom die C-C-Kupplungsreaktion wirkungsvoll unterdrücken. Die beiden möglichen Synthesewege sind einander in Gleichung (5) gegenübergestellt. Die Anwesenheit der Pyridylreste (R') ist für die oxidative C-C-Kupplungsreaktion zwingend erforderlich, so dass die reduktive C-C-Kupplung ein anderes Anwendungsfeld findet als die oxidative, bei der sich wegen dieser Einschränkung vierzählige Liganden bilden.



Experimenteller Teil

Allgemeines. Alle Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von Reinstargon durchgeführt, die Lösemittel nach üblichen Verfahren absolutiert und mit Argon gesättigt. Die deuterierten Lösemittel wurden entgast und ebenfalls mit Argon gesättigt. Die Synthese von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CZnN}(\text{SiMe}_3)_2$ [18] erfolgte entsprechend den Literaturvorschriften. Bei der Interpretation der an Nujolverreibungen zwischen CsBr-Scheiben angefertigten Schwingungsspektren blieben die vom Nujol überlagerten Banden unberücksichtigt. Die Messung der NMR-Spektren erfolgte an den Spectrometern Jeol GSX-270 und EX-400, positives Vorzeichen steht für Tieffeldverschiebung. Die Nummerierung der Pyridylreste bei der Interpretation der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten ist Abb. 8 zu entnehmen. Schmelzpunkte wurden an unter Argon in Kapillaren eingeschlossenen Verbindungen ermittelt.

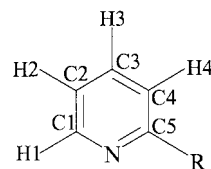


Abb. 8 Nummerierung der Pyridylreste bei der Interpretation der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten. Sie stimmt nicht mit derjenigen der Molekülstrukturen überein.

Methylzink-2-pyridylmethylamid (1). Zu einer Lösung von 1.0 ml 2-Aminomethylpyridin (10.0 mmol) in 5 ml Toluol tropft man bei -78°C 5.0 ml einer 2.0 molaren Lösung von Dimethylzink (10.0 mmol) in Toluol. Die Lösung wird 10 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und das Lösemittel anschließend im Vakuum bei Zimmertemperatur abdestilliert. Der violette Rückstand wird aus THF umkristallisiert und 1.31 g farbloses Methylzink-2-pyridylmethylamid (7.0 mmol, 70%) lassen sich isolieren. Schmp.: 141°C (Zers.). Elementaranalyse ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Zn}$, 187.55): ber. C 44.83, H 5.37, N 14.94; gef. C 44.44, H 5.28, N 14.85%.

– $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol, 75°C): $\delta = 8.20$ (br, H1), 6.95 (m, H3), 6.57 (m, H2 und H4), 4.16 (s, CH_2), 0.15 (br, NH), -0.44 (s, ZnMe). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol, 75°C): $\delta = 164.9$ (C5), 146.5 (C1), 136.5 (C3), 121.2 (C2), 120.7 (C4), 52.5 (CH_2), -16.9 (ZnMe). – IR [cm^{-1}]: 3282 w(v(N-H)), 1649 vw, 1640 sh, 1598 vs, 1571 vs, 1513 vw, 1480 vs, 1434 vs, 1382 w, 1350 s, 1309 w, 1284 s, 1261 w, 1204 w, 1212 w, 1202 w, 1179 w, 1150 m, 1141 m, 1128 m, 1102 w, 1058 sh, 1030 vs, 1014 sh, 981 vw, 963 w, 943 w, 886 vw, 829 s, 813 s, 798 vs, 758 vs, 734 sh, 727 s, 654 s, 644 sh, 630 vs, 600 sh, 529 s, 522 sh, 502 s, 489 s, 472 m, 460 m, 410 m, 379 w, 338 s, 288 vw, 267 w. –

Bis[methylzink-2-pyridylmethylamidol]- N,N' -bis(methylzink)-2,3,5,6-tetrakis(2-pyridyl)-1,4-diazacyclohexan (2). Eine Lösung von **1** in THF wird vier Wochen bei Zimmertemperatur gerührt. Neben farblosem **1** fallen beim Kühlen auf 5°C einige rote Kristalle von **2** aus. Ausbeute $< 1\%$.

(Z)-1-Amino-1,2-dipyridylethen (3). Zu einer Lösung von 1.0 ml 2-Aminomethylpyridin (10.0 mmol) in 30 ml Toluol tropft man bei 0°C 10.0 ml einer 2.0 molaren Lösung von Dimethylzink (20.0 mmol) in Toluol. Dieser Ansatz wird eine halbe Stunde bei Zimmertemperatur gerührt und dann zwei weitere Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei sich elementares Zink abscheidet. Nach Zugabe weiterer 7 ml einer 2.0 molaren Dimethylzink-Toluol-Lösung wird erneut eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Kühlen des Ansatzes auf 0°C werden 3.0 g Acetamid zugegeben und zehn Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Anschließend trennt man alle Feststoffe ab und engt die Lösung stark ein. Bei Zimmertemperatur kristallisiert nun **3** (0.25 mmol, 5%) in Form langer, gelblicher Nadeln aus. Schmp.: 109°C .

– $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol, 25°C , die beiden Pyridylreste werden durch die Buchstaben A und B unterschieden): $\delta = 8.39$ (m, H1A, H1B), 8.15 (br, NH_2), 7.41 (m, H4A), 7.11 (m, H3A), 7.00 (m, H3B), 6.89 (m, H4B), 6.60 (m, H2A), 6.49 (m, H2B), 5.94 (s, CH), $^3\text{J}(\text{H1A}, \text{H2A}) = 4.8$ Hz, $^3\text{J}(\text{H1B}, \text{H2B}) = 5.2$ Hz, $^3\text{J}(\text{H2A}, \text{H3A}) = 7.6$ Hz, $^3\text{J}(\text{H2B}, \text{H3B}) = 7.6$ Hz, $^3\text{J}(\text{H3A}, \text{H4A}) = 8.4$ Hz, $^3\text{J}(\text{H3B}, \text{H4B}) = 8.4$ Hz, $^4\text{J}(\text{H1A}, \text{H3A}) = 1.6$ Hz, $^4\text{J}(\text{H1B}, \text{H3B}) = 1.6$ Hz, $^4\text{J}(\text{H2A}, \text{H4A}) = 0.8$ Hz, $^4\text{J}(\text{H2B}, \text{H4B}) = 1.6$ Hz. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($[\text{D}_6]$ Benzol, 25°C , die beiden Pyridylreste werden durch die Buchstaben A und B unterschieden): $\delta = 160.3$ (C5A), 154.0 (C5B), 148.5 (C1A), 147.9 (C1B), 136.7 (C3A), 135.1 (C3B), 128.4 (CNH $_2$), 122.6 (C4A), 122.4 (C4B), 119.2 (C2A), 117.2 (C2B), 93.9 (CH). – IR [cm^{-1}]: 3443 [br, v(N-H)], 1754 w, 1673 s, 1627 vs, 1591 vs, 1569 vs, 1537 s, 1472 sh, 1465 vs, 1438 s, 1427 s, 1393 s, 1372 s, 1362 sh, 1326 m, 1292 m, 1254 m, 1218 w, 1212 w, 1152 s, 1130 vw, 1095 w, 1044 m, 1019 w, 996 s, 964 vw, 910 vw, 889 vw, 877 w, 862 w, 848 w, 810 m, 785 vs, 754 s, 704 s, 680 m, 668 s, 639 m, 624 m, 614 m, 579 w, 552 w, 530 s, 463 sh, 445 sh, 421 s, 491 sh, 351 vw. – MS (EI): 197 (M^+ , 100%), 196 (M^+-H , 62%), 93 (11%), 79 (13%), 78 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, 10%). – MS (FAB): 198, 197.

Tris(trimethylsilyl)methylzink-2-pyridylmethylamid (4). Zu einer Lösung von 0.94 g Tris(trimethylsilyl)methylzink-bis(trimethylsilyl)amid (2.06 mmol) in 5 ml Toluol tropft man bei 0°C 2-Pyridylmethylamin im geringen Überschuss. Die hellviolette Lösung wird nun zwanzig Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Bei 5°C kristallisieren 0.51 g **4** (0.62 mmol, 61%) in Form farbloser Nadeln aus. Schmp.: 122°C (Zers.)

Elementaranalyse (C₁₆H₃₄N₂Si₃Zn, 404.102): ber. C 47.56, H 8.48, N 6.93; gef. C 50.15, H 8.62, N 6.49%.

– ¹H-NMR ([D₆]Benzol, 25°C): δ = 7.65 (d, H1), 6.52 (m, H3), 6.30 (d, H4), 5.87 (m, H2), 4.51 (s, CH₂), 0.75 (br, NH), 0.36 (s, SiMe₃), ³J(H1, H2) = 5.2 Hz, ³J(H2, H3) = 7.2 Hz, ³J(H3, H4) = 8.0 Hz, ⁴J(H1, H3) = 1.6 Hz, ⁴J(H2, H4) = 1.4 Hz. – ¹³C{¹H}-NMR ([D₆]Benzol, 25°C): δ = 162.8 (C5), 147.2 (C1), 136.7 (C3), 122.1 (C2), 121.2 (C4), 51.7 (CH₂), 21.1 (ZnC), 7.1 (SiMe₃). – ²⁹Si{¹H}-NMR ([D₆]Benzol, 25°C): δ = -4.23. – IR [cm⁻¹]: 3671 m, 3358 m, 1606 s, 1594 sh, 1573 m, 1486 s, 1476 sh, 1394 w, 1361 vw, 1334 vw, 1309 w, 1295 w, 1262 sh, 1251 vs, 1242 vs, 1213 w, 1202 sh, 1154 m, 1115 vw, 1104 w, 1088 vw, 1067 w, 1061 w, 1049 s, 1042 sh, 1020 sh, 1014 m, 997 w, 986 vw, 970 vw, 959 vw, 867 vs, 836 vs, 775 s, 752 s, 730 s, 703 s, 670 vs, 657 s, 643 m, 630 m, 612 s, 598 s, 491 sh, 481 w, 472 sh, 453 m, 418 vw, 412 vw, 388 w, 374 w, 366 w. – MS (EI): 402 (M⁺, 2%), 387 (M⁺-Me, 1%), 217 (C₈H₂₅Si₃⁺, 100%), 201 (C₈H₂₁Si₃⁺, 22%), 129 (14%), 108 (PyCH₂NH₂⁺, 50%), 92 (PyCH₂⁺, 10%), 78 (Py⁺, 11%), 73 (SiMe₃⁺, 18%). –

Strukturbestimmungen [25]. Für die Einkristallstrukturanalysen geeignete Einkristalle wurden nujolummantelt auf Glasfäden [26] auf den Diffraktometern Siemens P4 mit einem CCD-Flächenzähler (**1** bis **3**) bzw. STOE-IPDS (**4**) zentriert (Mo-K α -Strahlung, λ = 71.073 pm, Graphitmonochromator) und die Datensätze bei tiefen Temperaturen aufgenommen. In Tabelle 1 sind die Angaben zu den Messungen der Reflexintensitäten und den Verfeinerungen der Strukturen von **1** bis **4** zusammengefasst.

Die Strukturösungen gelangen mit direkten Methoden mit dem Programmpaket SIR97 [28] oder SHELXL-93 [29], die Verfeinerungen erfolgten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate nach Gauß mit dem Programmsystem SHELXL-97 [29]. Es fanden die Atomformfaktoren der neutralen Elemente für C, N, Si und Zn nach Cromer und Mann [30] und für die Wasserstoffatome nach Stewart et al. [31] Verwendung. Alle schweren Atome konnten anisotrop verfeinert werden, die Wasserstoffatome wurden mit der 1.2- oder 1.5-fachen Größe des dazugehörigen Kohlenstoffatoms reitend mitgeführt. Bei der Verfeinerung der Struktur von Verbindung **3** wurde nur ein Individuum eines Viellings berücksichtigt, woraus das kleine Reflex/Parameter-Verhältnis resultiert. Die am Stickstoffatom gebundenen H-Atome ließen sich dennoch isotrop verfeinern. Wegen eines ähnlichen Problems wurde auch bei **2** auf die Absorptionskorrektur verzichtet.

Diese Arbeiten wurden großzügig von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. T. Bollwein dankt dem Fonds der Chemischen Industrie außerdem für ein Promotionsstipendium.

Literatur

- [1] M. M. Olmstead, W. J. Grigsby, D. R. Chacon, T. Hascall, P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *251*, 273-284.
- [2] M. Westerhausen, T. Bollwein, A. Pfitzner, T. Nilges, H.-J. Deiseroth, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *312*, 239-244.
- [3] M. Westerhausen, T. Bollwein, N. Makropoulos, T. M. Rotter, T. Habereeder, M. Suter, H. Nöth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 851-857.

Tabelle 1 Kristalldaten von **1**, **2**, **3**, und **4** sowie Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung.

Verbindung	1	2	3	4 · Toluol
Summenformel	C ₂₁ H ₃₀ N ₆ Zn ₃	C ₄₀ H ₄₆ N ₁₀ Zn ₄	C ₁₂ H ₁₁ N ₃	C ₃₉ H ₇₆ N ₄ Si ₆ Zn ₂
Molmasse/g mol ⁻¹	562.62	928.35	197.24	899.31
Meßtemperatur/K	200(3)	200(3)	200(3)	193(2)
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe [27]	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	C2/c
a/pm	1191.9(2)	1258.2(1)	569.98(4)	3254.9(3)
b/pm	1472.8(1)	1285.36(9)	1291.71(8)	1230.42(9)
c/pm	1364.8(1)	1312.1(1)	1369.4(1)	2173.7(2)
β /°	90	105.76(1)	93.65(1)	146.212(6)
Zellvolumen/nm ³	2.3957(4)	2.0423(3)	1.0062(1)	4.8413(7)
Z	4	2	4	4
d _{per} /(g cm ⁻³)	1.560	1.510	1.302	1.234
μ /mm ⁻¹	2.998	2.363	0.081	1.169
F(000)	1152	952	416	1924
Meßbereich/°	4.1 < 2 θ < 51.8	4.0 < 2 θ < 47.9	7.8 < 2 θ < 44.5	5.4 < 2 θ < 51.9
Gemessene Reflexe	18565	8470	2223	17496
Sym.-unabh. Reflexe N _o	4601	3095	846	4403
Absorptionskorrektur	numerisch	keine	keine	keine
T _{min} /T _{max}	0.386/0.666	- / -	- / -	- / -
Restraints	0	0	0	0
Zahl der Parameter N _p	275	246	144	263
N _o /N _p	16.7	12.6	5.9	16.7
wR ₂ (an F ² , alle Daten) ^{a)}	0.0718	0.0642	0.1569	0.0898
R-Werte ^{a)} (I > 2 σ (I)), Daten	3492	1700	568	4004
wR ₂ an F ²	0.0670	0.0568	0.1432	0.0877
R ₁	0.0364	0.0374	0.0577	0.0336
Gütefaktor ^{b)} s an F ²	0.899	0.713	1.033	1.056
Restelektronendichte/(e nm ⁻³)	314/-381	362/-353	411/-241	491/-457
CCDC-Nummer [25]	CCDC-178723	CCDC-178722	CCDC-178724	CCDC-178428

^{a)} R₁ = $\frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$

wR₂ = $\left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$ mit w⁻¹ = $\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2$

^{b)} s = $\left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(N_o - N_p)} \right\}^{1/2}$

- [4] 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.
- [5] Beispiele siehe: K.-H. Thiele, J. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 337, 260-267; K.-H. Thiele, H. Rau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 353, 127-134; H. Rau, K.-H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 355, 253-264; K. J. Fisher, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1973**, 9, 921-925; M. F. El-Shazly, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 26, 173-176; J. Behm, S. D. Lotz, W. A. Herrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 849-852; J. Pickardt, B. Staub, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50b, 1517-1520; H. Gornitzka, C. Hemmert, G. Bertrand, M. Pfeiffer, D. Stalke, *Organometallics* **2000**, 19, 112-114.
- [6] J. G. Noltes, J. Boersma, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 1-4; A. J. de Koning, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 186, 159-172; E. Wissing, M. Kaupp, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1994**, 13, 2349-2356.
- [7] M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 427, 275-287; M. Westerhausen, B. Rademacher, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 443, 25-33.
- [8] P. C. Andrews, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1998**, 17, 779-782.
- [9] W. Kaim, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3789; M. Westerhausen, B. Rademacher in A.J. Welch, S.K. Chapman (ed.): *The Chemistry of the Copper and Zinc Triads*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge **1993**, p. 148-151.
- [10] E. Kimura, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, 41, 443. Recent examples in: A. Looney, G. Parkin, R. Alsasser, M. Ruf, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 57-58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 92-93; M. Ruf, F. A. Schell, R. Walz, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, 130, 101-104; M. Rombach, C. Maurer, K. Weis, E. Keller, H. Vahrenkamp, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1013-1027.
- [11] W. N. Lipscomb, N. Sträter, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2375-2433. D. E. Wilcox, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2435-2458. H. I. Park, L.-J. Ming, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3097-3100; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2914-2916. M. B. Twitchett, A. G. Sykes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2105-2115.
- [12] M. Westerhausen, T. Bollwein, K. Karaghiosoff, S. Schneiderbauer, M. Vogt, H. Nöth, *Organometallics* **2002**, 21, 906-911.
- [13] S. J. Trepanier, S. Wang, *Can. J. Chem.* **1996**, 74, 2032-2040.
- [14] F. Vögtle, E. Goldschmitt, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 824-826. F. Vögtle, E. Goldschmitt, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1-40.
- [15] T. Konakahara, M. Matsuki, K. Sato, *Heterocycles* **1984**, 22, 1319-1322. T. Konakahara, M. Matsuki, S. Sugimoto, K. Sato, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1987**, 1489-1493.
- [16] H. Ahlbrecht, G. Rauchschalbe, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 51, 4897-4900.
- [17] J. March: *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*; 3rd Ed., Wiley, New York, **1985**; S. 19.
- [18] M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Schwarz, J. Weidlein, S. Henkel, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 469, 135-149.
- [19] C. Eaborn, N. Retta, J. D. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 190, 101-106.
- [20] M. Westerhausen, B. Rademacher, W. Poll, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 421, 175-188.
- [21] M. Westerhausen, M. Wieneke, B. B. Rademacher, W. Schwarz, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, 130, 1499-1505.
- [22] Y. L. Bennani, S. Hanessian, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3161-3195.
- [23] A. Alexakis, I. Aujard, P. Mangeney, *SYNLETT* **1998**, 873-874. A. Alexakis, I. Aujard, P. Mangeney, *SYNLETT* **1998**, 875-876.
- [24] B. Baruah, D. Prajapati, J. S. Sandhu, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 6747-6750.
- [25] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre (12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, U.K. [Fax: (internat.) + 44(0)1223/336033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk]) unter den Hinterlegungsnummern CCDC-178723 für **1**, -178722 für **2**, -178724 für **3** und -178428 für **4** angefordert werden.
- [26] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615-619; D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171-178.
- [27] T. Hahn, (ed.): *International Tables for Crystallography*, Vol. A, *Space Group Symmetry*, 2nd Ed., D. Reidel, Dordrecht, **1984**.
- [28] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115.
- [29] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Universität Göttingen, **1993**; *SHELXL-97*, Universität Göttingen, **1997**.
- [30] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **1968**, 24, 321-324.
- [31] R. F. Stewart, E. R. Davidson, W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 3175-3187.