

252. Die Strukturen der mittleren Ringverbindungen V. 1,6-*trans*-Diaminocyclodecan-dihydrochlorid

von **Effi Huber-Buser** und **J. D. Dunitz**

(5. X. 61)

Trikline Modifikation

Die in einer früheren Publikation¹⁾ beschriebene Struktur der triklinen Modifikation des 1,6-*trans*-Diaminocyclodecan-dihydrochlorids wurde durch Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate unter Verwendung dreidimensionaler Daten verfeinert.

1. *Messungen.* – Die 16 Netzebenen hkl ($L = 0-3$), Hkl ($H = 0-3$) und $h\bar{h} + Xl$ ($X = 0-3$) wurden auf 30°-Präzessionsaufnahmen (MoK α -Strahlung) erhalten und in üblicher Weise verarbeitet (vgl. ¹⁾). Es wurden dabei 1006 Reflexionen beobachtet, wovon 10 vierfach, 248 dreifach und 433 zweifach. Durch Berücksichtigung dieser mehrfachen Beobachtungen einzelner Reflexionen konnten die relativen F -Werte der 16 Netzebenen auf einen gemeinsamen Maßstab gebracht und die Streuungen der Einzelbeobachtungen abgeschätzt werden²⁾.

2. *Strukturverfeinerung*³⁾4). – Die Funktion $Q = \sum [F_{beob.} - (1/k) F_{ber.}]^2$ wurde mit einem iterativen Verfahren minimalisiert. Als Daten wurden alle 1006 gemessenen F -Werte zusammen mit einem entsprechenden Grenzwert für 300 Reflexionen, deren Intensitäten unter der Beobachtungsgrenze lagen, verwendet. Als Grenzwert wurde $F_{min.}$ willkürlich 2,00 k gesetzt. Die nicht beobachtbaren Reflexionen gaben nur dann einen Beitrag bei Q , falls $F_{ber.}$ grösser war als $F_{min.}$ Die Vernachlässigung eines Gewichtungsfaktors bei der Minimalisierung wirkt sich hauptsächlich dahin aus, dass die am Schluss der Verfeinerung berechneten Streuungen nicht sehr zuverlässig sind.

Als Ausgangsparameter für die Rechnung der $F_{ber.}$ dienten die früher veröffentlichten Kristallkoordinaten und B -Werte für alle Atome ausser Wasserstoff. Es wurden nun vier Verfeinerungszyklen gerechnet, unter Verwendung der berechneten Verschiebungen, wobei Q von 562,3 auf 257,0 sank. In den beiden ersten Zyklen wurden die Temperaturfaktoren isotrop, in den beiden letzten anisotrop behandelt, wobei $\exp[-B(\sin^2\theta/\lambda^2)]$ für die einzelnen Atome durch $\exp[-(b_{11}h^2 + b_{12}hk + b_{13}hl + b_{22}k^2 + b_{23}kl + b_{33}l^2)]$ ersetzt wird.

Nach diesen vier Zyklen konnte man annehmen, dass ein beträchtlicher Anteil von ΔF von den Beiträgen der Wasserstoff-Atome herrührte, besonders für Reflexionen kleinerer Ordnung. Um einen möglichst guten experimentellen Hinweis auf die Lage der Wasserstoffe zu erhalten, haben wir nun eine drei-dimensionale FOURIER-Synthese mit den Koeffizienten $F_{beob.} - F_{ber.}$ durchgeführt. Da die Wasserstoff-Atome nur bei kleinem Streuwinkel einen Beitrag zu den Strukturfaktoren liefern, wurden nur Reflexionen mit $\sin^2\theta/\lambda^2 \leq 0,13$ verwendet. Die Figur zeigt, dass es möglich ist, alle in der Differenzsynthese auftretenden Maxima mit Wasserstoff-Atomen zu vereinbaren. Die so erhaltenen Lagen sind natürlich nur sehr grob.

Als letzte Stufe wurde ein fünfter Verfeinerungszyklus gerechnet, wobei die Beiträge der Wasserstoff-Atome in die Strukturfaktorrechnung eingeschlossen wurden, ohne verfeinert zu werden (B für Wasserstoff wurde willkürlich 2,00 Å^2 gewählt). Als Resultat dieser Rechnung fiel Q auf 203,5.

¹⁾ IV. Mitt.: EFFI HUBER-BUSER & J. D. DUNITZ, *Helv.* 43, 760 (1960).

²⁾ EFFI HUBER-BUSER, Dissertation ETH, Zürich 1961.

³⁾ Zur Ausführung der Verfeinerung wurde uns freundlicherweise vom CERN, Genf-Meyrin, an drei aufeinanderfolgenden Tagen je ca. eine Stunde Rechenzeit, der MERCURY-Computer zur Verfügung gestellt.

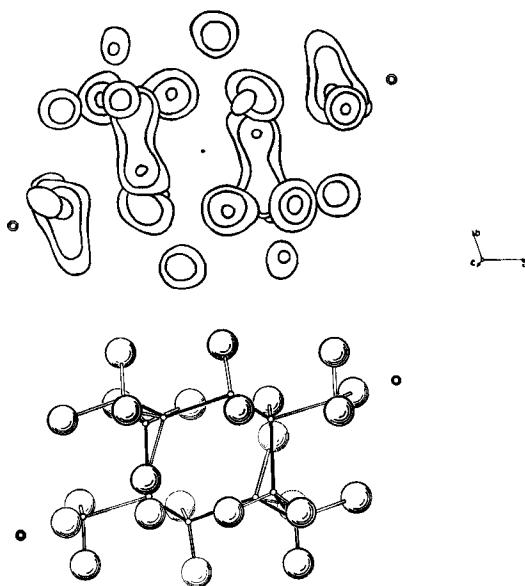
⁴⁾ Für Programme siehe O. S. MILLS & J. S. ROLLETT, in «Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Structure Analysis», p. 107, Pergamon Press 1961.

Die endgültigen Koordinaten (diejenigen von Zyklus 5) der Chlor-, Stickstoff- und Kohlenstoff-Atome mit den dazugehörigen σ -Werten sind in Tab. 1 angegeben. Die entsprechenden anisotropen b_{ij} -Werte wurden auf ein orthogonales molekulares Achsensystem (Trägheitsachsen des Kohlenstoff-Gerüsts) transformiert und die Länge und Richtungskosinusse der Hauptachsen des B -Ellipsoids für jedes Atom in diesem System bestimmt. Die Transformation der Basisvektoren des triklinen Koordinatensystems in das molekulare orthogonale ist gegeben durch:

$$\begin{aligned}(1,0,0) &\rightarrow (-3,35453; -7,90313; -2,76552 \text{ \AA}) \\(0,1,0) &\rightarrow (4,30605; 1,79384; -4,07045 \text{ \AA}) \\(0,0,1) &\rightarrow (3,91968; -2,04328; 4,34611 \text{ \AA})\end{aligned}$$

Die Länge und Richtungskosinusse der Hauptachsen sind in Tab. 2 aufgeführt. Die aus der Differenzsynthese erhaltenen Wasserstoff-Koordinaten finden sich in Tab. 3 (A).

Da sich eine Tabelle sämtlicher $F_{\text{beob.}}$ - und $F_{\text{ber.}}$ -Werte in der Dissertation von EFFI HUBER-BUSER²⁾ befindet, verzichten wir hier auf die Wiedergabe. Der R -Faktor beträgt 10,9%.



Dreidimensionale Differenz-FOURIER-Synthese und Ansicht der Molekel

Die Kurven gleicher Elektronendichte beginnen mit $0,4 e/\text{\AA}^3$ und sind in Abständen von $0,2 e/\text{\AA}^3$ eingezeichnet. Die so erhaltene restliche Elektronendichte entspricht den bei der Strukturfaktorrechnung ausgeschlossenen Wasserstoff-Atomen. Die kleinen Kreise kennzeichnen die Lage der Chlor-Atome.

Tabelle 1. Aus der Verfeinerung erhaltene Atom-Koordinaten sowie deren Standardabweichungen

	x/a	y/b	z/c	$\sigma(x)$ \AA	$\sigma(y)$ \AA	$\sigma(z)$ \AA
Cl	0,47201	0,21402	-0,25840	0,002297	0,002089	0,001878
N	0,38839	0,24325	0,21958	0,006911	0,006622	0,006469
C 1	0,20612	0,15812	0,15003	0,008744	0,007993	0,007642
C 2	0,14790	-0,10660	0,12975	0,008530	0,006979	0,007335
C 3	0,14370	-0,24192	-0,09844	0,008081	0,007725	0,007985
C 4	0,03863	-0,20185	-0,29663	0,009252	0,008610	0,007521
C 5	-0,14235	-0,28510	-0,31834	0,008310	0,007930	0,007357

Tabelle 2. *Temperaturfaktoren der Atome*

	$B(\text{\AA}^2)$ isotrop Zyklus 2	$B(\text{\AA}^2)$	Zyklus 5		
			Richtungskosinusse		
Cl	1,882	2,021	0,860	0,110	0,498
		2,257	0,108	0,915	-0,389
		1,440	-0,499	0,388	0,775
N	2,054	1,566	0,969	0,238	0,068
		1,997	-0,144	0,766	-0,626
		2,172	-0,202	0,596	0,777
C 1	2,211	1,909	0,803	-0,588	0,101
		2,429	0,595	0,800	-0,074
		1,851	-0,037	0,119	0,992
C 2	2,014	0,847	0,852	-0,220	0,476
		2,145	0,006	0,912	0,410
		2,473	-0,524	-0,346	0,778
C 3	2,215	1,565	0,812	-0,053	0,582
		1,657	0,239	0,938	-0,249
		2,902	-0,533	0,341	0,774
C 4	2,458	1,603	0,701	-0,441	-0,560
		2,793	0,251	0,888	-0,386
		2,530	0,668	0,130	0,733
C 5	2,065	0,948	0,699	-0,667	0,258
		2,426	0,630	0,404	-0,663
		2,661	0,338	0,626	0,703

Tabelle 3. *Wasserstoff-Koordinaten*

	A) Beobachtete Werte aus 3-dim. Diff. FOURIER-Synthese			B) Berechnete Koordinaten unter Annahme einer C_{2v} -Symmetrie bei jedem Kohlenstoff-Atom		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
H1	0,175	0,190	-0,030	0,174	0,202	-0,015
H2	0,030	-0,170	0,140	0,028	-0,165	0,169
	0,210	-0,160	0,240	0,223	-0,155	0,261
H3	0,090	-0,410	-0,090	0,105	-0,429	-0,093
	0,280	-0,180	-0,120	0,266	-0,202	-0,126
H4	0,075	-0,270	-0,440	0,065	-0,279	-0,450
	0,105	-0,000	-0,330	0,079	-0,016	-0,301
H5	-0,190	-0,260	-0,470	-0,200	-0,279	-0,487
	-0,180	-0,470	-0,310	-0,184	-0,471	-0,310
HN1	0,410	0,230	0,070			
HN2	0,410	0,230	0,380			
HN3	0,430	0,410	0,230			

3. *Resultate.* – Die früher veröffentlichten Ergebnisse werden durch die jetzige Strukturverfeinerung nicht wesentlich verändert; sie sind bestätigt und in ihrer Genauigkeit erheblich verbessert worden. Tab. 4 gibt genauere Auskunft über die

Tabelle 4. *Triklone Modifikation: Atomabstände, Bindungs- und Torsionswinkel*
Die angegebenen Fehler sind geschätzte Standardabweichungen

A) Bindungswinkel und Torsionswinkel			
C5'-C1-C2	114° 55' ± 0° 40'	C4'-C5'-C1-C2	- 52° 25' ± 1° 00'
C1 -C2-C3	114° 50'	C5'-C1 -C2-C3	+ 153° 35' ± 0° 45'
C2 -C3-C4	115° 35'	C1 -C2 -C3-C4	- 58° 50' ± 1° 00'
C3 -C4-C5	119° 10'	C2 -C3 -C4-C5	- 67° 20' ± 1° 00'
C4 -C5-C1'	116° 05'	C3 -C4 -C5-C1'	+ 69° 15' ± 1° 00'
C5'-C1-N	107° 40' ± 0° 40'	C4'-C5'-C1-N	+ 171° 50'
N-C1-C2	107° 15'	N-C1-C2-C3	- 93° 15'
B) Intramolekulare Abstände (Å)			
C5'-C1	1,533 ± 0,013	C1 ... C2'	3,275
C1 -C2	1,542	C3 ... C5	2,637
C2 -C3	1,549		(berechnet) (beobachtet)
C3 -C4	1,525	Hz1 ... Hz4	1,979 1,972
C4 -C5	1,532	Hz4 ... Hz2'	1,889 2,224
C1 -N	1,534 ± 0,012	Hz2' ... Hz1	1,851 1,825
C) Intermolekulare Abstände < 4,00 Å			
C2-C4 (001)	3,895	C1 (000)-C1	3,727
C4-C2 (00 $\bar{1}$)		C1 (000)-C3	3,762
C3-C3'(0 $\bar{1}$ 0)		C1 (000)-C4	3,907
C4-C4'(00 $\bar{1}$)	3,878	C1 (001)-C5'	3,806
C1 (000)-N	3,171	C1 (001)-C1	3,966
C1 (001)-N	3,244	C1'(100)-C2	3,673
C1'(110)-N	3,163	C1'(100)-C3	3,740
C1'(100)-N	3,456	C1'(110)-C5'	3,974
		C1'(110)-C1	3,968

molekulare Geometrie, berechnet mit den Koordinaten aus Tab. 1 und 3. Die Standardabweichungen der Bindungslängen und Bindungswinkel wurden nach den üblichen Formeln⁵⁾ abgeschätzt; die der Torsionswinkel wurden nach einer neuen Formel von HUBER⁶⁾ abgeleitet.

Wie schon früher erwähnt, sind die aus der dreidimensionalen Differenzsynthese erhaltenen Lagen der Wasserstoff-Atome (Fig.) nur sehr grobe Schätzungen. Die Elektronendichte-Maxima sind unscharf und teilweise nicht voneinander getrennt; zudem sind sie verhältnismässig stark durch nicht erfassbare Fehler (z. B. Extinktion) beeinflusst. Die Differenzsynthese bestätigt, dass alle Wasserstoff-Atome ungefähr in der Nähe der zu erwartenden Lagen tatsächlich vorhanden sind; sie erlaubt aber keine genaue Bestimmung ihrer Koordinaten. Um noch durch ein weiteres, unabhängiges Verfahren die Lage der Wasserstoff-Atome im Kristall abzuschätzen, wurden ihre Koordinaten unter Annahme der C_{2v} -Symmetrie der vier Bindungen um jedes Kohlenstoff-Atom berechnet. Die auf Grund dieses Modells (mit $H-C-H = 104^\circ$ und $C-H = 1,1 \text{ \AA}$) abgeleiteten Koordinaten sind in Tab. 3 (B) und die entsprechenden transannularen H...H Abstände in Tab. 4 wiedergegeben.

⁵⁾ D. W. J. CRUICKSHANK & A. P. ROBERTSON, *Acta crystallogr.* 6, 698 (1953).

⁶⁾ Siehe Anhang.

Die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Wasserstoff-Lagen und den entsprechenden H...H Abständen sind nicht gering, was nicht weiter verwunderlich ist, wenn man bedenkt, dass die beobachteten Koordinaten der Wasserstoff-Atome mit einer Standardabweichung der Grössenordnung 0,1 Å behaftet sein müssen und die berechneten von einem Modell hergeleitet sind, das höchstwahrscheinlich nicht richtig ist.

4. *Diskussion.* – Wie aus Tab. 4 ersichtlich, sind beim jetzt erreichten Stand der Analyse sämtliche Bindungswinkel im Ring signifikant grösser als der tetraedrische. Dies war schon auf Grund der früheren Arbeit wahrscheinlich, mit der verbesserten Genauigkeit kann es jetzt als gesichert betrachtet werden. Es ist auch aus Tab. 4 ersichtlich, dass die C–C-Abstände vom normalen Wert 1,54 Å nicht abweichen. Dagegen ist der C–N-Abstand von $1,534 \pm 0,012$ Å länger als der in Äthylammoniumbromid beobachtete von $1,499 \pm 0,012$ Å⁷⁾.

Die Konformation des Ringes ist nicht wesentlich verändert. Das Kohlenstoff-Gerüst hat annähernd $2/m$ -Symmetrie und enthält 8 syn-klinale und 2 anti-periplanare partielle Konformationen. Alle diese partiellen Konformationen weichen signifikant von den optimalen Torsionswinkeln (60° und 180°) ab, die Unterschiede sind aber relativ klein und unwichtig in Bezug auf die PITZER-Spannung. Es gibt 2 Kohlenstoff-Atome vom Typus I, 4 vom Typus II und 4 vom Typus III⁸⁾. Die Kohlenstoff-Atome, an welchen die Ammonium-Gruppen sitzen, sind vom Typus III. Die Anwendung des χ^2 -Tests zeigt, dass strenge $2/m$ (C_{2h})-Symmetrie des Kohlenstoff-Gerüsts zwar zu verwerfen ist, dass aber die Abweichungen vorwiegend bei den Kohlenstoff-Atomen 1, 1', 2 und 2' auftreten, d. h. bei denjenigen, welche die Ammonium-Gruppen tragen, und denjenigen, welche durch die $2/m$ -Symmetrie damit verwandt sind. Für fast alle chemischen Anwendungen darf das symmetrische Modell ohne Bedenken verwendet werden.

Man hatte gehofft, dass die Bestimmung der Gestalt und der Orientierung des *B*-Ellipsoids (Tab. 2) einiges Licht auf die Natur und Grösse der thermischen Schwingungen der Molekel und des Kristalls werfen werde. Die *B*-Werte sind verhältnismässig klein (vgl. z. B. ⁹⁾) und in ihrer Grössenordnung ähnlich mit der in der *cis*-Verbindung beobachteten¹⁰⁾. Die auf beiden Seiten der Molekel sitzenden ionischen Substituenten tragen offensichtlich zur Starrheit der Kristallstrukturen bei. Die Anisotropien der einzelnen Atome zeigen aber kein ausgesprochen systematisches Verhalten. (Die Richtungskosinusse der Tab. 2 dürfen ohne grossen Fehler auf das molekulare Achsensystem von Fig. 4, IV¹⁾ bezogen werden.) Da die Anisotropien der *B*-Werte auf verschiedene nicht erfassbare Messfehler besonders empfindlich sind, scheint es kaum der Mühe wert, eine eingehendere Analyse durchzuführen.

Die in der IV. Mitteilung¹⁾, Fig. 3, dargestellte Packung der Molekeln wird nicht durch die neueren Resultate geändert. Die frühere Annahme, dass sich die Wasserstoff-Atome der NH_3^+ -Gruppen auf den Verbindungsgeraden zu den drei nächstliegenden

⁷⁾ F. JELLINEK, Acta crystallogr. 11, 626 (1958).

⁸⁾ Für Terminologie siehe J. D. DUNITZ & V. PRELOG, Angew. Chemie 23, 896 (1960).

⁹⁾ R. F. BRYAN & J. D. DUNITZ, Helv. 43, 3 (1960).

¹⁰⁾ J. D. DUNITZ & K. VENKATESAN, Helv. 44, 2033 (1961).

Chlor-Atomen befinden (diese Anordnung entspricht einer annähernd gestaffelten Lage um die C 1-N 1-Bindung), konnte durch die Differenzsynthese experimentell voll bestätigt werden.

Monokline Modifikation.

Die monoklinen Kristalle scheinen bei höheren Temperaturen die stabilere Modifikation zu sein. Die Umwandlung triklin \rightarrow monoklin geschieht bei Zimmertemperatur sehr langsam, und die Übergangstemperatur ist noch nicht bekannt.

Es sollen kurz die bis jetzt feststehenden Ergebnisse der Analyse der monoklinen Modifikation erwähnt werden. Die Struktur wurde durch die Ausführung einer dreidimensionalen FOURIER-Synthese ermittelt und durch entsprechende Struktur-factorrechnungen auf ihre Richtigkeit geprüft. Der *R*-Faktor über alle beobachteten Reflexionen beträgt 14,8%. Das vollkommen unabhängig bestimmte Ring-Modell ist wesentlich dasselbe wie beim triklinen Kristall, trägt die Substituenten jedoch an Kohlenstoff-Atomen vom Typus II anstatt III. Die zwei Modifikationen entsprechen also nicht nur verschiedenen Packanordnungen gleicher Molekeln, sondern sie enthalten Molekeln von verschiedenen Konformationen, d. h. sie sind Konformere.

Unser Dank gehört Mr. O. S. MILLS, Manchester University, der nicht nur seine Programme zur Verfügung stellte, sondern auch selbst die Ausführung der Rechnungen in Genf überwachte. Ebenso danken wir Herrn Dr. H. LIPPS, CERN (Genf-Meyrin), der uns den MERCURY-Computer für einige Stunden zur Verfügung stellte. Ausserdem möchten wir dem Personal der Lochkartensektion der PTT (Zürich) für die Erledigung unserer Aufträge auf der IBM 650 danken.

Für die Ausführung dieser Arbeit standen uns Mittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG zur Verfügung.

Anhang

von Peter J. Huber

Die Streuung (Standardabweichung) $\sigma(\vartheta)$ des von vier aufeinanderfolgenden Atomen A, B, C, D gebildeten Torsionswinkels ϑ berechnet sich aus den Streuungen $\sigma(A)$, $\sigma(B)$, $\sigma(C)$, $\sigma(D)$ der Atomlagen wie folgt:

$$\begin{aligned} \sigma^2(\vartheta) &= \frac{\sigma^2(A)}{(AB)^2 \sin^2(ABC)} \\ &+ \frac{\sigma^2(B)}{(BC)^2} \left\{ \text{ctg}^2(BCD) + \left(\frac{(BC)-(AB) \cos(ABC)}{(AB) \sin(ABC)} \right)^2 - 2 \cos \vartheta \text{ctg}(BCD) \left(\frac{(BC)-(AB) \cos(ABC)}{(AB) \sin(ABC)} \right) \right\} \\ &+ \frac{\sigma^2(C)}{(BC)^2} \left\{ \text{ctg}^2(ABC) + \left(\frac{(BC)-(CD) \cos(BCD)}{(CD) \sin(BCD)} \right)^2 - 2 \cos \vartheta \text{ctg}(ABC) \left(\frac{(BC)-(CD) \cos(BCD)}{(CD) \sin(BCD)} \right) \right\} \\ &+ \frac{\sigma^2(D)}{(CD)^2 \sin^2(BCD)} \end{aligned}$$

Bei gleichen Bindungslängen (*d*), gleichen Bindungswinkeln (φ) und gleichen Streuungen (σ) vereinfacht sich die Formel zu

$$\sigma^2(\vartheta) = \frac{4 \sigma^2}{d^2 \sin^2 \varphi} [1 - (1 + \cos \vartheta) \cos \varphi (1 - \cos \varphi)]$$

Wie man sich überzeugen kann, ist die vorgeschlagene Näherungsformel⁹⁾ für Bindungswinkel von 90° exakt richtig.

SUMMARY

The structure determination of the triclinic crystal modification of 1,6-*trans*-diaminocyclodecane dihydrochloride has been refined by three-dimensional least squares analysis of about 1300 reflexions. The earlier results derived by two-dimensional methods are confirmed, but with a considerable improvement in the accuracy.

The monoclinic (high-temperature) modification has also been examined. The crystals contain molecules with essentially the same ring skeleton as in the triclinic form, but with the ammonium groups attached to carbon atoms of type II instead of type III. The two crystal modifications do not then correspond merely to two different packing arrangements of identical molecules; rather, they correspond to two different conformational isomers.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

253. Die Strukturen der mittleren Ringverbindungen

VI. 1,6-*cis*-Diaminocyclodecan-dihydrochlorid

von J. D. Dunitz und K. Venkatesan

(5. X. 61)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde die Konformation des Cyclodecan-Ringes in der triklinen Kristallform des 1,6-*trans*-Diaminocyclodecan-dihydrochlorids beschrieben. Es wurde dort hervorgehoben, dass das Ringgerüst ein Symmetriezentrum besitzt und dass es von der höheren Symmetrie $2/m(C_{2h})$ nur wenig abweicht. Eine eingehendere Verfeinerung der Strukturanalyse hat diese Resultate²⁾ bestätigt.

Andererseits wurde eine Analyse der Koinzidenzen in Infrarot- und RAMAN-Spektren des Cyclodecans dahingehend interpretiert, dass der Kohlenwasserstoff selbst kein Symmetriezentrum besitzt³⁾. Wenn dieser Schluss richtig wäre, so würde dies darauf hinweisen, dass die im 1,6-*trans*-Diaminocyclodecan-dihydrochlorid beobachtete Konformation für den Zehnring nicht charakteristisch ist, sondern dass sie von einer Verbindung zur anderen, je nach Umgebung, d. h. Lage und Natur der Substituenten, verschieden sein kann.

Um zu prüfen, ob das Cyclodecangerüst tatsächlich gegenüber solchen Änderungen der Umgebung empfindlich sei, haben wir nun eine Röntgenanalyse des 1,6-*cis*-Diaminocyclodecan-dihydrochlorids durchgeführt, da hier eine zentrosymmetrische Umgebung des Ringgerüstes ausgeschlossen ist.

¹⁾ IV. Mitt.: E. HUBER-BUSER & J. D. DUNITZ, Helv. 43, 760 (1960).

²⁾ V. Mitt.: E. HUBER-BUSER & J. D. DUNITZ, Helv. 44, 2027 (1961).

³⁾ E. BILLETER & Hs. H. GÜNTARD, Helv. 41, 686 (1958).