

Über Germanium-haltige Heterocyclen, IV¹⁾

2,2,4,4,6,6-Hexaphenyl-1,3,5-trioxa-2,4,6-trigermacyclohexan, (Ph₂GeO)₃, eine monoplanare Zwischenstufe im Pseudorotationskreislauf der Twist-Wanne-6-Ring-Konformation

Ludwig Roß und Martin Dräger*

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität Mainz,
Johann-Joachim-Becher-Weg 24, D-6500 Mainz

Eingegangen am 19. Mai 1981

Die Titelverbindung **1** wurde durch Hydrolyse von Ph₂GeCl₂ in acetonischer Lösung gewonnen. Die Kristallstruktur wurde bestimmt und bis $R = 0.049$ verfeinert. Die Konformation des Ge₃O₃-6-Ringes ist monoplanar und bildet eine mögliche Zwischenstufe einerseits für die Racemisierung von Twist-Wanne-Enantiomeren und andererseits bei der Sessel-Sessel-Inversion. Ein angeregter Zustand mit umlaufendem Null-Torsionswinkel wird als Alternative zur gängigen Lehrbuchdarstellung dieser Vorgänge diskutiert. Die Ge–O-Abstände und Ge–O–Ge-Winkel betragen 176–178 pm bzw. 128–130°. Die 1-Moleküle sind im Kristall nach Art einer tetragonal-innenzentrierten Kugelpackung mit (10 + 4)-Koordination gepackt.

On Heterocyclic Systems Containing Germanium, IV¹⁾

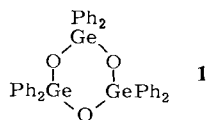
2,2,4,4,6,6-Hexaphenyl-1,3,5-trioxa-2,4,6-trigermacyclohexane, (Ph₂GeO)₃, a Monoplanar Intermediate in the Pseudo-Rotation Cycle for the Twist-Boat Conformation of a 6-Membered Ring

The title compound **1** has been synthesized by hydrolysis of Ph₂GeCl₂ in acetone. The crystal structure has been determined and refined to an R of 0.049. The conformation of the 6-membered ring Ge₃O₃ is monoplanar and is a possible intermediate for the racemisation of twist-boat enantiomers as well as for the chair-chair inversion. An excited state with a rotating torsion angle of zero is discussed alternatively to the normal description of these transitions given in text-books. The distances Ge–O and angles Ge–O–Ge are 176–178 pm and 128–130°, respectively. The arrangement of the molecules in the crystal structure resembles a tetragonal body centred sphere packing with coordination number (10 + 4).

Die Fülle der jährlich publizierten Kristallstrukturanalysen liefert primär statische Ergebnisse, daneben enthalten diese Arbeiten aber auch in einzelnen Fällen Aussagen, die zur direkten Deutung von dynamischen Vorgängen in Lösung herangezogen werden können²⁾. In Lösungen von 8-gliedrigen Heterocyclen bestehen konformative Gleichgewichte, für die nach NMR-Befunden zwei unterschiedliche Wege angenommen werden können³⁾. Für beide Wege konnten wir kürzlich in Kristallstrukturen fixierte Konformationen beobachten, die qualitativ im Bereich des Sattelpunktes für den konformativen Übergang liegen^{2,4)}, woraus auf einen simultanen Ablauf beider Vorgänge in Lö-

sung geschlossen werden kann. Veranlaßt durch diesen Erfolg wandten wir uns konformativen Gleichgewichten in 6-gliedrigen Heterocyclen zu.

Die 6-Ringe $(R_2GeX)_3$ und $(R_2SnX)_3$ mit $X = S, Se, Te$ kommen nicht in der geläufigen Sessel-Konformation, sondern in der selteneren Twist-Wanne-Konformation vor ($(Ph_2GeSe)_3$ ⁵), $(Me_2SnS)_3$ ⁶), $(Ph_2SnS)_3$ ⁷), $(Me_2SnSe)_3$ ⁸), $(Me_2SnTe)_3$ ⁹). Diese Konformation besitzt in den angegebenen Verbindungen näherungsweise^{5,7,9} oder ideale^{6,8} C_2 -Symmetrie, so daß die Einzelmoleküle in zwei Enantiomeren auftreten können. Für die Racemisierung dieser Enantiomeren in Lösung diskutierten wir einen Pseudorotationskreislauf⁸) in Analogie zu entsprechenden Überlegungen an Cyclohexan¹⁰⁻¹²). Die Wellung der Moleküle innerhalb dieses Pseudorotationskreislaufes ist für die bisher untersuchten Verbindungen mit $X = S, Se, Te$ relativ hoch. Wäre der Chalkogensubstituent dagegen O, so sind auf Grund des üblicherweise aufgeweiteten Bindungswinkels an diesem Atom¹³) bedeutend flachere Konformationen zu erwarten, so daß die Fixierung einer Zwischenstufe im Racemierungsprozeß der Twist-Wanne-Enantiomeren möglich wird. Dies fanden wir tatsächlich in der Kristallstruktur des 2,2,4,4,6,6-Hexaphenyl-1,3,5-trioxa-2,4,6-trigerMACyCclohexans, $(Ph_2GeO)_3$ (**1**), die wir im folgenden beschreiben.



Synthese und Strukturbestimmung von **1**

Die Darstellung von **1** erfolgte ähnlich zu einer Arbeitsvorschrift von *Glockling*¹⁴) durch alkalische Hydrolyse von Dichlordiphenylgerman in einer verdünnten acetonischen Lösung.

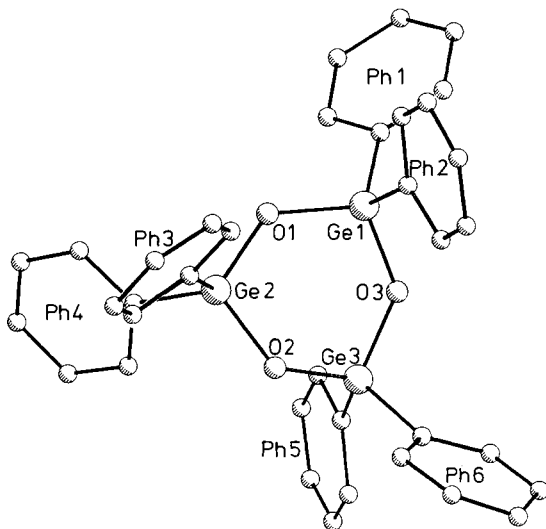


Abb. 1. Gefundenes **1**-Molekül

1 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) mit den Kristalldaten (Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 70.926$ pm): $a = 1003.8(2)$, $b = 1861.4(3)$, $c = 1772.7(3)$ pm, $\beta = 90.43(3)^\circ$, $V = 3312 \times 10^6$ pm³, Molmasse 728.4 (C₃₆H₃₀Ge₃O₃), $Z = 4$, $d_{\text{rönt}} = 1.46$, $d_{\text{exp}} = 1.50(3)$ g cm⁻³, $\mu = 26.8$ cm⁻¹.

Die Struktur wurde bis $R = 0.049$ verfeinert, Tab. 1 enthält Lage- und Temperaturparameter.

Tab. 1. Lage- und Temperaturparameter von 1

ATOM	x	y	z	U	ATOM	x	y	z	U
Ge1	0,01517(6)	0,33596(3)	0,35938(3)		C31	0,0992(6)	0,3900(3)	0,1217(3)	0,045(1)
Ge2	0,08627(6)	0,19100(3)	0,27433(4)		C32	0,0578(10)	0,4569(5)	0,1032(5)	0,082(2)
Ge3	-0,01535(6)	0,32844(3)	0,18061(3)		C33	0,1437(13)	0,5043(6)	0,0644(7)	0,107(3)
O1	0,0302(4)	0,2417(2)	0,3525(2)		C34	0,2599(12)	0,4832(6)	0,0381(7)	0,098(3)
O2	0,0742(4)	0,2476(2)	0,1939(2)		C35	0,3095(13)	0,4188(7)	0,0616(7)	0,119(4)
O3	-0,0409(4)	0,3674(2)	0,2701(2)		C36	0,2236(11)	0,3696(6)	0,1012(5)	0,098(3)
C1	-0,1182(6)	0,3523(3)	0,4351(3)	0,039(1)	H1	-0,0500(80)	0,4551(43)	0,4630(42)	0,0800
C2	-0,1151(7)	0,4163(4)	0,4776(4)	0,042(1)	H2	-0,1985(74)	0,4709(43)	0,3802(40)	0,0800
C3	-0,2062(8)	0,4252(4)	0,5364(5)	0,073(2)	H3	-0,3615(76)	0,3638(41)	0,5696(41)	0,0800
C4	-0,2977(8)	0,3731(4)	0,5508(4)	0,067(2)	H4	-0,3698(81)	0,2618(43)	0,5036(40)	0,0800
C5	-0,3045(9)	0,3116(5)	0,5106(5)	0,074(2)	H5	-0,2007(80)	0,2545(43)	0,4372(41)	0,0800
C6	-0,2130(7)	0,3011(4)	0,4509(4)	0,057(1)	H6	0,1785(80)	0,3566(43)	0,5028(43)	0,0800
C7	0,1854(5)	0,3788(3)	0,3810(3)	0,038(1)	H7	0,3966(77)	0,3904(40)	0,5226(42)	0,0800
C8	0,2415(7)	0,3732(4)	0,4526(4)	0,056(1)	H8	0,5699(79)	0,4444(39)	0,4108(40)	0,0800
C9	0,3713(8)	0,3983(4)	0,4670(4)	0,066(2)	H9	0,4201(78)	0,4647(41)	0,2900(43)	0,0800
C10	0,4444(8)	0,4284(4)	0,4100(4)	0,070(2)	H10	0,2222(74)	0,4176(40)	0,2693(43)	0,0800
C11	0,3877(7)	0,4355(4)	0,3392(4)	0,043(1)	H11	0,3264(77)	0,2523(43)	0,3640(40)	0,0800
C12	0,2600(7)	0,4107(3)	0,3244(4)	0,052(1)	H12	0,5384(78)	0,2171(40)	0,3917(44)	0,0800
C13	0,2712(6)	0,1656(3)	0,2902(3)	0,043(1)	H13	0,6561(70)	0,1214(40)	0,3194(39)	0,0800
C14	0,3532(7)	0,2060(4)	0,3360(4)	0,059(1)	H14	0,4792(77)	0,0319(43)	0,2319(40)	0,0800
C15	0,4876(9)	0,1879(4)	0,3447(5)	0,074(2)	H15	0,2752(74)	0,0601(42)	0,2416(39)	0,0800
C16	0,5411(10)	0,1317(5)	0,3070(5)	0,080(2)	H16	0,0245(78)	0,0612(43)	0,3518(43)	0,0800
C17	0,4613(9)	0,0912(5)	0,2604(5)	0,076(2)	H17	-0,0975(85)	-0,0075(44)	0,3321(46)	0,0800
C18	0,3256(8)	0,1092(4)	0,2506(4)	0,064(1)	H18	-0,2342(77)	-0,0437(44)	0,2541(40)	0,0800
C19	-0,0341(6)	0,1104(3)	0,2608(3)	0,040(1)	H19	-0,2385(77)	0,0536(41)	0,1432(44)	0,0800
C20	-0,0441(8)	0,0577(4)	0,3158(4)	0,063(2)	H20	-0,1205(74)	0,1395(44)	0,1621(42)	0,0800
C21	-0,1354(9)	0,0000(5)	0,3043(5)	0,073(2)	H21	-0,1446(82)	0,3379(41)	0,0266(45)	0,0800
C22	-0,2082(8)	-0,0043(4)	0,2421(4)	0,065(2)	H22	-0,3107(89)	0,3122(44)	0,0021(51)	0,0800
C23	-0,1992(8)	0,0451(4)	0,1886(4)	0,063(1)	H23	-0,5147(82)	0,2515(41)	0,0641(42)	0,0800
C24	-0,1133(7)	0,1042(4)	0,1962(4)	0,052(1)	H24	-0,4317(84)	0,2607(46)	0,1853(47)	0,0800
C25	-0,1872(6)	0,3115(3)	0,1378(3)	0,045(1)	H25	-0,2732(76)	0,2847(41)	0,2510(41)	0,0800
C26	-0,2118(8)	0,3176(4)	0,0609(4)	0,063(2)	H26	-0,0239(83)	0,4767(41)	0,1178(42)	0,0800
C27	-0,3404(11)	0,3021(5)	0,0327(5)	0,084(2)	H27	0,0949(88)	0,5238(45)	0,0572(48)	0,0800
C28	-0,4346(10)	0,2807(5)	0,0766(5)	0,083(2)	H28	0,3598(81)	0,3059(39)	-0,0165(43)	0,0800
C29	-0,4176(11)	0,2727(6)	0,1500(6)	0,099(3)	H29	0,3271(77)	0,3958(41)	0,0148(44)	0,0800
C30	-0,2907(8)	0,2891(4)	0,1842(5)	0,068(2)	H30	0,2466(78)	0,2921(41)	0,1005(42)	0,0800

ATOM	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ge1	0,0288(3)	0,0349(3)	0,0398(3)	-0,0051(2)	0,0001(2)	0,0008(2)
Ge2	0,0283(3)	0,0325(3)	0,0437(3)	-0,0031(2)	-0,0021(2)	0,0028(2)
Ge3	0,0359(3)	0,0393(3)	0,0397(3)	0,0015(2)	-0,0036(2)	0,0035(2)
O1	0,042(2)	0,034(2)	0,042(2)	-0,004(1)	-0,001(1)	0,001(1)
O2	0,044(2)	0,043(2)	0,044(2)	0,004(1)	0,001(1)	0,010(1)
O3	0,047(2)	0,043(2)	0,044(2)	-0,004(1)	-0,007(1)	0,016(2)

Abb. 1 zeigt die Konfiguration des 1-Moleküls (Ph 1 C1 – C6, Ph 2 C7 – C12, Ph 3 C13 – C18, Ph 4 C19 – C24, Ph 5 C25 – C30, Ph 6 C31 – C36). Tab. 2 enthält die Torsionswinkel, Bindungslängen und -winkel.

Tab. 2. Torsionswinkel ($\pm 0.3^\circ$), Bindungslängen (± 0.4 pm) und Bindungswinkel ($\pm 0.2^\circ$) des Ge₃O₃-Ringes von 1

	Ringtorsionswinkel [°]		Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]
Ge1O1 – Ge2O2	-18.4	Ge1 – O1	176.5	Ge1 – O1 – Ge2	127.7
O1Ge2 – O2Ge3	-16.3	O1 – Ge2	177.2	O1 – Ge2 – O2	107.0
Ge2O2 – Ge3O3	22.8	Ge2 – O2	177.5	Ge2 – O2 – Ge3	130.3
O2Ge3 – O3Ge1	3.3	O2 – Ge3	175.8	O2 – Ge3 – O3	108.1
Ge3O3 – Ge1O1	-28.5	Ge3 – O3	176.8	Ge3 – O3 – Ge1	127.9
O3Ge1 – O1Ge2	37.4	O3 – Ge1	177.4	O3 – Ge1 – O1	107.0

Konformation des 6-Ringes

Wie aus Abb. 1 und den Ringtorsionswinkeln in Tab. 2 ersichtlich, ist der Ge_3O_3 -6-Ring insgesamt nur wenig gewellt und im Bereich der Bindung $\text{Ge3}-\text{O3}$ fast planar (Torsionswinkel $\text{O2Ge3}-\text{O3Ge1}$ 3.3°), so daß die vorliegende 6-Ring-Konformation als „monoplanar“ bezeichnet werden kann. Diese Konformation ist asymmetrisch im Gegensatz zu der in der Einleitung diskutierten C_2 -symmetrischen Twist-Wanne-Konformation.

Der traditionelle Pseudorotationskreislauf der Twist-Wanne-Konformation nimmt einen Konformationswechsel an, der äquivalent einer Drehung des vorliegenden Moleküls ist (deshalb „Pseudorotation“) und über die 1,4-diplanare reine Wanne verläuft¹⁰⁻¹². Hierfür wurde ein mathematischer Formalismus entwickelt¹⁰, der bildlich auf der linken Seite der Abb. 2 in Form von Torsionswinkel-Diagrammen wiedergegeben ist. Bei 0° und 180° liegen die Enantiomere der Twist-Wanne-Konformation vor, die sich über die diplanaren (Torsionswinkel zweimal 0) Wannenkongformationen bei 30° , 90° und 150° ineinander umwandeln; dazwischen liegen in die Zeichnung nicht aufgenommene „pseudorotierte“ Twist-Wanne-Formen bei 60° und 120° . Wie schon früher ausgeführt⁸, „ist in jedem Falle zu einer Racemisierung der Verbindung das Durchlaufen der energetisch ungünstigen Wannenkongformation erforderlich“.

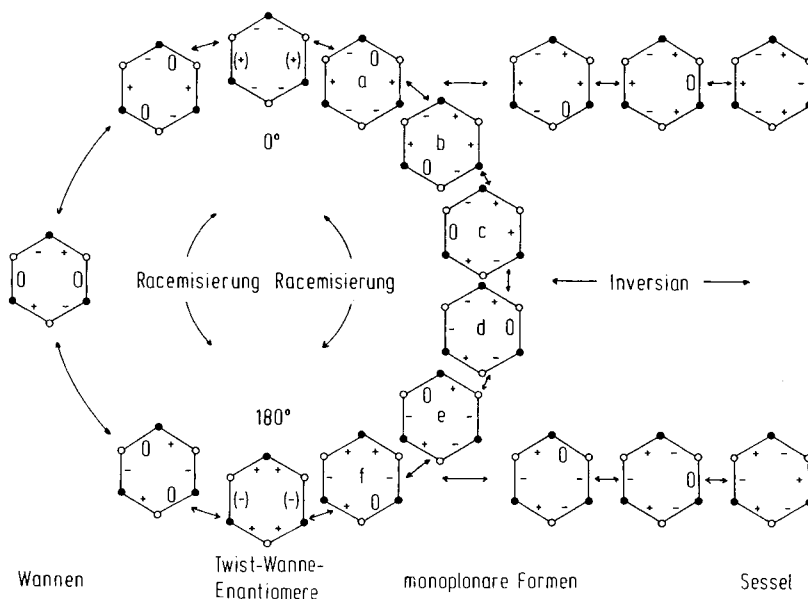


Abb. 2. Racemisierung der Twist-Wanne-Enantiomere (oben und unten; Torsionswinkelpaare +, - und (+), (-) mit jeweils gleichem Absolutbetrag) durch 1. traditionellen Pseudorotationskreislauf¹⁰⁻¹² über Wannenkongformationen (links; Torsionswinkelpaar +, - mit stets gleichem Absolutbetrag) und 2. über monoplanare Zwischenstufen (Mitte; Torsionswinkelpaar +, - mit stets gleichem Absolutbetrag; a, d und e entsprechen **1** in Abb. 1, c, b und f dem Enantiomeren); Sessel-Sessel-Inversion über monoplanare Zwischenstufen (rechts)

Fußend auf der gefundenen monoplanaren Konformation von **1** zeigt die Mitte der Abb. 2 eine Abfolge von sechs monoplanaren Zwischenstufen, die gleichfalls zu einem Chiralitätswechsel der Twist-Wanne-Enantiomeren führt. Dieser Prozeß erfordert nicht notwendigerweise eine zwischengeschaltete Rückkehr in eine pseudorotierte Ausgangskonformation nach jeder Zwischenstufe, sondern diese Zwischenstufen sind insgesamt als ein angeregter Zustand mit umlaufenden Null-Torsionswinkeln anzusehen. Aus jeder Position kann eine Rückkehr in jeweils ein Enantiomeres des Twist-Wanne-Grundzustandes erfolgen. Ein solcher Racemierungsprozeß dürfte energetisch günstiger sein als der bisher angenommene Pseudorotationskreislauf.

Ein Ablaufen der Racemisierung über diplanare Zwischenstufen ist nur im Falle von wenig gewellten Twist-Wanne-Konformationen anzunehmen. Für die analoge Verbindung $(\text{Ph}_2\text{SiO})_3$ wurde die Torsionswinkelfolge $+1.6, -10.4, +8.1, +4.0, -10.1, +6.7^\circ$ gefunden¹⁵⁾. Der Si_3O_3 -6-Ring ist insgesamt sehr flach, und die Konformation kann als 1,4-diplanar bezeichnet werden.

Die sechs monoplanaren Zwischenstufen in der Mitte von Abb. 2 können unter weiterem Umlauf der Null-Torsionswinkel durch zusätzliche Paare von monoplanaren Konformationen ergänzt werden, aus denen ein Übergang in die Standard-Sessel-Konformation eines 6-Ringes möglich ist. Die Abb. 2 erläutert damit neben der Twist-Wanne-Racemisierung einen Weg der Sessel-Sessel-Inversion über einen angeregten Zustand aus sich äquilibrierenden monoplanaren Konformationen; Wannen-artige Zwischenstufen sind bei diesem Inversionsweg nicht erforderlich.

Bindungslängen und -winkel im 6-Ring

Die Ge–O-Abstände liegen mit 176–178 pm an der oberen Grenze des Bereichs, der für andere Ge–O–Ge-Brückenbindungen gefunden wurde (173–177 pm^{13,16)}. Allgemeinere Ge–O-Abstände mit 4-koordiniertem Ge decken den gesamten Bereich von 170–185 pm ab (Literaturzusammenstellung Lit. ¹⁾); die Abstände im Ge_3O_3 -Ring sind demnach völlig normal.

M–X–M-Winkel mit M = Si, Ge, Sn liegen für X = S, Se, Te deutlich unterhalb des Tetraederwinkels ($95-105^\circ$ ⁵⁻⁹⁾), dagegen für X = O deutlich oberhalb des Tetraederwinkels (130° bis völlig linear 180° ¹³⁾). Die Ge–O–Ge-Winkel von $128-130^\circ$ in **1** bestätigen diesen allgemeinen Trend ($(\text{Ph}_2\text{SiO})_3$: Si–O–Si-Winkel $130-133^\circ$ ¹⁵⁾). Die Winkel am Ge-Atom sind, wie stets bei 4-koordiniertem Ge¹⁷⁾, nahe dem Tetraederwinkel.

Anordnung der Phenylsubstituenten

Von den sechs Phenylsubstituenten befinden sich drei in Axial- (Ph2, Ph3 und Ph5) und drei in Äquatorialstellung (Ph1, Ph4 und Ph6). Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen des Moleküls sind nur innerhalb einer Diphenylgermylengruppe und den beiden oberhalb der Ringebene stehenden axialen Phenylgruppen Ph2 und Ph3 möglich. Alle anderen benachbarten Phenylgruppen sind durch die dazwischenliegenden Sauerstoffatome zu weit voneinander entfernt. Die in Wechselwirkung stehenden Phenylgruppen zeigen alle nahezu Senkrechtstellung ihrer Ringebenen zueinander. Wie an den Strukturen des Phenylgruppen-reichen Homocyclus $(\text{Ph}_2\text{Ge})_6$ erläutert¹⁷⁾, ist dieses eine bevorzugte Ausrichtung von Phenylgruppen.

Kristallstruktur von 1

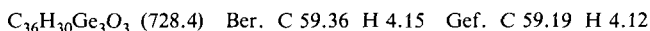
Die 1-Moleküle packen nach Art einer kubisch-innenzentrierten Kugelpackung. Die sich davon ableitende Zelle besitzt Gitterachsen in (011)-, (01 $\bar{1}$)- und (100)-Richtung zur monoklinen Elementarzelle und ist in x -Richtung gestaucht. Dadurch entsteht eine pseudotetragonale I-Zelle, die zu einer Verzerrung des Koordinationspolyeders der kubisch-innenzentrierten Struktur führt mit Übergang von (8 + 6)- zu (10 + 4)-Koordination.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Elementaranalyse: Mikroanalytisches Labor des Instituts für Organische Chemie der Univ. Mainz. – ^{13}C -NMR: Spektrometer WP 80 DS der Fa. Bruker, Karlsruhe. – Röntgenbeugung: Kappa-Diffraktometer CAD 4 der Fa. Enraf-Nonius, Delft/Holland.

Darstellung von 2,2,4,4,6,6-Hexaphenyl-1,3,5-trioxa-2,4,6-trigermacyclohexan (1) (vgl. Lit.¹⁴⁾): Eine Lösung aus 2.0 g (6.7 mmol) Ph_2GeCl_2 ¹⁸⁾, 2.0 g (50 mmol) NaOH und 1.0 g (56 mmol) H_2O in 250 ml Aceton wird 2 d unter Rückfluß gekocht. Nach Filtrieren und Absaugen des Lösungsmittels erhält man ein farbloses kristallines Produkt, das aus Aceton umkristallisiert wird. Ausb. 1.46 g (90%), farblose Quader, Schmp. 147 °C (Lit.¹⁹⁾ 147–149 °C). – ^{13}C -NMR (CDCl_3): Phenyl $\delta = 136.0$ (C-1), 133.6 (C-2,6), 128.2 (C-3,5), 130.3 (C-4).



Kristallvermessung von 1: Zur Bestimmung der Reflexintensitäten diente ein monoklines Prisma mit den Abmessungen $0.50 \times 0.24 \times 0.26 \text{ mm}^3$, das in eine Glaskapillare eingeschmolzen war. Gemessen wurde mit einem Vierkreisdiffraktometer im $\omega/2\theta$ -scan mit monochromatisierter Mo-Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$). Der Reflexverlauf der Standardreflexe (Meßinstabilität des Diffraktometers 0.04) zeigte einen Intensitätsabfall um 5.6%, der linear korrigiert wurde. Nach den üblichen Korrekturen und Absolutierung durch K -Kurve resultierten 6672 unabhängige $|F|^2$ -Werte (alle Reflexe bis $\sin \theta/\lambda = 0.65 \times 10^{-2} \text{ pm}^{-1}$); 3229 davon hatten eine Intensität von $I < 2 \sigma(I)$ und wurden nicht weiter verwendet.

*Kristallstrukturbestimmung von 1**): Die Lösung der Struktur erfolgte durch eine Patterson- und zwei Fourier-Synthesen. Verfeinert (Vollmatrix) wurde in zehn Cyclen mit isotropen Temperaturfaktoren für die C-Atome und anisotropen Temperaturfaktoren für Ge und O. Zwei anschließende Differenz-Fourier-Synthesen ließen alle H-Atome erkennen, deren Lageparameter in fünf weiteren Cyclen mitverfeinert wurden (konstantes isotropes U von 0.08). Die Verfeinerung (291 Parameter bei 3443 Observablen) konvergierte bei einem R -Wert von 0.049 (gewichteter R -Wert 0.054, Gewichtssetzung gemäß $w = k/(\sigma^2(F) + g \cdot F^2)$ mit $g = 0.0060$). Die Berechnungen erfolgten mit Hilfe des Programmsystems SHELX-76²⁰⁾ und lokalen Programmen²¹⁾ (Zeichnung: Programm PLUTO 78²²⁾) auf einer HB-66/80-Rechenanlage im Rechenzentrum der Universität Mainz. Tabellen der gemessenen und berechneten Strukturamplituden können angefordert werden.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50061, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 1) III. Mitteil.: *M. Dräger*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **423**, 53 (1976).
- 2) Zusammenfassende Diskussion und Literaturüberblick: *M. Dräger*, *Chem. Ber.* **114**, 2051 (1981).
- 3) *M. Dräger* und *L. Roß*, *Chem. Ber.* **108**, 1712 (1975); *M. Dräger*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 4) *M. Dräger*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **36**, 437 (1981).
- 5) *H.-J. Jacobsen*, Dissertation, Univ. Bielefeld 1977.
- 6) *B. Menzebach* und *P. Bleckmann*, *J. Organomet. Chem.* **91**, 291 (1975); *H.-J. Jacobsen* und *B. Krebs*, ebenda **136**, 333 (1975).
- 7) *G. Dittmar*, Diplomarbeit, Univ. Marburg 1965; zit. bei *H. Schumann*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **354**, 192 (1967).
- 8) *M. Dräger*, *A. Blecher*, *H.-J. Jacobsen* und *B. Krebs*, *J. Organomet. Chem.* **161**, 319 (1978).
- 9) *A. Blecher* und *M. Dräger*, *Angew. Chem.* **91**, 740 (1979); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **18**, 677 (1979).
- 10) *H. R. Buys* und *H. J. Geise*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5619.
- 11) *M. Bucourt*, *Top. Stereochem.* **8**, 159 (1974).
- 12) *G. M. Kellie* und *F. G. Riddell*, *Top. Stereochem.* **8**, 225 (1974).
- 13) *C. Glidewell* und *D. C. Liles*, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **34**, 119 (1978); *J. Organomet. Chem.* **174**, 275 (1979); weitere Literaturhinweise in diesen Arbeiten.
- 14) *F. Glockling* und *R. E. Houston*, *J. Chem. Soc.*, Dalton Trans. **1973**, 1357.
- 15) *N. G. Bokii*, *G. N. Zakharova* und *Yu. T. Struchkov*, *Zh. Strukt. Khim.* **13**, 291 (1972) [*Chem. Abstr.* **77**, 25794q (1972)].
- 16) *L. G. Kuz'mina* und *Yu. T. Struchkov*, *Zh. Strukt. Khim.* **13**, 946 (1972) [*Chem. Abstr.* **78**, 34902w (1973)].
- 17) *M. Dräger*, *L. Roß* und *D. Simon*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **466**, 145 (1980); *M. Dräger* und *L. Roß*, ebenda **476**, 95 (1981).
- 18) *W. P. Neumann* und *K. Kühlein*, *Liebigs Ann. Chem.* **702**, 17 (1967).
- 19) *W. Metlesics* und *H. Zeiss*, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 3324 (1960).
- 20) *G. Sheldrick*, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- 21) *M. Dräger* und *G. Gattow*, *Acta Chem. Scand.* **25**, 761 (1971).
- 22) *S. Motherwell*, Plotting Program for Cambridge Crystallographic Data, Cambridge 1978.

[205/81]