

Radikalreaktionen von 6,6-Dimethylfulven am paramagnetischen Cobalt(0)-Zentrum – Struktur eines Dicobaltkomplexes mit tetramerem Kohlenwasserstoff-Liganden

Radical Reactions of 6,6-Dimethylfulvene at Paramagnetic Cobalt(0) Centers – Structure of a Dicobalt Complex Containing a Tetrameric Hydrocarbon Ligand

Hans-Friedrich Klein*, Emmanuel Auer, Thomas Jung, Caroline Röhr, Rüdiger Kniep*

Eduard-Zintl-Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt, Hochschulstraße 10, D-64289 Darmstadt

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **49b**, 1684–1688 (1994); eingegangen am 25. Mai 1994

Cobalt(0) Radical, Dialkylfulvene, Oligomerization

6,6-Dimethylfulvene reacts with $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$ to give a diamagnetic dicobalt complex containing a novel bis (η^5, η^2) -chelating hydrocarbon ligand which is a tetramer of 6,6-dimethylfulvene. C,C-coupling *via* radicals induces multiple chirality in the ligand and the structurally characterized stereoisomer adopts a (S,R,R,S) configuration (meso form).

Einleitung

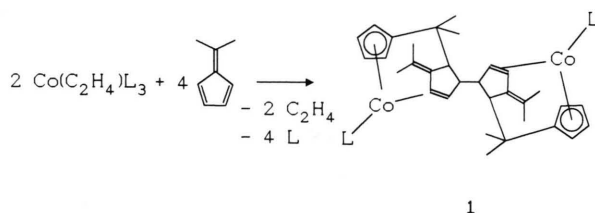
Viele Cobalt(0)-Radikale bilden wie $\text{Co}(\text{CO})_4$ spontan Metall–Metall-Bindungen [1], was sich jedoch durch vier Trimethylphosphan-Liganden sterisch blockieren läßt [2]. Das ungepaarte Elektron ist dann in hohem Maße redoxaktiv und kann auch auf Kohlenwasserstoff-Liganden wie Azulen übertragen werden. Ein im ersten Schritt anzunehmender C-Radikalzustand bleibt unentdeckt, da im rascheren Folgeschritt weitere Reduktion erfolgt und ein Dicobalt(I)-Komplex des Azulen-Dianions gebildet wird [3].

Wir haben nach Kohlenwasserstoff-Liganden gesucht, die nur ein Metallelektron in ihr System konjugierter C=C-Bindungen übernehmen und den so erworbenen C-Radikalcharakter in chemischen Reaktionen erkennen lassen. Mit Trimethylphosphancobalt(0)-Komplexen konnten wir eine solche Eigenschaft bei Pentafulvenen nachweisen [4]. Während Carbonylkomplexe am Ende der Übergangsmetallreihe mit Fulvenen lichtinduziert oder nach thermischer Aktivierung reagieren [5], entsteht aus 6,6-Dimethylfulven am Cobalt(0)-System schon bei -20°C in einer spontanen radikalischen

Templatreaktion ein neuartiger Kohlenwasserstoff-Chelatligand, dessen Konfiguration wir durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen feststellen konnten.

Ergebnisse und Diskussion

Moläquivalente Mengen $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$ [6] und 6,6-Dimethylfulven in Pentan nehmen schon nach 2 h bei -20°C eine tiefrote Farbe an. Bricht man die Reaktion durch Einengen der Lösung im Vakuum ab, kristallisiert der Zweikernkomplex **1** in dunkelroten Stäbchen mit glänzender Oberfläche.



An der Luft bleiben die Kristalle minutenlang unverändert, in Lösung bewirkt Luftzutritt rasche Zersetzung. Für die Bildung von **1** ist das Einhalten der 1:1-Stöchiometrie und der Reaktionsbedingungen wesentlich, damit Nebenreaktionen nicht zum Zuge kommen. In der 1:2-Stöchiometrie der Gl. (1) ist die Ausbeute deutlich geringer.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H.-F. Klein.

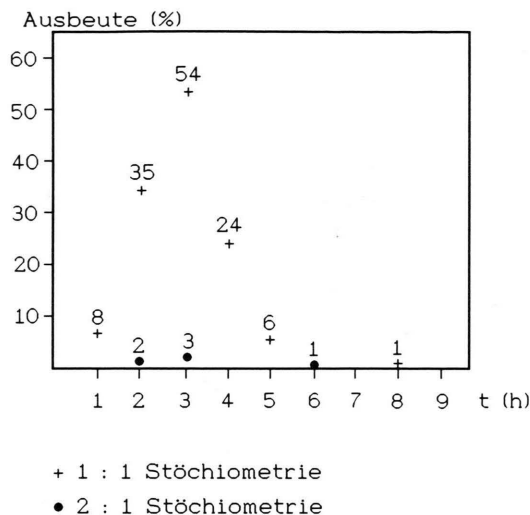


Abb. 1. Ausbeute an **1** als Funktion der Reaktionszeit in Pentan bei 20 °C in der 1:1- (+) und 1:2- (•) Stöchiometrie nach Gl. (1).

Abb. 1 zeigt die Ergebnisse der Ausbeute-Optimierung bei 20 °C in Pentan. Zur Erklärung des Optimums (50% Ausbeute nach 3 h) dient die Beobachtung, daß beim Erwärmen der zunächst grünen Lösung der Ausgangsstoffe von –70 °C auf +20 °C ein Farbwechsel nach rot die Produktbildung anzeigt, daß sich die Mischung aber nach 6 h braun färbt und nach 24 h deutlich viskoser wird. Aus solchen Ansätzen lassen sich keine Kristalle von **1** mehr erhalten, obwohl **1** in Pentan bei dieser Temperatur stabil ist. Braune Lösungen werden von 1:2-Ansätzen sehr viel rascher erhalten, so daß die rote Farbe von **1** meistens verdeckt wird und nur wenig Produkt kristallisierbar ist. Fast alles Cobalt, aber kein Trimethylphosphan, findet sich im Hauptprodukt, einem braunen Teer. Wahrscheinlich wird nicht koordiniertes 6,6-Dimethylfulven in ein Polyolefin umgewandelt, das niederwertiges Cobalt bindet, so daß kein Eluieren mit Trimethylphosphan erfolgen kann.

Molekülstruktur von **1**

Die Elementarzelle von **1** (Raumgruppe *Pbca*; Tab. I) enthält vier Dicobalt-Komplexmoleküle mit kristallographisch bedingter Zentrosymmetrie. Abb. 2 zeigt die Struktur des Gesamtmoleküls mit seiner zum Mittelpunkt der Bindung C8–C8' punktsymmetrischen Atomanordnung. Für das

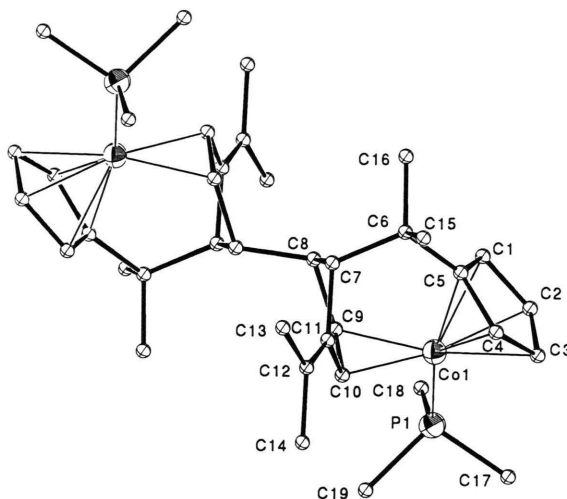
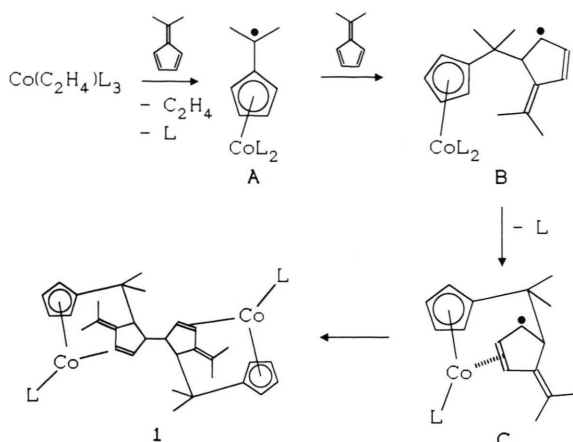


Abb. 2. Molekülstruktur an **1** (ORTEP; die Schwingungsellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; C-Atome mit willkürlichen Radien; ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Co1–C1 2,076(11), Co1–C2 2,060(12), Co1–C3 2,084(11), Co1–C4 2,098(11), Co1–C5 2,051(10), Co1–C9 1,995(9), Co1–C10 2,027(10), Co1–P1 2,147(1), C8–C8' 1,570(20), C6–C15 1,543(14), C6–C16 1,520(15), C11–C12 1,307(13), C1–C2 1,394(14), C2–C3 1,420(14), C3–C4 1,381(14), C4–C5 1,404(14), C1–C5 1,435(14), C5–C6 1,542(14), C6–C7 1,566(14), C7–C8 1,542(13), C8–C9 1,515(13), C9–C10 1,419(14), C10–C11 1,479(14), C11–C7 1,526(14), Co1–C5–C6 121,3(7), C8–C9–Co1 127,6(2), C10–C9–Co1 160,9(2), P1–Co1–C9 92,1(3), P1–Co1–C10 97,8(3), C1–C5–C6 124,6(9), C4–C5–C6 126,4(9), C5–C6–C15 107,6(8), C5–C6–C16 112,2(9), C16–C6–C15 106,6(9), C5–C6–C7 110,5(8), C6–C7–C8 111,6(9), C7–C8–C9 103,2(8), C8–C9–C10 109,1(9), C9–C10–C11 110,0(9), C10–C11–C7 104,9(9), C11–C7–C6 112,7(8), C11–C7–C8 104,2(8), C7–C11–C12 127,7(10), C10–C11–C12 126,8(10), C11–C12–C13 124,4(10), C11–C12–C14 123,5(10), C13–C12–C14 112,0(10), C7–C8–C8' 109,9(10), C9–C8–C8' 111,6(9).

Cobalt ergibt sich die formale Oxidationszahl +1, da es η^5 -cyclopentadienylartig von einem Fulvenfünfring und η^2 -olefinisch von der endocyclischen Doppelbindung eines zweiten Fulvenfünfrings koordiniert ist, was im Verein mit einem Trimethylphosphanliganden 18 Metall-Valenzelektronen ergibt. Bindungsabstände und -winkel der neuen Ligandfunktionen am Cobalt entsprechen der Erwartung aus Literaturwerten [7]. Die ehemals exocyclische und eine der cyclischen C=C-Bindungen sind mit 1,542(14) Å (C5–C6) bzw. 1,542(13) Å (C7–C8) zu C,C-Einfachbindungen



Schema 1. Vermutete Radikalzwischenstufen bei der Bildung von **1**.

Tab. I. Kristallographische Daten.

Formel	C ₃₈ H ₅₈ Co ₂ P ₂
Formelgewicht	649,6
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca, Nr. 61
<i>a</i> (Å)	24,23(9)
<i>b</i> (Å)	9,40(4)
<i>c</i> (Å)	15,95(7)
<i>V</i> (Å ³)	3633,7
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{ber} (g/cm ³)	1,27
<i>μ</i> (MoK _α) (mm ⁻¹)	1,025
Temperatur (K)	298(3)
Abtastverfahren	<i>ω</i> -2 θ
gemessene Reflexe	1691 (2,55° ≤ θ ≤ 20°)
Zahl unabh. Reflexe	1690
unabh. Reflexe, <i>F</i> ² ≥ 2 σ (<i>F</i> ²)	1114
verfeinerte Parameter	96
<i>R</i>	0,077
<i>wR</i> ₂	0,197

geworden. Demgegenüber zeigt die an C11 gebundene Dimethylmethylidengruppe unverändert eine exocyclische C=C-Bindung. Abb. 2 läßt die Faltung des olefinisch gebundenen Fünfrings (C7–C11) erkennen. Die Molekülhälften sind durch eine gedehnte C,C-Einfachbindung (C8–C8' = 1,570(20) Å) verknüpft, die sich als zentrale Einheit eines substituierten Tetrahydrofulvalens auffassen läßt. Damit werden die Atome C7, C7', C8 und C8' zu Chiralitätszentren. Im Kristall liegen sie zu gleichen Anteilen in der R,S,S,R- und in der S,R,R,S-Konfiguration vor, während die

NMR-Spektren auch Diastereomere von **1** nachweisen.

Spektroskopische Untersuchungen

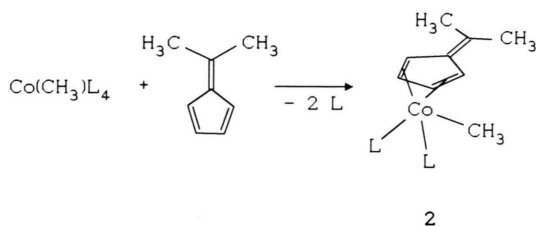
Das Infrarotspektrum von **1** zeigt neben den Banden des koordinierten Trimethylphosphans zahlreiche Absorptionen, die von dem fulvalenoiden Liganden erwartet werden. Während der Bereich der C=C-Schwingungen oberhalb von 1600 cm⁻¹ leer ist, gibt es bei 1175 und 1135 cm⁻¹ Absorptionen, die koordinierten C=C-Bindungen zuzuordnen sind. Im ¹H-NMR-Spektrum finden sich alle Signale der 12 verschiedenen Protonensorten, aber zwei Trimethylphosphan-Dubletts gleicher Intensität (9 H) bei 0,84 und 0,76 ppm mit ²*J*(PH) = 16,4 und 12,8 Hz. Von den 16 theoretisch möglichen Stereoisomeren können einige, z. B. Moleküle mit der Konfiguration S,R,S,R oder S,S,R,R, aufgrund sterischer Hinderung nicht gebildet werden. Dies läßt sich durch eine Diskussion des Reaktionsverlaufs verdeutlichen.

Zum Verlauf der Reaktion

Nimmt man als Startschritt die Übertragung eines Elektrons vom Cobalt auf das Dimethylfulven an [8] und danach Cyclopentadienyl-Koordination einer CoL₂-Gruppe (Schema I), dann sollte als erste Zwischenstufe das Radikal A auftreten. Addition an ein zweites Dimethylfulven in 1-Position erzeugt eine Olefin-Chelatfunktion in 3, 4-Position von Radikal B, die unter Verdrängung eines weiteren Trimethylphosphans das stabilere Radikal C bildet. Je nach rotamerer Konfiguration von B bilden sich zwei Enantiomere von C. Durch Dimerisierung wird schließlich der diamagnetische Zweikernkomplex **1** gebildet, wobei wiederum Stereoisomere möglich werden. Allerdings ließ sich keine der radikalischen Zwischenstufen spektroskopisch oder durch Abfangreaktion nachweisen. Ein indirekter Hinweis auf ihre Existenz wurde durch das Ausbleiben der Oligomerisierung bei der Koordination des 6,6-Dimethylfulvens in diamagnetischen Methylcobalt(I)-Komplexen erhalten.

Reaktion von 6,6-Dimethylfulven mit CoCH₃(PMe₃)₄

Moläquivalente Mengen von 6,6-Dimethylfulven verdrängen in Methyltetrakis(trimethylphos-



phan)cobalt nach Gl. (2) zwei Moläquivalente Trimethylphosphan und bilden fast quantitativ den einkernigen Fulvenkomplex **2**.

Aus der Reaktionslösung scheidet sich bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein rotes Öl ab, das nur durch Umfällen gereinigt, aber nicht analysenrein isoliert werden kann. Im Infrarotspektrum zeigt eine Absorption bei 1632 cm^{-1} , daß die exocyclische C=C-Bindung nicht koordiniert ist, eine Bande bei 1168 cm^{-1} wird dem η^4 -koordinierten Fulvenfünfring zugeordnet. Damit ist 6,6-Dimethylfulven in bekannter Weise über die endocyclischen C=C-Bindungen an das Metall koordiniert [9] und Oligomerisierungsreaktionen entzogen.

Experimenteller Teil

Arbeitstechniken und Methoden der Charakterisierung sind am anderen Ort [10] beschrieben. Käufliche Chemikalien (Merck-Schuchardt) wurden ohne weitere Reinigung verwendet. 6,6-Dimethylfulven wurde nach Literaturvorschrift [11] dargestellt.

1,1',2,2'-\eta^4-4,4'-Bis[1-methyl-1-(\eta^5-cyclopentadienyl)ethyl]-3,3'-bis(dimethylmethyliden)-4,4',5,5'-dihydrofulvalen[bis(trimethylphosphan)dicobalt(I)] (1)

Lösungen von 490 mg $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3$ [6] (1,55 mmol) und 170 mg Dimethylfulven (1,57 mmol) in jeweils 50 ml Pentan werden bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren vereinigt und langsam auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Nach 3 h wird die dunkelrote Lösung durch einen Glassinterboden (G3) filtriert und i. Vak. auf 30 ml eingeeengt. Bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ wachsen dunkelrote Stäbchen mit glänzenden Kristallflächen: Ausb. 150 mg (54% bezogen auf Dimethylfulven), Schmp. $95\text{--}97\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

$\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{Co}_2\text{P}_2$ (694,7)

Ber. C 65,70 H 8,42 P 8,92%,

Gef. C 65,04 H 8,70 P 8,45%.

IR-Daten (Nujol, $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$): 3070 w , $3020\text{ w } \nu(\text{sp}^2\text{-CH})$; $1135\text{ m } \nu(\text{C}=\text{C}_{\text{koord}})$. – $^1\text{H-NMR}$

(300 MHz , THF-d_8 , 297 K): δ 0,95 d (9 H, PCH_3) $^2J(\text{PH}) = 13,3\text{ Hz}$; 1,00 d (9 H, PCH_3) $^2J(\text{PH}) = 16,0\text{ Hz}$; 1,34; 1,55 jeweils s (9 H, CH_3); 1,91 s; 2,31 m; 2,47 s; 2,55 m (jeweils 2 H, H 1–H 4 und H 1'–H 4'); 4,24; 4,48; 4,77; 4,91 jeweils s (2 H, C_5H_4). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($75,4\text{ MHz}$, THF-d_8 , 297 K): 16,0 s (PCH_3); 16,3 s (PCH_3); 20,0; 22,3; 27,4; 28,8 (CH_3); 36,4 (C_{quart}); 43,8; 47,8; 49,4; 53,0; 76,3; 77,4; 85,7; 86,4 ($\text{sp}^2\text{-C}$); 89,6; 112,9; 148,8 (C_{quart}).

Man läßt die Reaktionslösung länger als 3 h bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, wird nach 6 h Rotbraunfärbung, nach 10 h Dunkelbraunfärbung beobachtet. Wird danach auf 40 ml eingeeengt, erhält man bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein braunes Harz, das nach Dekantieren vorsichtig i. Vak. von Lösungsmittelresten befreit wird. Sein IR-Spektrum enthält keine der für **1** charakteristischen Banden.

1,2,3,4-\eta^4-6,6-Dimethylfulven[methylbis(trimethylphosphan)cobalt(I)] (2)

530 mg $\text{CoCH}_3(\text{PMe}_3)_4$ [2] (1,40 mmol) in 40 ml Pentan und 150 mg 6,6-Dimethylfulven (1,41 mmol) in 50 ml Pentan ergeben bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach 3 min eine rote Lösung. Nach 2 h wird auf 30 ml eingeeengt und bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein viskoser roter Feststoff gefällt, der beim vorsichtigen Trocknen i. Vak. bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einem roten Öl zerfließt: Rohausbeute 460 mg (98% bezogen auf Co). Die vereinigten Lösungsmittel werden mit 550 mg Iodmethan versetzt und eine weiße Fällung von Tetramethylphosphonium-iodid isoliert: 605 mg (99%).

IR-Daten (Nujol, $4000\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$): 3070 w , $3035\text{ w } \nu(\text{sp}^2\text{-CH})$; $1632\text{ w } \nu(\text{C}=\text{C})$; 1332 w , 1291 m , $1277\text{ st } \delta(\text{PCH}_3)$; $1168\text{ m } \nu(\text{C}=\text{C}_{\text{koord}})$.

Röntgenstrukturanalyse von **1**

Zur Bestimmung der Kristallstruktur* wurde ein Einkristall ($0,18\text{ mm} \times 0,11\text{ mm} \times 0,10\text{ mm}$, aus gesättigter Pentan-Lösung $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) unter Argon in ein Markröhrchen (Durchmesser 0,3 mm) eingeschmolzen und auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 110, Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator) montiert. Die Gitterkonstanten wurden aus den Winkelwerten von 25 zentrierten Reflexen verfeinert. Für die

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 401070, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

vermessenen Reflexintensitäten ($2,55^\circ \leq \theta \leq 20^\circ$; $0 \leq h \leq 28$, $0 \leq k \leq 11$, $0 \leq l \leq 18$) wurden Lorentz- und Polarisationskorrektur sowie eine empirische Absorptionskorrektur (Programm DIFABS [12]) durchgeführt. Die systematischen Auslöschungsbedingungen des orthorhombischen Gitters führten eindeutig zur Raumgruppe Pbca. Die Positionen der Co- und P-Atome konnten mit Hilfe direkter Vorzeichenbestimmungsmethoden (Programm SHELXS-86 [13]), die der nicht-H-Atome aus anschließenden Fourier- und Differenzfouriersynthesen (Programm SHELXL-93) bestimmt werden. Die Cobalt- und Phosphoratome wurden hierbei anisotrop, die Kohlenstoffatome isotrop behandelt. Alle Wasserstoffatome wurden auf berechneten, idealisierten Positionen fixiert. In Tab. I sind die Daten der Strukturbestimmung zusammengefaßt. Tab. II enthält die Lage- und Temperaturparameter von **1**.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($A^2 \times 10^3$) für **1**. U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}/U_{iso}
Co(1)	1507(1)	367(2)	4998(1)	40(1)
P(1)	1818(1)	962(3)	6208(2)	44(1)
C(1)	1387(4)	1738(12)	3995(6)	52(3)
C(2)	1926(4)	1853(13)	4294(7)	62(3)
C(3)	2200(5)	526(12)	4229(7)	60(3)
C(4)	1834(4)	-424(12)	3873(6)	52(3)
C(5)	1330(4)	280(11)	3742(6)	40(3)
C(6)	790(4)	-395(11)	3421(6)	45(3)
C(7)	445(4)	-1006(11)	4168(6)	45(3)
C(8)	289(4)	166(11)	4802(6)	38(3)
C(9)	746(4)	83(11)	5447(6)	39(3)
C(10)	1014(4)	-1254(11)	5376(6)	40(3)
C(11)	765(4)	-2089(11)	4687(6)	38(3)
C(12)	762(4)	-3474(12)	4612(7)	49(3)
C(13)	431(5)	-4280(13)	3966(7)	67(4)
C(14)	1084(5)	-4446(12)	5168(7)	65(4)
C(15)	948(5)	-1597(13)	2807(7)	67(4)
C(16)	440(5)	656(13)	2928(7)	74(4)
C(17)	2545(5)	1235(15)	6321(8)	90(4)
C(18)	1558(5)	2638(14)	6575(8)	83(4)
C(19)	1676(6)	-132(14)	7111(8)	85(4)

- [1] L. A. Hanlan, H. Huber, E. P. Kündig, B.-R. McGarvey, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 7054 (1975).
- [2] H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* **108**, 944 (1975).
- [3] H.-F. Klein, B. Hammerschmitt, G. Lull, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Inorg. Chim. Acta* **218**, 143 (1994).
- [4] E. Auer, Dissertation, TH Darmstadt (1994).
- [5] a) E. O. Fischer, W. Semmlinger, *Naturwissenschaften* **48**, 525 (1960);
b) R. L. Cooper, E. O. Fischer, W. Semmlinger, *J. Organomet. Chem.* **9**, 333 (1967);
c) O. Koch, F. Edelman, U. Behrens, *Chem. Ber.* **115**, 1305 (1982);
d) F. Edelman, B. Lubke, U. Behrens, *Chem. Ber.* **115**, 1325 (1982);
e) R. C. Kerber, D. J. Ehnthold, *Synthesis* **1970**, 449.
- [6] H.-F. Klein, G. Lull, B. Rodenhäuser, G. Cordier, H. Paulus, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1256 (1988).
- [7] a) H.-F. Klein, L. Fabry, H. Witty, U. Schubert, H. Lueken, U. Stamm, *Inorg. Chem.* **24**, 683 (1985);
b) A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, S1.
- [8] Metallinduzierte radikalische Oligomerisierung von 6,6-Dimethylfulven ist schon früher vermutet worden: K. L. Rinehart, A. K. Frerichs; P. A. Kittle, L. F. Westman, D. H. Gustavson, R. L. Pruehl, J. E. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4111 (1960).
- [9] D. Rau, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **397**, 219 (1990).
- [10] H.-F. Klein, M. Helwig, M. Karnop, H. König, B. Hammerschmitt, G. Cordier, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Z. Naturforsch.* **48b**, 785 (1993).
- [11] a) W. Freiesleben, *Angew. Chem.* **75**, 576 (1963);
b) W. B. Smith, B. A. Shoulder, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3118 (1964).
- [12] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A39**, 158 (1983).
- [13] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **A46**, 467 (1990).
- [14] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, *J. Appl. Crystallogr.*, in Vorbereitung.