

## Die Kristallstruktur des 1,4-Bis(2-thienylvinyl)benzols

VON DIETER ZOBEL

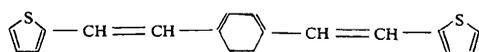
Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin, 1 Berlin 33, Takustrasse 6, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 29. Januar 1976; angenommen am 27. April 1976)

The crystal structure of 1,4-bis(2-thienylvinyl)benzene was determined by X-ray analysis. The crystals are monoclinic, space group  $P2_1$  with  $a=15.671$  (6),  $b=7.577$  (7),  $c=6.180$  (4) Å,  $\beta=94.92$  (4)° and two molecules per unit cell. The structure was solved by means of direct phase determination and refined by full-matrix least-squares methods to a final  $R$  value of 4.1%. The bond distances are in very good agreement with those obtained by HMO calculations. Dihedral angles between the thiophene rings and the benzene ring of 5.7 and  $-6.7^\circ$  were found, with a torsion angle of  $7.0^\circ$  between the two thiophene rings. A relatively close contact of 3.61 Å between S atoms of two different molecules is discussed in connexion with the semiconducting property of this compound.

### Einleitung

Die Kristallstruktur des 1,4-Bis(2-thienylvinyl)benzols wurde bestimmt, um die Bindungslängen mit theoretischen Werten aus HMO-Rechnungen (Kossmehl, Bohn & Broser, 1976) vergleichen zu können.



Ferner sollte es möglich sein, aus der Orientierung der Moleküle im Kristall und aus den intermolekularen Wechselwirkungen eine Modellvorstellung über den elektrischen Ladungsträgertransport entwickeln zu können. Verbindungen dieser oben genannten Klassen sind zum Teil relativ gute elektrische Halbleiter (Härtel, Kossmehl, Manecke, Wille, Wöhrle & Zerpner, 1973). Diese Strukturaufklärung ist Teil eines Programmes, in dem elektrische Leitfähigkeiten und Strukturen verschiedener oligomerer und polymerer Polyarylenalkylene und Polyheteroarylenalkylene verglichen werden.

### Experimentelles

Aus der Dampfphase bei ca 190°C und Vorvakuum von einigen  $10^{-2}$  torr wurden aus der von Kossmehl, Härtel & Manecke (1970) synthetisierten Substanz (Schmelzpunkt 273°C) hellgelbe, plättchenförmige Kristalle erhalten. Systematische Auslöschung auf Weissenbergaufnahmen führte auf die beiden möglichen Raumgruppen  $P2_1$  und  $P2_1/m$ . Aus dem Elementar-

zellvolumen und der nach der Schwebemethode gemessenen Dichte (siehe Tabelle 1) ergeben sich zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Die Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten sowie die Messung der Intensitäten (nach der Fünfwertmethode) wurden mit nickelgefilterter Cu  $K\alpha$ -Strahlung auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer AED (Fa. Siemens) durchgeführt. Die Gitterkonstanten wurden durch Kleinste-Quadrate Berechnung ermittelt. Es wurden 1488 unabhängige Reflexe im Bereich zwischen  $5^\circ < \theta < 70^\circ$  gemessen, wovon 87 Reflexe als unbeobachtet angenommen wurden, da ihre Intensität jeweils kleiner als die doppelten statistischen Fehler waren.

### Strukturbestimmung und Verfeinerung

Die statistische Grössenverteilung der Intensitäten und der daraus berechneten  $E$ -Werte wiesen ein eindeutig azentrisches Verhalten auf, so dass nur die Raumgruppe  $P2_1$  in Frage kam. Nach Festlegung des Nullpunktes durch drei geeignete Reflexe und deren Phase wurden zwei weitere Reflexe mit variablen Phasen in den Startsatz für die Tangens-Iteration zur Bestimmung neuer Phasen eingegeben (Hall, 1972). In diesen 16 Möglichkeiten (zwei Reflexe mit jeweils vier verschiedenen, um  $90^\circ$  unterschiedlichen Phasenansätzen) war bereits die Lösung enthalten, deren Elektronendichteverteilung die beiden Schwefel- und 12 Kohlenstofflagen ergab. Mit diesen Daten wurde eine CRYLSQ-Verfeinerung (Kundell, 1972) angesetzt, welche bei festgehaltener  $y$ -Koordinate des Atoms S(1) nach vier Zyklen einen  $R$ -Wert von 21,7% lieferte. In einer anschließenden Differenz-Fourier-Synthese konnten alle noch fehlenden Kohlenstofflagen gefunden werden. Erst isotrope, dann anisotrope CRYLSQ-Verfeinerung ergab einen  $R$ -Wert von 7,3%. Dabei ist der  $R$ -Wert berechnet nach  $R = \sum(|F_o| - |F_c|) / \sum|F_o|$ . Es wurde eine Absorptionskorrektur angebracht und eine Dispersionskorrektur für Schwefel (International Tables for X-ray Crystallography, 1968) eingeführt. Die weitere

Tabelle 1. Kristalldaten

Bruttoformel: $C_{18}H_{14}S_2$	$a = 15,671$ (6) Å
Molekulargewicht: 294,4	$b = 7,577$ (7)
Raumgruppe: $P2_1$	$c = 6,180$ (4)
$Z = 2$	$\beta = 94,92$ (4)°
$F(000) = 308$	$V = 733,1$ Å <sup>3</sup>
$D_m = 1,3$ , $D_x = 1,347$ g cm <sup>-3</sup>	
Linearer Absorptionskoeffizient für Cu $K\alpha$ -Strahlung $\mu = 30,27$ cm <sup>-1</sup>	

Verfeinerung ergab dann einen  $R$ -Wert von 6,6%. Daraufhin konnten dann in einer Differenz-Fourier Synthese zunächst alle Wasserstofflagen gefunden werden. Die Hinzunahme der H-Atome bei isotropen Temperaturfaktoren ergab einen  $R$ -Wert von 4,7%. Auf Grund einiger niedrig indizierter Reflexe mit stark negativen  $\Delta F$ -Werten ( $-6$  bis  $-30$ ) wurde dann ein Extinktionsparameter zur Verfeinerung hinzugenommen. Daraufhin wurden bei einem  $R$ -Wert von 4,5% maximale  $\Delta F$ -Werte von  $-2,4$  gefunden. Lediglich der  $\Delta F$ -Wert des Reflexes 020 wurde mit  $\Delta F = -28,2$  nur unwesentlich verändert, so dass dieser das Gewicht  $W=0$  erhielt. Eine Verfeinerung bei freigegebenen H-Parametern zeigte, dass die Wasserstoffatome H(10) und H(16) sich chemisch nicht sinnvoll verfeinern

liessen. Ihre Parameter wurden daraufhin bei den ursprünglichen Werten festgehalten. Es ergab sich ein  $R$ -Wert von 4,1%, welcher mit Hilfe des Hamilton-Tests (Hamilton, 1965) als signifikante Verbesserung gegenüber dem Modell mit festen H-Parametern eingestuft werden konnte. An dieser Stelle wurde eine Bewichtung für alle beobachteten Reflexe eingeführt nach  $w = 1/\sigma(F_o)^2$  mit  $\sigma(F_o) = [A + \sigma(I_o) + F_o + EF_o^2]^{1/2}$ , mit den Parametern  $A=2,4$  und  $E=0,02$ . Alle unbeobachteten Reflexe wurden mit dem Gewicht  $W=0$  versehen. Der abschliessende  $R$ -Wert war damit  $R = 4,3\%$  und der bewichtete  $R_w = (\sum w||F_o| - |F_c||^2 / \sum w|F_o|^2)^{1/2} = 6,0\%$ . Der Extinktionsparameter (Larson, 1967) ergab sich zu  $3,0 (3) \times 10^{-6}$ . Die endgültigen Atomparameter zeigt Tabelle 2.\* Tabelle 3 zeigt die Bindungslängen und -winkel der Atome, wobei sich die in der rechten und linken Spalte gegenüberstehenden Daten im Molekül entsprechen.

Eine letzte Differenz-Fourier-Synthese zeigte Restmaxima von unter  $0,2 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ . Lediglich in den Gebieten zwischen C(10) und H(10) bzw. C(16) und H(16) waren je ein recht diffuses Maximum von  $0,3$  bzw.  $0,4 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  zu finden. Wegen der anomalen Dispersion des Schwefels konnte eine Aussage über die absolute Konfiguration gemacht werden, ohne Bijvoet-Reflexpaare zu messen (Ibers & Hamilton, 1964). Es wurde ein Modell mit invertierten  $y$ -Koordinaten gerechnet, welches bei sonst gleichen Parametern zu einem unbewichteten  $R$ -Wert von 4,8% führte. Der Hamiltontest zeigte eindeutig, dass dieses Modell mindestens

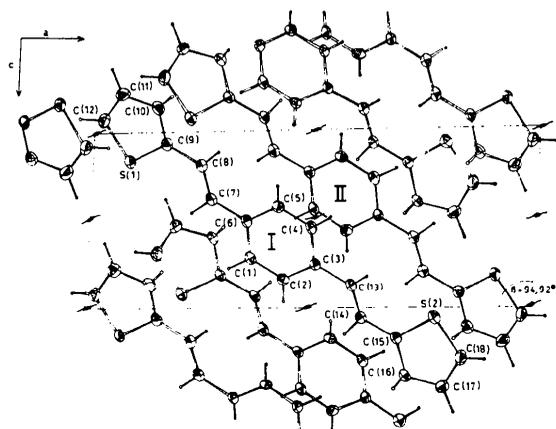


Fig. 1. Projektion mehrerer Moleküle des 1,4-Bis(2-thienylvinyl)benzols entlang der  $b$ -Achse. (Gezeichnet mit dem Plotprogramm MOLPLOT; Hüttner & Schelle, 1971.)

\* Die Liste der Strukturparameter ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31850: 9 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Tabelle 2. Orts- und Temperaturparameter

In Klammern die auf die letzte Stelle bezogene Standardabweichung. Die Temperaturfaktoren sind berechnet nach:

$$T(\text{aniso}) = \exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}U_{11} + k^2b^{*2}U_{22} + l^2c^{*2}U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})]. \quad T(\text{iso}) = \exp(-8\pi^2U \sin^2 \theta/\lambda^2).$$

(Die Temperaturfaktoren  $\times 10^2 \text{ \AA}^2$ .)

	$x (\times 10^4)$	$y (\times 10^4)$	$z (\times 10^4)$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
S(1)	829,2 (7)	5263 (-)	1661 (2)	4,1 (1)	7,7 (1)	5,7 (1)	0,3 (1)	0,6 (1)	-0,7 (1)
S(2)	7880,0 (7)	3523 (2)	10771 (2)	4,9 (1)	6,4 (1)	5,5 (1)	0,6 (1)	1,2 (1)	-0,4 (1)
C(1)	4221 (3)	3497 (7)	4296 (6)	4,8 (2)	4,8 (3)	3,9 (2)	0,1 (2)	0,4 (2)	-1,0 (2)
C(2)	4993 (3)	3390 (6)	5512 (6)	3,8 (2)	4,5 (3)	4,8 (2)	0,7 (2)	1,0 (2)	0,1 (2)
C(3)	5129 (3)	4124 (6)	7621 (6)	4,2 (2)	3,4 (2)	3,9 (2)	-0,2 (2)	0,7 (2)	0,6 (2)
C(4)	4434 (3)	4965 (6)	8429 (6)	4,7 (2)	3,8 (2)	3,9 (2)	0,3 (2)	0,8 (2)	-0,1 (2)
C(5)	3666 (3)	5056 (6)	7205 (6)	4,2 (2)	4,1 (3)	4,8 (2)	0,3 (2)	1,4 (2)	-0,3 (2)
C(6)	3532 (2)	4351 (6)	5094 (6)	3,5 (2)	3,5 (2)	4,7 (2)	-0,1 (2)	0,6 (2)	0,1 (2)
C(7)	2703 (3)	4544 (6)	3838 (7)	3,9 (2)	4,4 (3)	5,1 (2)	-0,1 (2)	0,8 (2)	-0,1 (2)
C(8)	2447 (3)	3820 (7)	1912 (7)	4,0 (2)	5,1 (3)	5,4 (2)	0,1 (2)	0,6 (2)	0,3 (2)
C(9)	1623 (3)	4073 (6)	683 (7)	4,1 (2)	4,4 (2)	5,0 (2)	-0,4 (2)	0,7 (2)	0,2 (2)
C(10)	1383 (3)	3526 (7)	-1405 (7)	4,0 (2)	5,5 (3)	5,4 (2)	-0,4 (2)	0,9 (2)	-0,7 (2)
C(11)	556 (3)	4070 (9)	-2192 (8)	5,9 (3)	7,9 (4)	5,2 (2)	-2,1 (3)	-0,3 (2)	-0,1 (3)
C(12)	180 (3)	5064 (8)	-741 (8)	3,9 (2)	7,9 (4)	6,6 (3)	-0,4 (2)	-0,3 (2)	0,5 (3)
C(13)	5967 (3)	4031 (6)	8828 (7)	3,9 (2)	4,0 (2)	5,2 (2)	0,3 (2)	1,0 (2)	0,1 (2)
C(14)	6225 (3)	4736 (6)	10746 (7)	4,0 (2)	3,7 (2)	4,6 (2)	0,1 (2)	0,8 (2)	0,3 (2)
C(15)	7057 (3)	4528 (5)	11921 (7)	4,1 (2)	3,7 (2)	4,6 (2)	-0,1 (2)	1,0 (2)	0,2 (2)
C(16)	7290 (2)	4973 (6)	14114 (6)	3,7 (2)	4,1 (2)	4,2 (2)	-0,1 (2)	0,8 (1)	0,1 (2)
C(17)	8155 (3)	4484 (8)	14737 (8)	5,2 (3)	7,5 (4)	4,9 (2)	-0,5 (2)	-0,4 (2)	0,6 (2)
C(18)	8533 (3)	3726 (8)	13119 (8)	4,0 (3)	7,3 (3)	6,4 (3)	0,3 (2)	0,1 (2)	1,2 (3)

Tabelle 2 (Fort.)

	$x (\times 10^3)$	$y (\times 10^3)$	$z (\times 10^3)$	$U$
H(1)	416 (2)	311 (6)	322 (6)	4,0 (12)
H(2)	540 (2)	268 (5)	501 (6)	2,3 (8)
H(4)	450 (2)	562 (6)	965 (6)	4,6 (11)
H(5)	323 (3)	570 (7)	781 (8)	5,6 (14)
H(7)	233 (3)	567 (9)	443 (9)	8,2 (20)
H(8)	281 (3)	304 (8)	117 (8)	6,4 (15)
H(10)	178 (-)	310 (-)	-198 (-)	5,0 (-)
H(11)	32 (3)	404 (9)	-366 (9)	7,8 (17)
H(12)	-38 (3)	579 (6)	-88 (7)	5,0 (13)
H(13)	629 (2)	353 (6)	827 (5)	2,9 (9)
H(14)	584 (3)	552 (9)	1162 (8)	6,8 (15)
H(16)	694 (-)	587 (-)	1513 (-)	5,0 (-)
H(17)	840 (4)	480 (10)	1610 (10)	8,7 (23)
H(18)	906 (3)	352 (8)	1323 (7)	5,2 (14)

Tabelle 3. Bindungslängen (Å) und -winkel ( $^\circ$ )

In Klammern die auf die letzte Stelle bezogene Standardabweichung.

S(1)—C(9)	1,690 (4)	S(2)—C(15)	1,704 (4)
S(1)—C(12)	1,732 (5)	S(2)—C(18)	1,709 (5)
C(12)—C(11)	1,345 (8)	C(18)—C(17)	1,335 (7)
C(11)—C(10)	1,406 (6)	C(17)—C(16)	1,425 (6)
C(10)—C(9)	1,377 (6)	C(16)—C(15)	1,414 (5)
C(9)—C(8)	1,453 (6)	C(15)—C(14)	1,446 (5)
C(8)—C(7)	1,340 (6)	C(14)—C(13)	1,331 (6)
C(7)—C(6)	1,463 (5)	C(13)—C(3)	1,456 (6)
C(6)—C(5)	1,409 (6)	C(3)—C(2)	1,416 (6)
C(6)—C(1)	1,385 (6)	C(3)—C(4)	1,391 (6)
C(1)—C(2)	1,371 (5)	C(4)—C(5)	1,368 (6)
C(12)—H(12)	1,04 (4)	C(18)—H(18)	0,84 (5)
C(11)—H(11)	0,95 (5)	C(17)—H(17)	0,93 (6)
C(10)—H(10)	0,81 (5)	C(16)—H(16)	1,10 (5)
C(8)—H(8)	0,96 (5)	C(14)—H(14)	1,03 (6)
C(7)—H(7)	1,12 (6)	C(13)—H(13)	0,84 (4)
C(1)—H(1)	0,83 (4)	C(4)—H(4)	0,90 (4)
C(2)—H(2)	0,90 (3)	C(5)—H(5)	0,94 (5)
C(9)—S(1)—C(12)	92,5 (2)	C(15)—S(2)—C(18)	91,4 (2)
S(1)—C(12)—C(11)	111,2 (4)	S(2)—C(18)—C(17)	113,8 (4)
C(12)—C(11)—C(10)	112,1 (4)	C(18)—C(17)—C(16)	112,5 (4)
C(11)—C(10)—C(9)	113,9 (4)	C(17)—C(16)—C(15)	111,0 (4)
S(1)—C(9)—C(10)	110,2 (3)	S(2)—C(15)—C(16)	111,3 (3)
S(1)—C(9)—C(8)	122,1 (3)	S(2)—C(15)—C(14)	121,4 (3)
C(8)—C(9)—C(10)	127,5 (4)	C(14)—C(15)—C(16)	127,1 (4)
C(9)—C(8)—C(7)	126,5 (4)	C(15)—C(14)—C(13)	126,5 (4)
C(8)—C(7)—C(6)	128,0 (4)	C(14)—C(13)—C(3)	129,3 (4)
C(7)—C(6)—C(1)	122,8 (4)	C(13)—C(3)—C(4)	122,5 (4)
C(7)—C(6)—C(5)	120,6 (4)	C(13)—C(3)—C(2)	120,7 (4)
C(1)—C(6)—C(5)	116,6 (4)	C(4)—C(3)—C(2)	116,7 (4)
C(2)—C(1)—C(6)	120,7 (4)	C(5)—C(4)—C(3)	120,2 (4)
C(6)—C(5)—C(4)	123,2 (4)	C(3)—C(2)—C(1)	122,5 (4)

mit 99,5% Wahrscheinlichkeit auszuschließen ist. Für die Atomformfaktoren für S und C wurden solche nach Cromer & Mann (1968) und für H solche nach Stewart, Davidson & Simpson (1965) verwendet. Alle Rechnungen wurden auf einer CDC Cyber 72 der Zentraleinrichtung für Datenverarbeitung der F.U. Berlin mit dem Programm X-RAY (Hall, 1972) erledigt.

Die Lage der Moleküle zueinander im Kristall zeigt Fig. 1 durch eine Projektion entlang der  $b$ -Achse.

## Diskussion

Die intramolekularen Abstände und Winkel in den Thiophenringen entsprechen im wesentlichen den Werten bei den drei Isomeren des Dithienyls (Visser, Heeres, Wolters & Vos, 1968) und dem Dithienylethylen (Ruban & Zobel, 1975). Bei den Vinylenbrücken liegt dagegen im Vergleich zum Dithienylethylen bereits ein stärkerer Bindungslängenausgleich vor (1,308 gegenüber 1,331 bzw. 1,340 Å), wie durch die koplare polykonjugierte  $\pi$ -Elektronenanordnung erklärbar ist. Der Benzolring und die Thiophenringe sind planar innerhalb einer maximalen Abweichung von  $\pm 0,008$  bzw.  $\pm 0,01$  Å. Das Gesamtmolekül ist dagegen nicht streng planar aufgebaut, wie es Kossmehl, Härtel & Manecke (1970) aufgrund spektroskopischer

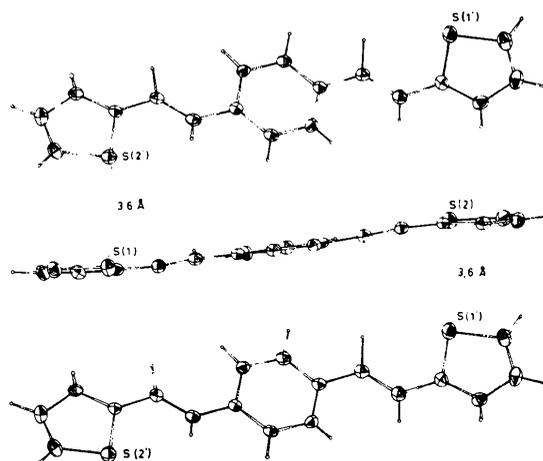


Fig. 2. Projektion von 1,4-Bis(2-thienylvinyl)benzol-Molekülen entlang der ungefähren Richtung [321]. (MOLPLOT-Programm; Huttner & Schelle, 1971.)

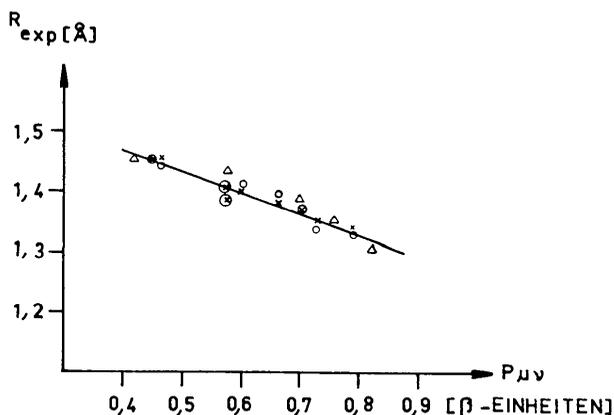


Fig. 3. Korrelation zwischen den berechneten Bindungsordnungen  $P_{\mu\nu}$  und den röntgenographisch bestimmten Bindungslängen  $R_{\text{exp}}$  der C—C-Bindungen von 1,4-Bis(2-thienylvinyl)benzol [ $\times$  Molekülhälfte mit S(1);  $\circ$  Molekülhälfte mit S(2)].  $\Delta$  entsprechende Daten von *trans*-1,2-Dithienyläthen.

Untersuchungen erwarteten. Es wurden maximale Abweichungen von einer Ausgleichsebene durch den Benzolring von  $-0,2$  bis  $0,3$  Å für C-Atome an den Moleküleenden gefunden. Die Ausgleichsebenen durch die Thiophenringe sind daher um  $5,7$  bzw.  $-6,7^\circ$  zur Benzolringebene geneigt, während sie relativ zueinander um  $7,0^\circ$  um die Moleküllängsachse verdreht sind. Fig. 2 veranschaulicht diesen Sachverhalt durch eine Projektion entlang der ungefähren Richtung [321].

In diesem Bild ist ebenfalls der kürzeste intermolekulare Abstand zwischen den Schwefelatomen S(1) des einen und S(2') des anderen Moleküls von  $3,605$  (1) Å gut erkennbar, der damit noch um fast  $0,1$  Å kürzer ist als das Doppelte des van der Waals-Radius für Schwefel (Kristallradius für  $S^{2-}$ ) mit  $3,70$  Å (Pauling, 1969). So ist an dieser und der entsprechenden Stelle S(2)–S(1') wohl die für dieses System grösste intermolekulare Wechselwirkung zu erwarten. Diese wird verstärkt durch die Tatsache, dass bei dem an sich koplanaren System die Thiophenringe in der Weise leicht abgewinkelt und gedreht sind (Fig. 2), dass eine Verringerung des Abstandes S(1)–S(2') bzw. S(2)–S(1') zustandekommt. Die nächst kürzesten Abstände sind: C(12)–C(18') =  $3,80$ , C(4)–C(4') =  $3,88$ , S(2)–C(10') =  $3,98$  und S(1)–S(1'') =  $4,79$  Å. Dabei gehört S(1'') zu dem bezüglich der Schraubenachse durch den Ursprung symmetriebezogenen Molekül.

Die intramolekulare elektrische Leitfähigkeit konjugierter Systeme steigt relativ stark an mit zunehmendem Grad der Delokalisierung der nicht bindenden  $\pi$ -Elektronen des Moleküls (Kossmehl, Bohn & Broser, 1976). Zur Deutung des Ladungsträgertransportes von Molekül zu Molekül, durch den makroskopischen Kristall also, soll die hier vorgelegte Röntgenstrukturanalyse dienen. Zwischen den beiden Schwefelatomen S(1) und S(2') ist wegen des relativ kurzen Abstandes von  $3,6$  Å (siehe Fig. 2) ein Überlappen der  $\pi$ -Elektronenorbitale möglich. An dieser Stelle sowie bei S(2)–S(1'), welche periodisch längs parallelen Geraden durch den gesamten Kristall verlaufen, wird die Wahrscheinlichkeit für den intermolekularen Elektronenaustausch am grössten sein.

Die röntgenographisch bestimmten Bindungslängen  $R_{\text{exp}}$  der Kohlenstoffatome untereinander wurden den aus einer modifizierten HMO-Rechnung erhaltenen Bindungsordnungen  $P_{\mu\nu}$  (Kossmehl, Bohn & Broser, 1976) gegenübergestellt (Fig. 3).

Während bei der HMO-Rechnung das Molekül symmetrisch betrachtet wird, erhält man röntgenographisch verschiedene Werte für die Bindungslängen der beiden Molekülhälften, (in Tabelle 3 durch die linke und rechte Spalte gegenübergestellt). Diese Werte liegen verhältnismässig gut auf der Korrelationsgeraden, obwohl bei der HMO-Rechnung keine intermolekularen Wechselwirkungen und Einwirkungen kristallelektrischer Felder berücksichtigt werden können. In Fig. 3 sind zusätzlich die Daten des *trans*-1,2-Di-2-thienylethylens (Ruban & Zobel, 1975) eingetragen. Obwohl deren Abweichungen von einer Korrelationsgeraden grösser sind als bei der anderen Struktur, führen diese Daten im Rahmen der Streuung auf dieselbe Korrelationsgerade. Die intermolekularen Wechselwirkungen sind entweder recht gering oder bei den unterschiedlichen Strukturen dieser Verbindungskategorie ziemlich ähnlicher Art.

### Literatur

- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- HALL, S. L. (1972). The X-RAY system. Tech. Rep. TR-192, Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 501–510.
- HÄRTEL, M., KOSSMEHL, G., MANECKE, G., WILLE, W., WÖHRLE, D. & ZERPNER, D. (1973). *Angew. Makromol. Chem.* **29/30**, 307–347.
- HUTTNER, G. & SCHELLE, S. (1971). *MOLPLOT*-Programm. Technische Univ. München.
- IBERS, J. & HAMILTON, W. C. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 781.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Bd. III, 2. Aufl., S. 213. Birmingham: Kynoch Press.
- KOSSMEHL, G., BOHN, B. & BROSER, W. (1976). *Makromol. Chem.* Im Druck.
- KOSSMEHL, G., HÄRTEL, M. & MANECKE, G. (1970). *Makromol. Chem.* **131**, 15–36, 37–54.
- KUNDELL, F. A. (1972). *CRYLSQ. Crystallographic Least-Squares Program*, Aarhus Univ., Aarhus, Denmark.
- LARSON, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664–665.
- PAULING, L. (1969). *Grundlagen der Chemie*. Weinheim: Verlag Chemie.
- RUBAN, G. & ZOBEL, D. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2632.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- VISSER, G. J., HEERES, G. J., WOLTERS, J. & VOS, A. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 467–473.