

Elektronendichteverteilung in den Bindungen von Cyclobutadien-Derivaten

Hermann Irgartinger* und Matthias Nixdorf

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 28. September 1987

An Hand von Tieftemperatur-Röntgenbeugungsmessungen wurden für die Cyclobutadienderivate **2** (110 K) und **3** (123 K) die Deformationsdichten ermittelt. In den Vierringen sind die Dichtemaxima der CC-Doppelbindungen (0.58 bzw. $0.57 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) deutlich höher als die Maxima der Einfachbindungen (0.30 bzw. $0.37 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$). Die Fehlordnungseffekte in **3** sind bei der tiefen Temperatur drastisch reduziert. Die CC-Einfach- und Doppelbindungen der Vierringe sind gebogen (**2**: 16° bzw. 7°). Die Bindungen in den Siebenringen von **2** zeigen eine geringfügige Biegung.

Electron Density Distributions in the Bonds of Cyclobutadiene Derivatives

On the basis of low-temperature X-ray diffraction measurements the deformation densities of the cyclobutadiene derivatives **2** (110 K) and **3** (123 K) have been determined. The density maxima of the CC double bonds in the four-membered rings (0.58 and $0.57 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, respectively) are significantly higher than the corresponding maxima of the single bonds (0.30 and $0.37 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$). The disorder effects of **3** are drastically reduced at low temperature. The CC single and double bonds of the four-membered rings are bent (**2**: 16° and 7° , respectively). The bonds of the seven-membered rings in **2** show also small bending effects.

Mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen konnten die Molekularstrukturen der Cyclobutadien-Derivate **1–3** bestimmt werden¹⁾. Obwohl aus den Ergebnissen der Bindungslängen die eindeutig nicht-quadratischen Strukturen für die Vierringe geklärt sind, tragen weitere Informationen über die Elektronendichteverteilung in den Bindungen von **1–3** zum besseren Verständnis des Bindungssystems der Cyclobutadiene bei. Experimentelle Ergebnisse zur Elektronendichteverteilung in chemischen Bindungen liefern die Deformationsdichten nach der X-X-Methode²⁾. Erste qualitative Ergebnisse an Hand von Differenzdichten aus Raumtemperaturdaten von **1** und quantenmechanische Berechnungen ergaben für den Vierring gebogene Bindungen³⁾. Zur Ermittlung quantitativer Resultate haben wir die Deformationsdichten von **2** und **3** an Hand von Tieftemperaturmessungen bestimmt.

Raumtemperaturmessung¹⁾ wird daher die CC-Doppelbindung um 0.015 \AA länger gefunden (Abb. 1). Die Ausschaltung von Bindungseffekten und die Reduzierung von thermischen Schwingungseffekten, die sich besonders an der Peripherie des Moleküls auswirken, führen zu längeren Werten für die CC-Bindungen zwischen den Methylengruppen im Siebenring [$1.522(3) \text{ \AA}$ bei Raumtemperatur¹⁾; $1.531(1) \text{ \AA}$ bei 110 K; Abb. 1].

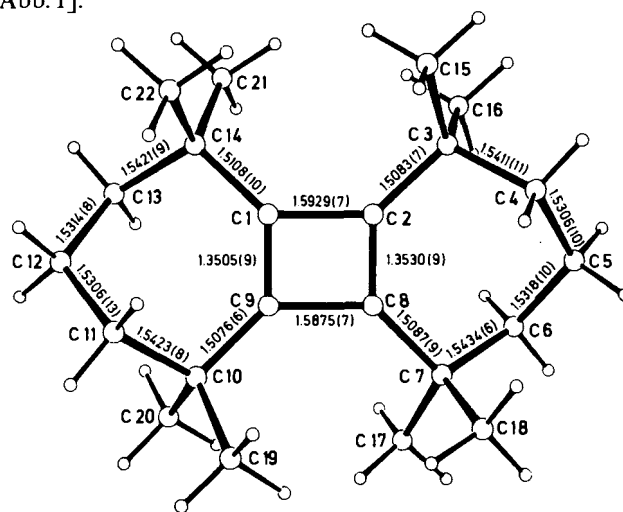
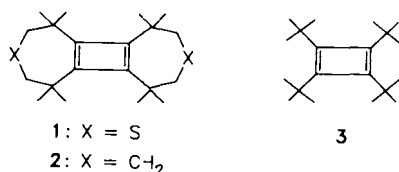


Abb. 1. Bindungslängen (Å) von **2** bei 110 K

Tieftemperaturstruktur (110 K) von **2**

Das Cyclobutadiensystem **2** tritt in zwei Kristallmodifikationen auf, die das Molekül in zwei unterschiedlichen Konformationen enthalten¹⁾. Zur Deformationsdichtebestimmung haben wir die chirale Konformation (D_2) mit twistförmigen Siebenringen herangezogen. Die Messungen wurden bei 110 K vorgenommen und die Verfeinerung nur mit Daten aus dem Hochwinkelbereich ($1.15 > \sin \Theta/\lambda > 0.66 \text{ \AA}^{-1}$) durchgeführt. Dadurch werden die Einflüsse der Valenzelektronen, deren Streuteile vor allem im niedrigen Winkelbereich hervortreten, bei der Verfeinerung der Atomkoordinaten weitgehend ausgeschaltet²⁾. Im Vergleich zur

Deformationsdichten von **2**

Die Deformationsdichten wurden mit Daten aus dem Brechungswinkelbereich $\sin \Theta/\lambda < 0.66 \text{ \AA}^{-1}$ berechnet. Sie sind in Abb. 2–4 dargestellt. Die Standardabweichung der Deformationsdichte in allgemeinen Lagen abseits der Atompositionen beträgt $0.025 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ⁴⁾. Die Deformationsdichtemaxima liegen alle im Bereich der CC-Bindungen. Das niedrigste Maximum ist mit $0.24 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ immer noch zehnmal

größer als die Fehlergrenze. Die Diskussion wird mit den Durchschnittswerten chemisch äquivalenter Bindungen geführt. Die höchsten Dichtemaxima (0.58 eÅ^{-3}) finden sich auf den CC-Doppelbindungen (Abb. 2), während die Dichten (0.30 eÅ^{-3}) der langen Vierringbindungen wesentlich niedriger liegen. Auf Grund der starken Dehnung und somit Schwächung dieser Bindung ist dieser Wert sogar niedriger als der Durchschnitt (0.34 eÅ^{-3}) bei den übrigen CC-Einfachbindungen. Bedingt durch den π -Anteil der CC-Doppelbindung ist die Elektronendichte dieser Bindung senkrecht zur Ringebene deutlich elongiert (Abb. 3). Die Elektronendichteverteilung der CC-Einfachbindung im Vierring weicht ebenfalls, wenn auch nicht so stark wie bei der Doppelbindung, von einer rotationssymmetrischen Verteilung ab (Abb. 3). Dies ist vermutlich die Folge einer cyclischen Konjugation in diesem $[4n]$ Annulen, die als Stabilisierungsbeitrag des Cyclobutadiens diskutiert wird^{5,6}. Die Deformationsdichte (0.39 eÅ^{-3}) der $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^3)$ -Bindung vom

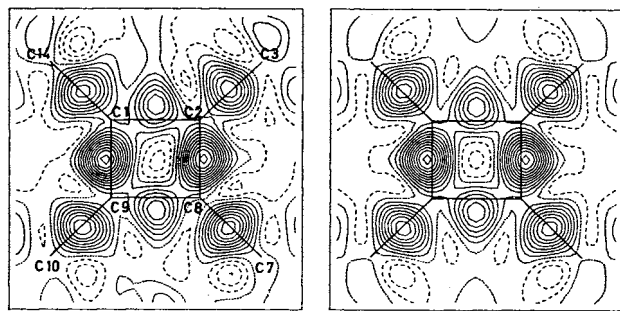


Abb. 2. Deformationsdichten (eÅ^{-3}) innerhalb der Vierringebene von 2. Links: individuell bestimmte Dichten. Rechts: nach der Symmetrie mm gemittelte Dichten. Konturintervall 0.05 eÅ^{-3} . Negative Werte gestrichelt

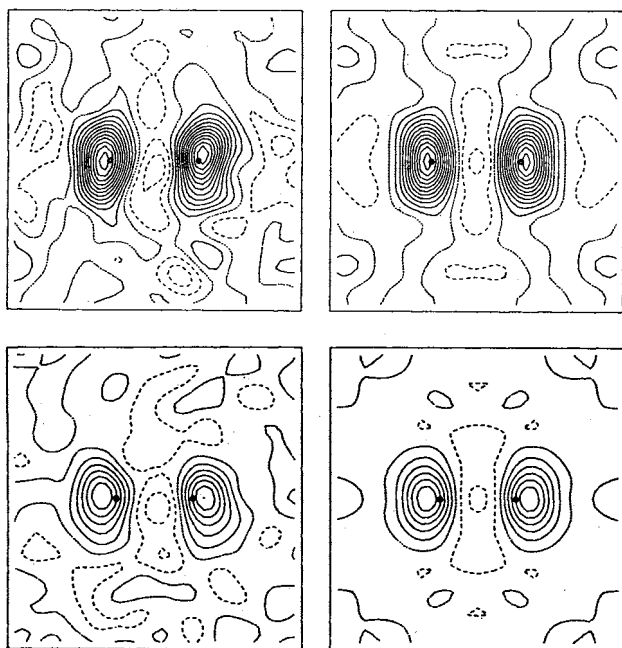


Abb. 3. Deformationsdichten in Schnitten senkrecht zum Vierring von 2 durch die Mittelpunkte der Bindungen. 1. Reihe: Doppelbindungen; 2. Reihe: Einfachbindungen. Links: individuelle, rechts: gemittelte (mm) Dichten

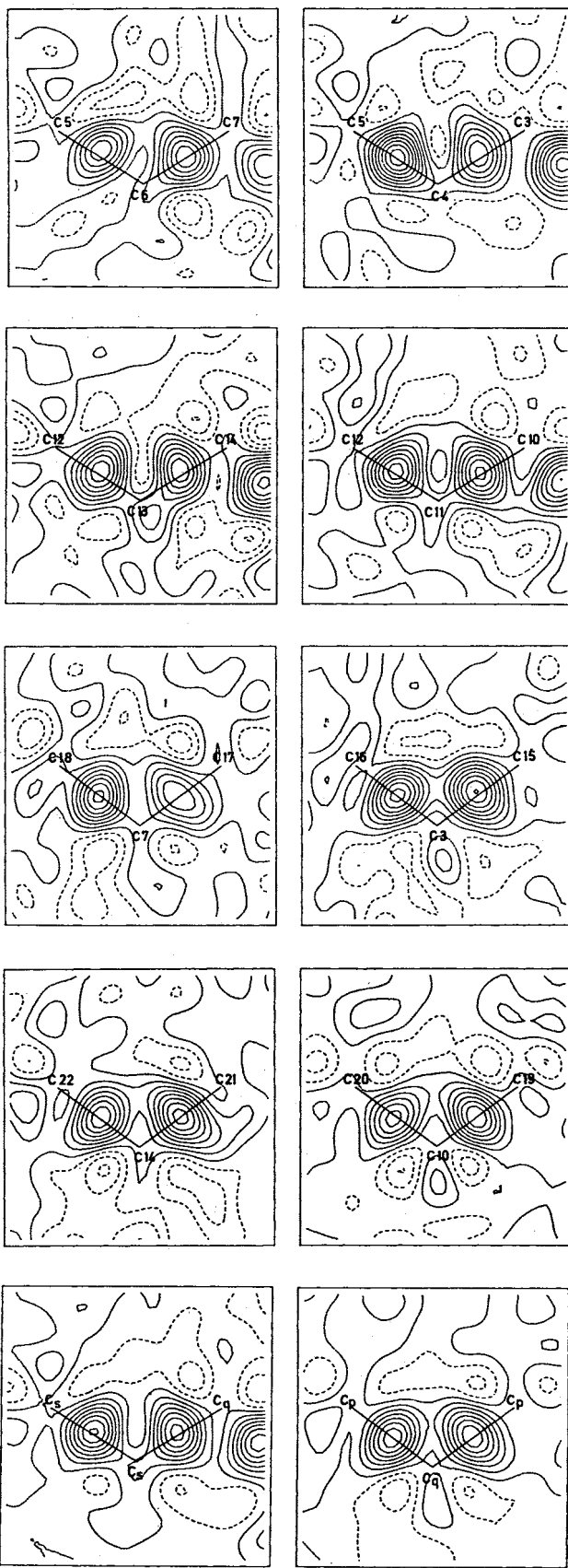


Abb. 4. Deformationsdichten in den CCC-Bindungen des Siebenrings und an den quartären C-Atomen (q: quartär, s: sekundär, p: primär). Letzte Reihe: gemittelte Dichten von chemisch äquivalenten Schnitten

Vierring zum quartären C-Atom ist höher als der Wert ($0.34 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) für die $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^3)$ -Bindungen. Sämtliche Dichtemaxima der Vierringbindungen sind von ihren Bindungsachsen weg nach außen verschoben (Abb. 2). Damit liegt ein experimenteller Beweis für gebogene Bindungen in diesem Cyclobutadien-System vor. Die beiden unterschiedlichen Bindungstypen des Vierrings sind verschieden stark gebogen. Während die Maxima der Einfachbindung um 0.23 \AA von der Kernverbindungsline zwischen den C-Atomen abweichen, liegt der entsprechende Wert für die stärkere Doppelbindung bei nur 0.08 \AA . Daraus ergeben sich Verbiegungen der Bindungen von 16° bzw. 7° . Die Verbindungslinien zwischen Cyclobutadien-Kohlenstoffatom und den Maxima der Deformationsdichten schließen somit einen Winkel von 113° ein. Dieser Wert kommt dem idealen Winkel von 120° zwischen den Bindungsorbitalen eines sp^2 -hybridisierten C-Atoms näher als der formale Bindungswinkel von 90° .

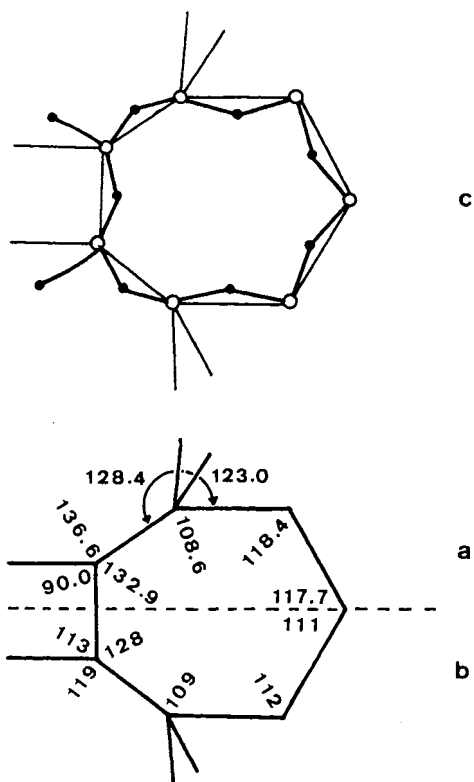


Abb. 5. a) Nach chemischer Äquivalenz aus den bei 110 K gemessenen Werten gemittelte Bindungswinkel ($^\circ$) von **2**
 b) Aus den Deformationsdichtekarten (Abb. 2–4) ermittelte Winkel, die von den Verbindungslinien vom jeweiligen C-Atom zu den benachbarten Dichtemaxima der Bindungselektronen eingeschlossen werden
 c) Schematische Darstellung der Lage der Deformationsdichtemaxima

Die Maxima der Deformationsdichte im Siebenring (Abb. 2 und 4) liegen ebenfalls nicht exakt auf den Verbindungslinien der Atome, d. h. die Bindungen sind geringfügig gebogen. Der absolute Betrag der Abweichungen ist zwar relativ gering, die Richtung für unabhängig bestimmte äquivalente Bindungen aber stets die gleiche. Die Abweichungen

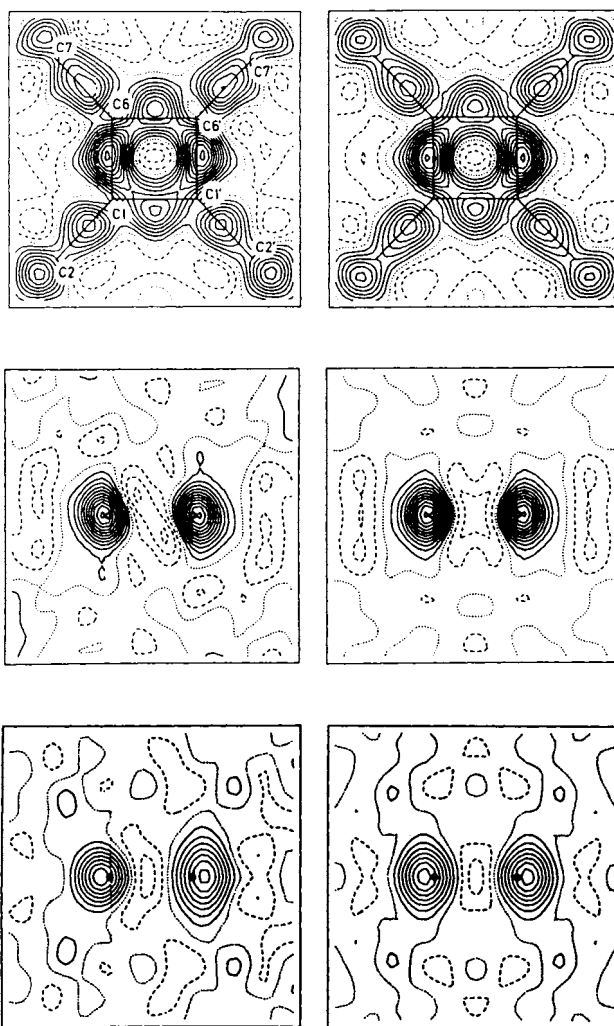


Abb. 6. Deformationsdichten von **3** in Schnitten innerhalb der Vierringebene, senkrecht zur Doppel- und Einfachbindung durch deren Mittelpunkte. Rechts jeweils gemittelte Dichten

sind aus der Mittelung über alle unabhängig bestimmten Deformationsdichten deutlich zu erkennen (Abb. 4). Daraus resultieren Winkel zwischen den Verbindungslinien der Atome zu den Dichtemaxima, die den Winkelwerten für sp^2 - und sp^3 -hybridisierte C-Atome deutlich näher kommen als die formalen Bindungswinkel (Abb. 5). Obwohl der Bindungswinkel (Abb. 5a) am quartären C-Atom im Siebenring nicht vom Normwert abweicht, sind die von diesem C-Atom ausgehenden Siebenringbindungen gebogen. Die entsprechenden Bindungsorbitale folgen nämlich der gleichen Drehrichtung wie die Verkippung der Dimethylmethylengruppe, die durch die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen¹⁾ verursacht wird (Abb. 5a und 5c).

Deformationsdichten von **3**

Die bei Raumtemperatur auftretenden Fehlordnungerscheinungen im Bereich des Vierrings von **3** und die dadurch bedingte Äquilibrierung der Vierringbindungen sind bei 123 K stark reduziert^{1,7)}. Der deutliche Unterschied in den

Bindungslängen der alternierenden CC-Einfach- und -Doppelbindungen des Vierrings bei dieser Temperatur sollte auch in den Deformationsdichten zum Ausdruck kommen^{1b)}. Tatsächlich entspricht die Deformationsdichteverteilung (Abb. 6) weitgehend den Verhältnissen in **2** (Abb. 2). Die Dichtemaxima der Doppelbindungen (0.57 e\AA^{-3}) sind höher als die der Einfachbindungen (0.37 e\AA^{-3}); letztere sind stärker gebogen als die Doppelbindungen. Die Winkel zwischen Ring-C-Atom und den benachbarten Dichtemaxima (Abb. 5) kommen dem Idealwinkel für ein sp^2 -hybridisiertes C-Atom wesentlich näher als die formalen Bindungswinkel. Die stärkere Verschmierung der Elektronendichten von **3** im Vergleich zu **2** ist vermutlich durch noch vorhandene Reste von Fehlernungen verursacht, die auch bei dieser Temperatur noch nicht vollständig ausgeheilt sind. Nach einer neuesten, detaillierten Untersuchung der Fehlernung beträgt ihr Anteil bei dieser Temperatur noch 15–30%⁷⁾. Die Standardabweichungen (0.04 e\AA^{-3}) der Deformationsdichten in den allgemeinen Lagen der CC-Bindungen von **3** liegen höher als bei **2**. Insbesondere die Dichten der Vierer-Einfachbindungen auf der zweizähligen Achse sind mit hohen Standardabweichungen (0.057 e\AA^{-3}) behaftet. Die Fehlergrenzen liegen somit bei **3** deutlich höher als bei **2**.

Die Dichtemaxima in den Bindungen der *tert*-Butylgruppen von **3** liegen ebenso wie die Maxima in den Bindungen von den quartären C-Atomen zu den Methylgruppen in **2** auf den Bindungsachsen (Abb. 7).

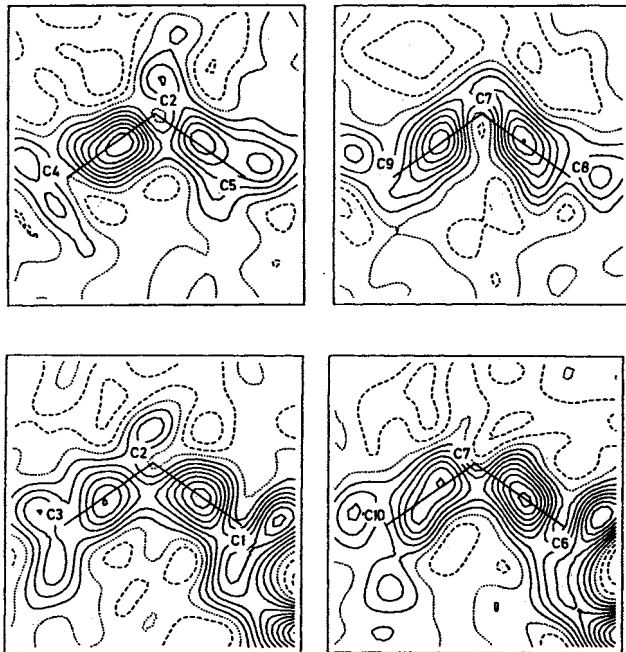


Abb. 7. Deformationsdichten in den *tert*-Butylgruppen von **3**

Differenzdichtebestimmungen im Vierring von **3** bei der deutlich höheren Temperatur von 243 K lassen keine signifikanten Unterschiede in den Dichten der Vierringbindungen erkennen, da offenbar der Anteil an Fehlernung zu hoch ist¹⁾.

Den Herren Professoren *A. Krebs* (Hamburg) und *G. Maier* (Gießen) danken wir für Substanzproben der Cyclobutadienderivate, Herrn *H. Rodewald* für seine Hilfe bei Röntgenmessungen, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Zur Erfassung der Tieftemperaturdaten ($110 \pm 1 \text{ K}$) von **2** wurde der gleiche Kristall und die gleiche Meßapparatur wie zur Ermittlung der Struktur bei Raumtemperatur verwendet¹⁾. Zur Kühlung des im Mark-Röhrchen unter Schutzgas eingeschlossenen Kristalls während der Messung diente ein Leybold-Heraeus-Tieftemperaturzusatz NCD1. Um Vereisungen zu vermeiden, wurde das Diffraktometer mit einem Plastikzelt umhüllt. Aus den Beugungswinkeln für $\text{Mo-K}\alpha_1$ - und $-\text{K}\alpha_2$ -Strahlung von 41 Reflexen hoher Ordnung ermittelten wir die Gitterkonstanten von **2** bei 110 K: $a = 11.464(1)$, $b = 9.148(1)$, $c = 10.527(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 115.62(1)^\circ$, $\beta = 69.26(1)^\circ$; $\gamma = 88.32(2)^\circ$; $D_{\text{ber.}} = 1.10 \text{ Mg/m}^3$; Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$.

Tab. 1. Anzahl der bei 110 K gemessenen Reflexe und ihre Verteilung auf die unterschiedlichen Brechungswinkelbereiche

a) Zur Messung

$\sin \Theta / \lambda$	F_m	F_D	S
bis 0.662	14168	4402	3.2
0.662–0.96	18065	3949	4.5
0.96–1.15	4660	1542	3.0

b) Zur Verfeinerung

$\sin \Theta / \lambda$	F_D	F_o	F_u	F_{bu}	R
bis 0.664	4423	3789 ^{*)}	634	238	0.041
0.664–1.15	5470	5396	74	38	0.035
0.0–1.15	9893	9185 ^{*)}	708	273	0.038

c) Zur Berechnung der Deformationsdichte

$\sin \Theta / \lambda$	F_D	F_o	F_u
bis 0.662	4402	3767 ^{**)}	235

F_m = Anzahl gemessener Reflexe.

F_D = Anzahl der unabhängigen Reflexe im Datensatz.

F_o = Anzahl der beobachteten Reflexe [$F^2 / [\sigma(F^2)]^2 \leq 7$].

F_u = Anzahl der unbeobachteten Reflexe ($F = \sqrt{\sigma(F^2)}$ gesetzt).

F_{bu} = Anzahl der in der Verfeinerung benutzten unbeobachteten Reflexe ($|F_{\text{calc}}| > |F_{\text{obs}}|$).

R = konventioneller R-Wert.

S = Anzahl der Meßsätze.

^{*)} = davon erhielten wegen Extinktion zwei das Gewicht Null.

^{**)} = davon wurde ein Reflex ausgeschlossen, weil $|\Delta F| > 10$.

Informationen zur Datenerfassung stehen in Tab. 1. Zunächst wurden die Intensitäten eines vollständigen Datensatzes bis $\sin \Theta / \lambda = 0.66 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen. Mit diesen Werten wurde die Struktur von **2** bei 110 K bestimmt und anschließend die Reflexintensitäten bis 1.15 \AA^{-1} berechnet. All jene Reflexe, deren kalkulierte Strukturamplituden größer als 3.0 waren, wurden auf dem Diffraktometer eingestellt und genau vermessen. Insgesamt wurden 36893 Reflexe mit $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung und $\omega - 2\Theta$ -Abtastung vermessen, so daß jeder Reflex 3–4.5fach bestimmt war (Tab. 1). Die Mindestabtast-

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^5$) und Temperaturfaktoren ($\times 10^4$) in \AA^2 von **2** bei 110 K (U_{eq} ist ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors)

Atom	x	y	z	$U_{eq} \times 10^4$
C1	24554(5)	59324(6)	58619(5)	110(2)
C2	24805(5)	48937(6)	41830(5)	109(2)
C3	23347(5)	31779(6)	32244(6)	119(2)
C4	17554(6)	32569(7)	21332(6)	141(2)
C5	25902(7)	35470(8)	7995(7)	171(2)
C6	33807(6)	48760(7)	11431(6)	151(2)
C7	27449(8)	65517(6)	26295(6)	118(2)
C8	25247(5)	62687(6)	39984(5)	105(2)
C9	24515(5)	73145(6)	56937(5)	104(2)
C10	22778(5)	91228(6)	67870(5)	114(2)
C11	16223(6)	94001(7)	84541(6)	151(2)
C12	23886(8)	86713(8)	90559(7)	180(3)
C13	31833(6)	68936(7)	79889(7)	154(2)
C14	25831(6)	55637(6)	70797(6)	124(2)
C15	13606(7)	26296(8)	42787(8)	175(3)
C16	36027(7)	18824(7)	23116(8)	176(2)
C17	37449(8)	76895(8)	25481(7)	166(2)
C18	15136(6)	73465(8)	26892(7)	165(2)
C19	13519(7)	101863(7)	66006(7)	167(2)
C20	35432(6)	97133(7)	65201(7)	162(2)
C21	35301(8)	38986(8)	63007(8)	184(3)
C22	13036(7)	54913(9)	81810(8)	180(3)

weite in Θ betrug 0.9° bei einer Meßzeit von 0.36 s pro 0.01° . Alle hundert Reflexe und später ($\Theta > 28^\circ$) alle fünfzig Reflexe wurden die Intensitäten der Eichreflexe bestimmt. Eine numerische Absorptionskorrektur⁸⁾ mit Hilfe eines Gaußschen Gitters, das 512 Punkte enthielt, wurde durchgeführt. Der unabhängige Datensatz enthielt 9893 Reflexe, davon wurden 708 als unbeobachtet betrachtet [$F^4/[\sigma(F^2)]^2 < 7$] und erhielten den Grenzwert $\sqrt{\sigma(F^2)}$ als Strukturamplitude (Tab. 1). Die Übereinstimmung ($\Sigma \Delta F^2/\Sigma F^2$) mehrfach gemessener und symmetrieäquivalenter Reflexe betrug 0.038. Für die Reflexe bis $\sin \Theta/\lambda = 0.66 \text{ \AA}^{-1}$ ergab sich der Wert zu 0.022. Die Verfeinerung begann mit den Koordinaten der Raumtemperaturstruktur¹⁾. Die Parameter der Wasserstoffatome ergaben sich aus einer Verfeinerung aller Atomkoordinaten, der anisotropen Temperaturfaktoren der Kohlenstoffatome, der isotropen Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome und des Skalenfaktors nach F^2 im Vollmatrixverfahren mit den Reflexen aus dem Bereich bis 0.66 \AA^{-1} . Der konventionelle R-Wert betrug 0.041. In diese Verfeinerung gingen 3787 beobachtete [$F^4 > 7\sigma^2(F^2)$] und 238 unbeobachtete Reflexe ein (Tab. 1). Pro Variable wurden demnach 11.7 Meßwerte benutzt. Anschließend wurden die Orts- und Temperaturparameter der Kohlenstoffatome und der Skalenfaktor mit den 5396 beobachteten und 38 unbeobachteten Reflexen hoher Ordnung aus dem Winkelbereich ($\sin \Theta/\lambda$) von 0.66 bis 1.15 \AA^{-1} verfeinert. Pro Variable gingen 27.3 Reflexe in die Rechnung ein. Der R-Wert belief sich auf 0.035. Der Skalenfaktor, der zur Ermittlung der Deformationsdichten verwendet werden sollte, resultierte aus einer Verfeinerung mit dem gesamten Datensatz (9183 beobachtete und 273 unbeobachtete Reflexe) bei festgehaltenen molekularen Parametern⁹⁾. Der R-Wert betrug 0.038. Einzelheiten der Messung und Verfeinerung stehen in Tab. 1, die Atomkoordinaten und gemittelten anisotropen thermischen Parameter in Tab. 2. Die Streufak-

toren wurden den International Tables for X-Ray Crystallography¹⁰⁾ entnommen. Die Deformationsdichten wurden durch Fouriersynthese mit den Differenzstrukturfaktoren von 3766 beobachteten Reflexen [$F^4 > \sigma^2(F^2)$] der Tieftemperaturmessung im Brechungswinkelbereich bis 0.66 \AA^{-1} für $\sin \Theta/\lambda$ berechnet (Tab. 1). Zur Berechnung der Strukturfaktoren des Molekülmodells wurden die Parameter der Kohlenstoffatome aus der Verfeinerung mit den Reflexen hoher Ordnung ($\sin \Theta/\lambda > 0.66$; „HO-refinement“²⁾) und die Parameter der Wasserstoffatome aus der Verfeinerung bis $\sin \Theta/\lambda = 0.66 \text{ \AA}^{-1}$ verwendet. Der Skalenfaktor wurde nach dem oben beschriebenen Verfahren bestimmt. Eine Analyse der thermischen Parameter nach Hirshfeld¹¹⁾ ergab eine durchschnittliche Abweichung von 0.0003 \AA^2 . Sie ist nicht größer als die Fehlergrenze der Schwingungsparameter und liegt deutlich unterhalb des kritischen Werts von 0.001 \AA^2 . Für die Fouriersummationen zur Bestimmung der Deformationsdichten wurden Ebenen durch das Molekül gelegt und im Bereich der Bindungen innerhalb der Ebenen an Gitterpunkten die Dichte berechnet. Dem rechteckigen Punktraster lagen Schrittweiten von 0.125 bzw. 0.1 \AA zugrunde. Die Standardabweichungen der Deformationsdichte wurde mit 4402 Reflexen (beobachteten und unbeobachteten) bis 0.66 \AA^{-1} für $\sin \Theta/\lambda$ nach bekannter Formel berechnet⁴⁾.

Das Verfahren der Verfeinerung von **3**, das bereits beschrieben wurde¹⁾, verlief analog zu **2**. Die Meßtemperatur betrug 123 K ^{1,12)}.

CAS-Registry-Nummern

2: 72931-47-6 / **3**: 66809-05-0

- 1) ^{1a)} H. Irngartinger, M. Nixdorf, N. H. Riegler, A. Krebs, H. Kimling, J. Pocklington, G. Maier, K.-D. Malsch, K.-A. Schneider, *Chem. Ber.* **121** (1988) 673, vorstehend. Ein Teil der Ergebnisse ist in einem Tagungsbericht erwähnt: Electron Distributions and the Chemical Bond, P. Coppens, M. B. Hall, Ed.), Plenum Press, New York 1982. — ^{1b)} H. Irngartinger, M. Nixdorf, *Angew. Chem.* **95** (1983) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 403.
- 2) P. Coppens, *Angew. Chem.* **89** (1977) 33; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 32.
- 3) H. Irngartinger, H.-L. Hase, K.-W. Schulte, A. Schweig, *Angew. Chem.* **89** (1977) 194; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 187.
- 4) B. Rees, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **32** (1976) 483.
- 5) T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* **36** (1980) 343.
- 6) N. L. Bauld, T. L. Welscher, J. Cessac, R. L. Holloway, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 6920.
- 7) J. D. Dunitz, H. Irngartinger, C. Krüger, M. F. Maverick, M. Nixdorf, Y. Wang, *Angew. Chem.*, zur Publikation angenommen.
- 8) P. Coppens, L. Leiserowitz, D. Rabinovich, *Acta Crystallogr.* **18** (1965) 1035.
- 9) J. L. de Boer, A. Vos, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **35** (1979) 1809; H. R. van der Wal, J. L. de Boer, A. Vos, *ibid.*, *Sect. A*, **35** (1979) 685.
- 10) *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- 11) F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **32** (1976) 239.
- 12) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52742 für **2** und CSD-50369 für **3**^{1b)}, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[269/87]