

Die Röntgenstrukturanalysen von (*E*)- und (*Z*)-2-Buten-1,4-diyl-dithiocyanat bei 93 K

von Ferdinand Belaj*

Institut für anorganische Chemie der Universität Graz, Schubertstrasse 1, A-8010 Graz

Stefan Huber und Reinhard Neier*

Institut für organische Chemie der Universität Fribourg, Pérolles, CH-1700 Fribourg

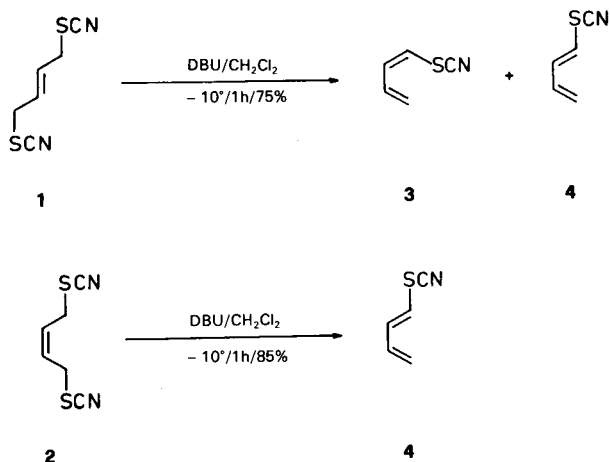
The X-Ray Diffraction Analysis of (*E*)- and (*Z*)-2-Butene-1,4-diyl Dithiocyanate

The crystal structure of the (*E*)- and (*Z*)-2-butene-1,4-diyl dithiocyanate (**1** and **2**, respectively) which have been used as substrates for an *E'* reaction, has been determined by X-ray analysis. The SCN groups are for both molecules in an *anticlinal* conformation relative to the double bond. A remarkable intermolecular contact has been observed between the N-atom of one molecule and the S-atom of its neighbour.

Einleitung. – In den letzten Jahren sind eine Reihe von Untersuchungen vorgenommen worden, um die Stereochemie (*syn*, *anti*) der allylischen Substitution (*SN'* [1], *SE'* [2]) und der allylischen Elimination (*E'* [3]) experimentell zu bestimmen. Ebenfalls sehr intensiv wurde die Diastereoselektivität der Funktionalisierung von (C=C)-Bindungen untersucht, die in allylischer Position ein Chiralitätszentrum tragen [4]. Die Stereoselektivität wurde durch sterische Hinderung [5], Komplexierung [6] oder durch die asymmetrische Verzerrung der Doppelbindungselektronen erklärt [7] [8]. Theoretische Berechnungen wurden zur Erklärung der beobachteten Selektivitäten durchgeführt [9]. Die meisten postulierten Modelle gehen von der allgemein akzeptierten Tatsache aus, dass allylische Halogenide, Alkohole und Ether in zwei gestaffelten Konformationen vorliegen [10]. In der einen Konformation befindet sich das Heteroatom in einer *anticlinalen* Position zur Doppelbindung, während es sich in der zweiten Konformation in einer *synperiplanaren* Lage befindet [11]. Die Konformationsuntersuchungen stützen sich hauptsächlich auf die Daten aus der Elektronenbeugung in der Gas-Phase [12], auf Mikrowellenuntersuchungen in der Gas-Phase [13] und auf ¹H-NMR-Untersuchungen in Lösung [14]. Für die meisten Substrate von *E'*-Reaktionen wurden bisher keine Konformationsuntersuchungen durchgeführt. Deshalb wurde sehr oft, ausgehend von den Daten einfacherer Moleküle, auf die Konformationen der komplexeren Substrate geschlossen. Röntgenstrukturanalysen konnten bisher nur in wenigen Fällen durchgeführt werden [8] [15] [16].

Bei der Synthese der 1,3-Butadienyl-thiocyanate fanden wir, dass die 1,4-Elimination ausgehend vom (*E*)-2-Buten-1,4-diyl-dithiocyanat (**1**) bevorzugt das (*Z*)-Dien **3** ergab, während ausgehend vom (*Z*)-Isomeren **2** nur das (*E*)-Dien **4** gebildet wurde [17] (*Schema*). Da von Thiocyanaten keine Daten über das Konformerengleichgewicht vorlagen [18], hatten wir die Ergebnisse der Konformationsuntersuchungen an allylischen

Schema



DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en.

Halogeniden zum Vergleich herangezogen [10]. Ob die Übertragung dieser Resultate auf das Pseudohalogenid Thiocyanat zu richtigen Schlussfolgerungen führen würde, war durch keine experimentellen Befunde abgesichert. Obwohl sich Thiocyanate durch eine hohe Kristallisationstendenz auszeichnen [19], ja sogar zur Herstellung von kristallinen Derivaten von Olefinen verwendet werden [20], sind erstaunlich wenige Röntgenstrukturen von organischen Thiocyanat-estern veröffentlicht worden. Eine Suche im *Cambridge Crystallographic Data File* ergab 13 bestimmte (C–SCN)-Fragmente, in 7 Strukturbestimmungen lag der *R*-Faktor unter 6% [21] (vgl. auch [26] [28]). Unseres Wissens ist nur eine Röntgenstrukturuntersuchung eines allylischen Thiocyanates bisher publiziert worden [22]. Wir entschlossen uns deswegen, die Strukturanalyse der beiden stereoisomeren Butene **1** und **2** zu unternehmen.

Experimentelles. – Die Röntgenstrukturanalysen von **1** und **2** wurden auf einem *Stoe*-4-Kreis-Diffraktometer (MoK_α , Graphit-Monochromator, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) bei 93 K durchgeführt.

Kristalldaten von 1: $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_2$, $M = 170,26$, $0,28 \times 0,30 \times 0,37 \text{ mm}$; $a = 5,734(1)$, $b = 12,832(1)$, $c = 5,948(1) \text{ \AA}$, $\beta = 112,72(1)^\circ$, $V = 403,7(2) \text{ \AA}^3$; monoklin, $P2_1/n$, $Z = 2$, $D_c = 1,401 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 5,22 \text{ cm}^{-1}$.

Kristalldaten von 2: $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_2$, $M = 170,26$, $0,25 \times 0,30 \times 0,42 \text{ mm}$; $a = 7,926(4)$, $b = 11,426(3)$, $c = 9,066(2) \text{ \AA}$, $\beta = 87,92(3)^\circ$, $V = 820,6(4) \text{ \AA}^3$; monoklin, $P2_1/a$, $Z = 4$, $D_c = 1,378 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 5,14 \text{ cm}^{-1}$.

Strukturbestimmung von 1 (bzw. von 2 in Klammern): Datensammlung für alle Reflexe eines Quadranten mit $2\theta < 75^\circ$ (bzw. $2\theta < 50^\circ$), $(\omega - \theta)$ -Scan, 2112 (bzw. 1438) unabhängige Reflexe, davon 1772 (bzw. 1284) signifikant mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$; Strukturbestimmung mit direkten Methoden [23]; Verfeinerung der H-Atome isotrop, der übrigen Atome anisotrop; Gewichtssystem $w = 1/\sigma^2(F)$; empirische isotrope Extinktionskorrektur [24]; Ausschluss von 3 Reflexen bei **2** wegen vermutetem starken Extinktionseinfluss. *R*-Faktoren: $R = 3,06\%$, $R_w = 3,10\%$ (1772 Observable, 59 Parameter) bei **1**, $R = 2,64\%$, $R_w = 2,80\%$ (1281 Observable, 116 Parameter) bei **2**. Verwendete Computerprogramme in [23–25].

Die Verbindungen **1** und **2** wurden nach der Vorschrift in [17] hergestellt. Die spektroskopischen und anal. Daten waren identisch mit den Angaben in [17].

Ergebnisse und Diskussion. – Die Atom-Parameter sind in der *Tab.* zusammengefasst, *Fig. 1* zeigt stereoskopische Packungsbilder und *Fig. 2* schematische Darstellungen der Bindungsabstände und -winkel von **1** und **2**.

Tab. Relative Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktorkoeffizienten ($\times 10^4$, U -Werte in \AA^2) der Verbindungen **1** und **2**. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form $T = \exp[-2\pi^2(h^2a^*U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} + \dots)]$, der isotrope Temperaturfaktor hat die Form $T = \exp(-8\pi^2U_{11}\sin^2\theta/\lambda^2)$.

	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
<i>Daten für 1</i>									
N(1)	796(2)	8341(1)	11519(2)	215(4)	252(4)	165(4)	-15(3)	94(3)	1(3)
C(2)	732(2)	8388(1)	9555(2)	142(3)	178(4)	149(3)	-7(3)	63(3)	-5(3)
S(3)	604(0)	8453(0)	6667(0)	164(1)	233(1)	107(1)	-60(1)	50(1)	-23(1)
C(4)	3779(2)	9015(1)	7353(2)	166(3)	198(4)	155(4)	-48(3)	83(3)	-44(3)
H(41)	4993(31)	8475(10)	8127(28)	241(36)					
H(42)	3732(25)	9142(10)	5737(26)	213(33)					
C(5)	4206(2)	9980(1)	8840(2)	147(3)	144(3)	134(3)	-7(3)	51(3)	1(3)
H(5)	3216(26)	10564(11)	8112(24)	237(34)					
<i>Daten für 2</i>									
N(1)	2462(2)	6577(1)	5825(2)	427(11)	206(10)	268(10)	-9(7)	-68(8)	-31(7)
C(2)	2342(2)	5602(2)	5548(2)	260(10)	227(11)	151(9)	3(8)	-27(8)	9(8)
S(3)	2168(1)	4153(0)	5199(1)	351(3)	141(3)	156(3)	-7(2)	-45(2)	4(2)
C(4)	2047(3)	4258(2)	3175(2)	287(10)	151(9)	161(9)	27(8)	-65(8)	-12(8)
H(41)	1093(25)	4647(17)	2963(23)	236(53)					
H(42)	1837(25)	3433(18)	2883(24)	272(52)					
C(5)	3654(2)	4725(2)	2508(2)	252(10)	267(10)	159(9)	75(8)	-49(8)	-26(8)
H(5)	4633(26)	4171(16)	2621(23)	300(55)					
C(6)	3886(2)	5768(2)	1896(2)	193(10)	296(10)	186(10)	-26(8)	-12(8)	-8(8)
H(6)	4950(25)	6005(16)	1497(22)	275(54)					
C(7)	2537(3)	6659(2)	1685(2)	311(11)	156(9)	182(10)	-41(8)	5(8)	2(8)
H(71)	1425(24)	6456(17)	2139(22)	247(52)					
H(72)	2852(27)	7408(21)	1981(25)	378(61)					
S(8)	2187(1)	6902(0)	-295(1)	317(3)	153(3)	203(3)	-8(2)	-11(2)	41(2)
C(9)	1848(2)	5499(2)	-787(2)	168(9)	226(10)	148(9)	22(8)	2(7)	26(8)
N(10)	1640(2)	4547(1)	-1160(2)	224(8)	250(9)	215(8)	7(7)	17(7)	-27(7)

Das C-Gerüst der Verbindungen **1** und **2**. Die Doppelbindung von **1** liegt auf einem Symmetriezentrum, **2** liegt auf allgemeiner Lage, die beiden Molekülhälften unterscheiden sich jedoch nicht signifikant in ihren internen Koordinaten. Die vier Substituenten an der Doppelbindung befinden sich annähernd in einer Ebene, der Torsionswinkel C(4)–C(5)–C(6)–C(7) in **2** weicht jedoch signifikant von Null ab. Die (C=C)-Bindungsabstände liegen am unteren Rand des gewohnten Bereiches, hingegen sind die (C–C)-Bindungsabstände zwischen dem C-Atom der Doppelbindung und dem allylischen C-Atom signifikant verkürzt. Diese Abstände sind auch kleiner als der Wert von 1,498 Å, der für das 4-Nitrobenzyl-thiocyanat veröffentlicht wurde [26]. Die Verkürzung der Bindung kann als Ausdruck der Wechselwirkung $\pi(C=C)$ mit $\sigma^*(C-S)$ interpretiert werden. In der Valenzstrukturschreibweise entspricht das einer grösseren Bindungsordnung auf Grund der Beteiligung der Grenzstruktur $NCS-CH_2-CH=CH-CH_2^+ SCN^-$.

Die SCN-Gruppen. Die (C–S)-Bindungen sind für beide Diastereoisomere signifikant länger als alle bisher bestimmten (C–S)-Bindungsabstände organischer Thiocyanat-säure-ester: der Mittelwert, bestimmt aus den Daten von 13 Röntgenstrukturen, beträgt 1,794(40) Å, der Maximalwert ist 1,834 Å [22] und der als Summe der kovalenten Radien errechnete Wert beträgt 1,81 Å [27]. Diese deutlich verlängerte Bindung weist ebenfalls

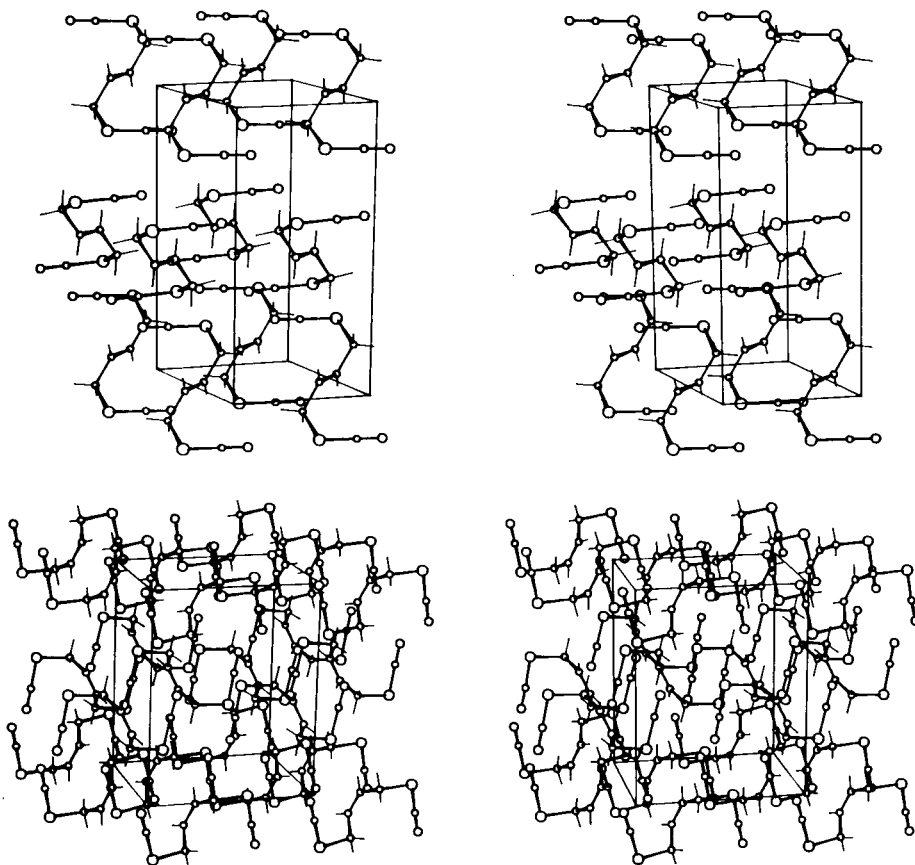


Fig. 1. Stereoskopische Packungsbilder der Kristallstrukturen von **1** (oben) und **2** (unten; jeweils *b* nach oben und *c* nach rechts)

auf eine Beteiligung der ionischen Grenzstruktur hin (s.o.). Die übrigen Bindungsabstände und -winkel entsprechen den aus anderen Röntgenstrukturanalysen bekannten Werten.

Konformationsbetrachtungen. In beiden Dithiocyanaten **1** und **2** liegen die SCN-Gruppen in einer *synclinalen (gauche)* Konformation in bezug auf die (C–C)-Bindung vor, wie sie für alle bisher untersuchten Thiocyanat-ester nachgewiesen wurde [18] [19]. Die Torsionswinkel liegen in Bereichen, die von den bis heute untersuchten Strukturen abgesteckt werden. Die Torsionswinkel der (C–S)-Bindung bezogen auf die (C=C)-Bindung sind für beide Diastereoisomeren sehr ähnlich. Die SCN-Gruppen stehen *anti-clinal* zur Doppelbindung und zwar jeweils in entgegengesetzten Halbräumen bezogen auf die Doppelbindung (vgl. Fig. 1 und 2). *Newman*-Projektionen entlang der (C(4)–C(5))-Bindung für **1** bzw. entlang den (C(4)–C(5))- und (C(6)–C(7))-Bindungen **2** zeigen ein H-Atom, das in der Ebene der (C=C)-Bindung liegt, während das zweite H-Atom und die SCN-Gruppe in *anti-clinaler* Position liegen. Diese Konformation lässt sich am einfachsten graphisch mit Hilfe des τ -Bindungsmodells verstehen [8] [27]. Die im

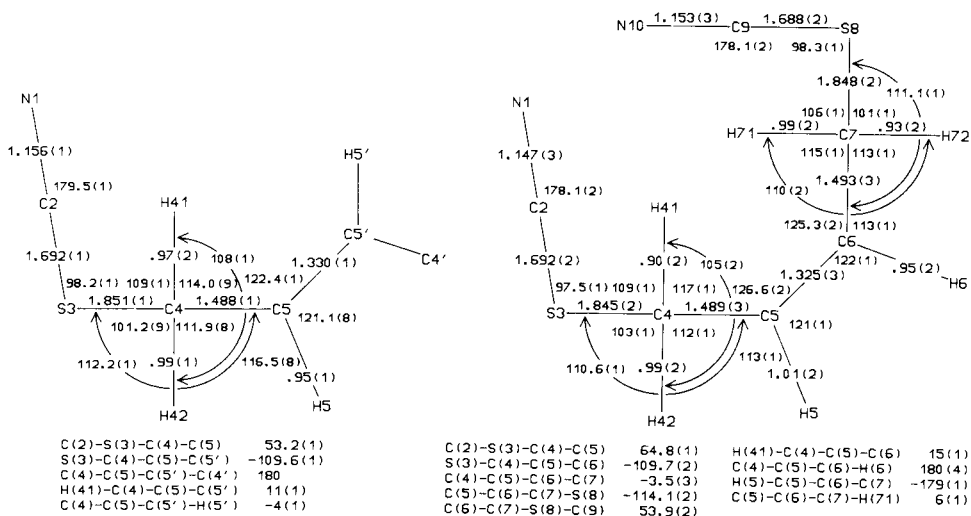


Fig. 2. Schematische Darstellung der Bindungsabstände und -winkel, sowie der relevanten Torsionswinkel in den Kristallstrukturen von **1** (links) und **2** (rechts)

Kristall gefundene Konformationen erlauben die Elimination ausgehend vom (*Z*)-Isomeren **2** zu rationalisieren (least-motion process). Das Resultat der 1,4-Elimination von Thiocyanäure, ausgehend vom (*E*)-Isomeren **1**, kann hingegen nur erklärt werden, falls zum mindesten im Übergangszustand grosse Anteile einer Konformation vorliegen, bei der die SCN-Gruppe *synclinal* oder sogar *synperiplanar* zur Doppelbindung steht.

Intermolekulare Kontakte. Beide Diastereoisomere kristallisieren monoklin, die Packungen der Moleküle sind jedoch unterschiedlich. Im Falle des (*E*)-Isomeren **1** bilden die SCN-Gruppen zwei gegenläufige Ketten (ungefähr parallel zu $[001]$), wobei das N-Atom eines Moleküls als Donor für das S-Atom des benachbarten Moleküls wirkt (die Distanz zwischen N und S beträgt: 3,109(1) Å; die $(C(2)=N(1)\cdots S(3))$ - bzw. $(C(2)-S(3)\cdots N(1))$ -Winkel betragen 173,3(1) und 173,1(1)° (vgl. Fig. 1). Diese Art der intermolekularen Komplexierung wurde schon für Methylendithiocyanat nachgewiesen [21]. Die Packung für das (*Z*)-Isomere **2** ist wesentlich unübersichtlicher. Die beiden SCN-Gruppen in jedem Molekül befinden sich in unterschiedlicher Umgebung: Während die eine SCN-Gruppe keine kurzen intermolekularen Abstände besitzt (Abstände kleiner als die Summe der *van-der-Waals*-Radien), bildet die andere – ähnlich wie die in **1** – $(N(1)\cdots S(3)-C(2)=N(1)\cdots S(3))$ -Ketten ungefähr parallel zu $[010]$ (der Abstand und die Winkel, wie bei **1** (s.o.) definiert, betragen: 3,097(2) Å, 149,9(2)°, 168,1(1)°). Zusätzlich zu dieser Wechselwirkung beobachtet man eine antiparallele Packung der SCN-Gruppen (s. Fig. 1), die auch schon beim Nitrobenzyl-thiocyanat [26] und beim Phenacylthiocyanat [28] nachgewiesen werden konnte. Ausser den oben genannten gibt es keine weiteren inter- oder intramolekularen kurzen Abstände.

Schlussfolgerungen. – Die Konformation an den allylischen C-Atomen der beiden stereoisomeren Dithiocyanaten **1** und **2** im Kristall lässt sich am einfachsten mit dem τ -Bindungs-Modell erklären [8] [27]. Für das (*Z*)-Dithiocyanat **2** kann die Stereoselektivität der 1,4-Elimination (*E'*) mit den Daten aus der Röntgenstrukturanalyse erklärt

werden. Im Falle des (*E*)-Dithiocyanat **1** beträgt die Stereoselektivität der 1,4-Elimination nur 70:30, was einem Energieunterschied im Übergangszustand von 2,1 kJ/mol entspricht. Ein direkter Schluss von der Konformation im Kristall auf das Verhalten in Lösung ist deshalb für dieses Diastereoisomere nicht möglich.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. A. Dobbie, K. H. Overton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 722; G. Stork, A. F. Kreft, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3850; G. Stork, A. F. Kreft, *ibid.* **1977**, *99*, 3851; S. E. Denmark, 'On the Stereochemistry of the SN' Reaction', Thesis ETH Zürich, No. 6665, 1982.
- [2] I. Fleming, N. K. Terrett, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *264*, 99; T. Hayashi, K. Kabeta, T. Yamamoto, K. Tamao, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5661; D. Young, W. Kitching, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 614; H. Wetter, P. Scherer, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 118; H. Wetter, P. Scherer, W. B. Schweizer, *ibid.* **1979**, *62*, 1985; I. M. Cunningham, K. H. Overton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 2140.
- [3] E. Vogel, G. Caravatti, P. Franck, P. Aristoff, C. Moody, A.-M. Becker, D. Felix, A. Eschenmoser, *Chem. Lett.* **1987**, 219; M. Schlosser, C. Tarchini, Tran Din An, R. Ruzziconi, P. J. Bauer, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 1116; R. M. Magid, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 1901; R. K. Hill, M. G. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 637; S. J. Cristol, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 393.
- [4] V. Jäger, R. Schohe, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2199; J. Mulzer, P. de Lasalle, A. Chucholowski, U. Blaschek, G. Brüntrup, I. Jibril, G. Huttner, *ibid.* **1984**, *40*, 2211; P. M. Wovkulich, F. Barcelos, A. D. Batcho, J. F. Sereno, E. G. Baggolini, B. M. Hennesy, M. R. Uskokovic, *ibid.* **1984**, *40*, 2283; A. R. Chamberlin, R. L. Mulholland, *ibid.* **1984**, *40*, 2297; K. N. Houk, S. R. Moses, Y.-D. Wu, N. G. Rondan, V. Jäger, R. Schohe, R. Fronczek, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3880; E. Eliel, in 'Asymmetric Synthesis', Ed. J. D. Morrison, Academic Press, New York, 1983, Vol. 2, S. 125; G. Solladié, *ibid.* S. 181–197; K. Tomioka, K. Koga, *ibid.* S. 201; G. H. Posner, *ibid.* S. 225; D. A. Evans, in 'Asymmetric Synthesis', Ed. J. D. Morrison, 1984, Vol. 3, S. 1; C. A. Paquette, *ibid.* S. 474–477; J. K. Cha, W. J. Christ, Y. Kishi, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3947.
- [5] G. Stork, M. Kahn, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3951; J. K. Cha, W. J. Christ, Y. Kishi, *ibid.* **1983**, *24*, 3943; G. J. Karabatsos, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1367; M. Cherest, H. Felkin, N. Prudent, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2119, 2205; D. J. Cram, F. A. Abd Elhafez, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5828.
- [6] D. R. Williams, F. H. White, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 2529; Y. Matsuki, M. Kodama, S. Itô, *ibid.* **1979**, 2901; W. G. Dauben, G. H. Berezin, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 468.
- [7] E. M. Burgess, C. L. Liotta, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1703; K. Fukui, 'Theory of Orientation and Stereoselection', Springer Verlag, New York, 1975.
- [8] C. E. Wintner, *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 587.
- [9] S. D. Kahn, C. F. Pan, A. R. Chamberlin, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 650; K. N. Houk, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 277; N. T. Anh, *Topics Curr. Chem.* **1980**, *88*, 145.
- [10] E. B. Wilson, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, *1*, 293; G. J. Karabatsos, D. J. Fenoglio, in 'Topics in Stereochemistry', Eds. E. L. Eliel and N. L. Allinger, J. Wiley & Sons, New York, 1970, Vol. 5, S. 187.
- [11] J. K. M. Sanders, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4029; N. L. Owen, N. Sheppard, *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 264.
- [12] S. H. Schei, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1983**, *37*, 671; Y. Morino, K. Kuchitsu, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 175.
- [13] A. Horn, K.-M. Marstokk, H. Mollendal, H. Priebe, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1983**, *37*, 679; D. K. Lum, L. E. Bauman, T. B. Malloy, R. L. Cook, *J. Mol. Struct.* **1978**, *50*, 1.
- [14] G. J. Karabatsos, R. A. Taller, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 3923; A. A. Bothner-By, S. Castellano, S. J. Ebersole, H. Günther, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2466; M. Barfield, D. M. Grant, *ibid.* **1963**, *85*, 1899.
- [15] F. K. Winkler, *Cryst. Struct. Commun.* **1979**, *8*, 559.
- [16] E. Maverick, persönliche Mitteilung (Forschungsgruppe Prof. Dunitz, Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich), vgl. G. Caravatti, 'Zur Stereochemie von E'- und E''-Reaktionen', Dissertation ETH Zürich, Nr. 6782, 1981, S. 42.
- [17] S. Huber, P. Stamouli, T. Jenny, R. Neier, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1898.
- [18] G. C. Corfield, in 'The Chemistry of Cyanates and their Thio Derivatives', Ed. S. Patai, J. Wiley & Sons, Chichester, 1977, S. 131.
- [19] I. Hargittai, I. C. Paul, in 'The Chemistry of Cyanates and their Thio Derivatives', Ed. S. Patai, J. Wiley & Sons, Chichester, 1977, S. 69.

- [20] E. E. Reid, in 'Organic Chemistry of Bivalent Sulphur', Chem. Pub. Co., New York, 1966, Vol. 6, S. 11.
- [21] P. Knuuttila, H. Knuuttila, B. Schulze, M. Mühlstädt, J. Kaiser, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1982**, *38*, 335; A. Kusa, T. N. Polynova, M. A. Porai-Koshits, Ya. Kovach, D. Vergkh, *Zh. Strukt. Khim.* **1980**, *21*, 172; I. V. Isakov, E. E. Rider, Z. V. Zvonkova, *Kristallografiya* **1977**, *22*, 1086; S. M. Aldoshin, O. A. D'Yachenko, L. O. Atovmyan, *Zh. Strukt. Khim.* **1977**, *18*, 1042; R. Bringeland, O. Foss, *Acta Chem. Scand.* **1958**, *12*, 79.
- [22] J. Kaiser, R. Richter, J. Sieler, K. Schulze, M. Mühlstädt, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1977**, *33*, 879.
- [23] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, a computer program for crystal structure solution, Univ. of Göttingen, BRD, 1986.
- [24] G. M. Sheldrick, SHELX-76, a computer program for crystal structure determination, Univ. of Cambridge, England, 1976.
- [25] S. Motherwell, PLUTO, a program for plotting molecular and crystal structures, Cambridge Crystallographic Data Centre, England, 1976.
- [26] K. Maartmann-Moe, K. A. Sanderud, J. Songstad, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1984**, *38*, 187.
- [27] L. Pauling, 'The Nature of the Chemical Bond', 2nd edn., Cornell Univ. Press, New York, 1948.
- [28] K. Maartmann-Moe, G. O. Nevstad, J. Songstad, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1986**, *40*, 182.