

## 69. Röntgenstrukturanalyse von 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenyllithium • *N,N,N',N'*-Tetramethylpropan-1,2-diamin: eine monomere Organolithium-Verbindung

von Thomas Maetzke<sup>1)</sup> und Dieter Seebach\*

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum, Universitätstr. 16, CH-8092 Zürich

(9.II.89)

---

### X-Ray Crystal-Structure Analysis of 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenyllithium • *N,N,N',N'*-Tetramethylpropan-1,2-diamine: a Monomeric Organolithium Compound

Tri(*tert*-butyl)phenyllithium is an important reagent for the preparation of derivatives of main-group elements with low coordination state as well as a highly hindered base for the generation of amine-free Li-enolates. Its monomeric nature in solution was previously deduced from NMR measurements. While Et<sub>2</sub>O, THF, and *N,N,N',N'*-tetramethylethylene-1,2-diamine (tmen) led to crystalline samples which were not suitable for structure analysis, the *N,N,N',N'*-tetramethylpropane-1,2-diamine (tmpn) gave good single crystals of the title compound from Et<sub>2</sub>O/hexane (disorder along the two-fold crystallographic axis running through Li–C(1) and C(4) of the Ph ring. The structure (Fig. 1, Table 1) has some remarkable features: *i*) it is one of the very few monomeric organolithium compounds so far, ( $\eta^1$ -Li on aromatic ring); *ii*) it has the rare trigonal-planar coordination of the Li-atom; *iii*) there are close contacts between the Li-atom and one of the Me groups in each *ortho*-position (Fig. 3). The internal angle on the Ph-ring *ipso*-C-atom is 114°. This angle as well as those of the other known phenyllithium (Table 2), -magnesium, and -aluminum structures are included in a plot of *ipso*-angles against Pauling electronegativities (Fig. 2).

---

Nachdem allgemein bestätigt ist, dass Organolithium-Verbindungen sowohl in Lösung [1][2], als auch im Kristall [1-3] meist in regelmässiger Form aggregiert vorliegen, ist es um so interessanter, die Strukturen zu untersuchen, welche aus wohlbekanntem Gründen als Monomere auftreten. Dabei kommt denjenigen Spezies besonderes Interesse zu, die nicht wegen der Art, d.h. Zähigkeit des Donor-Lösungsmittels bzw. Co-solvens monomer sind, sondern bei denen aus sterischen Gründen die Bildung von Aggregaten unterdrückt wird.

PhLi ist eine der bestuntersuchten Organolithium-Verbindungen [4], an welcher die Effekte des solvatisierenden Mediums sowohl in Lösung [5], als auch im Kristall untersucht wurden. 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenyllithium, das in Lösung (THF) ausschliesslich monomer vorliegt [6], kann als sterisch stark gehinderte Base eingesetzt werden, die einerseits die Bildung kinetischer Deprotonierungsprodukte begünstigt [7] und andererseits nicht zu unliebsamen Nebeneffekten führt, wie sie mit Li-Amiden bei der Reaktion mit Carbonyl-Verbindungen auftreten können [8]<sup>2)</sup>.

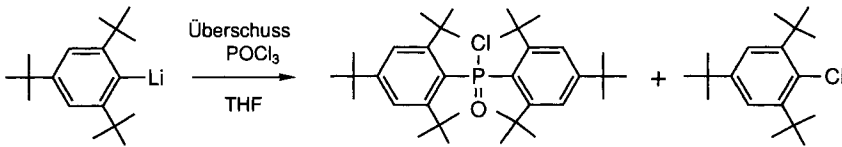
---

<sup>1)</sup> Teil der geplanten Dissertation von Th. M., ETH Zürich.

<sup>2)</sup> Wenn auch nicht so gut, erfüllt Mesityllithium weitgehend denselben Zweck [9]. Vgl. auch die Verwendung von Trityllithium [10].

Besonderes Interesse für die Struktur der Titelverbindung erweckte auch die Tatsache, dass die Tri(*tert*-butyl)phenyl-Gruppe die 'Schutzgruppe' für die Herstellung stabiler Verbindungen des Phosphors mit unterkoordiniertem P-Atom ist<sup>3</sup>). Eine der ersten veröffentlichten Reaktionen der oben genannten Li-Verbindung ist die zu einem stark gespannten Diarylphosphoryl-chlorid führende Umsetzung<sup>4</sup>) mit POCl<sub>3</sub> (Schema) [12].

Schema



**Isolierung und Kristallstruktur von 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenyllithium • *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-propandiamin.** – Mit Et<sub>2</sub>O als Ligand kristallisierte die Li-Verbindung (aus Et<sub>2</sub>O/Hexan 1:10) in feinen, eisblumenartigen Gebilden. Mit THF als Ligand erhielt man zwar schöne, würfelförmige Kristalle (aus THF/Hexan 1:1), die jedoch bei der leisesten mechanischen Einwirkung zerfielen. Mit 1 equiv. *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (tmen) schied sich aus Et<sub>2</sub>O/Hexan 1:1 optisch makellose würfelige Kristalle ab, die laut NMR-Analyse aus einem (1:1)-Komplex des Li-Derivats mit tmen bestanden [6], jedoch wegen Zwillingsbildung für die Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet waren. Bei Zugabe von einem Mol-equiv. des *N,N,N',N'*-Tetramethylpropan-1,2-diamins (tmpn) zu einer etherischen 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenyllithium-Lösung bildete sich sofort ein weisser Niederschlag. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Et<sub>2</sub>O/Hexan (ca. 1:1) wurden farblose Nadeln erhalten, die für eine Strukturanalyse verwendet werden konnten.

Dadurch, dass der Ph-Ring in beiden *ortho*-Positionen zu Li (*t*-Bu)-substituiert ist, wird jegliche Aggregation verhindert, wie sie für Mesityllithium • 2 THF [13] und Phenyllithium • tmen [14], zweier dimerer Strukturen, beobachtet wird, sodass die Titelverbindung monomer im Kristall vorliegt (s. Fig. 1). Damit wird für das am Ph-C-Atom η<sup>1</sup>-gebundene Li-Atom eine trigonal planare Koordinationssphäre erzwungen, was eine durchaus ungewöhnliche Geometrie der Ligand-Sphäre für dieses Atom darstellt<sup>5</sup>). Betrachtet man alle nächsten Nachbarn des Li-Atoms, so befinden sich die nächsten H-Atome der (*t*-Bu)-Gruppen ganz in der Nähe der Spitzen einer fast regelmässigen trigonalen Bipyramide (s. Fig. 3 und Fussnote 8). Mit einem dreizähligen Liganden wie *N*-[2-(Dimethylamino)ethyl]-*N,N,N'*-trimethylethylendiamin [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>; pmdien) liegt PhLi selbst auch monomer<sup>6</sup>) im Kristall vor [18], wogegen es aus einer Et<sub>2</sub>O Lösung (einzähliger Ligand) tetramer auskristallisiert [19], bzw. als gemischtes tetrameres Aggregat aus drei PhLi-Einheiten und einem LiBr in Gegenwart des entsprechenden Li-Salzes [19].

<sup>3</sup>) S. z.B. die zahlreichen, durch Röntgenstrukturanalyse belegten Verbindungen von Yoshifuji *et al.* [11].

<sup>4</sup>) Das (2:1)-Produkt bildet sich beim Zugeben von 2 equiv. POCl<sub>3</sub> zur Lösung der Li-Verbindung in THF/Hexan [12].

<sup>5</sup>) Andere Strukturen mit trigonal-planar koordiniertem Li sind in [15] beschrieben. Für Strukturen mit trigonal pyramidalen Anordnung von Li und drei Liganden, s. z.B. [16].

<sup>6</sup>) Vgl. auch das monomere Ph<sub>2</sub>Mg • tmen [17].

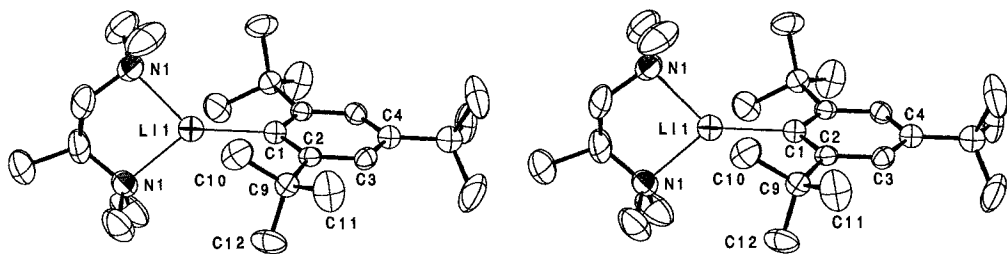


Fig. 1. Stereobild der Struktur des 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyllithium · tmpn Komplexes. ORTEP-Zeichnung [20] ohne H-Atome; die Ellipsoide wurden auf dem 50%-Niveau gezeichnet.

Im vorliegenden Fall handelt es sich um eine kristallographisch stark ungeordnete Struktur (s.u.), sodass die Diskussion der Bindungslängen und -winkel (Tab. 1) mit der gebotenen Vorsicht zu führen ist.

Tab. 1. Einige Bindungslängen und -winkel<sup>a)</sup> sowie Torsionswinkel der Titelverbindung

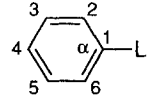
Abstände [Å]	Winkel [°]	Torsionswinkel [°]			
C(1)–C(2)	1,424(4)	C(2)–C(1)–C(2A)	113,6(2)	N(1)–Li(1)–C(1)–C(2)	–73,8
C(2)–C(3)	1,395(4)	C(1)–C(2)–C(3)	122,8(3)	C(1)–C(2)–C(9)–C(10)	–37,3
C(3)–C(4)	1,385(4)	C(2)–C(3)–C(4)	121,8(3)	C(1)–C(2)–C(9)–C(12)	82,3
C(1)–Li(1)	2,117(9)	C(1)–C(2)–C(9)	119,8(3)		
C(2)–C(9)	1,546(4)				
C(4)–C(5)	1,533(4)				
Li(1)–N(1)	2,166(6)				

<sup>a)</sup> Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stelle in Klammern.

Im Wesentlichen interessiert der Li–C Abstand (2,12 Å); er ist vergleichbar mit demjenigen im ebenfalls monomeren PhLi · pmdien (2,14 Å), jedoch etwas kürzer als im dimeren [PhLi · tmen]<sub>2</sub> (2,21 Å) bzw. tetrameren [PhLi · (OEt)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (2,28 Å). Es ist auffällig, dass die kürzesten (Li–C)-Abstände im Pseudotetrameren [(PhLi · OEt)<sub>2</sub> · LiBr] denen in den monomeren Strukturen (2,15 Å) nahe kommen. Bemerkenswert ist auch, dass der planare Sechsering wiederum beträchtlich von der *D*<sub>6h</sub>-Symmetrie abweicht (Winkel an C(1) 113,6(2)°), was auch an anderen metallierten Phenyl-Derivaten beobachtet wurde (Tab. 2, vgl. auch [17]). Ganz allgemein ist bekannt, dass der Benzolring je nach den 'elektronischen Eigenschaften' eines Substituenten verzerrt vorliegt [21] (s. Fig. 2<sup>7)</sup>).

<sup>7)</sup> S. a. die Diskussion der Bindung von Halogen und Lithium an dasselbe C-Atom (von Carbenoiden) in [4] und die Regeln über den Zusammenhang zwischen Hybridisierungsgrad und Elektronegativitätsdifferenz von Liganden an einem Zentralatom in [22].

Tab. 2. Vergleich von PhLi-Strukturen



	$(t\text{-Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Li} \cdot \text{tmpn}$	$\text{PhLi} \cdot \text{pmdien}$ [18]	$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Li} \cdot 2 \text{ THF}$ [13]	$[\text{PhLi} \cdot \text{tmen}]_2$ [14]	$[\text{PhLi} \cdot \text{OEt}_2]_4$ [19]	$[(\text{PhLi} \cdot \text{OEt}_2)_3 \cdot \text{LiBr}]$ [19]
C–Li	2,12	2,14	2,27	2,21, 2,28	2,28, 2,32, 2,35	2,15, 2,25, 2,32
C(2)–C(1)–C(6)	113,6	113,1	113,1	111,7	111,3	112,5
C(3)–C(4)–C(5)	117,2	119,7	116,9	118,5	118,5	119,4
C(1)–C(2)–C(3) <sup>a)</sup>	122,8	124,6	123,3	124,6	125,1	124,3
C(1)–C(6)–C(5)						
C(2)–C(3)–C(4) <sup>a)</sup>	121,8	118,9	121,7	120,2	120,0	119,7
C(4)–C(5)–C(6)						

<sup>a)</sup> Mittelwert.

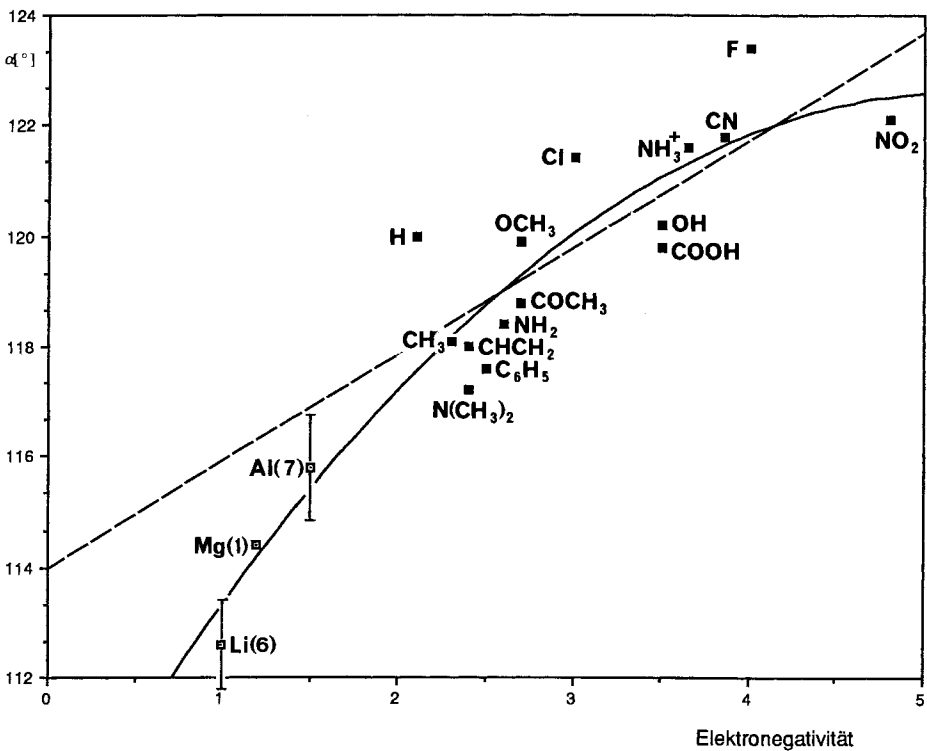
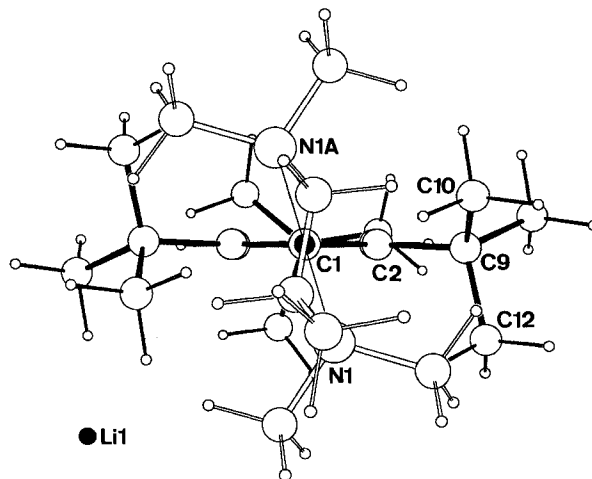


Fig. 2. Auftragung des endocyclischen Winkels  $\alpha$  am Ph-*ipso*-C-Atom gegen die Elektronegativität nach Huheey (Pauling-Skala) für funktionelle Gruppen der ersten Periode [21b] unter Hinzunahme der Phenylmetalle der ersten und zweiten Periode (für die Metall-Derivate ist die Anzahl zuverlässiger Vertreter in Klammern und die Standardabweichung in  $\alpha$  angegeben). Die durchgezogene Kurve stellt eine optimale Anpassung durch ein Polynom 2. Grades an alle eingetragenen Werte dar, die gestrichelte Linie entspricht der Näherung für eine lineare Korrelation der Nichtmetall-Derivate nach *Domenicano et al.* [21a–c].

Die beiden Torsionswinkel  $C(1)-C(2)-C(9)-C(10) = -37^\circ$  und  $C(1)-C(2)-C(9)-C(12) = 83^\circ$  sind keineswegs symmetrisch, so dass die eine  $(CH_3-C)$ -Bindung des (*t*-Bu)-Substituenten in einer Art halb verdeckten Anordnung zur  $(Li-C)$ -Bindung steht (vgl. eine MNDO-Rechnung [6]). Dabei kommen die H-Atome dieser  $CH_3$ -Gruppe in etwa auf *Van-der-Waals* Abstand zum Li-Atom ( $Li(1)-C(10) = 2,9 \text{ \AA}$ )<sup>8)</sup>, was auch in Lösung durch  $^6Li, ^1H$  2D-heteronucleare *Overhauser*-Spektroskopie (HOSEY) an dem analogen System mit tmn als Ligand beobachtet wurde [6]. Die Konformation der beiden (*t*-Bu)-Gruppen ist offenbar mit der Anordnung des Diamin-Chelatliganden gekoppelt (Torsionswinkel  $N(1)-Li(1)-C(1)-C(2) = -74^\circ$ , also Abweichung um  $16^\circ$  von der Normalenrichtung zum Ph-Ring). Diese Verhältnisse sind besonders klar aus der in *Fig. 3* gewählten Ansicht erkennbar.



*Fig. 3.* PLUTO-Zeichnung [24]: Projektion entlang  $Li(1)-C(1)$  (H-Atome auf berechneten Lagen)

Wie oben schon erwähnt, ist die Struktur von 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)phenyllithium • *N,N,N,N'*-Tetramethylpropan-1,2-diamin ungeordnet im Kristall: Die monomere Einheit liegt in einer speziellen Lage derart, dass die Atome Li, C(1), C(4) und C(5) auf einer kristallographischen zweizähligen Achse zu liegen kommen. Da sowohl der tmn-Ligand als auch die *p*-ständige (*t*-Bu)-Gruppe die  $C_2$ -Symmetrie durchbrechen, müssen die Einheiten statistisch verteilt jeweils um  $180^\circ$  gegeneinander verdreht auf diesen zweizähligen Achsen liegen. Dies führt dazu, dass diese Fragmente ungeordnet und damit die zugehörigen Strukturparameter unsicher sind. Zwar ist der gewichtete *R*-Wert von 0,056 bei 6 gemessenen Reflexen ( $I > 3\sigma(I)$ ) pro Parameter relativ gut, jedoch liefert die Rechnung beim Festhalten (aus Symmetriegründen) der genannten Atome in der speziellen Lage durchwegs um *ca.* einen Faktor 2 bis 3 zu gute Standardabweichungen für die Bindungsparameter.

<sup>8)</sup> Mit Hilfe des 'Mac-MoMo-Modelling'-Programms von Prof. Dr. M. Dobler (ETH Zürich) ergeben sich beim Festhalten der  $CH_3$ -Position in dieser Lage und Rotation um die  $(C(9)-C(10))$ -Bindung  $(Li-H)$ -Abstände zwischen 1,8 und 2,5 Å; vgl. auch die Diskussion von  $(Li-H)$ -Abständen in [23].

Schliesslich sei erwähnt, dass noch genauere Untersuchungen (lange belichtete Präzessionsaufnahmen) angestellt wurden, um festzustellen, ob allenfalls eine doppelt so grosse Elementarzelle vorliegt, jedoch konnte dies (mit den zwar nicht sehr gut die Röntgenstrahlung streuenden Kristallen) ausgeschlossen werden.

Wir danken den Herren Dr. W. B. Schweizer und P. Seiler für die Hilfe bei den Messungen und Auswertungen. Prof. Dr. M. Yoshifuji (University of Tokyo, Japan) sandte uns freundlicherweise eine Probe von 1-Bromo-2,4,6-tri(*tert*-butyl)benzol.

### Experimenteller Teil

1-Bromo-2,4,6-tri(*tert*-butyl)benzol wurde aus 1,3,5-tri(*tert*-butyl)benzol hergestellt [25]. *N,N,N,N'*-Tetramethylpropan-1,2-diamin wurde aus Propan-1,2-diamin in einer *Eschweiler-Clark*-Reaktion erhalten [26] und über  $\text{CaH}_2$  destilliert. Die Kristalle wurden in einem mit  $\text{N}_2$  gefüllten Handschuhsack in Markröhrchen ( $\varnothing$  0,5mm) montiert. Für die Röntgenmessungen wurde ein *Enraf-Nonius-CAD-4*-Diffraktometer mit Graphitmonochromator ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0,71069$ ) verwendet.

*2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyllithium • N,N,N,N'-Tetramethylpropan-1,2-diamin*. In einem 100-ml-Dreihalskolben mit Dreiweghahnaufsatz, Eintauchfritte (auf durch einen Septumstopfen geführten *Teflon*-Schlauch gesteckt) und Umkehrfritte (mit einem 50-ml-Zweihalskolben mit Dreiweghahnaufsatz als Filtrationsvorlage) wurden unter Ar bei  $-10^\circ$  zu 0,514 g (1,58 mmol) 1-Bromo-2,4,6-tri(*tert*-butyl)benzol, gelöst in 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ , langsam 1,08 ml (1,73 mmol) BuLi (1,6M in Hexan) getropft. Nach 1 h Rühren bei  $-10^\circ$  wurden 0,31 ml (ca. 1,98 mmol) *N,N,N,N'*-Tetramethylpropan-1,2-diamin tropfenweise zugegeben, worauf sich weisser körniger Niederschlag bildete, der bei  $-40^\circ$  mittels Eintauchfritte dekantiert, 2mal mit je 2 ml Hexan gewaschen und bei RT. in 12 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst wurde, wobei eine klare, farblose Lsg. entstand. Anschliessend wurden 10 ml Hexan zu der Lsg. gegeben und diese innerhalb 10 min ohne Rühren auf  $-60^\circ$  abgekühlt, worauf sich feine Kristallbüschel bildeten, die wiederum dekantiert, gewaschen und bei RT. erneut in 7 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  (klare Lsg.) und 6 ml Hexan gelöst wurden. Durch Umdrehen der Apparatur wurde die Lsg. filtriert und in 40 h auf  $-40^\circ$  abgekühlt. Nach dem Entfernen der Mutterlauge wurden die Kristalle (Nadeln) bei  $-40^\circ$  mit Hexan gewaschen und i. HV. getrocknet.

*Röntgenstrukturanalyse*.  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{Li} \cdot \text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2$ ,  $M = 382,60$ . Monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 10,694(4)$ ,  $b = 21,424(7)$ ,  $c = 12,35(1)$  Å,  $\beta = 115,19(4)^\circ$  bei 218 K,  $V = 2561,2$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d_x = 0,98$  g·cm<sup>-3</sup>. Für die Verfeinerung wurden 1176 gemessene unabhängige Reflexe ( $\Theta_{\text{max}} = 28^\circ$ )  $I > 3\sigma(I)$  verwendet:  $R = 0,060$  ( $R_w = 0,056$  mit  $w = 1/\sigma^2(F)$ ). Die Positionen der H-Atome wurden berechnet und im SHELX-System [27] nach dem *Reiter*-Modell verfeinert.

### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Schlosser, 'Struktur und Reaktivität polarer Organometalle', Springer, Berlin, 1973 und dort zit. Lit.
- [2] D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685; *ibid. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1624 und dort zit. Lit.
- [3] W. Setzer, P. v. R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353 und dort zit. Lit.
- [4] D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 308.
- [5] W. Bauer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1972; E. Wehman, J.T.B.H. Jastrzebski, J.-M. Ernsting, D.M. Grove, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *353*, 133; E. Wehman, J.T.B.H. Jastrzebski, J.-M. Ernsting, D.M. Grove, G. van Koten, *ibid.* **1988**, *353*, 145.
- [6] W. Bauer, W.R. Winchester, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1987**, *6*, 2371.
- [7] M. Yoshifuji, T. Nakamura, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6325.
- [8] T. Laube, J.D. Dunitz, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1373.
- [9] A.K. Beck, M.S. Hoekstra, D. Seebach, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1187.
- [10] H.O. House, B.M. Trost, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1341; P.J. Reider, R.S.E. Conn, P. Davis, V.J. Grenda, A.J. Zambito, E.J. Grabowski, *ibid.* **1987**, *52*, 3326.

- [11] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 405; *ibid. Int. Ed.* **1980**, *19*, 399; M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587; M. Yoshifuji, K. Ando, K. Shibayama, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 416; *ibid. Int. Ed.* **1983**, *22*, 418; M. Yoshifuji, K. Shibayama, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 862; M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, K. Hirotsu, T. Higuchi, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 6443.
- [12] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3963.
- [13] M.A. Beno, H. Hope, M.M. Olmstead, P.P. Power, *Organometallics* **1985**, *4*, 2117.
- [14] D. Thoennes, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3157.
- [15] P.G. Williard, M.J. Hintze, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5539; P.G. Williard, *ibid.* **1989**, *111*, im Druck; C. Eaborn, P.B. Hitchcock, J.D. Smith, A.C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1390.
- [16] P.G. Williard, G.B. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3345; P. G. Williard, G.B. Carpenter, *ibid.* **1986**, *108*, 462.
- [17] D. Thönnies, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3381.
- [18] U. Schümann, J. Kopf, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 222; *ibid. Int. Ed.* **1985**, *24*, 215.
- [19] H. Hope, P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5320.
- [20] C. K. Johnson, ORTEP-III. Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1976.
- [21] a) A. Domenicano, P. Murray-Rust, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2283; b) A. Domenicano, P. Mazzeo, A. Vaciago, *ibid.* **1976**, 1029; c) A. Domenicano, A. Vaciago, C.A. Coulson, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1975**, *31*, 1630; d) J. D. Wallis, J.D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1374.
- [22] R. Ahlrichs, *Chem. unserer Zeit* **1980**, *14*, 18.
- [23] H. Dietrich, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 681.
- [24] The Cambridge Crystallographic Database, Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, England.
- [25] D.E. Pearson, M.G. Frazer, V.S. Frazer, L.C. Washburn, *Synthesis* **1976**, 621.
- [26] R. W. Moshier, L. Spialter, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 1050.
- [27] G. Sheldrick, SHELX-76, SHELX-86. Program for Crystal Structure Determination, University Chemical Laboratory, Cambridge, England, 1986; J.M. Stewart, G.J. Kruger, H.L. Ammon, C.D. Dickerson, S.R. Hall, 'The X-Ray System. Version of June 1972. Technical Report TR-192', Computer Science Centre, University of Maryland, College Park MD, USA, 1972.