

Diazadiene als Steuerliganden in der homogenen Katalyse, VII¹⁾

Katalytische Darstellung und Struktur eines doppelt vicinal substituierten Cyclooctatetraens – 1,4,5,8-Tetrakis(*p*-tolyl-oxymethyl)-1,3,5,7-cyclooctatetraen

Rainer Diercks, Lutz Stamp und Heindirk tom Dieck*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 10. August 1983

Die katalytische Umsetzung von 2-Propinyl-*p*-tolylether (Propargyl-*p*-tolylether) mit dem Diazadien-nickelkomplex **4** führt zu einem hochsymmetrischen Cyclooctatetraenderivat **2**. ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren erlauben aus Symmetriegründen keine Unterscheidung zwischen drei möglichen Substitutionsmustern (1,3,5,7; 1,4,5,8; 1,2,5,6). Durch eine Röntgenstrukturanalyse wurden die Substituentenstellung und die Lage der Doppelbindungen bestimmt. Das gefundene, doppelt vicinale 1,4,5,8-Substitutionsmuster war für katalytisch dargestellte Cyclooctatetraene bis jetzt unbekannt; zugleich ist **2** das erste Cyclotetramere eines Propargylethers.

Diazadienes as Controlling Ligands in Homogeneous Catalysis, VII¹⁾

Catalytic Synthesis and Structure of a Cyclooctatetraene with Twofold Vicinal Substitution – 1,4,5,8-Tetrakis(*p*-tolyl-oxymethyl)-1,3,5,7-cyclooctatetraene

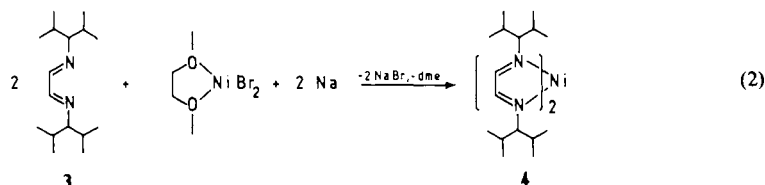
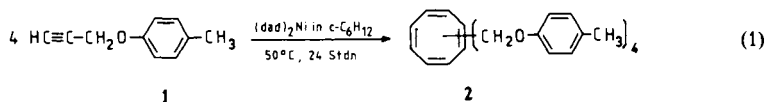
The catalytic reaction of 2-propynyl *p*-tolyl ether (propargyl *p*-tolyl ether) with the diazadiene nickel complex **4** gives a highly symmetrical cyclooctatetraene derivative **2**. ¹H NMR and ¹³C NMR spectra do not allow to distinguish between three possible substitution patterns (1,3,5,7; 1,4,5,8; 1,2,5,6). Double bond and substituent positions were determined by an X-ray structural analysis. The encountered pattern with a twofold vicinal substitution (1,4,5,8) was hitherto unknown for catalytically prepared cyclooctatetraenes. At the same time, **2** is the first cyclotetramer of a propargylic ether.

Während für die nickelkatalysierte Tetramerisierung von Acetylen seit den Arbeiten von *Reppe*²⁾ eine Vielzahl von Katalysatoren bekannt ist, findet man in der Literatur nur wenige Beispiele für die katalytische Cyclotetramerisierung substituierter Alkine, wobei praktisch immer in beträchtlichen Anteilen Trimere und auch andere Oligomere gebildet werden³⁾. Tetramerisierungen von Propargylethern HC≡C–CH₂–OR sind nicht bekannt.

Bereits früher haben wir gezeigt, daß sich Propargylalkohol mit Katalysatoren vom Typ (dad)₂Ni (dad = 1,4-Diaza-1,3-dien) mit Ausbeuten > 98% zu stellungsisomeren Cyclooctatetraenen umsetzen läßt⁴⁾. Um genauere Auskunft zu Isomerenfragen zu bekommen, haben wir die Reaktion auf einen Propargylether ausgedehnt, der kristallisierende Produkte liefert.

Synthese und spektroskopische Eigenschaften

2-Propinyl-*p*-tolylether (Propargyl-*p*-tolylether) (**1**) wurde aus 2-Propinylbromid und *p*-Cresol nach *Williamson* dargestellt und unter Schutzgasatmosphäre nach Gl. (1) katalytisch umgesetzt.



Als Katalysator wurde **4** eingesetzt, das aus dem sterisch anspruchsvollen Diazidien **3** und Dibromo(1,2-dimethoxyethan)nickel unter reduzierenden Bedingungen nach Gl. (2) entsteht⁴⁾.

Gegenüber Propargylalkohol reagierte der sperrige Ether **1** wesentlich langsamer. Deshalb wurde mit einem relativ kleinen Substrat/Katalysator-Verhältnis (22:1) gearbeitet. Das nach 24stdg. Reaktionszeit erhaltene hellbraune Rohprodukt **2** zeigte bereits im ¹H-NMR-Spektrum im olefinischen Bereich um 6 ppm und im CH₃-Bereich nur je 1 Signal. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren einer aus Aceton/Ethanol umkristallisierten Probe weisen für die CH₂-Protonen ein AB-Muster, für die aromatischen Protonen ein AA'BB'-Muster und für die Methylgruppen ein Singulett auf. **2** muß demnach ein hochsymmetrisches Cyclotetrameres sein (s. u.). Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt dementsprechend neben den 4 aromatischen nur 2 olefinische Signale sowie für die Methylen- und Methylgruppen-Kohlenstoffe jeweils ein Signal⁵⁾.

Symmetriediskussion

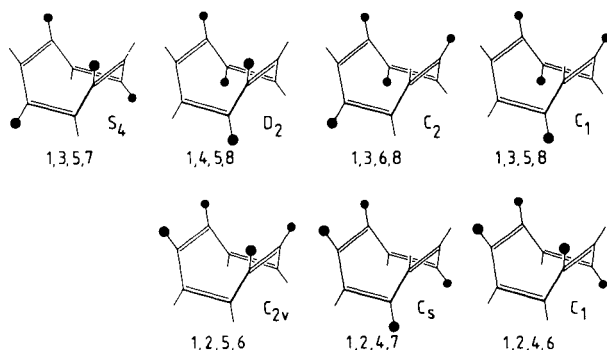
Die einfache Cyclotetramerisierung von 1-Alkinen kann im Prinzip zu 4 stellungsisomeren tetrasubstituierten Cyclooctatetraenen führen, von denen die drei Paare in den Spalten Doppelbindungsisomere darstellen*¹⁾.

Unabhängig von der Tatsache, daß tetrasubstituierte COTs der Symmetrie *D*₂, *C*₂ und *C*₁ chiral sind, erwartet man doch für alle, auch die achiralen COTs, Nichtäquivalenz der CH₂-Wasserstoffe, da am starren COT-Ring jede Doppelbindung selbst eine Chiralitätsebene enthält (Abb. 1).

Die Anwesenheit dieser Chiralitätsebene gibt Anlaß zu der beobachteten Diastereotopie der methylenischen Protonen im ¹H-NMR-Spektrum mit ²*J*_{HH} = 12.7 Hz.

Von den hier aufgeführten tetrasubstituierten COTs lassen sich aufgrund ihrer Symmetrie die drei Isomeren 1,3,5,7 (*S*₄), 1,4,5,8 (*D*₂) und 1,2,5,6 (*C*_{2v}) anhand der ¹H- und

*¹⁾ Zur eindeutigen Bezeichnung der Substituentenstellung und Doppelbindungslage wird jeweils ein Substituent in „1-Stellung“ placiert. Damit ist die Zählrichtung am Ring über die 1-Doppelbindung festgelegt. Die weiteren Substituenten erhalten in der Reihenfolge ihrer Nennung möglichst niedrige Nummern.



^{13}C -NMR-Daten prinzipiell nicht unterscheiden. Alle müßten qualitativ die beobachteten, einfachen NMR-Muster liefern, die übrigen Isomeren gäben kompliziertere Spektren. Bisher wurden hochsymmetrische tetrasubstituierte COT-Derivate aus katalytischen Reaktionen ohne Beweis immer als 1,3,5,7-Derivate beschrieben³⁾.

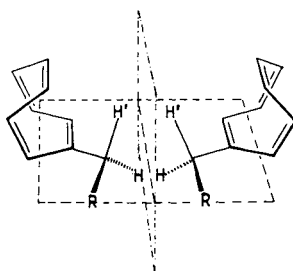


Abb. 1. Enantiomerenpaar monosubstituierter Cyclooctatetraene mit Chiralitätsebene (gestrichelt)

Da auch ein chemischer Abbau durch Ozonolyse nicht zwischen 1,3,5,7- und 1,2,5,6-Substitution, d. h. zwischen alternierender und doppelt vicinaler Substituentenstellung unterscheiden läßt, haben wir zur Bestimmung des Substitutionsmusters und der Lage der Doppelbindungen Kristalle von **2** einer röntgenographischen Strukturanalyse unterworfen.

Röntgenstrukturanalyse von **2**^{*)}

Die Verbindung **2** ($\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{O}_4$, Molmasse 584,8) kristallisiert aus Ethanol/Aceton (1 : 1) in Form farbloser Kristalle. Alle untersuchten Kristalle zeigten Zwillingsbildung. Trotzdem konnten mit einem Kristall von ca. $0,5 \times 0,5 \times 0,5 \text{ mm}^3$ hinreichend gute Daten gewonnen werden, um die Struktur zu lösen. **2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ Molekülen in der Elementarzelle. Aus 23 Reflexen, die auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer (Syntex $P2_1$, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator) gemessen wurden, ergaben sich folgende Zell-

^{*)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer 50554, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 1. Atomlageparameter von 2 mit Standardabweichungen

ATOM	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
C1	0.8016 (7)	0.6070 (6)	0.9638 (4)	0.070 (7)
C2	0.9025 (7)	0.6881 (7)	0.9691 (4)	0.078 (8)
C3	0.9177 (7)	0.8104 (7)	1.0313 (4)	0.081 (8)
C4	0.8209 (7)	0.8926 (6)	1.0371 (4)	0.073 (7)
C5	0.6802 (7)	0.8834 (6)	0.9783 (4)	0.071 (7)
C6	0.5797 (7)	0.8002 (7)	0.9748 (4)	0.071 (7)
C7	0.5934 (7)	0.6969 (7)	1.0253 (4)	0.074 (7)
C8	0.6930 (7)	0.6163 (6)	1.0220 (4)	0.068 (7)
C10	0.8059 (8)	0.4858 (6)	0.8998 (4)	0.078 (8)
C11	0.6095 (7)	0.4961 (5)	0.7851 (4)	0.065 (7)
C12	0.6599 (8)	0.6023 (6)	0.7649 (4)	0.076 (8)
C13	0.5908 (8)	0.6431 (6)	0.6905 (4)	0.082 (8)
C14	0.4722 (8)	0.5807 (6)	0.6391 (4)	0.074 (8)
C15	0.4247 (8)	0.4779 (6)	0.6606 (4)	0.077 (8)
C16	0.4912 (8)	0.4317 (6)	0.7326 (4)	0.076 (8)
C40	0.8540 (8)	1.0134 (6)	1.0995 (4)	0.081 (8)
C41	0.7195 (7)	1.0017 (5)	1.2147 (4)	0.063 (7)
C42	0.6292 (7)	1.0651 (6)	1.2694 (4)	0.074 (7)
C43	0.6007 (8)	1.0195 (6)	1.3403 (4)	0.080 (8)
C44	0.6604 (8)	0.9131 (6)	1.3624 (4)	0.073 (8)
C45	0.7520 (8)	0.8540 (6)	1.3088 (4)	0.080 (8)
C46	0.7783 (8)	0.8943 (6)	1.2353 (4)	0.079 (8)
C50	0.6608 (7)	0.9767 (6)	0.9165 (4)	0.073 (7)
C51	0.7636 (7)	0.9977 (5)	0.7901 (4)	0.067 (7)
C52	0.7151 (8)	1.1134 (6)	0.7854 (4)	0.077 (8)
C53	0.7371 (8)	1.1674 (6)	0.7161 (5)	0.086 (9)
C54	0.8130 (8)	1.1085 (6)	0.6508 (4)	0.079 (8)
C55	0.8610 (8)	0.9946 (6)	0.6582 (4)	0.080 (8)
C56	0.8399 (7)	0.9378 (6)	0.7262 (4)	0.075 (7)
C80	0.7042 (7)	0.5218 (6)	1.0843 (4)	0.074 (7)
C81	0.8714 (7)	0.4992 (5)	1.2107 (4)	0.063 (6)
C82	0.9790 (7)	0.5607 (5)	1.2739 (4)	0.070 (7)
C83	1.0347 (8)	0.5040 (6)	1.3434 (4)	0.075 (8)
C84	0.9898 (8)	0.3912 (6)	1.3506 (4)	0.074 (8)
C85	0.8824 (9)	0.3319 (6)	1.2859 (5)	0.089 (9)
C86	0.8258 (7)	0.3855 (5)	1.2149 (4)	0.072 (7)
C140	0.3962 (10)	0.6311 (7)	0.5598 (4)	0.106 (11)
C440	0.6240 (9)	0.8630 (7)	1.4395 (4)	0.099 (10)
C540	0.8347 (11)	1.1680 (7)	0.5747 (5)	0.115 (11)
C840	1.0511 (10)	0.3305 (7)	1.4266 (5)	0.107 (11)
O10	0.6667 (5)	0.4440 (4)	0.8548 (3)	0.076 (5)
O40	0.7405 (5)	1.0547 (4)	1.1460 (3)	0.077 (5)
U50	0.7502 (5)	0.9322 (4)	0.8541 (3)	0.083 (5)
O80	0.8276 (5)	0.5652 (4)	1.1463 (3)	0.078 (5)

parameter: $a = 941.0(6)$, $b = 1113.2(7)$, $c = 1588.7(10)$ pm; $\alpha = 100.04(5)$, $\beta = 98.65(5)$, $\gamma = 90.05(5)^\circ$. $V = 1.6194 \times 10^9$ pm³; $d_r = 1.20$ g · cm⁻³; $\mu = 0.42$ cm⁻¹.

Für die Registrierung der Intensitäten wurde der Kristall im Beugungsbereich $2\Theta \leq 52^\circ$ (hkl -Bereich: $0/-15/-21$ bis $13/15/21$) mit $\Theta/2\Theta$ -Scan vermessen. Es ergaben sich 6404 symmetrie-unabhängige Reflexe, von denen 3452 mit $F > 4.1\sigma(F)$ als beobachtet angesehen wurden. Lorentz- und Polarisationskorrekturen wurden vorgenommen, Absorptionseffekte wurden vernachlässigt.

Die Lösung der Struktur erfolgte durch Direkte Methoden mit Hilfe des Programms MULTAN⁶⁾. Im Anschluß an eine Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate im Vollmatrixverfahren (SHELX⁷⁾) mit isotropen Temperaturfaktoren wurden die Positionen der Wasserstoffatome chemisch sinnvoll berechnet. Die endgültige Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für C und O (und isotropen für H) ergab einen R -Wert von 0.119 ($R_w = 0.108$). Die maximale Restelektronendichte betrug $0.32 e \cdot \text{Å}^{-3}$. Torsionswinkel und beste Ebenen wurden

mit dem Programm XANADU⁸⁾ berechnet, die Zeichnungen mit dem Programm ORTEP⁹⁾ angefertigt.

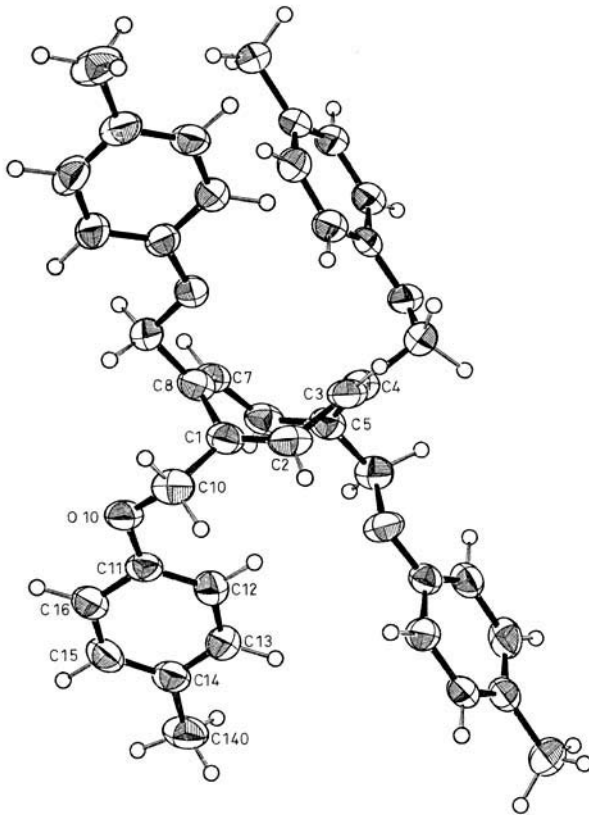


Abb. 2. Molekülstruktur von **2** mit Numerierungsschema

Abb. 2 zeigt die Molekülstruktur von **2** mit dem Numerierungsschema. Tab. 1 verzeichnet die Atomkoordinaten, Tab. 2 ausgewählte Bindungslängen, Bindungswinkel und Diederwinkel. Bindungslängen und -winkel des Tolyrests sind nicht mit aufgeführt.

Die Winkelsummen aus drei Winkeln an den Substitutionszentren des Achtrings betragen 360° innerhalb der Fehlergrenzen, was sp^2 -Hybridisierung belegt. Die Symmetrie des Achtrings ist kaum gestört, die Bindungslängenalternanz scheint etwas stärker zu sein als im unsubstituierten Cyclooctatetraen¹⁰⁾. Der für einen verzwilligten Kristall noch recht gute *R*-Wert von ca. 0.011 läßt genauere Analysen zwar nicht zu, Substitutionsmuster und Lage der Doppelbindungen sind indes eindeutig.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von **2** mit Standardabweichungen sowie Dieder- und Interplanarwinkel (°)

C1-C2	129.3(10)	C2-C1-C8	124.0(6)	C1-C2-C3-C4	56.0
C2-C3	152.9(10)	C3-C2-C1	124.8(6)	C2-C3-C4-C5	4.4
C3-C4	129.3(10)	C4-C3-C2	125.9(6)	C3-C4-C5-C6	-65.2
C4-C5	149.3(9)	C5-C4-C3	123.6(6)	C4-C5-C6-C7	3.7
C5-C6	131.1(10)	C6-C5-C4	124.3(7)	C5-C6-C7-C8	57.2
C6-C7	150.9(11)	C7-C6-C5	124.9(6)	C6-C7-C8-C1	5.0
C7-C8	129.9(9)	C8-C7-C6	124.6(6)	C7-C8-C1-C2	-67.1
C8-C1	147.0(10)	C1-C8-C7	124.9(7)	C8-C1-C2-C3	-5.4
C1-C10	154.6(9)	C1-C10-O10	112.7(5)	C10-C1-C8-C80	60.3
C4-C40	152.7(9)	C4-C40-O40	114.3(6)	C40-C4-C5-C50	-61.0
C5-C50	154.3(10)	C5-C50-O50	103.1(5)		
C8-C80	155.9(10)	C8-C80-O80	102.9(5)	O10-C10-C1-C2	139.8
C10-C10	143.0(8)			O10-C10-C1-C8	-47.6
C40-C40	142.1(9)	C10-O10-C11	118.3(5)	O40-C40-C4-C3	137.9
C50-C50	142.0(8)	C40-O40-C44	118.7(5)	O40-C40-C4-C5	-48.9
C80-C80	142.9(7)	C50-O50-C55	118.8(5)	O50-C50-C5-C4	103.6
		C80-O80-C88	118.4(5)	O50-C50-C5-C5	-73.8
O10-C11	137.8(7)			O80-C80-C8-C7	105.8
O40-C44	136.6(8)	C2-C1-C10	118.1(6)	O80-C80-C8-C1	-73.3
O50-C55	137.8(8)	C8-C1-C10	117.5(6)		
O80-C88	137.5(8)	C3-C4-C40	120.1(6)		
		C5-C4-C40	115.9(6)		
		C4-C5-C50	115.3(6)		
		C6-C5-C50	120.3(6)		
		C1-C8-C80	115.5(6)	C1, C2, C5, C6 - C3, C4, C7, C8	0.2
		C7-C8-C80	119.5(6)	C1, C6, C7, C8 - C2, C3, C4, C5	87.4
				C1, C2, C3, C8 - C4, C5, C6, C7	92.2

Schlußfolgerungen

Die möglicherweise aus sterischen Vorstellungen abgeleitete Vermutung, daß die bei katalytischer Cyclotetramerisierung substituierter Alkine entstehenden hochsymmetrischen Verbindungen die 1,3,5,7-Derivate sind, ist nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse offenbar unzutreffend. Bemerkenswert ist nicht allein die vicinale Stellung der Substituenten, sondern auch der Befund, daß bei diesem Ether offenbar kein weiteres Isomeres gebildet wird. Falls bei der ersten Verknüpfung zweier 1-Alkine an der katalytisch aktiven Species die sterisch anspruchsvolle Kopplung der substituierten Zentren vermieden wird, muß doch spätestens bei der schrittweisen oder direkten Bildung der C₈-Einheit zweimal eine Verknüpfung substituierter Zentren erfolgen. Die in der Literatur³⁾ angegebenen Substitutionsmuster cyclischer Tetramerer bedürfen daher kritischer Überprüfung, zumal auch die möglichen Doppelbindungsisomeren vielfach in der Diskussion unberücksichtigt geblieben sind.

Diese Arbeit wurde durch Mittel der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt. R. Diercks dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Promotionsstipendium.

Experimenteller Teil

Alle katalytischen Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff in Schlenk-Apparaturen durchgeführt. Lösungsmittel wurden über Natrium getrocknet und mit Stickstoff gesättigt, das

monomere Alkin unter Stickstoff umkondensiert. Das Diazadien **3**¹¹⁾ und die Komplexe Dibromo(1,2-dimethoxyethan)nickel¹²⁾ und $(dad)_2Ni$ (**4**)⁴⁾ wurden nach Literaturmethoden synthetisiert. – IR-Spektren: Unicam SP 1100 Spektrometer. – NMR-Spektren: Bruker WH 270 und Bruker WP 80 SY-FT.

2-Propinyl-*p*-tolylether (1): In 150 ml absol. Ethanol werden 2.87 g (125 mmol) Natrium und anschließend 13.5 g (125 mmol) *p*-Cresol gegeben. Nach weiterer Zugabe von 11.9 g (100 mmol) 2-Propinylbromid sowie einer Spatelspitze Kaliumiodid wird 5 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in die fünffache Menge Wasser gegeben, ausgeethert, die Etherphase neutral gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Durch Umkondensation i. Vak. werden 9.9 g **1** erhalten (Ausb. 68%, bez. auf 2-Propinylbromid). – IR (Film): 3310 (H–C=), 2130 cm^{-1} (C≡C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.23 (s; CH₃), 2.42 (t, ⁴*J* = 2.4 Hz; ≡CH), 4.54 (d; CH₂), 6.76, 6.87, 6.99 und 7.10 (H_{arom.}).

1,4,5,8-Tetrakis(*p*-tolylloxy)methyl-1,3,5,7-cyclooctatetraen (2): Zu einer Lösung von 348 mg (62 mmol) $(dad)_2Ni$ (**4**) in 10 ml Cyclohexan werden unter Stickstoff 2.0 g (13.7 mmol) **1** gegeben. Die zunächst violette Lösung verfärbt sich bei Raumtemp. langsam nach Grün und wird im Verlauf von Stunden schließlich braun. Der Ansatz wird 24 h auf 50 °C erwärmt und danach Lösungsmittel und nicht umgesetztes Alkin abgezogen, in Ether aufgenommen, unlösliche Bestandteile (ca. 300 mg) abfiltriert, mit 2 N HCl gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Ethers bleibt ein hellbraunes Öl zurück (900 mg, 45% Ausb., bez. auf **1**), das in heißem Ethanol/Aceton (1:1) gelöst wird. Aus einer ersten bei Raumtemp. erhaltenen Kristallfraktion (ca. 400 mg) wurden die zur Röntgenstrukturbestimmung nötigen Kristalle ausgewählt. Weiteres Einengen der Mutterlauge ergibt feinere Kristalle von **2**. Schmp. 78 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.09 (d) und 6.85 (d; H_{arom.}), 6.00 (s; H_{olef.}), 4.68 und 4.56 (je d, ²*J* = 12.7 Hz; CH₂), 2.30 (s; CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 156.5 (C11), 138.7 (C1), 130.1 (C14), 129.8 (C2), 129.4 (C13/15), 115.2 (C12/16), 70.0 (C10) und 20.5 (C140) (Numerierung s. Abb. 2).

C₄₀H₄₀O₄ (584.8) Ber. C 82.16 H 6.90 Gef. C 82.55 H 7.07

- 1) VI. Mittel.: *H. tom Dieck* und *R. Diercks*, *Angew. Chem.* **95**, 801 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 778 (1983).
- 2) *W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager* und *T. Toepel*, *Liebigs Ann. Chem.* **560**, 1 (1948).
- 3) Zusammenfassungen in: ^{3a)} *P. W. Jolly* und *G. Wilke*, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. II, S. 95, Academic Press, New York 1975. – ^{3b)} *P. W. Jolly*, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, S. 649, *G. Wilkinson, F. G. A. Stone* und *E. W. Abel*, eds., Pergamon Press, London 1982.
- 4) *H. tom Dieck, M. Svoboda* und *J. Kopf*, *Z. Naturforsch., Teil B* **33**, 1381 (1978).
- 5) Die Zuordnung erfolgte durch J.-mod-Technik und unter Berücksichtigung literaturbekannter chemischer Verschiebungen: *E. Breitmaier* und *W. Voelter*, ¹³C NMR Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim, New York 1978.
- 6) *P. Main, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. Declercq* und *M. M. Woolfson* (1978). MULTAN 78. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data, Univ. of York, England, and Louvain-la-Neuve, Belgium.
- 7) *G. M. Sheldrick* (1977). SHELX 77. Program for Crystal Structure Determination, Univ. of Cambridge, England.
- 8) *P. Roberts* und *G. Sheldrick*, XANADU, Program for Crystallographic Calculations, Cambridge 1975.
- 9) *C. K. Johnson*, ORTEP. Report ORNL-3794, revised, Oak Ridge National Laboratories, Tennessee (1965).
- 10a) *J. Bordner, R. G. Parker* und *R. H. Stanford*, *Acta Crystallogr., Ser. B* **28**, 1069 (1972). – 10b) *O. Bastiansen, L. Hedberg* und *K. Hedberg*, *J. Chem. Phys.* **27**, 1311 (1957). – 10c) *M. Traetteberg*, *Acta Chem. Scand.* **20**, 1724 (1966).
- 11) *H. tom Dieck* und *M. Svoboda*, *Chem. Ber.* **109**, 1657 (1976).
- 12) *Inorg. Synth. (F. A. Cotton, Hrsg.)*, Vol. **13**, 162 (1972).

[276/83]