

Kristall- und Molekülstruktur von 1-Methyl-1,2-diphenyl-3-[2-(phenylethynyl)phenyl]-1-phosphindolium-iodid

Werner Winter* und Joachim Strähle

Institut für Organische Chemie und Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

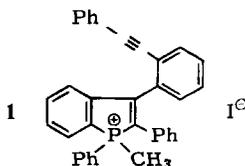
Eingegangen am 13. Juli 1976

1-Methyl-1,2-diphenyl-3-[2-(phenylethynyl)phenyl]-1-phosphindolium-iodid (**1**) kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Lösung der Struktur erfolgte mit der Schweratommethode ($R = 0.034$). Im zentralen Phosphindol-Gerüst ragt das Phosphoratom um ca. 0.06 Å aus der besten Ebene der übrigen Ringatome heraus. Aufgrund der Bindungslängenverteilung kann eine geringfügige Beteiligung der Grenzstruktur **4** vermutet werden.

Crystal and Molecular Structure of 1-Methyl-1,2-diphenyl-3-[2-(phenylethynyl)phenyl]-1-phosphindolium Iodide

1-Methyl-1,2-diphenyl-3-[2-(phenylethynyl)phenyl]-1-phosphindolium iodide (**1**) crystallizes in the space group $P\bar{1}$. The structure was solved by the heavy atom method ($R = 0.034$). In the central phosphindol ring system the phosphorus atom lies about 0.06 Å above the best plane of the other phosphindol ring atoms. The distribution of the bond lengths shows a small contribution of the structure **4**.

Wie vor kurzem berichtet¹⁾ ergibt die Belichtung einer benzolischen Lösung von 2,2'-Bis(phenylethynyl)triphenylphosphin das 1,2-Diphenyl-3-[2-(phenylethynyl)phenyl]- λ^3 -phosphindol. Zur endgültigen Sicherung der vorgeschlagenen Konstitution des Phosphindols wurde das Methylphosphoniumiodid **1** dargestellt, um mit Hilfe der konventionellen Patterson-Methode eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen.



Kristalldaten, Intensitätsmessung und Strukturbestimmung

Einkristalle von **1** konnten durch Umkristallisieren aus Methanol erhalten werden. Buerger-Präzessionsaufnahmen ergaben trikline Symmetrie. Die genauen Zellkonstanten wurden auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (CAD-4, ENRAF-NONIUS) an Hand von 15 genau vermessenen Reflexen nach einem Ausgleichsverfahren bestimmt. Aus einem Vergleich der experimentell bestimmten und der berechneten Dichte folgt die Zahl der Formeleinheiten pro Elementar-

¹⁾ W. Winter, Tetrahedron Lett. 1975, 3913.

zelle zu $Z = 2$. Die Lösung der Struktur ergab, daß 1 als Racemat kristallisiert und die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ vorliegt.

$$\begin{array}{lll}
 a = 15.80(2) \text{ \AA} & \alpha = 90.96(5)^\circ & V = 1460.8 \text{ \AA}^3 \\
 b = 10.22(1) \text{ \AA} & \beta = 94.46(5)^\circ & Z = 2 \\
 c = 9.82(1) \text{ \AA} & \gamma = 111.48(5)^\circ & d_{\text{rönt}} = 1.374 \text{ gcm}^{-3} \\
 & & d_{\text{exp}} = 1.357 \text{ gcm}^{-3}
 \end{array}$$

Die Reflexintensitäten eines Kristalls der ungefähren Größe $0.3 \times 0.3 \times 0.4$ mm wurden auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer mit Mo- K_α -Strahlung (Graphitmonochromator) mit ω/θ -scan gemessen. Innerhalb einer Meßzeit pro Reflex von höchstens 240 s wurden maximal 7000 Impulse gemessen. Im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3 - 17^\circ$ wurden 1703 Reflexe registriert, von denen nach der LP-Korrektur noch 1549 verblieben, deren Intensität größer als der doppelte statistische Fehler war. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet.

Tab. 1. Lageparameter und Temperaturfaktoren der Atome I, P und C (Standardabweichungen in Klammern)*

x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
J	0, 0,77(6)	0, 247(6)	0, 074(7)	0, 043(4)	0, 027(3)	0, 009(3)	0, 010(4)	0, 020(4)
P	0, 198(6)	0, 705(12)	0, 930(5)	0, 039(15)	0, 011(15)	0, 001(17)	0, 004(12)	0, 015(13)
C1	0, 206(4)	0, 827(9)	0, 810(6)	0, 037(6)	0, 024(5)	0, 046(6)	-0, 005(4)	0, 002(7)
C2	0, 174(6)	0, 238(9)	0, 866(11)	0, 042(9)	0, 037(8)	0, 042(7)	0, 013(5)	-0, 003(5)
C3	0, 140(2)	0, 814(13)	0, 997(10)	0, 037(5)	0, 033(6)	0, 023(7)	0, 006(7)	0, 012(13)
C4	0, 139(7)	0, 791(11)	1, 050(13)	0, 037(4)	0, 040(7)	0, 021(7)	0, 009(5)	0, 010(6)
C5	0, 129(6)	0, 735(11)	1, 146(13)	0, 051(6)	0, 025(6)	0, 040(7)	0, 004(5)	0, 015(6)
C6	0, 091(7)	0, 843(14)	1, 150(13)	0, 068(9)	0, 051(8)	0, 051(8)	0, 023(5)	0, 023(7)
C7	0, 171(7)	0, 883(14)	1, 190(13)	0, 081(7)	0, 064(10)	0, 056(10)	-0, 001(8)	0, 019(6)
C8	0, 103(7)	1, 003(11)	1, 065(14)	0, 052(6)	0, 046(7)	0, 043(9)	0, 002(7)	0, 009(6)
C9	0, 119(7)	0, 938(10)	0, 906(11)	0, 040(7)	0, 036(8)	0, 046(12)	0, 002(5)	0, 016(6)
C10	0, 217(6)	0, 718(13)	1, 037(11)	0, 039(7)	0, 019(6)	0, 041(9)	0, 001(4)	0, 007(7)
C11	0, 258(9)	0, 850(12)	1, 050(12)	0, 057(7)	0, 047(11)	0, 049(11)	-0, 006(6)	0, 021(6)
C12	0, 446(9)	0, 860(13)	1, 125(11)	0, 044(11)	0, 047(10)	0, 062(11)	0, 019(6)	0, 003(6)
C13	0, 469(8)	0, 795(11)	1, 146(11)	0, 042(9)	0, 048(9)	0, 051(10)	-0, 007(5)	0, 044(12)
C14	0, 397(12)	0, 419(11)	1, 176(12)	0, 070(9)	0, 037(12)	0, 049(11)	0, 004(6)	0, 032(7)
C15	0, 334(9)	0, 607(12)	1, 070(11)	0, 032(8)	0, 042(10)	0, 073(10)	-0, 001(6)	0, 009(6)
C16	0, 248(8)	0, 818(14)	0, 963(9)	0, 039(7)	0, 038(8)	0, 024(8)	0, 011(6)	0, 019(6)
C17	0, 220(7)	0, 922(13)	0, 881(13)	0, 046(9)	0, 063(10)	0, 040(9)	0, 025(6)	0, 023(6)
C18	0, 157(6)	0, 929(15)	0, 536(13)	0, 022(6)	0, 039(9)	0, 082(12)	0, 003(6)	0, 010(7)
C19	0, 323(12)	0, 814(12)	0, 447(12)	0, 062(10)	0, 031(11)	0, 040(10)	0, 037(12)	0, 043(9)
C20	0, 248(11)	0, 804(13)	0, 322(14)	0, 100(11)	0, 047(12)	0, 025(10)	-0, 027(7)	0, 057(11)
C21	0, 210(7)	0, 700(12)	0, 609(13)	0, 050(7)	0, 041(10)	0, 056(9)	-0, 012(6)	0, 010(6)
C22	0, 184(8)	1, 056(11)	0, 707(13)	0, 040(6)	0, 025(11)	0, 042(10)	0, 017(6)	0, 024(7)
C23	0, 132(7)	1, 033(11)	0, 635(13)	0, 049(7)	0, 048(9)	0, 039(8)	0, 001(6)	0, 003(6)
C24	0, 137(9)	1, 146(12)	0, 572(11)	0, 074(10)	0, 048(9)	0, 026(7)	0, 013(11)	-0, 006(7)
C25	0, 100(11)	1, 201(11)	0, 621(17)	0, 080(9)	0, 045(14)	0, 007(12)	0, 021(7)	0, 041(10)
C26	0, 106(8)	1, 309(11)	0, 747(17)	0, 050(9)	0, 041(10)	0, 009(9)	0, 001(6)	0, 019(6)
C27	0, 240(7)	1, 196(11)	0, 629(12)	0, 054(10)	0, 024(8)	0, 043(8)	0, 003(10)	0, 019(6)
C28	0, 300(7)	1, 218(11)	0, 943(14)	0, 056(9)	0, 020(7)	0, 059(8)	0, 001(7)	0, 016(6)
C29	0, 146(9)	1, 235(11)	1, 089(11)	0, 050(12)	0, 037(8)	0, 041(10)	-0, 002(6)	0, 019(6)
C30	0, 095(12)	1, 260(9)	1, 197(15)	0, 064(11)	0, 029(8)	0, 047(12)	0, 003(10)	0, 018(6)
C31	0, 387(8)	1, 381(12)	1, 308(12)	0, 057(9)	0, 100(13)	0, 080(11)	0, 003(10)	0, 002(7)
C32	0, 302(10)	1, 350(11)	1, 438(12)	0, 100(13)	0, 102(11)	0, 082(11)	0, 001(10)	0, 050(10)
C33	0, 494(12)	1, 321(12)	1, 442(17)	0, 105(13)	0, 080(10)	0, 096(12)	-0, 003(11)	0, 030(10)
C34	0, 536(9)	1, 320(12)	1, 337(15)	0, 050(8)	0, 101(12)	0, 089(10)	0, 015(7)	0, 024(10)
C35	0, 489(14)	1, 204(12)	1, 205(13)	0, 056(13)	0, 082(10)	0, 051(10)	0, 001(7)	0, 029(11)

* Anisotrope Temperaturkorrektur in der Form

$$\exp[-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + 2hk a^* b^* U_{12} + 2hl a^* c^* U_{13} + 2kl b^* c^* U_{23})]$$

Die Lageparameter des Iod-Atoms wurden einer Patterson-Synthese entnommen. Nach der Verfeinerung der Iod-Koordinaten und des isotropen Temperaturfaktors ($R = 0.39$) ergab sich das Strukturmodell ohne die H-Atome schrittweise aus 2 Differenz-Fourier-Synthesen²⁾. Die Verfeinerung dieses Modells führte bei einer Behandlung der Phenylringe als „rigid group“ zunächst mit isotropen Temperaturfaktoren auf $R = 0.052$ ³⁾ und danach mit anisotropen Temperaturfaktoren auf $R = 0.047$. Nach Einführung der berechneten Wasserstoffatomkoordinaten (feste Temperaturparameter mit $B = 5.0 \text{ \AA}^2$) wurde schließlich $R = 0.034$ erreicht⁴⁾.

Die Streufaktorkurven wurden der Literatur entnommen⁵⁾. Tab. 1 enthält die ermittelten Lageparameter der Atome I, P und C mit den zugehörigen Temperaturfaktoren und Standardabweichungen⁶⁾.

Diskussion der Molekülstruktur

Abb. 1 zeigt das Phosphindolium-Kation 1. Im zentralen Phosphindol-Gerüst (P, C1 – C8) liegt das Phosphoratom ca. 0.06 \AA außerhalb der Ebene C1 – C4, wobei die Ebenen

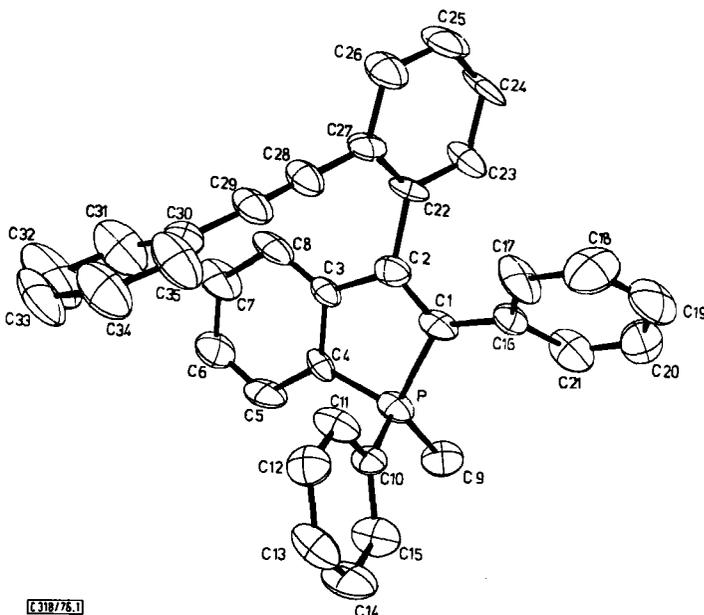


Abb. 1. ORTEP-Plot des Phosphindolium-Kations 1 (ohne Wasserstoffatome). Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%

²⁾ Rechenanlage CDC 3300 des Zentrums für Datenverarbeitung der Univ. Tübingen; X-RAY System, Version 1967, herausgegeben von F. A. Kundell, R. V. Chastain und J. M. Stewart, Computer Science Center, University of Maryland, USA.

³⁾ Rechenanlage Telefunken TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Univ. Tübingen; SHELX-Programmsystem von G. M. Sheldrick, Version 1975.

⁴⁾ $R = [\sum(|F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|]$.

⁵⁾ Für H, C und P: D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr., Sect. A 24, 321 (1968); für I: P. A. Doyle und P. S. Turner, ebenda 24, 390 (1968); D. T. Cromer und D. Libermann, J. Chem. Phys. 53, 1891 (1970).

⁶⁾ Eine Liste der berechneten und anschließend verfeinerten Wasserstoffatomlagen sowie eine Strukturfaktortabelle ist auf Anfrage bei den Autoren erhältlich.

C1 – C4 und C1 – C8 im wesentlichen als planar zu betrachten sind (vgl. dazu Tab. 2). Vergleichbare Abweichungen des Phosphoratoms in P,C-Fünfringheterocyclen wurden bei 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-1- λ^5 -phosphol-1-on (0.08 Å)⁷⁾, 1-Benzylphosphol (0.21 Å)⁸⁾ und 1,2,5-Triphenylphosphol (0.16 Å)⁹⁾ gefunden; die im Vergleich zu diesen Daten geringste Abweichung von 0.06 Å in 1 ist vermutlich so zu erklären, daß der ankondensierte Benzolring im Phosphindol-System eine stärkere Abweichung verhindert. Im aromatischen 2,3-Diphenylindol beträgt die mittlere Abweichung aller Atome von der besten Ebene nur 0.007 Å¹⁰⁾.

Tab. 2. Beste Ebenen

Ebene C1 – C8	Abweichungen [Å]	Ebene C1 – C4	Abweichungen [Å]
C1	0.0175	C1	0.0002
C2	–0.0048	C2	–0.0003
C3	–0.0172	C3	0.0003
C4	–0.0047	C4	–0.0002
C5	–0.0086		
C6	0.0095		
C7	0.0112		
C8	–0.0030		

Ebene P,C1 – C8	Abweichungen [Å]	Ebene P,C1 – C4	Abweichungen [Å]
P	–0.0296	P	–0.0228
C1	0.0321	C1	0.0220
C2	–0.0017	C2	–0.0107
C3	–0.0158	C3	–0.0111
C4	0.0079	C4	0.0226
C5	0.0046		
C6	0.0119		
C7	0.0027		
C8	–0.0123		

Die Benzolringe C10 – C15, C16 – C21 und C22 – C27 sind gegenüber der besten Phosphindol-Ebene um 87.9°, 53.5° und 66.5° verdrillt; ihre Achsen schließen mit der Phosphindol-Ebene Winkel von 64.8°, 0.02° und 0.5° ein. Die P – CH₃-(\cong P – C9)-Bindung ist zur Phosphindol-Ebene um 48.9° geneigt. Betrachtet man als Achse des an C2 substituierten 2-(Phenylethynyl)phenyl-Rests die Verbindungslinie C24 ... C33, so ergibt sich ein Winkel von 52.7°, mit dem dieser Rest aus der Phosphindol-Ebene herausgedreht ist. Die beiden Benzolringe im 2-(Phenylethynyl)phenyl-Molekülteil sind um 77° gegeneinander verdrillt, und der Winkel, den die Achsen C27 ... C24 und C30 ... C33 einschließen (4.7°), zeigt, daß der 2-(Phenylethynyl)phenyl-Rest nicht völlig linear gebaut ist.

⁷⁾ M. Dräger und K. G. Walter, Chem. Ber. **109**, 877 (1976).

⁸⁾ P. Coggen und A. T. McPhail, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 1888.

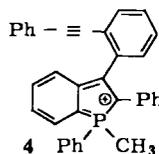
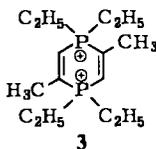
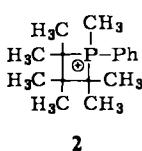
⁹⁾ W. P. Ozbirn, R. A. Jacobson und J. C. Clardy, Chem. Commun. **1971**, 1062.

¹⁰⁾ B. Schmelter, H. Bradaczek und P. Luger, Acta Crystallogr., Sect. B **29**, 971 (1973).

Tab. 3. Ausgewählte innermolekulare Bindungs-Abstände bzw. -Winkel in 1

Atome	Bindungsabstand [Å]	Atome	Bindungswinkel [Grad]
P – C1	1.780(8)	C1 – P – C4	95.4(0.5)
P – C4	1.764(12)	C1 – P – C9	115.8(0.4)
P – C9	1.773(9)	C1 – P – C10	109.4(0.4)
P – C10	1.778(10)	C9 – P – C4	113.9(0.5)
C1 – C2	1.348(15)	C9 – P – C10	111.2(0.6)
C2 – C3	1.473(15)	C10 – P – C4	110.1(0.5)
C3 – C4	1.391(17)	P – C1 – C2	106.2(0.7)
C4 – C5	1.371(17)	C1 – C2 – C3	118.2(0.9)
C5 – C6	1.380(21)	C2 – C3 – C4	111.5(1.1)
C6 – C7	1.369(22)	C3 – C4 – P	108.7(0.8)
C7 – C8	1.381(20)	C3 – C4 – C5	121.4(1.1)
C8 – C3	1.385(18)	C4 – C5 – C6	119.0(1.1)
C1 – C16	1.464(13)	C5 – C6 – C7	119.8(1.1)
C2 – C22	1.558(17)	C6 – C7 – C8	122.1(1.3)
C27 – C28	1.462(17)	C7 – C8 – C3	118.3(1.2)
C28 – C29	1.168(19)	C8 – C3 – C4	119.5(1.0)
C29 – C30	1.446(20)	C27 – C28 – C29	178.8(1.1)
Mittelwert für die C=C-Bindungen der restlichen Benzolringe: 1.38 Å		C28 – C29 – C30	177.0(1.5)
		C1 – C2 – C22	122.4(1.0)
		C2 – C1 – C16	128.1(0.9)

Von besonderem Interesse sind die Strukturdaten des zentralen Phosphindolium-Kations, da unseres Wissens bis jetzt keine Röntgenstrukturanalysen von ungesättigten heterocyclischen PC₄-Fünfring-Phosphoniumsalzen vorliegen. Für einen direkten Vergleich mit 1 kann zum einen 1,2,2,3,3,4,4-Heptamethyl-1-phenylphosphetanium-bromid (2)¹¹ und zum anderen 1,1,4,4-Tetraethyl-2,5-dimethyl-1,4-diphosphonia-1,4-cyclohexadien-dibromid (3)¹² herangezogen werden.



Wie aus Tab. 3 ersichtlich, liegt der durchschnittliche P – C-Abstand für 1 bei ≈ 1.78 Å, wobei die P – C₄-Bindung mit 1.764(12) Å etwas kürzer ist. Die entsprechenden Bindungslängen in 2 betragen für P – CH₃ 1.70 und für P – Ph 1.78 Å bzw. ≈ 1.79 Å in 3. Obwohl bis jetzt nur eine begrenzte Anzahl von Strukturanalysen von Phosphoniumsalzen vorliegen, scheint der P – C-Abstand bei gespannten cyclischen Phosphoniumsalzen (wie 1 und 2) gegenüber gesättigten und ungesättigten P-Sechsringheterocyclen¹²⁾ und acyclischen

¹¹⁾ C. Moret und L. M. Trefonas, J. Am. Chem. Soc. **91**, 2255 (1969).

¹²⁾ R. L. R. Towns, R. Majeste, J. N. Brown und L. M. Trefonas, J. Heterocycl. Chem. **7**, 835 (1970).

Phosphoniumsalzen mit P–C-Abständen zwischen 1.790 und 1.818 Å^{12–17)} um 0.01 bis 0.1 Å verkürzt zu sein*).

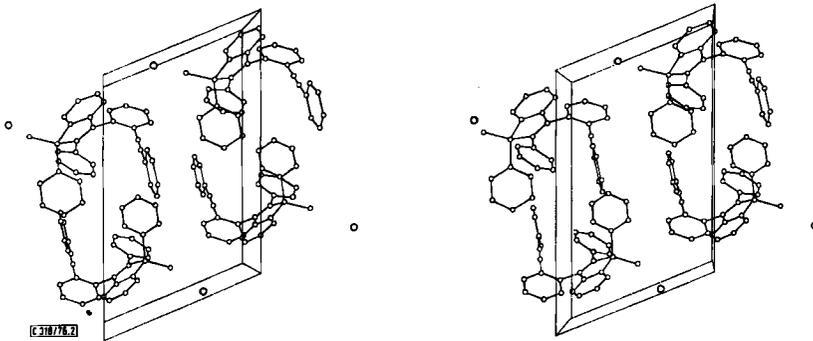


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von 1 (Blickrichtung: *c*-Achse, *a*-Achse vertikal)

Die Ligandenanordnung um das P-Atom entspricht einem verzerrten Tetraeder, wobei der endocyclische C1–P–C4-Winkel wegen der 5-Ringgeometrie auf 95.4° verengt ist. Diese Verengung wird durch eine Aufweitung der C4–P–C9- und C1–P–C9-Winkel ausgeglichen. Analoge endocyclische Bindungswinkel wurden auch bei anderen Phosphol-Systemen gefunden: 93.3°⁷⁾ und 90.7°⁸⁾. Die übrigen endocyclischen Fünfring-Winkel weichen von den drei bisher bekannten, nicht kondensierten Phospholstrukturen^{7–9)} etwas ab. Die symmetrische Verteilung der Winkel an den Atomen C2 und C4 (≈109°) sowie C3 und C4 (≈114°) im Phosphol-System wird durch den ankondensierten Benzolring in 1 aufgehoben: an C2 ist der endocyclische Winkel auf ≈118° aufgeweitet, während an C1 eine Verengung auf ≈106° eingetreten ist.

Die übrigen C–C-Bindungsabstände im Fünfring entsprechen in etwa der üblichen Strukturformel, wobei die C2–C3-Einfachbindung [1.473(15) Å] zwischen den Werten für λ³-Phosphole (1.44 Å)^{8,9)} und 1-λ⁵-Phosphol-1-on (≈1.50 Å)⁷⁾ liegt. Die aromatische „Doppelbindung“ C3–C4 zeigt den maximalen Abstand von 1.39 Å in diesem Benzolring, während die C1–C2-Doppelbindung [1.348(15) Å] bezüglich einer normalen Doppelbindung [im *trans*-Stilben 1.318 bzw. 1.295 Å¹⁸⁾; in 3 1.330 Å] leicht verlängert ist. Unter Berücksichtigung der bereits oben erwähnten verkürzten P–C4-Bindung kann eine

* Anmerkung bei der Korrektur (6. 9. 1976): Weitere Strukturdaten über gesättigte Phospholanium-Salze sind einer vor kurzem von A. Fitzgerald, G. D. Smith, C. N. Caughlan, K. L. Marsi und F. Burns [J. Org. Chem. 41, 1155 (1976)] veröffentlichten Arbeit zu entnehmen.

¹³⁾ C. J. Fritchie, Acta Crystallogr. 20, 107 (1966).

¹⁴⁾ P. Goldstein, K. Seff und K. N. Trueblood, Acta Crystallogr., Sect. B 24, 778 (1968).

¹⁵⁾ N. Brown und L. M. Trefonas, J. Heterocycl. Chem. 9, 177 (1972).

¹⁶⁾ A. C. Skapski und F. A. Stephens, J. Cryst. Mol. Struct. 4, 77 (1974).

¹⁷⁾ S. R. Holbrook, M. Poling, D. van der Helm, R. W. Chesnut, P. R. Martin, N. N. Durham, M. L. Higgins, K. D. Berlin und W. R. Purdum, Phosphorus 6, 7, 15 (1975).

¹⁸⁾ C. J. Finder, M. G. Newton und N. L. Allinger, Acta Crystallogr., Sect. B 30, 411 (1974); s. a. L. Pauling, Die Natur der chem. Bindung, 3. Aufl., S. 225ff., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1968.

geringfügige Beteiligung der Grenzstruktur **4** vermutet werden. Damit könnte auch die hellgelbe Farbe des aus dem farblosen λ^3 -Phosphindol hergestellten Phosphoniumsalzes **1** erklärt werden, die trotz mehrfacher Umkristallisation erhalten blieb.

Die Bindungsabstände der exocyclischen Acetylen-Gruppierung C27 – C28 – C29 – C30 entsprechen einem sp^2 - sp - sp - sp^2 -System¹⁹⁾.

Die Lage der Phosphindolium-Kationen und der Iod-Anionen im Kristallgitter zeigt die stereoskopische Darstellung der triklinen Elementarzelle (Abb. 2).

Experimentelle Einzelheiten über die Darstellung von **1** sowie eine vergleichende Diskussion der Struktur **1** mit der nichtquartärisierten λ^3 -Phosphindol-Struktur werden in Kürze mit der Molekülstruktur dieses λ^3 -Phosphindol-Derivats veröffentlicht.

Den Herren Dr. *J. J. Stezowski*, Dipl.-Chem. *R. Prewo* und Dipl.-Chem. *K. Jogun* (Univ. Stuttgart) danken wir für die Bereitstellung sowie für wertvolle Hinweise bei der Benützung des Zeichenprogramms ORTEP.

¹⁹⁾ *N. Brodherr, P. Narayanan, K. Zechmeister und W. Hoppe. Liebigs Ann. Chem. 750, 53 (1971).*