

Aminkomplexe des Golds, Teil 8: Zwei Pyridinderivate des Gold(I)-thiocyanats [1]

Amine Complexes of Gold, Part 8: Two Pyridine Derivatives of Gold(I) Thiocyanate

Cindy Döring und Peter G. Jones

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Braunschweig,
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig, Germany

Reprint requests to Prof. Dr. P. G. Jones. E-mail: p.jones@tu-bs.de

Z. Naturforsch. **2014**, *69b*, 1315 – 1320 / DOI: 10.5560/ZNB.2014-4067

Received March 20, 2014

Herrn Professor Hubert Schmidbaur zum 80. Geburtstag gewidmet

The reaction between (tht)AuCl (tht = tetrahydrothiophene) and KSCN leads to a mixture possibly consisting of gold(I) thiocyanate and $[\text{Au}(\text{tht})_2]^+ [\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$. This can be treated with pyridine to give the ionic derivative $[\text{Au}(\text{py})_2]^+ [\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ (**1**), for which the structures of two polymorphs were determined. Orthorhombic polymorph **1a** (space group *Pbcn*, *Z* = 4) consists of infinite chains of alternating cations and anions with all gold atoms lying on a twofold axis, whereas triclinic polymorph **1b** (space group *P1̄*, *Z* = 2) contains isolated tetranuclear units cation···anion···anion···cation with inversion symmetry. In both patterns the gold atoms are linked by short aurophilic contacts. Attempts to recrystallize **1b** from dichloromethane-diethyl ether led to small quantities of tetrapyridinium bis(dithiocyanatogold(I)) sulfate (**2**), $(\text{pyH})_4[\text{Au}(\text{SCN})_2]_2(\text{SO}_4)$, which was identified by crystal structure analysis. The cations are associated with the sulfate ions by classical hydrogen bonds; aurophilic interactions between the anions lead to dimers, which further associate to chains by Au···S contacts.

Key words: Gold, Thiocyanate, Amine, Secondary Interactions, Polymorphs

Einleitung

Im vorherigen Teil dieser Serie [1] berichteten wir über Aminkomplexe des Gold(I)-cyanids. Prinzipiell könnte man Komplexe LAuCN durch die Umsetzung von LAuX (L = Amin, X = Halogen) mit KCN synthetisieren; die Edukte mit L = Amin sind aber oft entweder nicht-existent oder zu instabil, so dass wir als alternative Methode das Edukt (tht)AuCN (tht = Tetrahydrothiophen, ein leicht zu ersetzender Ligand) mit den Aminen umsetzen wollten. Die Reaktion zwischen (tht)AuCl und Kaliumcyanid führte jedoch zu Gold(I)-cyanid AuCN, was aber kein Nachteil war; die Komplexe LAuCN ließen sich direkt synthetisieren, indem man AuCN im flüssigen Amin löste und das Produkt, wenn es nicht spontan kristallisierte, mit einem passenden „Antisolvens“ fällte. Im Anschluss an diese Arbeiten dachten wir an eine Erweiterung der Methode auf Thiocyanate, zumal nicht viele Thiocyanat-Derivate des Gold(I) bekannt

sind; eine Suche der Cambridge Datenbank [2] ergab lediglich 24 Treffer, von denen nur zehn die einfache Form LAuSCN aufwiesen (L = Phosphin oder Isocyanid); von diesen zehn wurden wiederum sieben von Schmidbaur und Mitarbeitern veröffentlicht [3, 4]. Elder und Mitarbeiter [5] haben einige Strukturen mit dem $[\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ -Anion bestimmt, von denen die Alkalimetall- und die Tetraalkylammoniumderivate aurophile Aggregate mit Au···Au-Abständen zwischen 3,01 und 3,23 Å aufwiesen. Wir haben nun begonnen, Aminderivate des Gold(I)-thiocyanats darzustellen, und berichten hier über erste Ergebnisse.

Ergebnisse und Diskussion

Einfache Versuche, (tht)AuCl mit KSCN umzusetzen, führten zu einem farblosen Feststoff. Wir waren uns nicht sicher, ob es sich hierbei um das bekannte tht-Derivat $[\text{Au}(\text{tht})_2]^+ [\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ [3] oder das einfache AuSCN handelte; Elementaranalysen (C, H,

N) deuteten auf eine etwa 1 : 1-Mischung (auf Stoffmenge Gold bezogen) beider Verbindungen hin. Untersuchungen zur genauen Natur dieses Produkts und einer möglichen Trennung der Mischung dauern an; sie hat sich jedoch durch Pilotexperimente mit Pyridin als geeignet erwiesen, als Edukt zur Synthese von Amin-Derivaten verwendet zu werden – obwohl das Pyridin einer der wenigen Liganden war, mit denen es uns nicht gelang, wohldefinierte Komplexe mit AuCN zu isolieren [1].

Beim Lösen des Produkts in Pyridin wurden zwei Ansätze durchgeführt. Der erste war ein einfacher Röhrenansatz, der im Kühlschranks gelagert wurde; es entstanden orthorhombische Kristalle (**1a**). Im zweiten Ansatz im Rundkolben, der im Eisschranks gelagert wurde, konnten trikline Kristalle erhalten werden (**1b**). Beide Kristallformen enthalten die gleiche Verbindung **1** mit der ionischen Formel $[\text{Au}(\text{py})_2]^+ [\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ und sind somit Polymorphe. Genauere Untersuchungen zur Polymorphie sind in Planung.

Polymorph **1a** (Abb. 1) kristallisiert in der zentrosymmetrischen orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* mit $Z = 4$. Die asymmetrische Einheit besteht aus nur einer halben Formeleinheit ($Z' = 1/2$), da beide Goldatome auf der zweizähligen Drehachse ($1/2, y, 1/4$) liegen. Dieses führt zu einer ausgeprägten

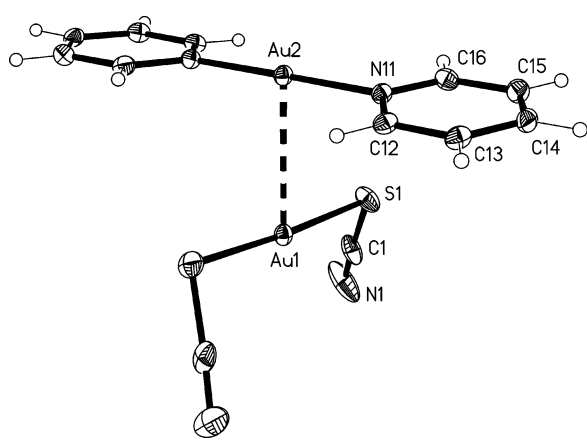


Abbildung 1. Die Formeleinheit von **1a**. Nur die asymmetrische Einheit ist nummeriert. Die Ellipsoide stellen 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Gestrichelte Bindung: aurophiler Kontakt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (Å, °): Au1–S1 2,3001(8), Au2–N11 2,023(2), Au1...Au2 3,1340(2), S1–C1 1,677(3), C1–N1 1,149(4); S1–Au1–S1' 175,71(4), N11–Au2–N11' 179,39(12), Au1–S1–C1 101,40(11), S1–C1–N1 177,4(3).

Pseudosymmetrie, so dass die Strukturverfeinerung durch falsche Minima erschwert wurde. Zwischen den Goldatomen der asymmetrischen Einheit liegt ein kurzer aurophiler Kontakt [6, 7] vor (s. u.).

Bindungslängen und -winkel von **1a** können als normal betrachtet werden; die Au–N-Bindungen sind mit 2,023(2) Å kürzer als bei den molekularen Cyanoderivaten [1], weil die *trans*-Wirkung des Cyanids fehlt. Die Geometrie an den Gold(I)-Zentren sowie an den Thiocyanat-Kohlenstoffatomen ist erwartungsgemäß etwa linear. Die zweizählige Achse zwingt die Koordinationsgeometrie am Gold allerdings nicht, exakt linear zu sein, und der entsprechende Winkel des Anions (175,71(4)°) weicht etwas vom Idealwert ab; auch die beiden Pyridinringe sind nicht exakt parallel (Interplanarwinkel 7,20(2)°). Die Thiocyanatliganden sind in etwa antiperiplanar zu Au2 über die Au1–S1-Bindung, mit einem Torsionswinkel C1–S1–Au1–Au2 –151,80(3)°, und zeigen somit in eine Richtung vom Kation weg. Die gegenseitige Anordnung der Thiocyanatliganden an Au1 bzw. der Koordinationsachsen beider Goldatome werden durch die Torsionswinkel C1–S1...S1'–C1' 56,9(3)° bzw. S1–Au1...Au2–N11 –74,61(7)° beschrieben.

Die Packung von **1a** (Abb. 2) wird weitestgehend von aurophilen Kontakten bestimmt, die al-

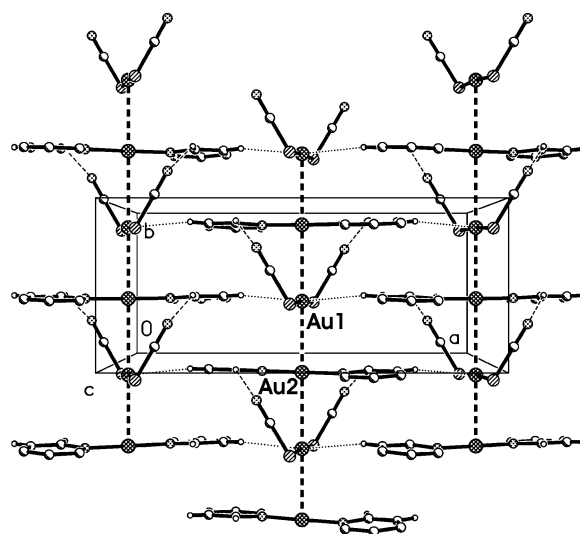


Abbildung 2. Packung der Verbindung **1a** mit Blickrichtung parallel zur *c*-Achse im Bereich $z \approx 1/4$. Dick gestrichelte Bindungen: aurophile Kontakte. Dünn gestrichelte Bindungen: „schwache“ Wasserstoffbrücken. Zusätzliche Kontaktlänge: Au2...Au1' 3,3652(2) Å.

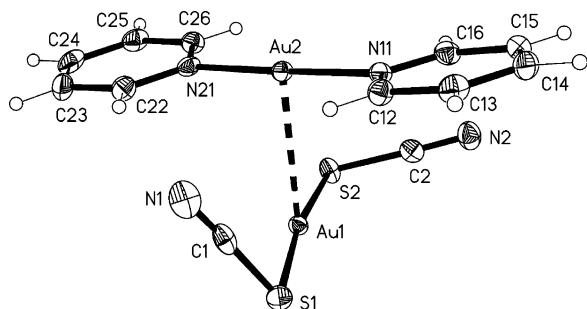


Abbildung 3. Die asymmetrische Einheit von **1b**. Die Ellipsoide stellen 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Dick gestrichelte Bindung: aurophiler Kontakt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (\AA , $^\circ$): Au1–S1 2,2959(9), Au1–S2 2,3035(9), Au1...Au2 3,0572(3), Au2–N11 2,025(3), Au2–N21 2,025(3), S1–C1 1,685(4), S2–C2 1,686(4), N1–C1 1,153(5), N2–C2 1,156(5); S1–Au1–S2 171,30(3), N11–Au2–N21 177,20(11), Au1–S1–C1 103,12(12), Au1–S2–C2 98,62(12), N1–C1–S1 176,6(3), N2–C2–S2 176,5(3).

ternierende Anionen und Kationen zu Strängen parallel zur kristallographischen *b*-Achse verknüpfen; dabei ist die Kette aus Goldatomen symmetriegemäß exakt linear. Auch die Kontaktlängen alternieren, mit 3,1340(2) und 3,3652(2) \AA . Ein kurzer Kontakt H12...N1' (H...N 2,48 \AA , Winkel 140° , Operator $1-x, -1+y, \frac{1}{2}-z$) innerhalb des Strangs könnte eine schwache Wasserstoffbrücke darstellen. Vielleicht auffälliger ist ein Kontakt H13...Au1' zwischen den Strängen (H...Au 2,74 \AA , Winkel 154° , Operator $-\frac{1}{2}+x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$). Solche Kontakte an Goldatomen sind keineswegs selten, besonders wenn das Goldatom, wie hier, sterisch sehr exponiert ist; inwieweit sie als Wasserstoffbrücken angesehen werden sollten, bleibe dahingestellt [8].

Polymorph **1b** (Abb. 3) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$; alle Atome befinden sich auf allgemeinen Lagen. Zwischen den Goldatomen liegt wieder ein kurzer aurophiler Kontakt vor (Packungsdiskussion s. u.). Bindungslängen und -winkel sind denen von **1a** ähnlich; auch die Anordnung der Ionen zueinander ist ähnlich (S2–Au1...Au2–N21 $76,29(9)^\circ$). Ganz unterschiedlich ist aber die Konformation des flexiblen Anions, mit C1–S1...S2–C2 $102,2(2)^\circ$, C1–S1–Au1...Au2 $25,24(12)^\circ$, C2–S2–Au1...Au2 $77,64(13)^\circ$; das zweite Thiocyanation liegt somit in einer Ebene etwa parallel zur Ebene des Kations, während das erste Thiocyanation schräg in Richtung des Kations zeigt.

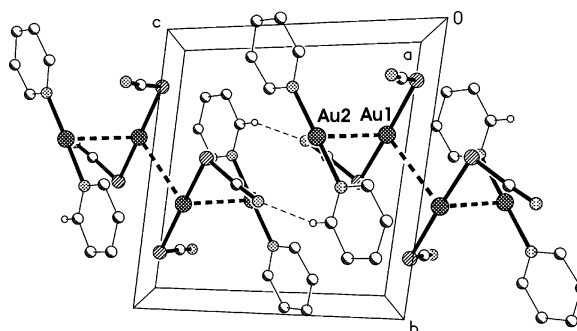


Abbildung 4. Packung der Verbindung **1b** mit Blickrichtung parallel zur *a*-Achse. Dick gestrichelte Bindungen: aurophile Kontakte. Dünn gestrichelte Bindungen: „schwache“ Wasserstoffbrücken. Zusätzliche Kontaktdimensionen: Au1...Au1' 3,2182(3) \AA , Au2...Au1...Au1' $102,44(1)^\circ$.

Die Packung von **1b** (Abb. 4) besteht aus isolierten, inversionssymmetrischen Einheiten, die eine Au₄-Zickzackette Au2...Au1...Au1'...Au2' enthalten; der Operator ist $1-x, 1-y, -z$, und die Abstände sind Au1...Au2 3,0572(3), Au1...Au1' 3,2182(3) \AA . Da benachbarte Anionen parallele Koordinationsachsen aufweisen, sind die S...S-Abstände auch kurz (3,5 \AA). Eine schwache Wasserstoffbrücke H26...N2' (H...N 2,40, Winkel 154° , Operator $1-x, 1-y, 1-z$) verknüpft die Vierereinheiten zu Bändern parallel zur *c*-Achse. Der nächstlängste Gold-Gold-Kontakt, Au2...Au2' 4,1114(4) \AA über den Operator $-x, 1-y, 1-z$, ist zu lang, um als stabilisierende Wechselwirkung betrachtet zu werden.

Diese ersten Ergebnisse bestätigen also, dass man das Edukt „AuSCN“ einsetzen kann, um Gold(I)-thiocyanat-Derivate zu synthetisieren. Allerdings muss man berücksichtigen, dass hier ausschließlich ein ionisches Produkt der Form $[\text{AuL}_2]^+ [\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ erhalten wurde; bei den Cyanokomplexen [1] waren alle Produkte bis auf eines molekular, LAuCN . Offensichtlich muss die Natur des Zwischenprodukts „AuSCN“ eindeutig geklärt werden, bevor diese Untersuchungen fortgesetzt werden; sollte es sich tatsächlich um (eventuell verunreinigtes) $[\text{Au}(\text{tht})_2]^+ [\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ handeln, so würde das bedeuten, dass mit dieser Methode wahrscheinlich nur Produkte der Form $[\text{AuL}_2]^+ [\text{Au}(\text{SCN})_2]^-$ [3] erhalten werden können.

Versuche, Polymorph **1b** aus Dichlormethan-Diethylether umzukristallisieren, führten zu kleinen Mengen farbloser Nadeln, die durch Röntgenstruktur-

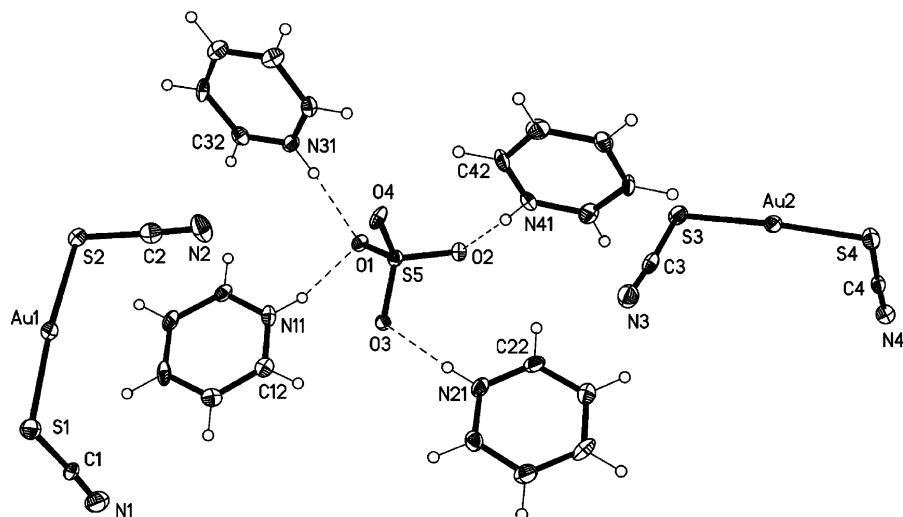


Abbildung 5. Die asymmetrische Einheit von **2**. Die Ellipsoide stellen 50%-ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dar. Gestrichelte Bindungen sind Wasserstoffbrücken. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel (Å, °): Au1–S1 2,2977(15), Au1–S2 2,3039(14), Au2–S3 2,2962(15), Au2–S4 2,2977(15) S–C 1,682–1,697, C–N 1,143–1,155; S1–Au1–S2 174,24(5), S3–Au2–S4 175,09(6), N1–C1–Au1 175,0(6).

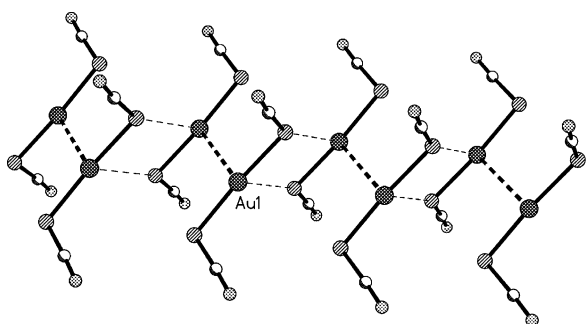


Abbildung 6. Eine Anionenkette von Verbindung **2**. Gestrichelte Bindungen sind auophile Kontakte (dick) bzw. Au...S-Kontakte (dünn).

analyse als Tetrapyridinium-bis(dithiocyanatogold(I))-sulfat (**2**), $(\text{pyH})_4[\text{Au}(\text{SCN})_2]_2(\text{SO}_4)$, identifiziert werden konnten (Abb. 5). Wahrscheinlich enthielt der Ether kleine Mengen Peroxid, das bekanntlich Thiocyanat zu Sulfat oxidieren kann [9].

Die Struktur von **2** besteht aus zwei Teilen: erstens aus $(\text{pyH})_4(\text{SO}_4)$ -Einheiten, bei denen die Pyridiniumkationen Wasserstoffbrücken zum Sulfat bilden (allerdings nicht gleich verteilt, denn ein Sauerstoffatom ist doppelter Akzeptor, eines geht leer aus; Abb. 5) und zweitens aus $[\text{Au}(\text{SCN})_2]$ -Anionen, die über auophile Kontakte über Inver-

sionszentren Dimere bilden (Au1...Au1' 3,2422(5), Au2...Au2' 3,3544(5) Å). Diese Dimere assoziieren weiter über Au...S-Kontakte (Au1...S1' 3,4513(15), Au2...S3' 3,4082(15) Å) zu Ketten parallel zur kurzen *a*-Achse (Abb. 6). Jedes Anion bildet eine Kette für sich.

Experimenteller Teil

Versuch zur Synthese von Gold(I)-thiocyanat (AuSCN) bzw. von seinem tht-Addukt

In einem 50 mL-Rundkolben wurden 110 mg (0,34 mmol) $(\text{tht})\text{AuCl}$ in 5 mL Dichlormethan gelöst, mit 33 mg (0,34 mmol) KSCN, in 5 mL dest. Wasser gelöst, versetzt und für 3 h bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Anschließend wurden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen dreimal mit dest. Wasser gewaschen. Es wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Zum Filtrat wurde so viel *n*-Pentan gegeben, bis sich kein feiner farbloser Niederschlag mehr bildete. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert und die klare überstehende Lösung abpipettiert. Der Feststoff wurde in wenig Dichlormethan aufgenommen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt als feines farbloses Pulver erhalten. Ausbeute: 114,3 mg, 0,448 mmol. Eine Elementaranalyse deutete auf eine etwa 1:1-Mischung (auf Stoffmenge Gold berechnet) aus Gold(I)-thiocyanat und

Tabelle 1. Kristallstrukturdaten für **1a**, **1b** und **2**.

	1a	1b	2
Summenformel	C ₁₂ H ₁₀ Au ₂ N ₃ S	C ₁₂ H ₁₀ Au ₂ N ₃ S	C ₂₄ H ₂₄ Au ₂ N ₈ O ₄ S ₅
<i>M_r</i>	668,29	668,29	1042,74
Kristallgröße [mm ³]	0,15 × 0,15 × 0,10	0,10 × 0,10 × 0,08	0,20 × 0,02 × 0,02
<i>T</i> [K]	100(2)	100(2)	100(2)
<i>λ</i> [Å]	0,71073	0,71073	0,71073
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	15,3165(3)	8,8566(5)	4,9224(3)
<i>b</i> [Å]	6,49916(12)	9,6823(6)	12,3796(8)
<i>c</i> [Å]	15,6030(4)	9,8442(6)	25,9875(13)
<i>α</i> [°]	90	80,425(5)	90,389(5)
<i>β</i> [°]	90	66,752(5)	93,436(5)
<i>γ</i> [°]	90	83,411(5)	95,264(5)
<i>V</i> [Å ³]	1553,19	763,69	1573,99
<i>Z</i>	4	2	2
<i>D</i> _{ber.} [g cm ⁻³]	2,86	2,91	2,20
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	19,1	18,0	9,7
Durchlässigkeiten	1,0–0,79	1,0–0,75	1,0–0,90
<i>F</i> (000) [<i>e</i>]	1200	600	988
2 <i>θ</i> _{max} [°]	60	56,6	53,5
Gemessene Reflexe	68 331	51 229	58 047
Unabhängige Reflexe/ <i>R</i> _{int}	2271/0,036	3648/0,044	6691/0,090
Verfeinerte Parameter	93	182	388
<i>R</i> (<i>F</i>) [<i>F</i> ≥ 4 <i>σ</i> (<i>F</i>)] ^a	0,0176	0,0153	0,0342
<i>wR</i> (<i>F</i> ²) ^b (alle Reflexe)	0,0329	0,0325	0,0592
GoF (<i>F</i> ²) ^c	1,19	1,04	1,06
<i>Δρ</i> _{min} (max/min) [<i>e</i> Å ⁻³]	0,62/–0,64	0,65/–0,57	1,17/–0,98

^a $R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$; ^b $wR(F^2) = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}}{w}$; $w = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$ mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3$, *a* und *b* sind vom Programm gewählte Konstanten; ^c $\text{GoF} = S = \frac{[\sum \{w(F_o^2 - F_c^2)^2\} / (n - p)]^{1/2}}{n}$ mit *n* Daten und *p* Parametern.

[(tht)₂Au][Au(SCN)₂] hin (ber. C 12,05, N 4,68, H 1,35, S 16,08; gef. C 11,99, N 4,69, H 1,32, S 16,10%). Da der genaue tht-Gehalt des Zwischenprodukts für die weiteren Reaktionen unwesentlich ist, blieb eine genauere Untersuchung seiner Natur zunächst aus (sie wird Gegenstand zukünftiger Versuche sein).

Dipyridingold(I)-dithiocyanatoaurat(I) (**1a**)

In ein 2 mL-Glühröhrchen wurden wenige mg „AuSCN“ gegeben und in ca. 2 mL Pyridin gelöst. Die Lösung wurde dann gleichmäßig auf fünf Glühröhrchen verteilt und mit *n*-Pentan überschichtet. Die Röhrchen wurden im Kühlschrank bei 4 °C gelagert. Es konnte **1a** in Form von klaren farblosen Kristallen erhalten werden.

Dipyridingold(I)-dithiocyanatoaurat(I) (**1b**)

In einem 100 mL-Rundkolben wurden 100 mg (0,392 mmol) „AuSCN“ in 10 mL Pyridin gelöst und mit soviel Petrolether vermischt, bis die Lösung dauerhaft getrübt blieb. Die Lösung wurde bei –18 °C im Eisschrank gelagert. Es bildete sich **1b** in Form von farblosen klaren Kristallen. Rein optisch waren die Kristallformen **1a/1b**

fast identisch; eine schnelle Kontrolle der Elementarzelle ergab jedoch eine andere Zelle als für **1a**, woraufhin Intensitätsdaten aufgenommen wurden. – C₁₂H₁₀Au₂N₃S (668,29) ber. C 21,57, N 8,38, H 1,51, S 9,60; gef. C 19,33, N 7,91, H 1,31, S 9,96%.

Tetrapyridinium-bis(dithiocyanatoaurat(I))-sulfat (**2**)

Die Kristalle der Verbindung **1b** wurden im Vakuum getrocknet und in ca. 2 mL Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde dann auf fünf 2 mL-Glühröhrchen verteilt und mit Diethylether überschichtet. Die Röhrchen wurden bei 4 °C im Kühlschrank gelagert. Verbindung **2** konnte in Form von farblosen Nadeln in geringer Ausbeute erhalten werden.

Röntgenstrukturanalysen

Kristalle wurden in Inertöl präpariert und auf Glasfäden montiert. Intensitäten wurden auf einem Xcalibur E-Diffraktometer der Firma Oxford Diffraction mit monochromatischer MoK_α-Strahlung gemessen. Absorptionskorrekturen wurden mit der Multiscan-Methode durchgeführt. Strukturen wurden mit dem Programm SHELXL-97 [10, 11]

an F^2 verfeinert. Alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop, alle H-Atome isotrop nach dem Reiter-Modell verfeinert. Numerische Angaben sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

CCDC 992633–992635 enthalten die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

-
- [1] Teil 7: C. Döring, P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **2013**, *68b*, 474–492.
- [2] CONQUEST (version 1.16), Cambridge Crystallographic Data Centre, **2013**; s. auch F. H. Allen, *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 380–388.
- [3] T. Mathieson, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1196–1200.
- [4] D. Schneider, S. Nogai, A. Schier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *352*, 179–187.
- [5] N. L. Coker, J. A. Krause Bauer, R. C. Elder, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12–13.
- [6] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, *23*, 11–21.
- [7] P. G. Jones, *Gold Bull.* **1981**, *14*, 102–118.
- [8] H. Schmidbaur, H. G. Raubenheimer, L. Dobrańska, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 345–380.
- [9] I. R. Wilson, G. M. Harris, *J. Amer. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4515–4517.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**.
- [11] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.