

ÜBER ANTIMON-HALTIGE HETEROCYCLEN

VII *. 2-PHENYL-1,3-DITHIA-2-STIBOLAN, ∞^1 HELICAL-VERKNÜPFTE FÜNFRING-EINHEITEN

HARALD M. HOFFMANN und MARTIN DRÄGER*

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität, Johann-Joachim-Becher-Weg 24, D-6500 Mainz (Deutschland)

(Eingegangen den 29. Dezember 1986)

Summary

Phenyl-dithiastibolane and its d_5 -phenyl analogue have been synthesized from PhSbCl_2 or $d_5\text{-PhSbCl}_2$ and ethanedithiol. CD_2Cl_2 solutions contain isolated molecules with half-chair conformation ($^1\text{H NMR}$: $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ torsion angle 48°). In the crystal (structure determination, $R = 0.046$) these molecules are midway between envelope and half-chair conformation (43° ; Sb–S 243 and 246 pm), and form helical chains by intermolecular connection (Sb \cdots S 334 pm). Both types of Sb–S distances correlate to vibrational bands ($\nu(\text{Sb-S})$ 310–340, $\nu(\text{Sb} \cdots \text{S})$ 224 cm^{-1}).

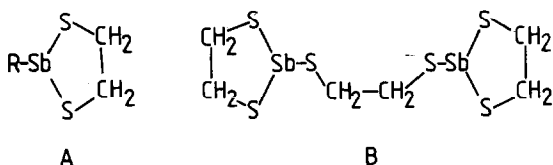
Zusammenfassung

Phenyldithiastibolan und das d_5 -phenylierte Analogon wurden aus PhSbCl_2 oder $d_5\text{-PhSbCl}_2$ und Ethandithiol dargestellt. CD_2Cl_2 -Lösungen enthalten isolierte Moleküle in Halbsessel-Konformation ($^1\text{H-NMR}$: $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ -Torsionswinkel 48°). Im Kristall (Strukturbestimmung, $R = 0.046$) liegen diese Moleküle zwischen Briefumschlag- und Halbsessel-Konformation (43° ; Sb–S 243 und 246 pm) und bilden helixförmige Ketten durch intermolekulare Verknüpfung (Sb \cdots S 334 pm). Beiden Typen von Sb–S-Abständen können Schwingungsübergänge zugeordnet werden ($\nu(\text{Sb-S})$ 310–340, $\nu(\text{Sb} \cdots \text{S})$ 224 cm^{-1}).

Einleitung

Antimon(III) bildet mit Ethandithiol zwei Typen cyclischer Derivate (A und B in Schema 1).

* Mitteilung. Für VI siehe Lit. 1.



SCHEMA 1

An Verbindungen der Konstitution A sind Beispiele mit R = Me [2], Ph [3], *p*-Tol [4], OEt [3] und Cl [4] in der Literatur beschrieben; von letzterem Derivat (2-Chlor-1,3-dithia-2-stibolan) liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor [5]. Die dithiolreichere Verbindung B wird erstmals von Abel et al. [6] angesprochen; eine Beschreibung der Struktur dieses Derivates ist Ergebnis eigener Untersuchungen [7].

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Molekül- und Kristallstruktur des 2-Phenyl-1,3-dithia-2-stibolans (A, R = Ph). Ein besonderes Augenmerk ist dabei auf die Konformation der Fünfring-Einheiten und ihre Vernetzung durch intermolekulare Sb ··· S-Kontakte gerichtet. Ergänzend werden spektroskopische Daten hinsichtlich dieser beiden strukturellen Aspekte diskutiert. Eine Mitberücksichtigung des pentadeuterierten Derivates (A, R = *d*₅-Ph) ist zur Deutung der Schwingungsspektren nützlich.

Synthese

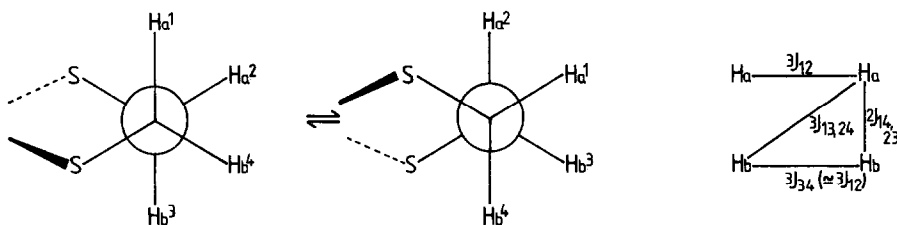
Nach Wieber und Baumann [3] bildet sich 2-Phenyl-1,3-dithia-2-stibolan durch Ringschlussreaktion von Phenyldichlorstiban und Ethandithiol in toluolischer Lösung. Bei der Reaktion freiwerdendes HCl wird mit Triethylamin *in situ* als schwer lösliches Hydrochlorid entfernt. Dieses Syntheseverfahren lässt sich ohne weiteres auch auf die Gewinnung der pentadeuterophenylierten Analogverbindung übertragen. Das isolierte Phenyl-, bzw. *d*₅-Phenyl-stibolan zeigt jeweils ein charakteristisches Massenspektrum, dessen intensivste Signalgruppe zum Molpeak-Isotopenmuster gehört.

TABELLE 1

¹³C-NMR ^a. UND ¹H-NMR ^b-DATEN DES 2-PHENYL-1,3-DITHIA-2-STIBOLANS

¹³ C-NMR ^c		¹ H-NMR ^{c,d}	
δ(C _{ipso})	143.9	δ(H _{phenyl}) ^e	7.5
δ(C _{ortho})	133.6		
δ(C _{meta})	128.8	δ(H _{methylen}) ^e	3.3
δ(C _{para})	129.3	δ ₁ = δ ₂	3.37
		δ ₃ = δ ₄	3.23
δ(CH ₂ S)	41.1		
		² J ₁₄ = ² J ₂₃	11.63(5)
		³ J ₁₃ = ³ J ₂₄	4.67(5) (<i>trans</i>)
		³ J ₁₂ = ³ J ₃₄ ^f	3.93(5) (<i>cis</i>)

^a CDCl₃-Lösung, 30 °C. ^b CD₂Cl₂-Lösung, 10 °C. ^c δ in ppm/TMS. ^d Kopplungskonstanten in Hz, ²J-*geminal*, ³J-*vicinal*. ^e Multiplett, für H_{methylen} durch Simulation analytisch aufgeklärt. ^f Vorgabe zur Vereinfachung der Simulation.



SCHEMA 2

NMR-Daten

Tabelle 1 enthält alle wichtigen Daten der in CDCl_3 - (30°C), bzw. CD_2Cl_2 -Lösung (10°C) aufgenommenen ^{13}C -NMR-, bzw. ^1H -NMR-Spektren. Zur Fünfring-Einheit korrespondiert neben einem ^{13}C -Einzelsignal ein Methylenprotonen-Multiplett (entspr. Lit. [3]), dessen Parameter einer Simulationsrechnung entstammen (AA'BB'-Spinsystem, Methylengruppen $\text{H}(a^1)\text{C}(1)\text{H}(b^4)$ und $\text{H}(a^2)\text{C}(2)\text{H}(b^3)$, maximale Linienabweichung 0.13 Hz).

Diese Daten entsprechen einer weitgehenden Bevorzugung der Halbsesselkonformation für den Fünfring, verbunden mit einem raschen Wechsel zwischen identischen inversen Formen in Lösung (vgl. Schema 2).

Die Inäquivalenz der Kerne H(a) und H(b) ergibt sich aus der Anisotropie der in Lösung ψ -tetraedrischen Konfiguration des Antimons (isolierte Moleküle, Ph und freies Elektronenpaar als exocyclische Substituenten). Aus den vicinalen ^1H - ^1H -Kopplungskonstanten kann nach der Lambert'schen R-Wert-Methode [8] der Torsionswinkel ϕ für die Fünfring-C-C-Bindung berechnet werden:

$$J_{trans} = J_{13,24}$$

$$J_{cis} = J_{12,34}$$

$$R = J_{trans}/J_{cis} = 1.170$$

$$\phi = \arccos\sqrt{3/(2 + 4R)} = 48^\circ$$

Röntgenstrukturanalyse

2-Phenyl-1,3-dithia-2-stibolan kristallisiert aus Toluol/Methanol (1/2) in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ (Nr. 88, Ursprungswahl auf $\bar{1}$) mit den Kristall-daten (Mo- K_α -Strahlung 70.926 pm): a 2528.5(1), c 625.6(1) pm, V 4000×10^6 pm 3 , Molmasse 291.0, $Z = 16$, $d_{\text{rönt}}$ 1.93, d_{exp} 1.87 g cm $^{-3}$, μ 30.9 cm $^{-1}$.

Die Struktur wurde bis $R = 0.046$ verfeinert. Tabelle 2 enthält Lage- und Temperaturparameter, Fig. 1 zeigt das isolierte Molekül.

Molekülstruktur

Alle zur Beschreibung der Molekül-Konstitution und -Konformation notwendigen Abstände, Bindungswinkel und Torsionswinkel sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die für Sb-S und S-C gefundenen Bindungslängen entsprechen den für Chlordithiastibolan beschriebenen Werten [5]. Auch die Abstände Sb-C und C-C_{aromat} sind normal, vgl. hierzu Lit. 9.

TABELLE 2

LAGE- UND TEMPERATURPARAMETER VON 2-PHENYL-1,3-DITHIA-2-STIBOLAN (Raumgruppe $I4_1/a$ mit Ursprung auf $\bar{1}$) MIT STANDARDABWEICHUNGEN (Methylen-C-Atome C(1) und C(2) leicht fehlgeordnet; Phenyl-C-Atome C(3) bis C(8))

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb(1)	0.29395(2)	0.10008(2)	0.06228(9)	0.0424(3)	0.0425(3)	0.0450(3)	0.0080(2)	-0.0001(2)	-0.0012(2)
S(1)	0.21338(8)	0.15140(0)	-0.0107(3)	0.041(1)	0.073(1)	0.036(1)	0.002(1)	-0.0033(8)	0.0065(9)
S(2)	0.2725(1)	0.1072(1)	0.4391(3)	0.062(1)	0.074(1)	0.041(1)	0.019(1)	0.002(1)	0.003(1)
C(1)	0.1991(5)	0.1743(5)	0.2599(18)	0.143(11)	0.140(11)	0.043(6)	-0.028(7)	-0.012(7)	0.082(9)
C(2)	0.2351(7)	0.1689(7)	0.4157(21)	0.209(17)	0.201(16)	0.050(7)	-0.034(9)	-0.19(9)	0.151(14)
C(3)	0.3441(2)	0.1692(2)	0.0517(13)	0.037(3)	0.043(3)	0.044(4)	0.001(3)	0.007(3)	0.006(2)
C(4)	0.3783(3)	0.1808(3)	0.2219(16)	0.045(4)	0.050(4)	0.068(6)	-0.009(4)	-0.011(4)	-0.001(3)
C(5)	0.4116(3)	0.2259(3)	0.2105(19)	0.052(4)	0.046(4)	0.105(9)	-0.006(5)	-0.000(5)	0.001(3)
C(6)	0.4097(4)	0.2576(3)	0.0274(21)	0.064(5)	0.054(5)	0.103(9)	0.004(5)	0.030(6)	0.003(4)
C(7)	0.3764(4)	0.2467(4)	-0.1406(18)	0.077(6)	0.064(5)	0.072(7)	0.006(5)	0.037(5)	0.004(5)
C(8)	0.3437(3)	0.2016(3)	-0.1280(16)	0.054(4)	0.060(4)	0.054(5)	0.007(4)	0.013(4)	0.005(4)

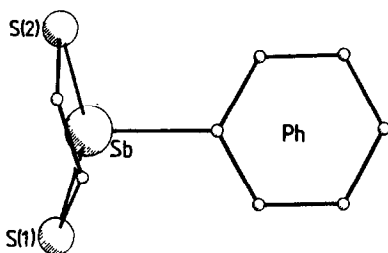


Fig. 1. 2-Phenyl-1,3-dithia-2-stibolan-Molekül (Ph C(3) bis C(8); C(1) und C(2) sind leicht fehlgeordnet).

Der gefundene aliphatische C–C-Abstand im Fünfringteil des Moleküls wäre mit 134 pm extrem kurz, ist aber virtuell, bedingt durch eine Fehlordnung der Atome C(1) und C(2). Danach darf die im Festkörper beobachtete Fünfring-Konformation nur als Projektion angenommen werden. Die Werte der Torsionswinkel weisen auf einen fließenden Übergang zwischen Halbsessel (C_2)- und Briefumschlag (C_s)-Konformation hin, das Verhalten in Lösung ($\phi = 48^\circ$, s. o.) spricht eher für eine Bevorzugung der Halbsesselform. Im Chlordithiastibolankristall liegt eindeutig Briefumschlag-Konformation vor [5], während die Struktur des dithiolreichen Sb^{III} -Derivats der Konstitution **B** (vgl. Schema 1) Teilfünfringe beider Konformationen zeigt [7].

Die Koordination um das Sb^{III} -Atom kann für das isolierte Molekül in erster Näherung ψ -tetraedrisch angenommen werden (s. o. im NMR-Teil). Der mit 88° kleine Winkel $\angle S(1)SbS(2)$ ist zumindest teilweise auf die stereochemische Aktivität des lone-pair zurückzuführen.

Verknüpfung im Kristallverband

Im Kristallverband sind die Fünfringeinheiten des 2-Phenyl-1,3-dithia-2-stibolans unter Ausbildung paralleler ∞ Helices miteinander verknüpft. Vernetzend wirken intermolekulare Annäherungen ($Sb \cdots S(1a)$, 334 pm) zwischen direkt durch 4_1 -Schraubung aufeinanderfolgenden Molekülen (vier Moleküle je Helixwindung, s. Fig. 2).

Die Ganghöhe der Helix (626 pm = c) wird durch weitere Kontakte in c -Richtung ($Sb \cdots S(2b)$ 394 pm) festgelegt. Die vernetzenden intermolekularen Akzep-

TABELLE 3

ABSTÄNDE (pm^a), BINDUNGS- UND TORSIONSWINKEL (Grad^a) IM 2-PHENYL-1,3-DITHIA-2-STIBOLAN-MOLEKÜL

Abstände		Bindungswinkel		Torsionswinkel	
Sb–S(1)	246	S(1)SbS(2)	88	S(2)SbS(1)C(1)	+13
Sb–S(2)	243	SbS(1)S(2)	99	SbS(1)C(1)C(2)	+12
Sb–C(3)	216	S(1)C(1)C(2)	120	S(1)C(1)C(2)S(2)	–43 ^b
S–C(1)	183	C(1)C(2)S(2)	120	C(1)C(2)S(2)Sb	+46
S–C(2)	183	C(2)S(2)Sb	96	C(2)S(2)SbS(1)	–27
C(1)–C(2)	134				

^a Maximale Standardabweichungen ± 2 pm, bzw. $\pm 1^\circ$. ^b 48° in Lösung NMR-spektroskopisch beobachtet.

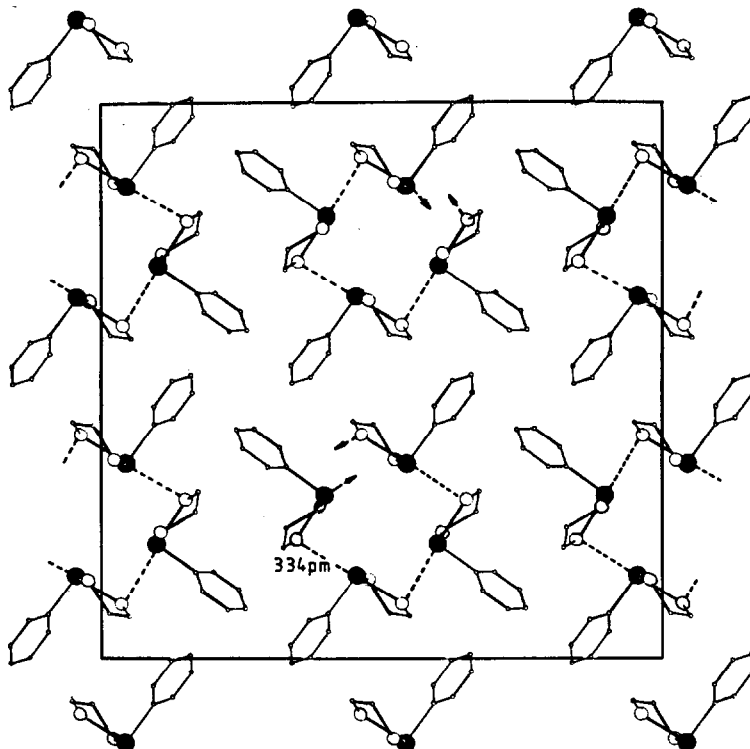


Fig. 2. 2-Phenyl-1,3-dithia-2-stibolan-Molekülschichten $\parallel xy$ -Ebene; jeweils vier Moleküle bilden eine Helixwindung.

tor-Donor-Wechselwirkungen führen zu einer Koordinationserweiterung am Antimonatom. Aus drei direkten Bindungen ($\text{Sb}-\text{C}$, $2 \times \text{Sb}-\text{S}$) und zwei unterschiedlichen intermolekularen $\text{Sb} \cdots \text{S}$ -Kontakten resultiert in zweiter Näherung die Koordinationszahl 5 um Sb^{III} (ψ -Oktaeder). Bindungslängen und Winkelbereiche des postulierten ψ -Oktaeders sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Die Verknüpfung der Polyeder innerhalb der Helixanordnung erfolgt über gemeinsame Ecken.

TABELLE 4

BINDUNGSABSTÄNDE (pm) IM ψ -OKTAEDER UM Sb^{III} IM 2-PHENYL-1,3-DITHIA-2-STIBOLAN ^a MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Bindungspartner	Bindungslängen	Δ^b
Sb-S(1)	245.8(2)	
Sb-S(2)	242.6(3)	
Sb-C(3)	216.2(7)	
Sb-S(1a)	334.4(2)	90.4
Sb-S(2b)	394.0(3)	150.0

^a 2 *trans*-Winkel 158.0 und 171.2°, 8 *cis*-Winkel 71.2–117.5°. ^b Differenz gefundener Abstand–Einfachbindungslänge (244 pm [9]).

Schwingungsspektren

Die Valenzschwingungen um das Sb-Atom des Phenylthiastibolans sind in Tabelle 5 enthalten. Die Unterscheidung zwischen substituentenmassen-abhängigen Phenylgruppenschwingungen und IR- und Ramanübergängen des Sb/S-Gerüsts ist

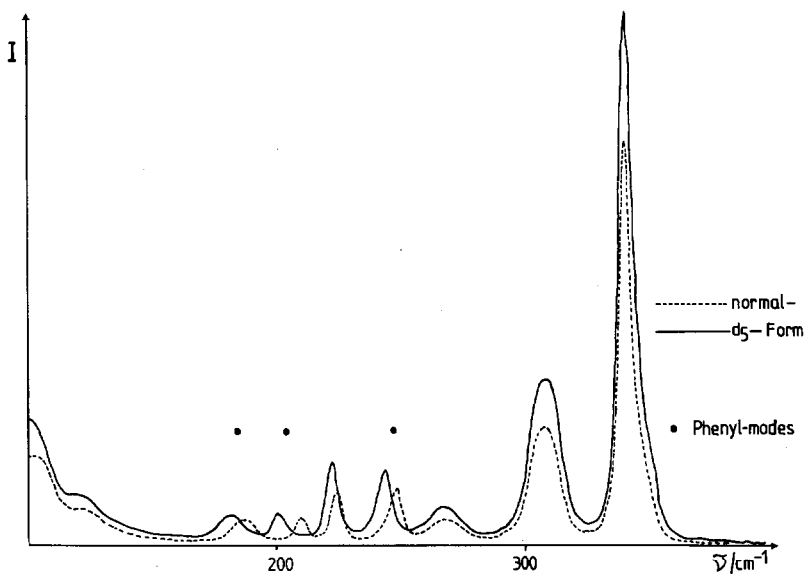


Fig. 3. Ramanspektren von 2-Phenyl- (-----) und 2- d_5 -Phenyl- (—) 1,3-dithiastibolan im Bereich $100\text{--}390\text{ cm}^{-1}$ (nicht lagekonstante Sb-Ph-modes u, t und x sind mit • gekennzeichnet).

TABELLE 5

SCHWINGUNGSÜBERGÄNGE AM Sb-ATOM (cm^{-1}) IN 2-PHENYL- UND 2- d_5 -PHENYL-1,3-DITHIA-2-STIBOLAN

2-Phenyl-		2- d_5 -Phenyl-dithiastibolan		Schwingungstyp
IR	Raman	IR	Raman	
1055m, br	1057vw	^c	^c	SbPh-mode ^a
656w	653m	628sh	625m	q
450s	453vw	405m	407vw	r
247m	247m	241m	243m	y
240w		235sh		t
209w	209w	199w, br	193w	u
182w	187w, br	175w, br	181w	x
342s	340vs	342s	340vs	ν(SbS ₂)
324w		324w		
307s	309s	307s	309s	ν(Sb···S) ^b
224m	222m	224m	222m	

^a Substituentenmassen-abhängige Phenylgruppenschwingungen [11]. ^b Korrelation zu intermolekularem Sb···S-Kontakt (334 pm, s. Tab. 4). ^c Signal wird nicht beobachtet.

durch den Vergleich mit den Daten der pentadeuterophenylierten Analogverbindung gegeben.

Die substituenten-massenabhängigen Phenylschwingungen treten beim Übergang von C_6H_5 - zu C_6D_5 -Substitution bei um $5\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ erniedrigter Wellenzahl auf, während die Sb-S-Valenzschwingungen im Intervall $305\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ lagekonstant bleiben (s. Fig. 3; zu vergleichbaren Beobachtungen an analogen Achtring-Verbindungen des Antimons s. Lit. 10). Ein weiteres lagekonstantes IR- und Raman-Signal bei 224 cm^{-1} korreliert wahrscheinlich zu dem intermolekularen Kontakt $Sb \cdots S$ von 334 pm (vgl. Tabelle 4).

Experimentelles

Ausgangskemikalien: $SbCl_3$ (Merck), Ethandithiol (Merck); $PhSbCl_2$ durch Reduktion von Phenylstibonsäure [12]; Phenylstibonsäure durch Zersetzung von Phenyl Diazoniumtetrachloroantimonat(III) [13]; d_5 - $PhSbCl_2$ analog $PhSbCl_2$, d_5 -Nitrobenzol (99.5% Uvasol, Merck, Nr. 3438), weitere Einzelheiten s. Lit. 10. C/H/S-Analyse: mikroanalytisches Labor des Institutes für Organische Chemie der Universität Mainz. Sb-Analyse: Röntgenfluoreszenz in Lösung (ca. $60\text{ mg}/25\text{ ml}$ Toluol), Eichung mit Triphenylstiban in Toluol, Gerät PW 1400 der Fa. Philips. Massenspektrum: Spektrometer CH4 der Fa. Varian-MAT, Elektronenstossionisation 70 eV . ^{13}C -NMR- und 1H -NMR-Spektren: Spektrometer WP80DS der Fa. Bruker; Simulation mit dem Programm PANIC [14]. Schwingungsspektren: FIR, Proben als Polyethylenpresslinge (ca. $3.5\text{ mg}/70\text{ mg}$), Gerät IFS 113 der Fa. Bruker; MIR, Proben als KBr-Presslinge, Gerät IRA-2 der Fa. Jasco; Raman Proben mikrokristallin in Schmelzpunktkapillare, Gerät SPEX 1403 des MPI für Polymerforschung in Mainz, Anregung Ar-Laser 514.5 nm . Röntgenbeugung: Kappa-Diffraktometer CAD4 der Fa. Enraf-Nonius; Rechnungen im Rechenzentrum der Universität Mainz (HB-DPS-8/70) mit SHELX-76 [15] und lokalen Programmen. Dichtebestimmung: Schwebemethode in Thouletscher Lösung.

Darstellung von 2-Phenyl-1,3-dithia-2-stibolan

Im wesentlichen dem Verfahren von Wieber und Baumann [3] entsprechend werden bei Raumtemperatur 2.70 g (10 mmol) $PhSbCl_2$ in 10 ml Toluol zu einer Mischung aus 0.94 g (10 mmol) Ethandithiol und 2.02 g (20 mmol) Triethylamin in 50 ml Toluol langsam zugetropft. Nach Abtrennen des ausgefällten $NEt_3 \cdot HCl$ und anschliessendem Einengen und Abkühlen (-20°C) des Filtrates wird die Verbindung kristallin erhalten. Nach Umkristallisation aus einer Mischung Toluol/Methanol (1/2) können Einkristalle ausgelesen werden. Ausbeute: 1.16 g , 40% d. Th; Fp. 45°C (Lit. 53% , 39°C [3]). Analyse: Gef.: Sb, 42.44 ; S, 25.31 ; C, 32.66 ; H, 3.26 . $SbS_2C_8H_9$ (291.04) ber.: Sb, 41.83 ; S, 22.03 ; C, 33.02 ; H, 3.12% .

Massenspektrum

m/e (häufigste Isotopen-Kombination), relative Intensität in %, Fragmentzusammensetzung: 290 (100) $SbS_2PhC_2H_4^{++}$ ($=M^+$), 213 (73) $SbS_2C_2H_4^+$, 262 (82) SbS_2Ph^+ , 230 (11) $SbSPh^+$, 153 (66) SbS^+ , 198 (32) $SbPh^+$, 121 (18) Sb^+ , 137 (55) $SPhC_2H_4^+$, 109 (95) SPh^+ , 91 (78) $C_7H_7^+$.

Die Synthese von 2- d_5 -Phenyl-1,3-dithia-2-stibolan gelingt nach der gleichen Vorschrift. Es wird ein Deuterierungsgrad von 88% d_5 erreicht (1H -NMR-spektroskopisch bestimmt).

Bestimmung der Struktur

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten diente eine Säule mit sechseckigem Querschnitt der Abmessungen $0.10 \times 0.10 \times 0.42$ mm (in Glaskapillare eingeschmolzen). Die Messung erfolgte im $\omega/2\theta$ -Modus mit monochromatisierter $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator, λ 71.069 pm; Messbereich bis $\sin \theta/\lambda$ 0.0065 pm^{-1}). Der Intensitätsverlauf der Standardreflexe zeigte nur geringe statistische Schwankungen. Nach den üblichen Korrekturen resultierten 2290 unabhängige Reflexe (davon 766 nicht weiterverwendete Reflexe mit $I < 2\sigma(I)$). Die Lösung der Struktur erfolgte mit der Patterson-Synthese (Sb-Position) und anschließenden Fourier- und Differenzfouriersynthesen (S- und C-Positionen). Verfeinert wurde mit schrittweiser Einführung von anisotropen Temperaturfaktoren (102 Parameter bei 1524 Observablen) bis zur Konvergenz bei $R = 0.0459$ (gewichtetes $R = 0.0556$, Gewichtssetzung gemäss $w = k/(\sigma^2(F) + gF^2)$ mit $g = 0.00067$); alle Parameteränderungen im letzten Cyclus $< 0.001\sigma$.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Dr 109/8-1) und dem Fonds der chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 H.M. Hoffmann und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 320 (1987) 273.
- 2 N. Baumann und M. Wieber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 408 (1974) 261.
- 3 M. Wieber und N. Baumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 402 (1972) 43.
- 4 R.E.D. Clark, *J. Chem. Soc.*, (1932) 1826.
- 5 M.A. Bush, P.F. Lindley und P. Woodward, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 221.
- 6 E.W. Abel, D.A. Armitage und R.P. Bush, *J. Chem. Soc.*, (1965) 7098.
- 7 H.M. Hoffmann und M. Dräger, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 1455.
- 8 J.B. Lambert, *Acc. Chem. Res.*, 4 (1971) 87.
- 9 H.M. Hoffmann und M. Dräger, *J. Organomet. Chem.*, 295 (1985) 33.
- 10 H.M. Hoffmann, M. Dräger, B.M. Schmidt und N. Kleiner, *Spectrochim. Acta*, 42A (1986) 1255.
- 11 D.H. Whiffen, *J. Chem. Soc.*, (1956) 1350.
- 12 D. Issleib und A. Balszuweit, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 418 (1975) 158.
- 13 G.O. Doak und H.H. Jaffè, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 3025.
- 14 PANIC, Fa. Bruker, Karlsruhe 1981.
- 15 G. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.