

## Konfiguration und Kristallstruktur eines 3-[4-Brom-cyclohexyl]-4-[3-oxo-cyclopentyl]-hexans\*

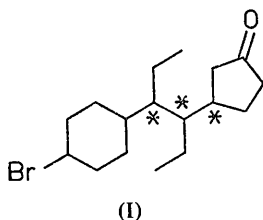
VON HARTMUT WUNDERLICH† UND DIETRICH MOOTZ‡

Abteilung für Röntgenstrukturanalyse, Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung m.b.H.,  
3301 Stöckheim über Braunschweig, Deutschland

(Eingegangen am 18. Januar 1971)

The title compound,  $C_{17}H_{29}OBr$ , crystallizes in space group  $P2_1/c$  in a tetramolecular unit cell of dimensions  $a = 11.945$ ,  $b = 12.204$ ,  $c = 14.129$  Å and  $\beta = 124.65^\circ$ . Determination of the crystal structure with 1806 observed structure amplitudes, collected with Cu  $K\alpha$  radiation on an automatic diffractometer, yielded *RRR* configuration of the three asymmetric carbon atoms, chair form of the cyclohexane ring with axial(bromo)-equatorial substitution and a near half-chair conformation of the cyclopentane ring with the keto carbon as the unique atom. All 29 hydrogen atoms were located in a difference map.

In Zusammenhang mit Arbeiten zum Aufbau neuartiger, nicht-steroider Verbindungen mit androgener Wirksamkeit ('Pseudo-Steroide') stellten Inhoffen, Kreiser & Myung (1970) einen Hexanabkömmling mit *threo*-Konfiguration (*RR* bzw. *SS*) der beiden Asymmetriezentren in der Hexankette dar (I mit C=O statt CHBr, Asymmetriezentren mit Sternen markiert). Durch eine Kristallstrukturanalyse sollte die (relative) Konfiguration auch des dritten Zentrums (im Fünfring) und daneben die molekulare Konformation ermittelt werden. Hierzu diente das ebenfalls als Racemat kristallisierende Bromderivat I, also ein 3-[4-Brom-cyclohexyl]-4-[3-oxo-cyclopentyl]-hexan:



Die steroid-analoge Schreibweise der Formel (I) und Nummerierung der Atome bei der nachfolgenden Strukturbeschreibung knüpfen an das 'Pseudo-Steroid'-Konzept an, sind bei dieser Verbindung aber willkürlich, da im Gegensatz zur erwähnten *threo*-Konfiguration der zentralen Einfachbindung von I das Steroid-Skelett an den Zentren C(8) und C(9) *erythro*-konfiguriert ist.

\* Diese Arbeit wurde gekürzt und in grösserem Zusammenhang auf der 11. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in Saarbrücken vorgetragen (Wunderlich, Berking & Mootz, 1970).

† Gegenwärtige Adresse: Department of Crystallography, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pa. 15213, U.S.A.

‡ Sonderdrucke von D. Mootz; neue Adresse: Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, 7 Stuttgart 1. Heilbronner Strasse 69, Deutschland.

### Experimentelles und kristallographische Daten

Die Substanz kristallisiert aus Petroläther in Form von farblosen, transparenten Plättchen, die bei 66–68°C schmelzen. Oszillations- und Weissenbergaufnahmen liessen monokline Symmetrie und die Raumgruppe  $P2_1/c$  erkennen. Die Gitterkonstanten wurden aus gemessenen Diffraktometerwinkeln  $\theta$ ,  $\chi$ ,  $\varphi$  von 28 Reflexen mit einer Ausgleichsrechnung bestimmt zu:  $a = 11,945$  (4);  $b = 12,204$  (3);  $c = 14,129$  (6) Å;  $\beta = 124,65$  (2)°. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich hier wie überall in dieser Arbeit auf den letzten angegebenen Stellenwert. Aus dem Zellvolumen von 1694,3 Å<sup>3</sup> und der gemessenen Dichte von 1,274 g.cm<sup>-3</sup> errechnen sich vier (3,95) Moleküle  $C_{17}H_{29}OBr$  (Molgewicht 329,3) und damit 696 Elektronen pro Elementarzelle. Der lineare Absorptionskoeffizient für Cu  $K\alpha$ -Strahlung beträgt 35,6 cm<sup>-1</sup>.

Die Reflexintensitäten wurden mit einem lochstreifen-gesteuerten automatischen Einkristall-Diffraktome-

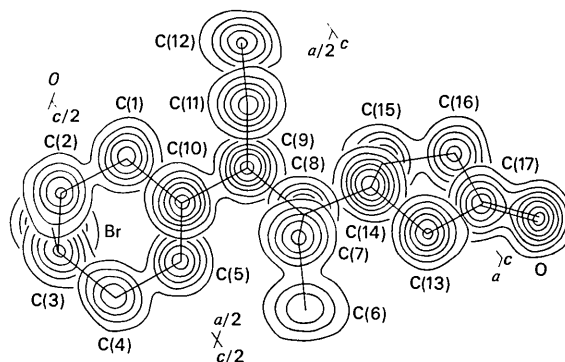


Fig. 1. Elektronendichteverteilung Die Fouriersynthese wurde mit dem ersten Datensatz berechnet. Alle Konturlinien beginnen bei 1 e.Å<sup>-3</sup>; das Inkrement beträgt 1 e.Å<sup>-3</sup> für Kohlenstoff und Sauerstoff und 5 e.Å<sup>-3</sup> für Brom. Die gewählte Orientierung des Moleküls entspricht so weit wie möglich der steroidanalogen Darstellung (I), ebenso das Nummerierungssystem für die Atome.

Tabelle 1. Die Atomparameter und ihre Standardabweichungen

Mit den thermischen Parametern in Å<sup>2</sup> lautet der Ausdruck für den Temperaturfaktor:

$$f_T = \exp \left[ -\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^2 + 2B_{12}hka^*b^* + \dots) \right]$$

bzw.:

$$f_T = \exp(-B/\lambda^2 \sin^2 \theta).$$

	$x \times 10^4$	$y \times 10^4$	$z \times 10^4$	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Br	934 (1)	11177 (1)	3749 (1)	7,9 (1)	9,6 (1)	7,7 (1)	1,0 (1)	4,1 (1)	0,4 (1)
O	10425 (4)	8931 (4)	10935 (3)	4,0 (2)	11,7 (3)	4,5 (2)	0,7 (2)	1,4 (2)	0,3 (2)
C(1)	1864 (5)	8954 (5)	5513 (5)	3,4 (2)	10,3 (4)	4,7 (2)	-0,7 (2)	2,3 (2)	0,1 (2)
C(2)	843 (5)	8920 (6)	4208 (5)	3,7 (2)	9,9 (4)	5,8 (3)	-1,4 (2)	1,8 (2)	-0,4 (3)
C(3)	1232 (5)	9625 (6)	3573 (4)	5,0 (3)	9,6 (5)	3,0 (2)	-0,0 (3)	1,1 (2)	-1,0 (2)
C(4)	2664 (6)	9448 (6)	3947 (5)	5,3 (3)	11,8 (5)	4,4 (2)	1,7 (3)	2,9 (2)	1,8 (3)
C(5)	3678 (5)	9458 (5)	5256 (4)	3,4 (2)	11,5 (4)	4,7 (2)	0,4 (2)	2,5 (2)	2,0 (3)
C(6)	6537 (8)	6980 (7)	6611 (7)	9,1 (4)	10,1 (5)	10,2 (5)	-0,0 (4)	6,6 (4)	-3,4 (4)
C(7)	5851 (5)	7114 (5)	7225 (5)	5,1 (2)	6,6 (3)	6,1 (3)	-0,0 (2)	3,4 (2)	-0,7 (2)
C(8)	5788 (4)	8323 (4)	7535 (4)	3,9 (2)	5,9 (3)	3,8 (2)	-0,2 (2)	2,4 (2)	0,1 (2)
C(9)	4343 (5)	8652 (4)	7186 (4)	3,7 (2)	6,5 (3)	3,6 (2)	-0,4 (2)	2,2 (2)	0,2 (2)
C(10)	3278 (5)	8653 (4)	5852 (4)	3,8 (2)	7,7 (3)	3,7 (2)	-0,4 (2)	2,2 (2)	-0,4 (2)
C(11)	3872 (5)	7942 (5)	7814 (4)	5,5 (3)	7,6 (3)	5,1 (2)	-0,2 (2)	3,7 (2)	0,6 (2)
C(12)	3308 (7)	8620 (6)	8369 (6)	7,8 (4)	10,8 (5)	6,9 (3)	0,2 (3)	5,8 (3)	0,8 (3)
C(13)	8338 (5)	8393 (5)	9155 (4)	4,2 (2)	7,3 (3)	4,0 (2)	0,6 (2)	2,1 (2)	-0,0 (2)
C(14)	6892 (4)	8572 (4)	8802 (4)	3,5 (2)	6,5 (3)	3,8 (2)	0,2 (2)	2,1 (2)	0,5 (2)
C(15)	6956 (5)	9746 (5)	9201 (4)	3,7 (2)	7,8 (3)	4,9 (2)	0,1 (2)	2,2 (2)	-1,0 (2)
C(16)	8301 (5)	9823 (6)	10359 (5)	4,2 (2)	10,1 (4)	4,9 (2)	0,5 (2)	1,9 (2)	-1,3 (3)
C(17)	9238 (5)	9030 (5)	10261 (4)	4,2 (3)	8,4 (3)	3,9 (2)	0,7 (2)	2,2 (2)	0,5 (2)

ter (AED nach W. Hoppe der Fa. Siemens) und Cu  $K\alpha$ -Strahlung nach der Methode der sog. Fünfwertmessung ( $\theta:2\theta$ -Betrieb) gemessen, und war zweimal unabhängig. Der erste Datensatz ( $\theta_{\max} = 70^\circ$ ) bestand anfänglich aus 1760 beobachteten und 1447 'nicht beobachteten' ( $I_{\text{netto}} < 2\sigma_I$ ) Reflexen und ermöglichte die Bestimmung und erste Verfeinerung der Struktur. Später wurde die Qualität und Grösse des verwendeten Kristalls für zu gering und die Streuung der Intensitäten des Referenzreflexes für zu hoch erachtet, so dass mit erhöhter Sorgfalt ein zweiter Datensatz gesammelt wurde. Dieser umfasste 1806 beobachtete und 315 'nicht beobachtete' ( $I_{\text{netto}} < 2\sigma_I$ ) Reflexe mit  $\theta < 55^\circ$  und bestand aus drei Teilen, die zur Vermeidung von zuviel Strahlenschädigung mit drei verschiedenen Kristallen gemessen waren. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht durchgeführt.

### Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die Struktur wurde nach der Schweratommethode bestimmt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Mit anisotropen thermischen Parametern für zunächst nur einen Teil der Atome erbrachte der erste Datensatz einen  $R$ -Wert von 0,172 für die beobachteten Reflexe. Auch nach Eliminierung aller, weil vorwiegend 'nicht beobachteter', Reflexe mit  $\theta > 53^\circ$ , wodurch der Datensatz auf 1438 beobachtete und nur noch 545 'nicht beobachtete' Strukturamplituden verkleinert wurde, fiel der  $R$ -Wert nicht unter 0,138. Die bei diesem Stand berechnete Elektronendichteverteilung zeigt Fig. 1.

Zur Erhöhung der Genauigkeit der Strukturbestimmung wurde die bereits beschriebene Wiederholung der Messungen beschlossen. Mit dem neuen Datensatz wurden alle Atome unter Benutzung der vollständigen Matrix anisotrop verfeinert. Hierbei fiel der  $R$ -Wert auf 0,101. Darauf konnten in einer Differenz-Fouriersyn-

Tabelle 1 (Fort.)

	$x \times 10^3$	$y \times 10^3$	$z \times 10^3$	$B$
H(011)	148	849	589	8,0
H(012)	182	973	583	8,0
H(021)	000	901	403	8,0
H(022)	050	820	400	8,0
H(03)	059	962	279	8,0
H(041)	269	873	363	8,0
H(042)	300	1000	360	8,0
H(051)	452	934	545	8,0
H(052)	380	1030	550	8,0
H(061)	653	651	646	9,0
H(062)	769	721	711	9,0
H(063)	580	715	604	9,0
H(071)	644	665	795	7,5
H(072)	490	684	682	7,5
H(08)	593	881	706	6,5
H(09)	440	948	742	6,5
H(10)	329	786	558	6,5
H(111)	461	751	841	7,5
H(112)	305	738	721	7,5
H(121)	394	883	887	9,0
H(122)	246	899	780	9,0
H(123)	330	820	890	9,0
H(131)	840	870	863	8,0
H(132)	858	767	917	8,0
H(14)	675	804	926	6,5
H(151)	624	980	921	8,0
H(152)	690	1030	860	8,0
H(161)	870	970	1040	8,0
H(162)	860	1060	1040	8,0

these sämtliche 29 Wasserstoffatome gefunden werden. Ihre Berücksichtigung mit geschätzten isotropen thermischen Parametern reduzierte den  $R$ -Wert zunächst auf 0,082 und bei weiterer Verfeinerung der Schweratome schliesslich auf 0,074 für die 1806 beobachteten bzw. 0,080 bei Einschluss auch der 315 'nicht beobachteten' Reflexe. Die endgültigen Atomparameter stehen in Tabelle 1, die beobachteten und berechneten Strukturparameter in Tabelle 2.

Für Kohlenstoff, Sauerstoff und Brom wurden die

Atomformfaktoren von Hanson, Herman, Lea & Skillman (1964) und für Wasserstoff die von Stewart, Davidson & Simpson (1965) benutzt. Anomale Dispersion wurde nicht berücksichtigt. Die Beobachtungen wurden

nach  $w=1,0$  für  $|F_o| < K$  und  $w=K^2/|F_o|^2$  für  $|F_o| \geq K$  mit  $K=13,0$  bewichtet. Für die drei mit verschiedenen Kristallen gemessenen Teile des Datensatz wurden drei Skalierungsfaktoren verfeinert.

Tabelle 2. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

Die drei Spalten bedeuten jeweils  $I$ ,  $10|F_o|$ , und  $10F_c$ . Reflexe mit  $I_0 < 2\sigma(I_0)$  ('nicht beobachtete Reflexe') sind mit einem Stern markiert.

Table with multiple columns of numerical data representing observed and calculated structure factors. The table is organized into several sections based on hkl indices, such as -12,0,1, -11,0,1, -10,0,1, etc. Each section contains three columns of values, with some values marked with an asterisk to indicate non-observed reflections.



C-C-C-C. Mit ihnen wird die molekulare Konformation quantitativ beschrieben. Wie allgemein beobachtet (z. B. in der Kristallstruktur von Cyclohexylammoniumchlorid, Rao & Sundaralingam, 1969), sind auch hier alle Torsionswinkel im Cyclohexanring *kleiner* als  $60^\circ$ . Ihr Mittelwert liegt bei  $53,6^\circ$ , entsprechend liegt der mittlere Bindungswinkel mit  $111,8^\circ$  *über* dem tetraedrischen Wert. Die Verteilung der Torsionswinkel zeigt in Übereinstimmung mit der der Bindungslängen und Bindungswinkel ungefähre Spiegelsymmetrie des Sechsrings mit der Spiegelebene durch die Substituenten tragenden Atome C(3) und C(10). Die besondere Kleinheit der Torsionswinkel an den Bindungen C(2)-C(3) und C(3)-C(4) wird offensichtlich durch den *axialen* Bromsubstituenten am Kohlenstoffatom C(3) verursacht.

Tabelle 3. Bindungslängen C-H

Die Standardabweichungen werden zu ca. 0,10–0,15 Å geschätzt.

C(1)-H(011)	1,05 Å	C(9)-H(09)	1,05 Å
C(1)-H(012)	1,06	C(10)-H(10)	1,04
C(2)-H(021)	0,90	C(11)-H(111)	0,96
C(2)-H(022)	0,94	C(11)-H(112)	1,10
C(3)-H(03)	0,92	C(12)-H(121)	0,73
C(4)-H(041)	0,99	C(12)-H(122)	0,97
C(4)-H(042)	1,04	C(12)-H(123)	0,93
C(5)-H(051)	0,89	C(13)-H(131)	0,87
C(5)-H(052)	1,07	C(13)-H(132)	0,93
C(6)-H(061)	0,61	C(14)-H(14)	1,00
C(6)-H(062)	1,17	C(15)-H(151)	0,86
C(6)-H(063)	0,81	C(15)-H(152)	1,06
C(7)-H(071)	1,02	C(16)-H(161)	0,47
C(7)-H(072)	1,00	C(16)-H(162)	1,00
C(8)-H(08)	0,98		

Von den übrigen Torsionswinkeln sollen nur die im Fünfring diskutiert werden. Einfache Grenzfälle der Konformation eines Fünfrings sind die planare Form (alle fünf Atome koplanar), die eines Briefumschlags

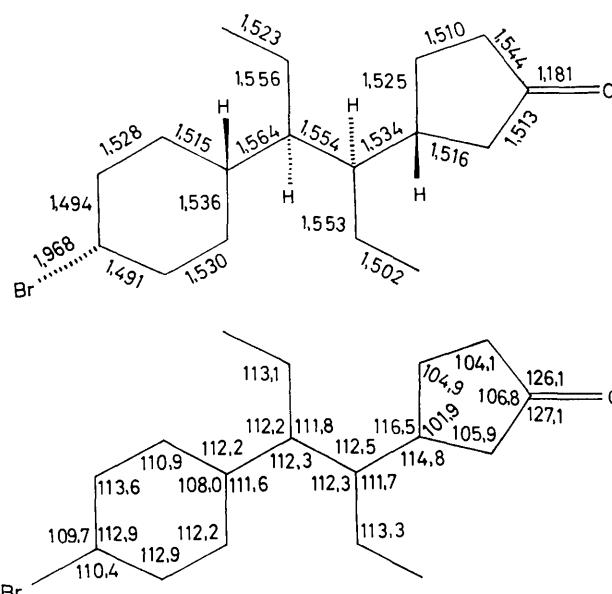


Fig. 2. Bindungslängen und Bindungswinkel. Die Zeichnungen sind schematisch und nicht maßstäblich, entsprechen aber weitgehend dem in Fig. 1 gezeigten Anblick des Moleküls, aus dem auch die Atombezeichnungen übertragen werden können. Mit den Bindungslängen ist auch die stereochemische Situation an den Atomen C(3), C(10), C(9), C(8) und C(14) angegeben. Die Standardabweichungen betragen 0,006 bis 0,015 Å und 0,4 bis  $0,6^\circ$ .

(nur vier Atome koplanar) und die eines Halbsessels (zweizählige Symmetrieachse durch ein Atom und den Mittelpunkt der gegenüberliegenden Bindung). Die Torsionswinkel erlauben eine sichere Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten. Die beste Beschreibung des vorliegenden Fünfrings geschieht durch einen Halbsessel mit C(17) als besonderem Atom. Dies folgt aus der Ähnlichkeit der Winkel  $-10,1$  und  $-15,4^\circ$  sowie  $31,7$  und  $34,4^\circ$  (Tabelle 4). Die Bedingungen für die

Tabelle 4. Torsionswinkel C-C-C-C

Die Vorzeichen beziehen sich auf das als repräsentativ gewählte Molekül mit *RRR*-Konfiguration (Tabelle 1 mit rechtshändigem Koordinatensystem, Fig. 1 und 3). Beim Übergang zu einem Molekül mit *SSS*-Konfiguration (Inversion oder Gleitspiegelung; die Substanz ist ein Racemat!) erfolgt Vorzeichenumkehr.

Im Sechsring:		Im Fünfring:	
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	$49,5^\circ$	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	$-41,1^\circ$
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	$-47,9$	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	$31,7$
C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	$53,2$	C(15)-C(16)-C(17)-C(13)	$-10,1$
C(4)-C(5)-C(10)-C(1)	$-57,6$	C(16)-C(17)-C(13)-C(14)	$-15,4$
C(5)-C(10)-C(1)-C(2)	$58,0$	C(17)-C(13)-C(14)-C(15)	$34,4$
C(10)-C(1)-C(2)-C(3)	$-55,5$		
Am Sechsring:		Am Fünfring:	
C(1)-C(10)-C(9)-C(8)	$179,0^\circ$	C(7)-C(8)-C(14)-C(13)	$59,5^\circ$
C(1)-C(10)-C(9)-C(11)	$52,1$	C(7)-C(8)-C(14)-C(15)	$178,4$
C(5)-C(10)-C(9)-C(8)	$-59,6$	C(9)-C(8)-C(14)-C(13)	$-173,1$
C(5)-C(10)-C(9)-C(11)	$173,5$	C(9)-C(8)-C(14)-C(15)	$-54,2$
In der Hexankette:			
C(10)-C(9)-C(8)-C(7)	$-66,1^\circ$	C(12)-C(11)-C(9)-C(8)	$131,3^\circ$
C(10)-C(9)-C(8)-C(14)	$166,8$	C(12)-C(11)-C(9)-C(10)	$-101,6$
C(11)-C(9)-C(8)-C(7)	$60,9$	C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	$131,8$
C(11)-C(9)-C(8)-C(14)	$-66,1$	C(6)-C(7)-C(8)-C(14)	$-100,7$

planare Form und die jedes möglichen Briefumschlags und jedes anderen Halbsessels sind weit schlechter erfüllt. Dasselbe Ergebnis folgt aus der Betrachtung der Atomabstände durch die fünf verschiedenen Vieratom-Ausgleichsebenen. Die Abstände von der unter Fortlassung von C(17) berechneten betragen  $-0,14$  und  $0,14$  Å für C(13) und C(16) sowie  $0,24$  und  $-0,24$  Å für C(14) und C(15) und schliesslich nur  $0,04$  Å für C(17), sind also entsprechend einer angenäherten zweizähligen Symmetrieachse durch C(17) für dieses Atom fast null und für die übrigen paarweise entgegengesetzt gleich.

Eine systematischere Behandlung der Konformation des Fünfrings geschieht am besten nach der hierzu von Altona, Geise & Romers (1968) entwickelten rationalen Methode, die im vorliegenden Fall zu einem 'Puckering'-Parameter  $\varphi_m = 41,1^\circ$  führt. Dieser Wert erscheint für einen Monoring mit Ketogruppe etwas hoch (Geise, 1970). Bei Beibehaltung der Zuordnung von  $\varphi_0, \varphi_1$ , usw. auf die Bindungen C(13)–C(14), C(17)–C(13) usw. ist die Pseudorotationsphase  $\Delta = -64,6^\circ$  (bzw.  $+259,4^\circ$  für das enantiomorphe Molekül). Auch hiermit liegt die Konformation des Fünfrings deutlich näher beim nächsten idealen Halbsessel ( $\Delta = -72^\circ$ , besonderes Atom C(17), siehe vorstehenden Absatz) als beim nächsten idealen Briefumschlag ( $\Delta = -36^\circ$ , C(14) als besonderes Atom). Schliesslich betragen die aus  $\varphi_m$  und  $\Delta$  berechneten Torsionswinkel in der gleichen Reihenfolge wie die beobachteten in Tabelle 4  $-41,0$ ;  $31,7$ ;  $-10,3$ ;  $-15,0$ ; und  $34,6^\circ$ , womit eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment besteht.

Fig. 3 zeigt zwei verschiedene Ansichten des Moleküls und Fig. 4 die intermolekulare Packung, die wegen des Fehlens anderer als van der Waalscher Wechselwirkungen ziemlich locker ist. Das zeigen die kleinsten Abstände zwischen den C-, O- und Br-Atomen benachbarter Moleküle. An solchen Abständen unter  $4,0$  Å gibt es vier unabhängige innerhalb eines Molekülstapels (Fig. 4) entlang der  $y$ -Richtung ( $3,729$  bis  $3,995$  Å) und zwölf unabhängige ( $3,158$  bis  $3,971$  Å) zwischen den verschiedenen Stapeln. Die auffallende Höhe und besondere Anisotropie der atomaren thermischen Parameter (Tabelle 1) steht mit dieser geometrischen Situation in Einklang und lässt sogar eine zusätzliche statische Unordnung der Kristallstruktur in  $y$ -Richtung möglich erscheinen.

Zur Messung und Reduktion der Daten dienten eigene Programme, zur Strukturbestimmung die z.T. stark abgeänderten örtlichen Versionen von Programmen verschiedener Autoren und zur abschliessenden Berechnung das System X-ray 63 (Stewart & High, 1965). Die Berechnungen erfolgten auf der ICL 1907 des Rechenzentrums der Technischen Universität Braunschweig und auf der IBM 7094 des Deutschen Rechenzentrums in Darmstadt.

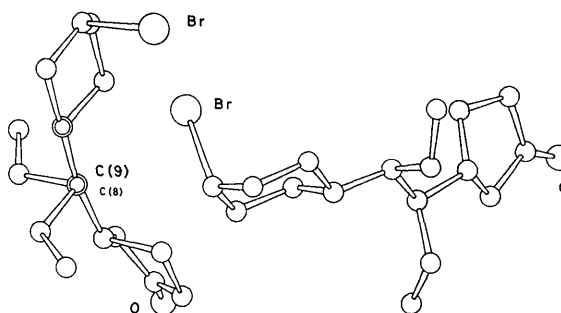


Fig. 3. Zwei Darstellungen zur Konformation des Moleküls.

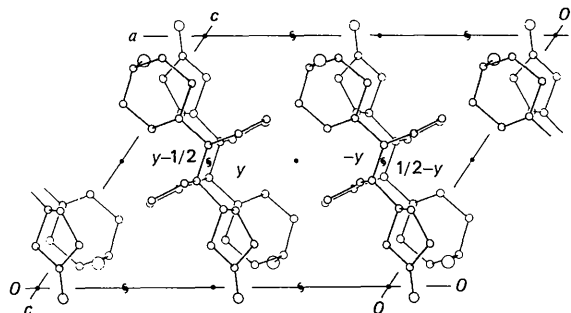


Fig. 4. Die Anordnung der Moleküle in der Kristallstruktur.

Für die Anregung zu dieser Untersuchung, wertvolle Diskussionen und die Überlassung einer Substanzprobe danken die Autoren Herrn Professor Dr h. c. H. H. Inhoffen und Herrn Dr W. Kreiser. Die Photoarbeiten hat dankenwerterweise Frau I. S. Brand ausgeführt. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie haben diese Untersuchungen durch Leihgaben und Sachmittel gefördert.

#### Literatur

- ALTONA, C., GEISE, H. J. & ROMERS, C. (1968). *Tetrahedron*, **24**, 13.  
 GEISE, H. J. (1970). V. Ungarische Konferenz über Röntgen-, Elektronen- und Neutronenbeugung, Balatonszéplak, Ungarn; Vortragsreferate S. 19.  
 HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, I. D. & SKILLMAN, S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1040.  
 INHOFFEN, H. H., KREISER, W. & MYUNG, N.-J. (1970). *Liebigs Ann.* **739**, 108.  
 RAO, S. T. & SUNDARALINGAM, M. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2509.  
 STEWART, J. M. & HIGH, D. (1965). *X-ray 63: Program System for X-ray Crystallography*. The Departments of Chemistry at the Univ. of Washington, Seattle, and the Univ. of Maryland, College Park, U.S.A.  
 STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175.  
 WUNDERLICH, H., BERKING, B. & MOOTZ, D. (1970). 11. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde des Deutschen Mineralog. Gesellschaft, Saarbrücken, Deutschland; Vortragsreferate S. 46.