

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### MOLEKÜLSTRUKTUR EINES STABILEN PENTAOXY-SIROPOLYPHORANS MIT PHOSPOR ALS BRÜCKENKOPFATOM ZWISCHEN EINEM SECHSGLIEDRIGEN UND EINEM FÜNFGLIEDRIGEN RING

Dietmar Schomburg<sup>a</sup>; Henrik Hacklin<sup>a</sup>; Gerd-Volker Röschenthaler<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Fachbereich 2 (Biologie/Chemie) der Universität, Bremen 33

**To cite this Article** Schomburg, Dietmar , Hacklin, Henrik and Röschenthaler, Gerd-Volker(1988) 'MOLEKÜLSTRUKTUR EINES STABILEN PENTAOXY-SIROPOLYPHORANS MIT PHOSPOR ALS BRÜCKENKOPFATOM ZWISCHEN EINEM SECHSGLIEDRIGEN UND EINEM FÜNFGLIEDRIGEN RING', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 35: 3, 241 — 246

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/03086648808074327

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648808074327>

## PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

# MOLEKÜLSTRUKTUR EINES STABILEN PENTAOXY-SPIROPHOSPHORANS MIT PHOSPOR ALS BRÜCKENKOPFATOM ZWISCHEN EINEM SECHSGLIEDRIGEN UND EINEM FÜNFGLIEDRIGEN RING

DIETMAR SCHOMBURG\*

GBF (Gesellschaft für Biotechnologische Forschung) Mascheroder Weg 1, D-3300  
Braunschweig

HENRIK HACKLIN und GERD-VOLKER RÖSCHENTHALER  
Fachbereich 2 (Biologie/Chemie) der Universität, D-2800 Bremen 33

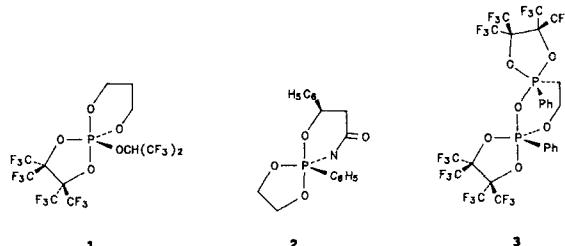
(Received July 2nd, 1987)

The crystal and molecular structure of the trigonal-bipyramidal pentaoxy-spirophosphorane 1 reveals the smaller influence on the stereochemistry at phosphorus of the six-membered compared with five-membered rings. The large difference between the two axial P—O bonds (161.6 and 171.0 pm) and between the three equatorial P—O bonds (range 157.7–163.6 pm) is ascribed to the influence of the  $\text{CF}_3$ -groups on the electronegativity of the oxygen atoms.

## EINLEITUNG

Die Strukturchemie des pentakoordinierten Phosphors wurde in den letzten Jahren detailliert untersucht und beschrieben (als Übersichtsartikel vgl 1 und 2.) Es konnte eine ganze Reihe von Informationen über den Bindungszustand dieser hypervalenten Verbindungen erhalten werden. Insbesondere wurden Unterschiede in der Polarisierbarkeit zwischen axialen und äquatorialen Bindungen bei Änderung der Elektronegativität der anderen Substituenten an Phosphor festgestellt. Man fand, daß Spirophosphorane mit kleinen (vier- und fünfgliedrigen) Ringen starke Verzerrungen der trigonalen Bipyramide in Richtung auf eine quadratische Pyramide zeigen und daß beim Vorliegen eines ungesättigten Ringsystems die quadratische Pyramide die energieärmere Form wird.

Während die Strukturen von fast einhundert Verbindungen des pentakoordinierten Phosphors mit fünfgliedrigen Ringen in der Literatur beschrieben



worden sind (Stand Jan. 87), wurden bisher nur zehn Verbindungen mit sechsgliedrigen Ringen strukturell aufgeklärt, wovon nur bei zwei Verbindungen der Phosphor nicht Teil eines kondensierten Bicyclus mit Phosphor als Brückenkopfatom ist. Hier ist die Bindungsgeometrie weitgehend durch den Cyclus vorgegeben. (Verbindung 2<sup>3</sup> und Verbindung 3<sup>4</sup>).

Als kürzlich das Pentaoxypyrophor 1<sup>5</sup> hergestellt werden konnte, in dem Phosphor sowohl in einen sechs- als auch in einen fünfgliedrigen Ring eingebunden ist, war es besonders interessant, die Unterschiede im Einfluß des sechsgliedrigen und des fünfgliedrigen Ringes auf die Bindungsgeometrie des zentralen Phosphoratoms zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser, unserer Kenntnis nach ersten Strukturbestimmung eines Pentaoxypyrophorans mit Phosphor als Brückenkopfatom zwischen einem fünf- und einem sechsgliedrigen Ring sollen im folgenden vorgesellt werden.

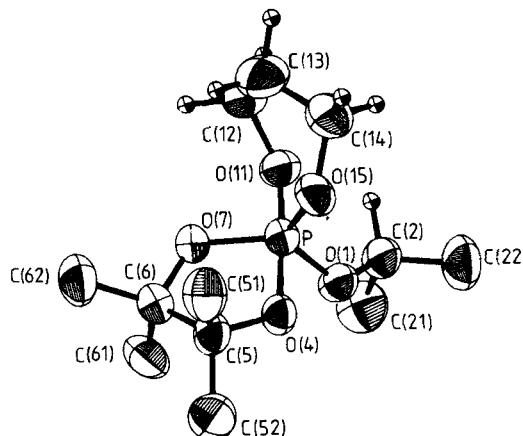


ABBILDUNG 1 Molekularstruktur von 1.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Bindungsparameter der Verbindung sind in Tabelle I, die Atomkoordinaten in Tabelle II, entsprechend dem in der Abbildung zugrundegelegten Numerierungsschema wiedergegeben. Die Geometrie am Phosphoratom ist nur wenig verzerrt trigonal-bipyramidal. Die beobachtete C<sub>2</sub>-Verzerrung (13%, Berechnung vgl.<sup>6</sup>) geht in Richtung einer rechtwinkligen Pyramide, wobei das endocyclische Sauerstoffatom O(15) eine apikale Position einnimmt. Bei den für Spirophosphoranen mit zwei fünfgliedrigen Ringen beobachteten Verzerrungen der trigonal-bipyramidalen Geometrie in Richtung auf die quadratische Pyramide nimmt dagegen stets der exocyclisch am Phosphor gebundene Rest die pseudoapikale Position ein. Dadurch wird der geringe sterische Einfluß des sechsgliedrigen Ringes im Vergleich zu fünfgliedrigen Ringen besonders deutlich.

Die Berry-Verzerrung fällt insbesondere durch die Vergrößerung des Winkels O(7)–P–O(1) auf 123.1° und die Verkleinerung des Winkels zwischen den axialen P–O Bindungen auf 173.3° auf. Der sechsgliedrige Ring liegt in einer,

TABELLE I  
Bindungslängen (pm) und -winkel von 1

O(11)-P	161.6(3)	O(1)-P	159.6(3)
O(15)-P	157.7(3)	O(4)-P	171.0(3)
O(7)-P	163.6(3)	C(12)-O(11)	145.7(5)
C(13)-C(12)	150.4(10)	C(14)-C(13)	149.0(8)
O(15)-C(14)	144.0(6)	C(2)-O(1)	142.1(5)
C(21)-C(2)	152.7(8)	C(22)-C(2)	149.6(8)
F(211)-C(21)	129.2(7)	F(212)-C(21)	131.1(8)
F(213)-C(21)	132.3(7)	F(221)-C(22)	130.5(8)
F(222)-C(22)	131.4(8)	F(223)-C(22)	132.2(9)
C(5)-O(4)	138.4(5)	C(6)-O(7)	139.5(5)
C(51)-C(5)	157.9(8)	C(52)-C(5)	154.3(7)
C(6)-C(5)	159.2(7)	F(511)-C(51)	131.7(7)
F(512)-C(51)	132.6(7)	F(513)-C(51)	132.7(6)
F(521)-C(52)	131.5(7)	F(522)-C(52)	132.1(8)
F(523)-C(52)	131.8(7)	C(61)-C(6)	158.8(8)
C(62)-C(6)	153.9(7)	F(611)-C(61)	131.8(6)
F(612)-C(61)	133.3(6)	F(613)-C(61)	132.3(7)
F(621)-C(62)	132.0(8)	F(622)-C(62)	131.1(8)
F(623)-C(62)	130.8(8)		
O(1)-P-O(11)	92.9(2)	O(15)-P-O(11)	97.9(2)
O(15)-P-O(1)	116.5(2)	O(4)-P-O(11)	173.3(2)
O(4)-P-O(1)	83.8(1)	O(4)-P-O(15)	88.8(2)
O(7)-P-O(11)	89.1(1)	O(7)-P-O(1)	123.1(2)
O(7)-P-O(15)	119.5(2)	O(7)-P-O(4)	87.9(1)
C(12)-O(11)-P	121.3(3)	C(13)-C(12)-O(11)	110.6(4)
C(14)-C(13)-C(12)	111.4(5)	O(15)-C(14)-C(13)	109.3(4)
C(2)-O(1)-P	128.1(3)	C(21)-C(2)-O(1)	106.4(4)
C(22)-C(2)-O(1)	107.8(4)	C(22)-C(2)-C(21)	113.2(5)
F(211)-C(21)-C(2)	113.2(5)	F(212)-C(21)-C(2)	110.7(5)
F(212)-C(21)-F(211)	107.2(6)	F(213)-C(21)-C(2)	109.8(5)
F(213)-C(21)-F(211)	108.3(5)	F(213)-C(21)-F(212)	107.5(5)
F(221)-C(22)-C(2)	113.0(6)	F(222)-C(22)-C(2)	113.8(5)
F(222)-C(22)-F(221)	107.5(6)	F(223)-C(22)-C(2)	108.7(5)
F(223)-C(22)-F(221)	107.1(5)	F(223)-C(22)-F(222)	106.4(6)
C(14)-O(15)-P	122.4(4)	C(5)-O(4)-P	116.7(3)
C(6)-O(7)-P	119.5(3)	C(51)-C(5)-O(4)	107.9(4)
C(52)-C(5)-O(4)	107.6(4)	C(52)-C(5)-C(51)	107.0(4)
C(6)-C(5)-O(4)	101.9(3)	C(6)-C(5)-C(51)	114.3(4)
C(6)-C(5)-C(52)	117.5(4)	F(511)-C(51)-C(5)	109.9(5)
F(512)-C(51)-C(5)	111.1(4)	F(512)-C(51)-F(511)	106.9(5)
F(513)-C(51)-C(5)	111.9(5)	F(513)-C(51)-F(511)	108.3(5)
F(513)-C(51)-F(512)	108.7(5)	F(521)-C(52)-C(5)	111.6(4)
F(522)-C(52)-C(5)	110.5(5)	F(522)-C(52)-F(521)	107.1(5)
F(523)-C(52)-C(5)	112.6(5)	F(523)-C(52)-F(521)	108.3(5)
F(523)-C(52)-F(522)	106.3(5)	C(5)-C(6)-O(7)	103.7(3)
C(61)-C(6)-O(7)	103.2(4)	C(61)-C(6)-C(5)	113.7(4)
C(62)-C(6)-O(7)	108.7(4)	C(62)-C(6)-C(5)	118.3(4)
C(62)-C(6)-C(61)	108.0(4)	F(611)-C(61)-C(6)	110.1(4)
F(612)-C(61)-C(6)	111.1(5)	F(612)-C(61)-F(611)	109.8(5)
F(613)-C(61)-C(6)	109.9(4)	F(613)-C(61)-F(611)	106.9(5)
F(613)-C(61)-F(612)	108.9(4)	F(621)-C(62)-C(6)	113.3(5)
F(622)-C(62)-C(6)	112.2(4)	F(622)-C(62)-F(621)	104.2(5)
F(623)-C(62)-C(6)	111.9(5)	F(623)-C(62)-F(621)	105.5(5)
F(623)-C(62)-F(622)	109.2(6)		

durch die unterschiedlichen Bindungslängen und -winkel verzerrten, Wan-

nkenkonformation vor, in der O(11) und C(14) oberhalb der Ebene der anderen Atome des Ringes lokalisiert sind.

Auffällig ist die Konformation der exocyclisch an Phosphor gebundenen Isopropoxy-Gruppe relativ zur trigonalen Bipyramide. Die für einen  $\pi$ -Donor bindungstheoretisch günstigste Anordnung ist durch die Konformation gegeben, in der die Knotenebene des  $\pi$ -Orbitals senkrecht zur Äquatorebene des Phosphoratoms steht ( $\alpha = 90^\circ$ , vgl.<sup>7</sup>). Diese Anordnung wurde z.B. in dem Aminophosphoran  $\text{H}_2\text{NP}[\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}]_2$  (Verbindung 4,<sup>8</sup>) beobachtet. Die sterisch günstigste Anordnung ist dagegen diejenige, bei der die an das  $\pi$ -Donoratom gebundenen Atome in der Äquatorebene des zentralen Phosphoratoms stehen ( $\alpha = 0^\circ$ ). Meist wird experimentell ein Wert dazwischen gefunden. Dagegen liegt in **1** die Knotenebene des potentiellen  $\pi$ -Donors O(1) fast senkrecht zur Äquatorebene (Torsionswinkel O(11)–P–O(1)–C(2) 13.6(4) $^\circ$ ). Dieser Wert sowie der kleine Wert des Torsionswinkels P–O(1)–C(2)–H(2) von  $-4.1(5)^\circ$  führen dazu, daß die Atome O(11) und H(2) sich sehr nahe kommen. Der Abstand von 213 pm ist ca. 60 pm kürzer als die Summe der van der Waals Radien.<sup>9</sup> Man muß daher wohl eine anziehende Wechselwirkung zwischen dem axialen Sauerstoffatom und dem durch die  $\text{CF}_3$ -Gruppen stark positiv polarisierten H(2) annehmen.

Bemerkenswert ist, daß in Verbindung **1** drei verschiedene Bindungslängen des Phosphors zu verschiedenen Sauerstoffatomen beobachtet werden können. So liegen die äquatorialen P–O Bindungslängen zu O(15) und O(1) bei etwa 158–160 pm, der im fünfgliedrigen Ring lokalisierte dritte äquatoriale P–O(7) Abstand bei 164 pm, die axiale Bindungslänge zum Sauerstoffatom im sechs-gliedrigen Ring beträgt ca. 162 pm und die im fünfgliedrigen Ring ca. 171 pm. Hier ist besonders auffällig, daß die bei trigonal-bipyramidal aufgebauten Phosphoranen normalerweise auftretende signifikante Verlängerung der axialen gegenüber den äquatorialen Bindungen in Verbindung **1** teilweise aufgehoben ist, daß aber zwischen den beiden axialen P–O Bindungen ein sehr großer Unterschied von ca. 10 pm besteht (vgl. Mittelwerte in Pentaphenoxy-Phosphoran: P–O<sub>eq</sub> 158.2 pm, P–O<sub>ax</sub> 166.3 pm<sup>10</sup>).

Diese Unterschiede zwischen äquivalenten Bindungslängen können theoretisch durch zwei verschiedene Effekte erklärt werden, durch die höhere Ringspannung im fünfgliedrigen Ring, die bei diesen hypervalenten Bindungen einen Einfluß auf die leichter polarisierbaren axialen Bindungen hat, und durch die deutlich stärkere, durch die  $\text{CF}_3$ -Gruppen hervorgerufene Elektronegativität von O(4). Hierdurch wird eine Resonanzstruktur  $\text{P}^+–\text{O}^-$  relativ zur Phosphoranstruktur deutlich stabilisiert und die Möglichkeit zu ( $d-p$ )  $\pi$ -Wechselwirkungen vermin-dert. Dies wiederum führt zu einer deutlichen Stabilisierung der anderen axialen P–O. Bindung. Die relative Bedeutung dieser beiden Effekte kann durch den Vergleich mit Verbindung **2** und **3** bestimmt werden (vgl.<sup>3,4</sup>).

So wird in Verbindung **2**, bei der ebenfalls ein Spirocyclus aus einem Fünf- und einem Sechsring vorliegt, nur ein geringer Unterschied zwischen den beiden axialen Bindungslängen von ca. 2.8 pm gefunden. Dieser vergleichsweise geringe Unterschied kann hier auf die Verringerung der Ringspannung im sechs- im Vergleich zum fünfgliedrigen Ring zurückgeführt werden.

Dagegen wird bei Verbindung **3**, bei der im fünfgliedrigen Ring ebenfalls ein Perfluorpinakol-Derivat vorliegt, ein noch stärkerer Unterschied zwischen den beiden axialen P—O Bindungen (P—O im sechsgliedrigen Ring 164.7 pm, im fünfgliedrigen 181.2 pm, Mittelwerte, Unterschied 16.5 pm!) gefunden. Die Tatsache, daß in Verbindung **3** nicht ein Petaoxyphosphoran vorliegt, sondern zwei Substituenten am Phosphoratom über Kohlenstoff gebunden sind, führt hier noch zu einer stärkeren Stabilisierung der Betain-Struktur.

Den größten Anteil des Unterschiedes der axialen Bindungslängen in Verbindung **1** geht somit eindeutig auf die erhöhte Elektronegativität im Perfluorpinakol-Teil des Moleküls zurück, was auch beim Vergleich der beiden äquatorialen endocyclischen P—O Abstände deutlich wird. Hier wird ein Unterschied von ca. 6 pm beobachtet.

Die großen Differenzen in den Bindungslängen der Sauerstoffatome zum Phosphor zeigen deutlich Auswirkungen auch auf deren Bindungsabstände zum Kohlenstoff. Während die C—O Abstände im fünfgliedrigen Ring bei etwa

TABELLE II  
Lageparameter von 1

	X/A	Y/B	Z/C	UEQ
P	0.1082(1)	0.3550(1)	0.3453(0)	0.047(0)
O(11)	0.0063(3)	0.4959(3)	0.3316(1)	0.057(1)
C(12)	0.0405(5)	0.6659(5)	0.3364(2)	0.067(1)
C(13)	0.1593(7)	0.6955(6)	0.3090(3)	0.095(2)
C(14)	0.1863(7)	0.5627(7)	0.2668(2)	0.086(2)
O(1)	0.0137(3)	0.2167(3)	0.3206(1)	0.059(1)
C(2)	-0.1032(5)	0.2346(5)	0.2860(2)	0.062(1)
C(21)	-0.1971(6)	0.1496(8)	0.3217(3)	0.085(2)
F(211)	-0.1709(4)	-0.0005(5)	0.3326(2)	0.126(1)
F(212)	-0.2031(4)	0.2202(6)	0.3745(2)	0.130(1)
F(213)	-0.3083(4)	0.1577(6)	0.2912(2)	0.130(1)
C(22)	-0.0944(7)	0.1618(9)	0.2246(3)	0.090(2)
F(221)	-0.1984(5)	0.1680(6)	0.1893(2)	0.142(1)
F(222)	-0.0572(5)	0.0108(5)	0.2265(2)	0.133(1)
F(223)	-0.0118(5)	0.2436(7)	0.1971(2)	0.144(2)
O(15)	0.2026(3)	0.4141(4)	0.3005(1)	0.062(1)
O(4)	0.2047(3)	0.1963(3)	0.3653(1)	0.053(1)
O(7)	0.1268(3)	0.4119(3)	0.4166(1)	0.051(1)
C(5)	0.2799(5)	0.2105(5)	0.4196(2)	0.060(1)
C(51)	0.4038(5)	0.2956(8)	0.4055(3)	0.079(1)
F(511)	0.4382(3)	0.2404(6)	0.3540(2)	0.112(1)
F(512)	0.3881(3)	0.4536(4)	0.3988(2)	0.096(1)
F(513)	0.4951(3)	0.2695(5)	0.4492(2)	0.109(1)
C(52)	0.3144(6)	0.0384(7)	0.4421(3)	0.086(2)
F(521)	0.3647(4)	0.0388(4)	0.4989(2)	0.110(1)
F(522)	0.3958(4)	-0.0265(5)	0.4089(2)	0.120(1)
F(523)	0.2185(4)	-0.0598(4)	0.4380(2)	0.108(1)
C(6)	0.1964(5)	0.3161(5)	0.4595(2)	0.059(1)
C(61)	0.0943(6)	0.2148(7)	0.4892(2)	0.077(1)
F(611)	0.0370(3)	0.1169(4)	0.4484(2)	0.092(1)
F(612)	0.1442(4)	0.1298(5)	0.5368(1)	0.107(1)
F(613)	0.0095(4)	0.3129(5)	0.5073(2)	0.109(1)
C(62)	0.2615(7)	0.4263(8)	0.5091(2)	0.087(2)
F(621)	0.1929(5)	0.4587(6)	0.5534(2)	0.128(1)
F(622)	0.2876(5)	0.5685(5)	0.4877(2)	0.130(1)
F(623)	0.3626(5)	0.3607(6)	0.5355(2)	0.137(1)

139 pm liegen, werden im sechsgliedrigen Ring und im exocyclischen Rest signifikant höhere Werte von 142–146 pm gefunden.

Zusammenfassend hat die Röntgenstrukturanalyse von **1** deutlich gemacht, daß der Einbau des Phosphoratoms in einen sechsgliedrigen Ring im Gegensatz zu dem Einbau in fünfgliedrige Ringe praktisch keinen Einfluß auf die Stereochemie des pentakoordinierten Zentralatoms hat. Dagegen ist der Einfluß der durch die  $\text{CF}_3$ -Gruppen verursachten höheren Elektronegativität von O(4) und O(7) deutlich größer.

**Röntgenstrukturanalyse:** **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/n$  mit den aus 15 Reflexen ( $\pm hkl$ ) diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten  $a = 1087.3(3)$ ,  $b = 828.4(2)$ ,  $c = 2208.4(6)$  pm,  $\beta = 96.05(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{ber}} = 2.028$  g/cm<sup>3</sup>. Die Beugungsintensitäten wurden bei 293K auf einem Syntex Vierkreisdiffraktometer (Typ  $\text{P}2_1$ ) unter Verwendung von monochromatischer Cu-K $\alpha$  Strahlung ( $\beta = 154.178$  pm) im  $\theta - 2\theta$  Betrieb ( $3^\circ \leq 2\theta \leq 135^\circ$ ) gemessen. Die Meßgeschwindigkeit variierte in Abhängigkeit von der Reflexintensität zwischen 2.93 und 29.30°/min.

Bei der Datenreduktion wurden die Lorentz-, Polarisations-sowie eine empirische Absorptionskorrektur ( $\mu = 2.92$  mm<sup>-1</sup>) durchgeführt. Für die Verfeinerung wurden 2678 der gemessenen 3388 Reflexe mit  $F \geq 2.5\sigma(F)$  verwendet. Die Struktur wurde mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Die Wasserstoffatom-Positionen wurden geometrisch berechnet und gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, isotrop verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte bei  $R = 0.074$ . Im letzten Verfeinerungszyklus war das Verhältnis von Parameteränderung zu geschätzter Standardabweichung für alle Parameter kleiner als 1.0%. Eine abschließende Differenz-Fourier Synthese ergab für die größten Elektronendichthe maxima Werte von  $0.33^* \cdot 10^6$  e/pm<sup>3</sup>. Neben eigenen Programmen wurde das Programm SHELX-76[11] verwendet. Es wurden komplexe Atomformfaktoren<sup>12</sup> benutzt.

## REFERENZEN

1. W. S. Sheldrick, *Top. Curr. Chem.* **73**, 1 (1978).
2. R. R. Holmes, "Pentacoordinated Phosphorus", Vol. 1, ACS. Monograph 175, Washington 1980.
3. P. Pochlauer, W. Petter, P. Peringer, E. P. Muller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1764.
4. D. Schomburg, N. Weferling und R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 810.
5. R. Böhnen, H. Hacklin, J. Heine, W. Offermann und G.-V. Rösenthaler, *Phosphorus and Sulfur* **27**, 321 (1986).
6. D. Schomburg, *Z. Naturforsch.* **38b**, 938 (1983).
7. R. Hoffmann, J. M. Howell und E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3047 (1972).
8. W. Storzer, D. Schomburg, und G.-V. Rösenthaler, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1071 (1981).
9. A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).
10. R. Sarma, F. Ramirez, B. McKeever, J. F. Marecek und S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 581 (1976), erratum *ibid.* **98**, 4691 (1976).
11. G. M. Sheldrick, unveröffentlicht.
12. D. T. Cromer, & J. T. Waber, in "International Tables for Crystallography", Vol. IV, S. 99 ff. und S. 149, Kynoch Press, Birmingham 1974.