

Die Struktur der Lewis-Säure-Addukte des 5-Oxo-1,3 λ^4 ,2,4-dithiadiazols (S_2N_2CO) am Beispiel des AsF_5 -Adduktes

Alfred Gieren^{a*}, Bernhard Dederer^a, Reinhold Martin^a, Friedrich Schanda^a,
Herbert W. Roesky^b und Manfred Eiser^b

Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung für Strukturforschung I^a,
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried, und
Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt/Main^b,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main 50

Eingegangen am 2. April 1980

Synthese und Einkristallröntgenanalyse des 1:1-Adduktes von S_2N_2CO (**2**) mit der Lewis-Säure AsF_5 werden beschrieben. $S_2N_2CO \cdot AsF_5$ (**1**) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$. Der planare Fünfring von **2** ist über den exocyclischen Sauerstoff der C=O-Gruppe an ein oktaedrisch koordiniertes As-Atom gebunden. Der As–O-Abstand beträgt 187,9 pm. Der Einfluß der Adduktbildung auf die Bindungsverhältnisse in **2** wird anhand eines Vergleichs mit dem unkomplexierten **2** und einem seiner Derivate diskutiert. Der Vergleich der IR-Spektren von **1** mit anderen 1:1- bzw. 2:1-Addukten von **2** mit Lewisäuren zeigt, daß die Komplexbildung immer über das Sauerstoffatom erfolgt.

The Structure of the Lewis Acid Adducts of 5-Oxo-1,3 λ^4 ,2,4-dithiadiazole (S_2N_2CO) by Example of the AsF_5 Adduct

The synthesis and the X-ray structure analysis of the 1:1 adduct of S_2N_2CO (**2**) and the Lewis acid AsF_5 is described. $S_2N_2CO \cdot AsF_5$ (**1**) crystallizes in the space group $P2_1/c$. The planar five membered ring of **2** is bound via the exocyclic oxygen of the C=O group to an octahedrally coordinated As atom. The As–O bond distance is 187.9 pm. The influence of the adduct formation on the bonding relationships in **1** is discussed by comparison with the free **2** and one of its derivatives. Comparison of IR spectra of **1** and other 1:1 and 2:1 adducts of **2** with Lewis acids shows, that there complexation is always formed via the oxygen atom.

Kürzlich wurde die Adduktbildung von S_2N_2CO (**2**) mit Lewis-Säuren beschrieben, und zwar 1:1-Addukte mit BF_3 , SO_3 , $SbCl_5$ und SbF_2Cl_3 sowie die 2:1-Addukte mit $SnCl_4$ und $TiCl_4$ ¹⁾. Bei den Lewis-Säure-Addukten von S_4N_4 erfolgt die Adduktbildung in der Regel über die N-Atome, wie u. a. durch die Röntgenstrukturanalysen von $S_4N_4 \cdot SbCl_5$ ²⁾, $S_4N_4 \cdot BF_3$ ³⁾, $S_4N_4 \cdot SO_3$ ⁴⁾, $S_4N_4 \cdot FSO_2NCO$ ⁵⁾ und $S_4N_4 \cdot FeCl_3$ ⁶⁾ belegt ist. Im Gegensatz dazu konnte man bei den Lewis-Säure-Addukten von S_2N_2CO aber auf Grund einer Verschiebung der C=O-Valenzschwingung in den IR-Spektren zu niedrigeren Wellenzahlen auf eine Komplexbildung über die C=O-Gruppe schließen¹⁾. Auch bei **1** tritt gegenüber **2** eine deutliche Verschiebung um 257 cm^{-1} auf 1470 cm^{-1} auf. Um die Struktur der Lewis-Säure-Addukte von **2** zweifelsfrei aufzuklären und den Einfluß der Lewis-Säure-Komplexbildung auf die Bindungsverhältnisse in **2** zu untersuchen, haben wir eine Röntgenanalyse von **1** durchgeführt.

Röntgenanalyse

1 kristallisiert aus Methylenchlorid in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Molekülen pro Elementarzelle (1 Molekül pro asymm. Einheit) und den folgenden Gitterkonstanten: $a = 797.6(6)$, $b = 1040.8(9)$, $c = 970.5(8)$ pm, $\beta = 117.6(3)^\circ$ ($D_x = 2.698$ g · cm⁻³). Auf einem lochstreifengesteuerten, automatischen Einkristalldiffraktometer wurden mit Mo- K_α -Strahlung (Nb-Filter) 2036 unabhängige Reflexe in der $\Theta/2\Theta$ -Abtastung (5-Wert-Messung, $\Theta_{\max} = 30^\circ$) vermessen. 121 Reflexe wurden als unbeobachtet ($I < 2\sigma$) eingestuft. Gelöst wurde die Struktur mit direkten Methoden. Die Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (Einheitsgewichte, volle Matrix), die in den letzten Verfeinerungsschritten mit anisotropen Temperaturfaktoren durchgeführt wurde, konvergierte bei einem R -Wert ($R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$) von 0.052. Im Endstadium der Verfeinerung wurden Reflexe mit $\Delta F = ||F_o| - |F_c|| > 6$ – im letzten Verfeinerungszyklus 23 – nicht mehr zur Berechnung der Parameterverschiebungen herangezogen. Es wurden die Atomformfaktoren von *Cromer* und *Mann*⁷⁾ verwendet. Die Strukturlösung erfolgte an einem Eclipse-S250-Kleinrechner mit dem SHELXTL-Programmsystem⁸⁾, alle übrigen Computerrechnungen an einer VAX 11/780-Anlage unter Verwendung des X-RAY-76-Programmsystems⁹⁾.

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturparameter von $S_2N_2CO \cdot AsF_5$ (1). In Klammern hinter den Zahlenwerten die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Stelle. Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert nach $T = \exp\{-1/4(B_{11}h^2a^*2 + B_{22}k^2b^*2 + B_{33}l^2c^*2 + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)\}$

Atom	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
As	6766(1)	3763(1)	3825(1)	2.04(2)	2.64(2)	2.73(2)	-0.21(1)	0.96(2)	-0.29(2)
F1	7832(1)	3790(1)	2654(1)	4.8(2)	7.3(3)	4.2(2)	-0.5(2)	3.0(2)	-0.2(2)
F2	5928(1)	2270(1)	3171(1)	3.8(2)	3.1(1)	5.6(2)	-0.5(1)	1.1(1)	-1.4(1)
F3	5867(1)	3698(1)	5104(1)	3.3(1)	4.9(2)	4.6(2)	0.6(1)	2.5(1)	0.3(1)
F4	7767(1)	5218(1)	4583(1)	3.8(2)	2.6(1)	4.8(2)	-0.6(1)	1.0(1)	-0.2(1)
F5	4772(1)	4451(1)	2434(1)	3.2(1)	4.7(2)	3.7(2)	0.9(1)	0.2(1)	-0.2(1)
S1	9278(1)	4364(1)	7786(1)	2.42(6)	3.01(6)	2.97(6)	0.58(5)	1.06(5)	-0.34(5)
S2	12578(1)	3192(1)	9372(1)	2.87(7)	4.56(9)	3.23(7)	1.24(6)	0.53(6)	-0.28(6)
O1	8979(1)	2865(1)	5314(1)	2.6(1)	3.3(2)	3.2(2)	0.5(1)	1.0(1)	-0.9(1)
N1	11581(1)	2702(1)	7626(1)	2.7(2)	3.7(2)	3.4(2)	1.1(2)	0.9(2)	-0.4(2)
N2	11152(1)	4205(1)	9412(1)	2.9(2)	3.5(2)	3.0(2)	0.2(1)	1.2(2)	-0.3(2)
C1	9932(1)	3257(1)	6753(1)	2.0(2)	2.3(2)	3.2(2)	0.3(1)	1.1(1)	0.0(1)

Tab.1 enthält die Atomkoordinaten und Temperaturparameter. Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturfaktorbeiträge kann beim Korrespondenzautor (A. G.) angefordert werden.

Beschreibung der Molekül- und Kristallstruktur

Die Molekülstruktur ist in Abb. 1 dargestellt. Das Arsenpentafluorid ist an **2** über den Sauerstoff einer Carbonylgruppe „end on“ gebunden. Der As – O-Abstand beträgt 187,9 pm. Das As-Atom ist oktaedrisch mit fünf Fluoratomen und dem Carbonylsauerstoffatom sechsfach koordiniert. Das Molekül besitzt in erster Näherung eine Spiegelebene durch den ebenen Dithiadiazolring, das As-Atom, O 1, das zu O 1 *trans*-ständige Fluoratom F 5 und die Mittelpunkte der Oktaederkanten F 1-F 2 und F 3-F 4. Der Einfluß der Lewis-Säure-Addition auf die Bindungsverhältnisse in **2** wird durch einen Vergleich von **1** mit **2** und dessen Benzoylimino-Derivat 5-(4-Methylbenzoylimino)-5H-1,3λ⁴,2,4-dithiadiazol (**3**)¹⁰⁾ deutlich (Tab. 2). Beim Übergang von **2** zum Lewis-Säure-Komplex **1** werden im Fünfring alle formalen Einfachbindungen merklich kürzer, die exocyclische C = O-Bindung dagegen um ca. 6 pm länger. Bezüglich der S – N-Bindungslängen ergibt sich die gleiche Reihenfolge wie in **2** und **3**: S2 – N2 < S2 – N1 < S1 – N2. Gegenüber **2** sind die S – N-Bindungslängen in **1** ähnlicher. Die Bindungslängen im

SN₂-Fragment sind bei **1** und **2** fast gleich. Die längere S – N-Bindung ändert sich – wie auch gegenüber **3** – nicht, die kürzere ist in **1** geringfügig kontrahiert, jedoch ist die Differenz noch innerhalb der Fehlergrenzen.

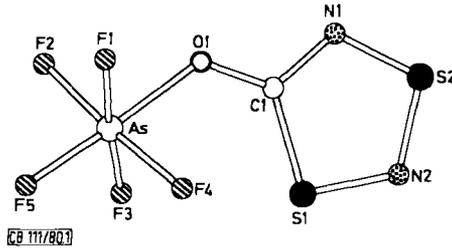
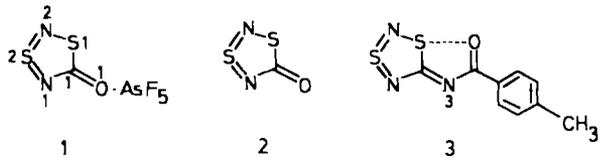


Abb. 1. Molekülstruktur von **1**

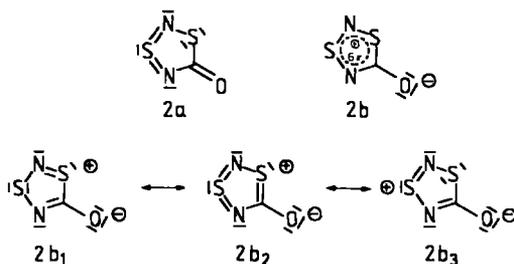
Tab. 2. Vergleich der Bindungsabstände und -winkel in den Dithiadiazolringen des Adduktes von 5-Oxo-1,3λ⁴,2,4-dithiadiazol mit AsF₅ (**1**), von 5-Oxo-1,3λ⁴,2,4-dithiadiazol (**2**)¹⁾ und 5-(4-Methylbenzoylimino)-5*H*-1,3λ⁴,2,4-dithiadiazol (**3**)¹⁰⁾



S 2 – N 1	158.5 (5) pm	158.4 (4) pm	158.0 (4) pm
S 2 – N 2	156.6 (1)	157.2 (5)	155.5 (4)
S 1 – N 2	160.2 (7)	163.0 (4)	165.9 (4)
S 1 – C 1	175.7 (2)	181.3 (5)	178.8 (5)
N 1 – C 1	132.3 (4)	137.4 (7)	135.1 (5)
C 1 – O 1	127.9 (4)	121.8 (5)	–
N 1 – S 2 – N 2	103.5 (1)°	106.4 (2)°	105.8 (2)°
N 2 – S 1 – C 1	96.2 (1)	97.9 (2)	95.6 (2)
S 2 – N 1 – C 1	113.7 (1)	113.9 (4)	113.5 (4)
S 1 – N 2 – S 2	113.7 (1)	111.7 (3)	112.5 (3)
S 1 – C 1 – N 1	113.0 (1)	110.0 (4)	112.6 (3)
N 1 – C 1 – O 1 (N 3)	120.5 (1)	126.1 (5)	122.6 (4)
S 1 – C 1 – O 1 (N 3)	126.5 (1)	124.0 (4)	124.8 (3)

Die Bindungslängenänderungen zwischen **1** und **2** lassen sich so interpretieren, daß in **1** gegenüber **2** durch einen Elektronendichteabzug aus dem Fünfring der Anteil der semi-polaren Grenzstruktur **2b** zunimmt. Durch die Elektronenkonfiguration **2b** erhält der S₂N₂C-Fünfring den aromatischen Charakter eines Dithiadiazoliumringes mit 6 π-Elektronen. Die stärkere Beteiligung der Grenzstruktur **2b**, die sich über die Resonanzformeln **2b₁** – **2b₃** darstellen läßt, beschreibt eine Erhöhung der π-Elektronendelokalisierung im Dithiadiazolring von **1**. Ein Vergleich von **1** mit **2** und **3** zeigt, daß auch in **3** – durch den Benzoyliminosubstituenten – Elektronendichte aus dem Fünfring abgezogen wird und daher die Grenzformel **2b** an Gewicht zunimmt, wenn auch nicht ganz in dem Maße wie bei **1**. In **3** treten daher im Fünfring analoge Bindungslängenver-

kürzungen wie in 1 auf. Die mittlere Bindungslänge im Fünfring von 3 ist kleiner als in 2, aber größer als in 1. Für einen intermediären Bindungszustand des Fünfrings in 3 zwischen 1 und 2 sprechen sowohl die Bindungslängen als auch die Winkel in den Fünfringen. Bis auf zwei Ausnahmen liegen die Bindungsabstände und -winkel, wenn diese Größen bei 1, 2 und 3 nicht gleich sind, bei 3 zwischen denjenigen von 1 und 2. Die Ausnahmen, der Bindungsabstand S1–N2 und der Winkel an S1, sind wahrscheinlich eine Folge der bei 3 aufgefundenen eingefrorenen nucleophilen Addition des Carbonylsauerstoffes der Benzoylgruppe an S1¹⁰. Die Beschreibung der Bindungsverhältnisse im Dithiadiazolring von 1–3 über die Valenzstrukturen 2a und 2b₁–2b₃ erklärt auch zwanglos die in jedem Fall unterschiedlich langen S–N-Bindungen in der Reihenfolge S2–N2 < S2–N1 < S1–N2.



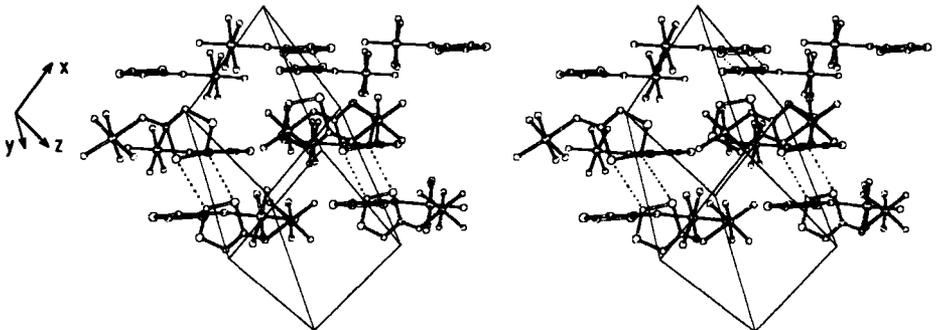
Tab. 3. Bindungsabstände (pm) und -winkel (°) des AsF₅O-Oktaeders von 1

As–F 1	170.5 (3)	As–F 4	170.1 (2)
As–F 2	169.4 (2)	As–F 5	169.5 (6)
As–F 3	170.2 (3)	As–O 1	187.9 (7)
F 1–As–F 2	89.9 (1)	F 1–As–F 3	175.5 (1)
F 1–As–F 4	89.7 (1)	F 2–As–F 4	175.7 (1)
F 2–As–F 3	90.6 (1)	F 5–As–O 1	178.1 (1)
F 3–As–F 4	89.5 (1)	F 1–As–O 1	86.5 (1)
F 1–As–F 5	92.1 (1)	F 2–As–O 1	87.1 (1)
F 2–As–F 5	91.6 (1)	F 3–As–O 1	89.1 (1)
F 3–As–F 5	92.4 (1)	F 4–As–O 1	88.6 (1)
F 4–As–F 5	92.7 (1)	As–O 1–C 1	127.3 (1)

Die As–F-Bindungsabstände sind im Mittel 169.9 pm lang (Tab. 3). Dieser Wert ist sehr ähnlich demjenigen, der in *N*-Methyl-*S,S*-difluorsulfoximin-arsenpentafluorid (169.5 pm)¹¹ gefunden wurde und etwas kürzer als der As–F-Abstand im KAsF₆ (171.9 pm)¹². Die F–As–F-Winkel in der quadratischen AsF₅-Pyramide lassen sich in drei Gruppen einteilen. Die Winkel der Fluoratome F 1–F 4 in der Grundfläche der AsF₅-Pyramide zu dem zur komplexierten C=O-Gruppe *trans*-ständigen Fluoratom F 5 sind mit im Mittel 92.2° etwas größer als 90°. Die F–As–F-Winkel in der Grundfläche betragen im Mittel 89.9°. Die jeweils axial angeordneten Fluoratome F 1 und F 3 sowie F 2 und F 4 schließen einen Winkel von 175.6° ein. Die Abweichung dieser Winkel von 180° ist exakt doppelt so groß wie die Abweichung von 90° bei den Winkeln zwischen F 5 an der Spitze und den Fluoratomen in der Grundfläche der AsF₅-Pyramide. Die Differenzen zu den Idealwerten 90 bzw. 180° kommen dadurch zustande, daß das As-Atom um 7 pm in Richtung auf das dem Sauerstoffatom axial gegenüberliegende Fluoratom aus der Pyramidenbasis heraus verschoben ist. Eine ähnliche Verschiebung des As-Atoms aus der Basisfläche der AsF₅-Pyramide liegt beim Additionsprodukt von F₂OS=N–CH₃ an AsF₅¹¹ vor.

Die C–S- und As–O-Bindung stehen ekliptisch bezogen auf die C–O-Bindung. Bedingt durch eine p_{π} - p_{π} -Wechselwirkung steht hierdurch das p_{π} -Orbital an O 1 fast parallel zu den p_{π} -Orbitalen im π -System des Fünfrings; außerdem werden auf diese Weise zwischen S 1 und F 3 sowie F 4 kurze Kontaktabstände ausgebildet und nicht zwischen N 1 und den Fluoratomen, was bei einer ekliptischen Stellung von N 1–C 1 und As–O 1 der Fall wäre. Offensichtlich ist die Konformation begünstigt, bei der diejenigen Atome die kürzeren innermolekularen Kontaktabstände haben, die eine größere Elektronegativitätsdifferenz besitzen. Das AsF_5O -Oktaeder ist so um die As–O-Bindung gedreht, daß der Schwefel S 1 des Fünfrings und zwei Fluoratome des Oktaeders (F 3 und F 4) auf Lücke stehen. Wahrscheinlich durch Packungseffekte ist die molekulare Spiegelsymmetrie durch Torsionen um die C 1–O 1- und die benachbarte As–O 1-Bindung gestört. Die Torsionswinkel an C 1–O 1 weichen um ca. 8° von 0° bzw. 180° ab, diejenigen an der Bindung As–O 1 sind paarweise nicht gleich. Die Differenzen betragen ca. 5° . Die Torsion um die C 1–O 1-Bindung wird ausgeglichen durch die Gegenläufigkeit der Torsion um die As–O 1-Bindung, so daß die innermolekularen Kontaktabstände zwischen S 1 und F 3 bzw. F 4 mit 284 bzw. 290 pm wieder etwa gleich lang sind. Diese Kontaktabstände sind nur geringfügig kleiner als der kürzeste zwischenmolekulare $\text{S} \cdots \text{F}(\text{S} 2 \cdots \text{F} 5(x+1, y, z+1))$ -Kontaktabstand von 297 pm. Die innermolekularen S 1 \cdots F-Kontaktabstände werden durch eine Kippung der AsF_5 -Pyramide um 2° gegenüber der As–O-Bindung vergrößert. – Der O–As–F 5-Winkel weicht um 2° von 180° ab; Die O–As–F-Winkel bilden zwei Gruppen. Die beiden Winkel mit den zu S 1 *cis*-ständigen Fluoratomen F 3 und F 4 sind mit einem Mittelwert von 88.8° um 2° größer als die Winkel mit den zu S 1 *trans*-positionierten Fluoratomen F 1 und F 2. Alle Winkel zwischen dem Sauerstoff O 1 und den im Oktaeder zu diesem *cis*-ständigen Fluoratomen sind kleiner als 90° , wegen der bereits erwähnten Abweichung von As aus dem Oktaederzentrum. – Die S 1 \cdots F-Kontaktabstände werden außerdem durch den relativ großen Winkel am Sauerstoff und auch dadurch vergrößert, daß im Gegensatz zum unkomplexierten 2 der S 1–C 1–O 1-Winkel größer als der benachbarte Außenwinkel an C 1 ist.

In der Kristallstruktur (Abb. 2) werden jeweils zwei Moleküle über kurze $\text{S} \cdots \text{N}$ -Kontaktabstände verknüpft. Über ein Symmetriezentrum bildet sich ein Parallelo-



CB 111/80.2

Abb. 2. Packung der Moleküle in der Elementarzelle, dargestellt in einem stereoskopischen Bildpaar. Zwischenmolekulare $\text{S} \cdots \text{N}$ -Kontaktabstände in den S–N-Parallelogrammen gestrichelt

gramm aus, dessen Seiten vom S 1 – N 2-Bindungsabstand und einem zwischenmolekularen Kontaktabstand (S 1 ··· N 2 (–x + 2, –y + 1, –z + 2)) zwischen denselben Atomen mit einer Länge von 325 pm gebildet wird. Dieser Kontaktabstand ist der kürzeste S ··· N-Kontakt in der Kristallstruktur. Interessanterweise wird diese parallelogrammförmige Verknüpfung von der längsten S – N-Bindung ausgebildet. Dies ist in Übereinstimmung mit einer vor kurzem aufgefundenen Beziehung, nach der bei Verbindungen mit SN₂-Gruppen eine lineare Abhängigkeit zwischen der Zunahme der Chalkogen-Stickstoff-Bindungslänge und abnehmendem Kontaktabstand besteht¹³⁾. Die für diese Beziehung angegebene Gleichung wird in dem hier gefundenen Parallelogramm sehr gut erfüllt, woraus man folgern kann, daß diese Korrelation nicht nur auf SN₂- (bzw. SeN₂-) Systeme beschränkt ist, sondern generell auf Strukturen mit S – N (bzw. Se – N)-Bindungen mit jeweils zweifach koordinierten Bindungspartnern anwendbar ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Versuchsbedingungen und eingesetzte Meßgeräte sind in Lit.¹⁾ aufgeführt.

Addukt 1 von 5-Oxo-1,3λ⁴,2,4-dithiadiazol (2) an Arsenpentafluorid: In die Lösung von 0.3 g (2.5 mmol) **2** in 50 ml Methylenchlorid leitet man bei Raumtemp. unter Rühren AsF₅ im Überschuß ein. Anschließend rührt man weitere 12 h und zieht einen Teil des Lösungsmittels ab. Dabei entsteht ein gelblicher Niederschlag, der sich aus 10 ml heißem Methylenchlorid umkristallisieren läßt. Ausb. 0.6 g (83%), Zers.-P. 142 – 152 °C.

MS: *m/e* = 151 (AsF₄, 100%), 120 (S₂N₂CO, 50), 78 (S₂N, 57), 46 (NS, 93). – IR (Nujol): 1470 sst (ν CO), 1222 st (ν SN), 1000 st, 960 st, 822 st, 730 cm⁻¹ sst Sch. (ν As – F).

CA₅F₅N₂OS₂ (290.1) Ber. C 4.14 As 25.83 N 9.66 S 22.11
Gef. C 4.2 As 26.5 N 9.5 S 21.6

Literatur

- 1) H. W. Roesky, E. Wehner, E.-J. Zehnder, H.-J. Deiseroth und A. Simon, Chem. Ber. **111**, 1670 (1978).
- 2) D. Neubauer und J. Weiss, Z. Anorg. Allg. Chem. **303**, 28 (1960).
- 3) M. G. B. Drew, D. H. Templeton und A. Zalkin, Inorg. Chem. **6**, 1906 (1967).
- 4) A. Gieren, B. Dederer, H. W. Roesky, N. Amin und O. Petersen, Z. Anorg. Allg. Chem. **440**, 119 (1978).
- 5) A. Gieren, Ch. Hahn, B. Dederer, H. W. Roesky und N. Amin, Z. Anorg. Allg. Chem. **447**, 179 (1978).
- 6) U. Thewalt, Referateband der Chemiedozententagung 1980, Erlangen, B 30.
- 7) D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr., Sect. A **24**, 321 (1968).
- 8) G. M. Sheldrick, SHELXTL-Programmsystem für Kleinrechner, Universität Göttingen; die Strukturlösung erfolgte anlässlich des KSAM-Workshops für direkte Methoden vom 17. – 21.12.1979 in Göttingen.
- 9) J. M. Stewart, P. A. Machin, C. W. Dickinson, H. L. Ammon, H. Heck und H. Flack, The X-RAY-76 System. Tech. Rep. TR-446, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- 10) A. Gieren und B. Dederer, Acta Crystallogr., Sect. B **34**, 2046 (1978).
- 11) S. Bellard, A. V. Rivera und G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr., Sect. B **34**, 1034 (1978).
- 12) G. Gafner und G. J. Kruger, Acta Crystallogr., Sect. B **30**, 250 (1974).
- 13) A. Gieren, V. Lamm, R. C. Haddon und M. L. Kaplan, J. Am. Chem. Soc. **101**, 7277 (1979); J. Am. Chem. Soc. **102**, 5070 (1980).