

Synthese, Röntgenstruktur, Basizität und dynamische Stereochemie eines Donor-substituierten [2.2](2,6)Pyridinophans

Fritz Vögtle^{*a}, Ute Ursula Körsgen^a, Heinrich Puff^b und Hans Reuter^b

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn^a und
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Bonn^b,
Gerhard-Domagk-Straße 1, 5300 Bonn 1

Eingegangen am 25. Juli 1988

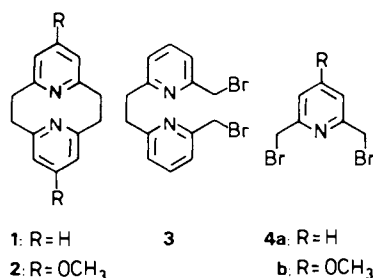
Keywords: Pyridinophanes / Pyridines, basicity of

Das durch Methoxygruppen Donor-verstärkte 7,15-Dimethoxy-[2.2](2,6)pyridinophan (**2**) wurde durch intermolekulare Cyclisierung von **4b** mit Phenyllithium erhalten. Ein Vergleich mit dem unsubstituierten Grundgerüst **1** wird über die Röntgenkristallstrukturanalyse, Basizitätsmessungen sowie ¹H-NMR-Studien vorgenommen. Die Ergebnisse deuten auf eine anziehende Wechselwirkung zwischen dem Pyridin-Stickstoff von **2** und einem H-Atom der Methoxygruppe eines zweiten Moleküls **2** hin.

Synthesis, X-ray Structure, Basicity, and Dynamic Stereochemistry of a Donor-Substituted [2.2](2,6)Pyridinophane

Treatment of **4b** with phenyllithium afforded the donor-substituted 7,15-dimethoxy[2.2](2,6)pyridinophane (**2**) by intermolecular cyclization. **2** is compared with the unsubstituted compound **1** by X-ray crystallography, determination of basicity, and ¹H-NMR studies. The results indicate an attractive interaction between the pyridine nitrogen of **2** and a H atom of a second molecule of **2**.

Das unsubstituierte [2.2](2,6)Pyridinophan (**1**) ist seit 30 Jahren bekannt¹⁾ und wurde schon 1978 röntgenkristallographisch untersucht²⁾. Obwohl sich dabei ein mit 254 pm relativ kurzer intramolekularer N...N-Abstand ergab, scheint es bisher keine Untersuchungen über die Basizität des Moleküls **1**, das zwei einander naheliegende basische Zentren innerhalb eines zehngliedrigen Ringes besitzt, zu geben. Mit der Synthese von 7,15-Dimethoxy[2.2](2,6)pyridinophan (**2**) wurde von uns das Grundgerüst **1** formal durch Anbringen von Donorsubstituenten in den 4-Positionen der Pyridinringe variiert, wodurch eine Steigerung der Basizität der Pyridin-Stickstoffatome zu erwarten war. Beide Phane **1** und **2** werden in dieser Arbeit hinsichtlich ihrer Röntgenkristallstruktur, der Basizität sowie ihrer dynamischen NMR-Spektroskopie verglichen.



1. Darstellung

Baker et al.¹⁾ hatten das unsubstituierte Pyridinophan **1** durch intramolekulare Cyclisierung von **3** mit Phenyllithium (3% Ausbeute) bzw. Butyllithium (28% Ausbeute), jeweils in Ether als Lösungsmittel, erhalten. Nach Umsetzung von 2,6-Bis(bromomethyl)pyridin (**4a**) mit Natrium konnte das Pyridinophan **1** dagegen von diesen Autoren nicht isoliert werden. Um den vielstufigen Aufbau einer zu **3** analogen Methoxy-substituierten Verbindung zu vermeiden, sollte das neue Phan **2** durch eine intermolekulare Cyclisierung ausgehend von **4b** erhalten werden. Die Cyclisierung mit Phenyllithium in Dioxan führte tatsächlich zum erwünschten Produkt **2** (11% Ausbeute). Auf analogem Wege wurde zu Vergleichszwecken auch das Pyridinophan **1** ausgehend von **4a** hergestellt (9% Ausbeute). Diese Methode scheint allgemein auf Edukte des Typs **4** anwendbar zu sein und wurde von uns auch bei anderen Substituenten (R = Cl, Piperidyl) erfolgreich eingesetzt.

2. Röntgenkristallstruktur

Wie das unsubstituierte Pyridinophan **1**²⁾ liegt das Dimethoxy-pyridinophan **2** in der für [2.2]Phane typischen *anti*-Konformation vor (Abb. 1). Die beiden aromatischen Ringe sind dabei bootförmig verzerrt. Die Kristallstruktur von **2** setzt sich aus zwei kristallographisch unabhängigen

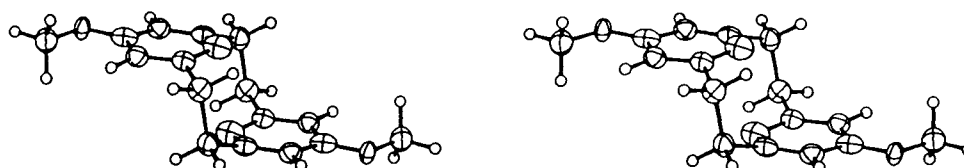


Abb. 1. Röntgenstruktur von **2** (stereoskopisch)

Molekülen (**2a** und **2b**) zusammen. Für diese beiden Moleküle sowie die unsubstituierte Verbindung **1** sind einige Strukturparameter in Tab. 1, die mit Hilfe von Abb. 2 interpretiert werden kann, wiedergegeben. Der Vergleich zeigt eine für beide Pyridinophane im großen und ganzen übereinstimmende Molekülstruktur. Lediglich der Winkel α ist bei der Methoxy-substituierten Verbindung geringfügig kleiner und damit der Abstand der Aromatenebenen d_p etwas größer als bei **1**. Ein weitergehender Einfluß der Methoxygruppe auf das Phan-Gerüst läßt sich anhand dieser Daten nicht beobachten.

Tab. 1. Ausgewählte Strukturparameter der Pyridinophane **1** und **2a, b**

	2a	2b	1 ^{a)}
d_1 [Å]	0.069	0.044	0.046
d_2 [Å]	0.114	0.119	0.115
d_3 [Å]	0.418	0.375	0.350
	0.302	0.349	0.333
d [Å]	2.538	2.556	2.54
d_p [Å]	2.246	2.252	2.22
α [°]	131.9	131.4	134

^{a)} Daten für **1** und Bezeichnung aus Lit.²⁾

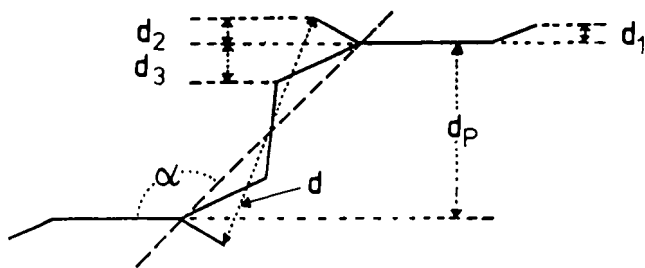


Abb. 2. Schnitt durch ein [2.2]Metacyclophanmolekül zur Interpretation von Tab. 1 (nach Lit.²⁾)

Interessanter ist dagegen die Anordnung der Moleküle von **2** im Kristall. Während bei **1** ein orthorhombisches Kristallgitter zugrunde liegt, kristallisiert **2** triklin (kristallographische Daten vgl. Exp. Teil). Hier sind Moleküle jeweils einer Sorte (**2a** bzw. **2b**) etwas versetzt hintereinander in „Bändern“ angeordnet (Abb. 3). Im Kristall tauchen somit zwei verschiedenartige „Bänder“ auf, innerhalb derer der Abstand zwischen zwei Molekülschwerpunkten ca. 830 pm beträgt.

Hierdurch befinden sich die Wasserstoffatome der Methoxygruppen von **2** in unmittelbarer Nähe der Stickstoffatome benachbarter Moleküle. In dem hier vorliegenden Strukturmodell, in dem alle Wasserstoffatome in stereochemisch sinnvolle Positionen konstruiert wurden, beträgt der kürzeste intermolekulare Stickstoff-Wasserstoff-Abstand 263.7 bzw. 277.0 pm. Dieser Befund legt eine anziehende Wechselwirkung zwischen basischem N-Atom des Pyridinrings in **2** und „acidem“ H-Atom der Methoxygruppe eines Nachbarmoleküls **2** nahe³⁾, wenn auch bei weitem nicht die Größe einer Wasserstoffbrückenbindung erreicht wird.

Auch in der Vergleichsverbindung **1** beobachtet man eine „bänderartige“ Anordnung der einzelnen Moleküle im Kristall. Allerdings handelt es sich hierbei um vier verschiedene „Bänder“. Obwohl der Abstand zwischen zwei Molekülschwerpunkten innerhalb dieser „Bänder“ mit etwa 750 pm kürzer ist als in **2**, findet man keinen intermolekularen N...H-Abstand, der kleiner als 350 pm ist. Eine Ursache ist darin zu sehen, daß **1** außer an den Methylenbrücken keine Wasserstoffatome besitzt, die aus der Ebene der Pyridinringe herausragen, die Methylenwasserstoffatome ihrerseits aber zu weit „innerhalb“ des Moleküls liegen. Außerdem liegt bei **1** eine gegenüber **2** schwächer basische Verbindung vor, die zudem kein an ein stark elektronegatives Element gebundenes Wasserstoffatom aufweist⁴⁾.

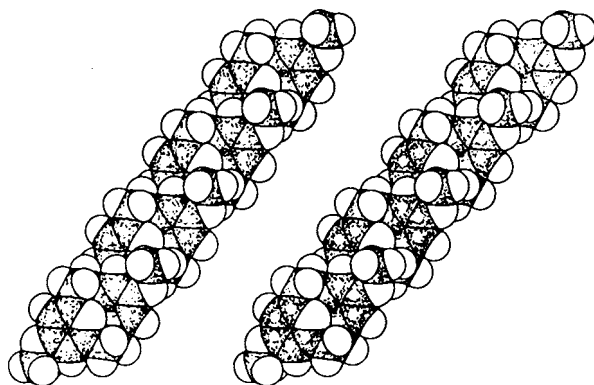


Abb. 3. Kalottenmodell eines „Bandes“ innerhalb der Kristallstruktur von **2** (Stereobild)

3. Dynamische NMR-Spektroskopie

In Tab. 2 sind die ¹H-NMR-Verschiebungen für die Pyridinophane **1** und **2** in CDCl₃ wiedergegeben. Beide Verbindungen zeigen temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren. Mit der Beziehung (1) wurde die freie Aktivierungsenthalpie ΔG_c^\ddagger für den „Umklappvorgang“ (Ringinversion) zwischen den beiden *anti*-Konformeren näherungsweise ermittelt.

$$\Delta G_c^\ddagger = 19.1 T_c [9.97 + \lg(T_c / \sqrt{\Delta v^2 + 6 J_{AB}^2})] \text{ [J/mol]} \quad (1)^{5)}$$

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten der Pyridinophane **1** und **2**

	2	1	1 ⁸⁾
<i>m</i> -Py-H [ppm]	6.62	7.08	
<i>p</i> -Py-H [ppm]	—	7.60	
Py-OCH ₃ [ppm]	3.78	—	
CH ₂ -CH ₂ , koal. [ppm]	2.80	2.88	
<i>J</i> _{AB} + <i>J</i> _{AB} [Hz]	8.2	8.3	8
<i>T</i> _c [°C]	43 (90 MHz)	16 (90 MHz)	13.5
Δv [Hz]	66.6	72.5	
ΔG_c^\ddagger [kJ/mol]	64.2 (<i>T</i> _c)	58.3 (<i>T</i> _c)	61.9 (80 °C)

In Tab. 2 sind zum Vergleich die von Gault, Price und Sutherland⁸⁾ bestimmten Werte für **1** mit angegeben. In ihrer Arbeit wurde die freie Aktivierungsenthalpie über die Linienverbreiterung bei 80 °C bestimmt. Bei einem direkten

Vergleich der ΔG_c^* -Werte ist Vorsicht angezeigt, da die jeweils unterschiedliche Temperatur beachtet werden muß, die bei Verwendung von Gl. (1) durch die Koaleszenztemperatur vorgegeben ist. Daher ist strenggenommen eine korrekte Bewertung des für das Donor-substituierte Phan **2** um ca. 6 kJ/mol höheren ΔG_c^* -Wertes nur bei Kenntnis der Temperaturabhängigkeit von ΔG^* bzw. der Aktivierungsentropie ΔS^* möglich.

4. Basizitätsmessungen

Als Moleküle mit jeweils zwei basischen Zentren können die Pyridinophane des hier besprochenen Typs doppelt protoniert werden. In den UV-Spektren der Verbindungen in H₂O findet man daher eine pH-Abhängigkeit, die wie üblich nach der Beziehung (2) zur Bestimmung der pK_S -Werte der beiden konjugierten Säuren herangezogen wurde⁹⁾. Unter der Annahme, daß die jeweils zwei zu ermittelnden Säurekonstanten sich genügend unterscheiden, wurde die Beziehung für beide Protonierungsstufen getrennt in der obigen Form benutzt. Die auf diese Weise ermittelten Säurekonstanten für die erste und zweite Protonierungsstufe der beiden Pyridinophane betragen 6.7 und 1.2 für das unsubstituierte Phan **1**, 7.7 und 3.0 für das doppelt Methoxy-substituierte Phan **2**.

$$pK_S = \text{pH} + \lg(\epsilon_{\text{pH}} - \epsilon_{\text{B}}/\epsilon_{\text{BH}} - \epsilon_{\text{pH}}) + \lg \gamma_{\text{BH}^+} \quad (2)$$

ϵ_{B} , ϵ_{BH} : molare Extinktionskoeffizienten von Base und konjugierter Säure

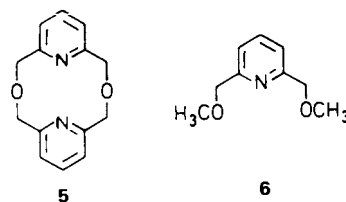
ϵ_{pH} : formaler Extinktionskoeffizient im Dissoziationsgleichgewicht beim gemessenen pH

Naturgemäß ist **2** damit wesentlich basischer als **1**, jedoch scheint dieser Effekt vornehmlich von der Substitution der jeweils isoliert zu sehenden Pyridinringe mit Alkyl- bzw. Methoxygruppen herzurühren, wie ein Vergleich mit den pK_S -Werten der Pyridine aus Tab. 3 zeigt.

Tab 3. pK_S -Werte verschiedener Pyridine

	pK_S	Lit.
Pyridin	5.22	9)
4-Methoxypyridin	6.62	10)
2,6-Dimethylpyridin	6.72	9)
2-Ethylpyridin	5.89	9)

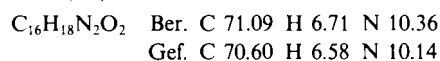
Ein kooperativer, sich gegenseitig verstärkender Einfluß der beiden N-Atome auf die Basizität durch räumliche Nähe ist dagegen nicht nachweisbar. Dies wird durch den pK_S -Wert der ersten Protonierungsstufe von **1** verglichen mit demjenigen von 2,6-Dimethylpyridin belegt. Ein Grund hierfür mag in der *anti*-Konformation der [2.2]Phane liegen, in der die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome nicht optimal aufeinander zu gerichtet sind. Interessant ist der Vergleich mit dem von Newcomb et al.¹¹⁾ synthetisierten Pyridinophan **5** ($pK_S = 7.9$), das eine gegenüber der Vergleichsverbindung **6** ($pK_S = 4.9$) höhere Basizität aufweist.



Wir danken dem *Cusanuswerk* für ein Stipendium (U.U.K.), Herrn *F. Ebmeyer* für die Ausführung von MMPMI-Rechnungen und Herrn *C. Schmidt* für NMR-Messungen.

Experimenteller Teil

7,15-Dimethoxy[2.2](2,6)pyridinophan (2): Unter Stickstoff gibt man 10.0 g (33.9 mmol) 2,6-Bis(bromomethyl)-4-methoxy-3,5-pyridinediol (**4b**) und 10.0 g Caesiumhydroxid in 1.1 l trockenes 1,4-Dioxan. Bei Raumtemp. werden 34 ml einer 2 M Phenyllithiumlösung in Benzol/Ether (70:30) langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe rührt man 2 h bei Raumtemp. und 15 h in der Siedehitze, gibt anschließend zunächst 10 ml H₂O, dann 50 ml 7 N KOH zur erkalteten Reaktionsmischung. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels nimmt man in CH₂Cl₂ auf und wäscht einmal mit H₂O, anschließend die wäßrige Phase dreimal mit CH₂Cl₂. Die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet, und das Lösungsmittel wird i. Vak. abdestilliert. Das Rohprodukt wird an basischem Aluminiumoxid (pH 10, Aktivitätsstufe II–III nach Brockmann) zunächst mit CH₂Cl₂ chromatographiert, später wird die Polarität des Laufmittels durch Methanol-Zusatz erhöht. Der Rückstand der produkthaltigen Fraktion wird aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 500 mg (11%), Schmp. 251–252°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1}$, 2990, 2970, 2960, 2870, (CH), 1595, 1575, 1470 (C=C, C=N), 1290 (C–O). – ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): $\delta = 2.53$ (breit, CH₂CH₂), 3.07 (breit, CH₂CH₂), 3.78 (s, OCH₃), 6.62 (s, Py-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 40.65$ (CH₂), 54.9 (OCH₃), 105.9 (Py-CH), 161.6 (quart. Py-C), 167.3 (quart. Py-C). – MS (70 eV): m/z (%) = 270.1368 (100, M⁺, ber. 270.1368), 255.1138 (43.9, M⁺ – CH₃, ber. 255.1133), 239.1177 (33.1, M⁺ – OCH₃, ber. 239.1184). – UV (1 N HCl): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 251 nm (4.3).



Röntgenstrukturanalyse von 2: Die Bestimmung der Gitterkonstanten und Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Enraf-Nonius-CAD 4-Diffraktometer mit Mo-K_α-Strahlung und Graphitmonochromator bei einer Meßtemperatur von ca. –75°C. Zur Messung wurde ein nadelförmiger Kristall mit den Abmessungen 0.18, 0.31 und 0.74 mm verwendet. Seine Züchtung erfolgte durch langsames Verdunsten einer CH₂Cl₂-Lösung, die mit Petroläther überschichtet war.

Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS-86)¹²⁾ gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELX-76)¹³⁾ verfeinert. Mit Ausnahme der Wasserstoffatome, die mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren in stereochemisch sinnvolle Positionen konstruiert wurden, wurden alle Atome anisotrop verfeinert. Die Abbildungen wurden mit dem Programm KPLLOT¹⁴⁾ erarbeitet und mit dem Programm ORTEP¹⁵⁾ ausgeführt.

Kristalldaten: C₁₆H₁₈N₂O₂, $M_m = 270.33 \text{ g mol}^{-1}$; triklin, $a = 832.9(9)$, $b = 886.7(9)$, $c = 1042.8(9) \text{ pm}$, $\alpha = 77.27(8)$, $\beta = 89.64(8)$, $\gamma = 65.88(8)^\circ$; $V = 0.683 \text{ nm}^3$; $Z = 2$; $d_{\text{ber}} = 1.315 \text{ g cm}^{-3}$; $P\bar{1}$ (Nr. 2); $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 0.51 \text{ cm}^{-1}$. Strukturverfeinerung: 2468 unabhängige Reflexe, $2\Theta_{\text{max}} = 54.00^\circ$, konventionell korrigiert, 672 Reflexe mit $\sigma(I)/I \geq 0.5$ unterdrückt; 190 verfeinerte Parameter, $R = 0.086$, Einheitsgewichtung. Atomkoordinaten vgl. Tab. 4. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fach-

Informationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53323, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

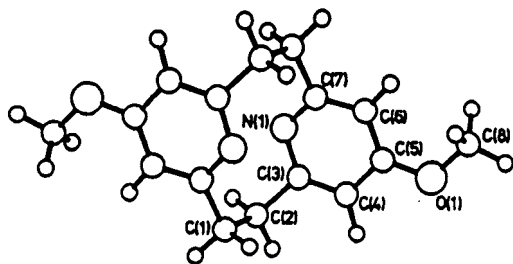


Abb. 4. Perspektivische Darstellung des Moleküls 2 mit der Bezeichnung der Atome

Tab. 4. Koordinaten und Koeffizienten U_{eq} (10^{-3} nm^2) der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome der asymmetrischen Einheit von 2 mit den Standardabweichungen der letzten Stelle(n) in Klammern. Die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren wurden nach der allgemeinen Formel $U_{eq} = 1/3 (a^2 U_{11}^2 + b^2 U_{22}^2 + c^2 U_{33}^2 + 2 U_{12} a^* ab^* b \cos \gamma + 2 U_{13} a^* ac^* c \cos \beta + 2 U_{23} b^* bc^* c \cos \alpha)$ berechnet. Atombezeichnung in Abb. 4

Atom	x	y	z	U_{eq}
Molekül 2a				
C(1)	1.0844(6)	0.7290(6)	-0.1202(4)	0.042(3)
C(2)	0.9373(6)	0.7242(6)	-0.2097(4)	0.038(2)
C(3)	0.8138(6)	0.6657(6)	-0.1270(4)	0.038(2)
C(4)	0.6606(6)	0.7805(6)	-0.0929(4)	0.037(2)
C(5)	0.5724(7)	0.7232(6)	0.0087(4)	0.045(3)
C(6)	0.6540(6)	0.5534(6)	0.0787(4)	0.038(2)
C(7)	0.8062(6)	0.4472(6)	0.0356(4)	0.038(2)
N(1)	0.8804(5)	0.4962(5)	-0.0722(3)	0.059(2)
O(1)	0.4188(5)	0.8396(4)	0.0350(3)	0.029(2)
C(8)	0.3342(7)	0.7849(7)	0.1462(5)	0.047(3)
Molekül 2b				
C(1)	-0.6091(7)	0.2840(6)	0.4760(4)	0.045(3)
C(2)	-0.4559(7)	0.2694(7)	0.3855(4)	0.045(3)
C(3)	-0.3249(7)	0.3180(6)	0.4440(4)	0.040(3)
C(4)	-0.1780(6)	0.1969(6)	0.5260(4)	0.039(2)
C(5)	-0.0843(6)	0.2486(6)	0.6010(4)	0.039(3)
C(6)	-0.1449(6)	0.4200(6)	0.5985(4)	0.041(3)
C(7)	-0.2931(6)	0.5345(6)	0.5117(4)	0.039(3)
N(1)	-0.3725(5)	0.4864(5)	0.4279(3)	0.040(2)
O(1)	0.0612(5)	0.1226(4)	0.6778(3)	0.049(2)
C(8)	0.1529(7)	0.1723(7)	0.7661(5)	0.052(3)

Basizitätsmessungen: Zur Aufnahme der UV-Spektren wurden zunächst gesättigte wässrige Lösungen der Pyridinophane durch mehrstündiges Erhitzen der Substanzen mit H_2O im Ultraschallbad und anschließendes Filtrieren durch ein $0.2\text{-}\mu\text{m}$ -Filter hergestellt. Jeweils 1 ml dieser Vorratslösung wurde mit 3 ml einer entsprechenden sauren oder alkalischen Lösung gemischt und das UV-Spektrum der Lösung am Gerät Varian CARY 219 bei 25°C aufgenommen. Als Referenzlösung diente jeweils eine Lösung, die 1 ml H_2O anstelle der Pyridinophanlösung enthielt. Zur Herstellung der

sauren bzw. alkalischen Lösungen wurden H_3PO_4 p. a. 85%, H_2SO_4 p. a. 95–97%, NaOH suprapur und CO_2 -freies H_2O benutzt. Der pH-Wert der Lösungen wurde jeweils direkt nach der Messung am pH-Meter der Firma Corning mit einer Ag/AgCl-pH-Elektrode nach Eichung mit Pufferlösungen bei 25°C gemessen. Zur Bestimmung eines pK_s -Wertes wurden jeweils mindesten drei Spektren bei verschiedenen pH-Werten aufgenommen. Da eine konstante Phankonzentration vorlag, konnte in Gleichung (2) der Extinktionskoeffizient ϵ durch die Extinktion E ersetzt werden. Die Aktivitätskorrektur $\lg \gamma_{\text{BH}^+}$ wurde nach der Debye-Hückel-Theorie berechnet, d. h.

$$\lg \gamma_{\text{BH}^+} = -0.509 z^2 \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$$

wobei z die Wertigkeit der protonierten Form und I die Ionenstärke des Mediums bedeuten.

CAS-Registry-Nummern

2: 117203-19-7 / 4b: 86045-20-7

- W. Baker, K. M. Buggle, J. F. W. McOmie, D. A. M. Watkins, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3594.
- N. B. Pahor, M. Calligaris, L. Randaccio, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **1978**, 38.
- Vgl. hierzu z. B. Kronenether-Komplexe mit polare $\text{H}_3\text{C}-\text{X}-$, $-\text{CH}_2-\text{X}-$ -Gruppen enthaltenden Gastverbindungen: F. Vögtle, W. M. Müller, W. H. Watson, *Top. Curr. Chem.* **125** (1984) 131.
- Für die Pyridinophane 1 und 2 wurden zum Vergleich mit den Röntgenstrukturdaten MMPMI-Kraftfeld-Rechnungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind wenig befriedigend: für den intramolekularen $\text{N}\cdots\text{N}$ -Abstand ergaben sich 240 pm für 1, aber 228 pm für 2. Damit erklären sich auch die unterschiedlichen Werte für die Spannungsenergie von 160.5 kJ/mol (1) und 219.9 kJ/mol (2).
- Bei tiefen Temperaturen zeigt das Spektrum ein AA'BB'-System für die Methylen-Protonen. Die Gleichung gilt nach Lit.⁶⁾ für ein AB-System. Wie auch in anderen Arbeiten (z. B. Lit.⁷⁾) wird das AA'BB'-System hier durch ein AB-System angenähert und dabei für J_{AB} der Frequenzunterschied zwischen den beiden intensivsten Absorptionen jedes Methylen-Halbspektrums eingesetzt, also eigentlich $J_{AB} + J_{AB}$. Die dafür erforderlichen Tieftemperaturspektren wurden in CD_2Cl_2 aufgenommen.
- A. Mannschreck, G. Rissmann, F. Vögtle, D. Wild, *Chem. Ber.* **100** (1967) 335.
- M. P. Cooke, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 1747.
- I. Gault, B. J. Price, I. O. Sutherland, *Chem. Commun.* **1967**, 540.
- R. J. L. Andon, J. D. Cox, E. F. G. Herington, *Trans. Faraday Soc.* **50** (1954) 918. Die pK_s -Werte wurden UV-spektroskopisch in wässrigen Lösungen bestimmt.
- A. Albert, J. N. Phillips, *J. Chem. Soc.* **1956**, 1294. Der pK_s -Wert von 4-Methoxyppyridin wurde potentiometrisch in wässriger Lösung bestimmt.
- M. Newcomb, J. M. Timko, D. M. Walba, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 6392.
- G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *Program for Crystal Structure Determination*, Göttingen 1986.
- G. M. Sheldrick, SHELX-76, *Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- R. Hundt, KPLLOT, *Ein Programm zum Zeichnen und zur Untersuchung von Kristallstrukturen*, Bonn 1979.
- C. K. Johnson, ORTEP, *A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, Oak Ridge 1965; bearbeitet von R. Hundt, Bonn 1969.

[211/88]