

Die Kristall- und Molekülstruktur von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen

VON M. VEITH

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH), D 75 Karlsruhe, Englerstrasse 11, Deutschland (BRD)

(Eingegangen am 26. Juni 1974; angenommen am 2. Oktober 1974)

The crystal structure of tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$, has been determined from three-dimensional X-ray data collected on a Stoe two-circle diffractometer at -130°C (Mo $K\alpha$ radiation, 1380 reflexions, $R=0.065$). The crystals are monoclinic, space group $C2/c$, with cell dimensions $a=19.23$ (1), $b=9.105$ (4), $c=12.376$ (7) Å, $\beta=90.8$ (1) $^\circ$ and $Z=4$. The crystal site symmetry of tetrakis(trimethylsilyl)tetrazene has been shown to be $\bar{1}$ (C_i), favouring close packing of the molecules. For several reasons, however, the free molecule is expected to adopt the higher point symmetry $2/m$ (C_{2h}) with a plane formed by the four silicon and four nitrogen atoms. Remarkable molecular dimensions are the elongated N–N double bond (1.27 Å), the rather short N–N single bond (1.39 Å) and the Si–N bond (1.78 Å), which is the longest found in a planar hexamethyldisilazyl group. The stereochemical activity of the azo-nitrogen lone pair is revealed by analysis of the molecular geometry.

Einleitung

Thermolysiert man Bis(trimethylsilyl)diimin (Wiberg & Uhlenbrock, 1970), so erhält man unter anderem dessen 'Dimeres', Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen, als ersten bekannten Vertreter einer Silylnitrogenstickstoffverbindung mit viergliedriger Stickstoffkette. Während die Kettenstruktur der Verbindung aus physikalischen und chemischen Daten folgte (Wiberg, 1971), war die genaue Punktsymmetrie der Verbindung unbekannt. Im wesentlichen ergaben sich folgende Fragen: Ist Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen *cis*- oder *trans*- in Bezug auf die Azo-Gruppe orientiert und welche Konformation nehmen die Hexamethyldisilazylsubstituenten gegenüber der Azo-Gruppe ein? In welcher Weise wirkt sich die Ausbildung einer viergliedrigen Stickstoffkette auf die Bindungslänge der N–N-Doppelbindung aus? Kann man die stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares am Azostickstoff, ähnlich den Verhältnissen am Bis(trimethylsilyl)diimin (Veith & Bärnighausen, 1974), aus ihrem Einfluss auf die Konformation der Trimethylsilylgruppen ablesen? Zur Klärung dieser Fragen unternahmen wir eine Röntgenstrukturanalyse.

Experimentelles und Kristalldaten

Einkristalle von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen (Schmelzpunkt: 46°C) erhielten wir nach mehrmaligem Umkristallisieren des Thermolysegemischs von Bis(trimethylsilyl)diimin, dargestellt nach dem Verfahren von Wiberg & Uhlenbrock (1970), aus Diäthyläther und schliesslich aus Methanol. Die Weissenbergaufnahmen der Kristalle zeigten systematische Auslöschungen, die auf die Raumgruppe Cc bzw. $C2/c$ hinwiesen: hkl , $h+k=2n+1$; $h0l$, $l=2n+1$. Die Raumgruppe Cc konnten wir im weiteren Verlauf auf Grund des Pattersondiagramms ausschliessen. Die Gitter-

konstanten wurden bei -130°C mit Hilfe von Weissenbergaufnahmen des Äquators $hk0$ bzw. $0kl$ bestimmt, auf die bei Zimmertemperatur die Reflexe $hk0$ eines Quarzeinkristalls exponiert wurden $[\lambda(\text{Cu } K\alpha_1)=1.54051$; a von Quarz: 4.9126 Å].

Kristalldaten

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Si}_4$, M.W. 348,8; monoklin. Raumgruppe: $C2/c$; $a=19.23$ (1); $b=9.105$ (4); $c=12.376$ (7) Å; $\beta=90.8$ (1) $^\circ$. $V=2166.6$ Å³; $Z=4$; $D_x=1.069$ g cm⁻³; $\mu(\text{Mo } K\alpha)=2.7$ cm⁻¹.

Zur Messung der Reflexintensitäten benutzten wir ein automatisches Zweikreisdiffraktometer der Firma Stoe, Darmstadt (Weissenberg-Prinzip, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator) in Kombination mit der Kühleinrichtung der Firma Nonius, Delft. Wir verwendeten zwei Einkristalle mit den Abmessungen $0,3 \times 0,4 \times 0,5$ mm. Die längste Kante entsprach in beiden Fällen der Richtung $[001]$ und wurde als Drehachse (ω -Kreis) gewählt. Wir erhielten bei -130°C einen Datensatz von 1380 kristallographisch unabhängigen Reflexen aus zwei getrennten Datensätzen der zwei Einkristalle ($hk0$ bis $hk8$; $hk9$ bis $hk12$), die wir durch Überlappung des Messbereiches aneinander anglichen. Wir registrierten die Reflexe nach der Technik des ' ω -scans' unter Berücksichtigung der individuellen Reflexbreiten. Der jeweils erforderliche Scan-Bereich wurde nach der Formel $\Delta\omega=1,5+0,7 \sin \nu \cos \theta / \sin (Y/2)$ errechnet; hierbei ist ν der Äqui-inklinationswinkel, θ der Bragg-Winkel, Y der Zählerwinkel und die Zahlenwerte sind kristallspezifische, empirisch ermittelte Konstanten in Grad. Die gemessenen Intensitäten wurden LP-korrigiert; auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. 109 Reflexe, die sich nicht signifikant vom Untergrund abhoben, wurden als 'nicht beobachtet' eingestuft ($F_o=0$).

Strukturbestimmung

Die Struktur des Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazens wurde mit der Schweratommethode gelöst und mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Sämtliche 18 unabhängigen H-Atome des zentrosymmetrischen Moleküls konnten einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen werden. Bei Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für die Atomsorten Si, N

Tabelle 1. Die Ortskoordinaten und der Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen

Die bei den Atomen Si, N und C(1) bis C(6) angegebenen B-Werte des Temperaturfaktors der Form $\exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$ wurden nach Hamilton (1959) aus den Werten β_{ij} von Tabelle 2 berechnet. Die Standardabweichungen in Klammern sind entsprechend ihrer Stellenzahl den letzten Ziffern der Funktionswerte zuzuordnen.

	x	y	z	B(Å ²)
Si(1)	0,15523 (6)	0,0581 (1)	0,1612 (1)	2,59 (4)
Si(2)	0,12077 (6)	0,3472 (1)	0,0228 (1)	2,56 (4)
N(1)	0,1752 (2)	0,2031 (4)	0,0692 (3)	2,53 (7)
N(2)	0,2436 (2)	0,1990 (4)	0,0333 (3)	2,66 (7)
C(1)	0,2266 (3)	-0,0761 (6)	0,1655 (6)	4,2 (1)
C(2)	0,1428 (3)	0,1272 (6)	0,3040 (4)	3,9 (1)
C(3)	0,0766 (3)	-0,0418 (6)	0,1139 (5)	3,6 (1)
C(4)	0,0359 (3)	0,3235 (7)	0,0928 (5)	3,9 (1)
C(5)	0,1540 (3)	0,5309 (5)	0,0649 (5)	3,3 (1)
C(6)	0,1015 (3)	0,3318 (6)	-0,1289 (4)	3,3 (1)
H(1)	0,217 (3)	-0,146 (8)	0,221 (6)	3,7 (1,5)
H(2)	0,229 (3)	-0,130 (7)	0,103 (6)	3,4 (1,6)
H(3)	0,264 (4)	-0,031 (8)	0,176 (6)	3,9 (1,8)
H(4)	0,116 (3)	0,049 (7)	0,330 (5)	2,2 (1,2)
H(5)	0,181 (3)	0,188 (7)	0,339 (5)	2,6 (1,2)
H(6)	0,108 (3)	0,192 (7)	0,306 (5)	2,1 (1,3)
H(7)	0,076 (3)	-0,132 (7)	0,156 (5)	3,0 (1,3)
H(8)	0,030 (3)	0,007 (6)	0,128 (4)	1,1 (9)
H(9)	0,067 (3)	-0,043 (6)	0,046 (6)	2,0 (1,3)
H(10)	0,013 (3)	0,408 (7)	0,083 (5)	2,0 (1,2)
H(11)	0,010 (4)	0,254 (9)	0,055 (7)	5,2 (2,0)
H(12)	0,045 (3)	0,321 (6)	0,170 (6)	2,8 (1,3)
H(13)	0,134 (4)	0,612 (9)	0,026 (6)	4,8 (1,7)
H(14)	0,145 (4)	0,552 (8)	0,130 (7)	4,7 (1,9)
H(15)	0,203 (4)	0,532 (7)	0,064 (5)	3,6 (1,5)
H(16)	0,076 (3)	0,407 (8)	-0,149 (5)	3,0 (1,4)
H(17)	0,154 (4)	0,324 (8)	-0,165 (7)	6,0 (1,9)
H(18)	0,073 (4)	0,254 (8)	-0,153 (6)	4,0 (1,6)

Tabelle 2. Daten zur Anisotropie der thermischen Schwingung für die Atome von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen mit Ausnahme der H-Atome

Von den Parametern β_{ij} des Temperaturfaktors $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ sind die 10⁴-fachen Werte aufgeführt. Die Werte r_1 , r_2 und r_3 beziehen sich auf die Hauptachsen des Schwingungselipsoids; ihr Betrag entspricht jeweils der Wurzel aus dem mittleren Amplitudenquadrat. r_1, a , r_1, b und r_1, c^* sind die Winkel in Grad zwischen den Hauptachsen und den Achsen eines Orthogonalsystems, das von den Vektoren \mathbf{a}, \mathbf{b} und $\mathbf{c}^* = (1/V) \mathbf{a} \times \mathbf{b}$ aufgespannt wird. Standardabweichungen in Klammern wie bei Tabelle 1.

	Si(1)	Si(2)	N(1)	N(2)	C(1)
β_{11}	21,9 (4)	20,7 (4)	17 (1)	22 (1)	27 (2)
β_{22}	53 (2)	57 (2)	58 (4)	54 (4)	77 (7)
β_{33}	46 (1)	45 (1)	53 (3)	49 (3)	98 (6)
β_{12}	-2 (1)	6 (1)	2 (2)	3 (2)	7 (3)
β_{13}	18,4 (5)	18,5 (4)	20 (1)	19 (1)	24 (3)
β_{23}	10 (1)	5 (1)	14 (3)	10 (3)	42 (6)
r_1 (Å)	0,116 (3)	0,120 (3)	0,103 (9)	0,127 (7)	0,141 (10)
r_2 (Å)	0,158 (2)	0,153 (2)	0,156 (6)	0,150 (6)	0,193 (8)
r_3 (Å)	0,245 (2)	0,243 (2)	0,247 (5)	0,250 (5)	0,319 (8)
$r_{1,a}$	56 (1)	47 (1)	44 (3)	53 (6)	74 (6)
$r_{1,b}$	60 (2)	99 (3)	73 (6)	69 (12)	35 (6)
r_{1,c^*}	132 (1)	135 (1)	129 (2)	135 (4)	120 (3)
$r_{2,a}$	68 (2)	90 (2)	70 (5)	69 (8)	146 (4)
$r_{2,b}$	150 (2)	167 (2)	160 (5)	157 (11)	62 (7)
r_{2,c^*}	109 (2)	77 (2)	92 (4)	100 (9)	72 (5)
$r_{3,a}$	43 (1)	43 (1)	53 (2)	44 (2)	61 (3)
$r_{3,b}$	86 (1)	81 (1)	79 (3)	81 (2)	71 (2)
r_{3,c^*}	48 (1)	48 (1)	39 (2)	47 (2)	35 (2)

	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)
β_{11}	39 (2)	31 (2)	25 (2)	27 (2)	22 (1)
β_{22}	75 (7)	89 (7)	112 (8)	77 (7)	107 (7)
β_{33}	58 (4)	55 (4)	71 (5)	55 (4)	50 (4)
β_{12}	-11 (4)	-8 (3)	15 (3)	9 (3)	4 (3)
β_{13}	24 (2)	12 (2)	23 (2)	12 (2)	11 (2)
β_{23}	1 (4)	11 (4)	15 (5)	-8 (4)	-8 (4)
r_1 (Å)	0,149 (9)	0,164 (8)	0,149 (9)	0,153 (8)	0,156 (8)
r_2 (Å)	0,187 (8)	0,212 (7)	0,205 (8)	0,201 (7)	0,216 (7)
r_3 (Å)	0,302 (7)	0,257 (7)	0,289 (8)	0,248 (7)	0,230 (6)
$r_{1,a}$	60 (3)	65 (4)	39 (4)	61 (4)	50 (5)
$r_{1,b}$	55 (9)	49 (7)	101 (6)	135 (8)	107 (6)
r_{1,c^*}	130 (7)	129 (6)	126 (4)	121 (7)	135 (5)
$r_{2,a}$	78 (5)	76 (8)	85 (6)	70 (7)	104 (19)
$r_{2,b}$	144 (9)	138 (7)	155 (5)	46 (8)	163 (8)
r_{2,c^*}	124 (8)	128 (7)	65 (5)	130 (7)	81 (19)
$r_{3,a}$	33 (2)	29 (6)	52 (2)	36 (5)	44 (10)
$r_{3,b}$	98 (3)	97 (6)	68 (4)	82 (5)	94 (25)
r_{3,c^*}	59 (3)	62 (7)	46 (3)	55 (6)	47 (7)

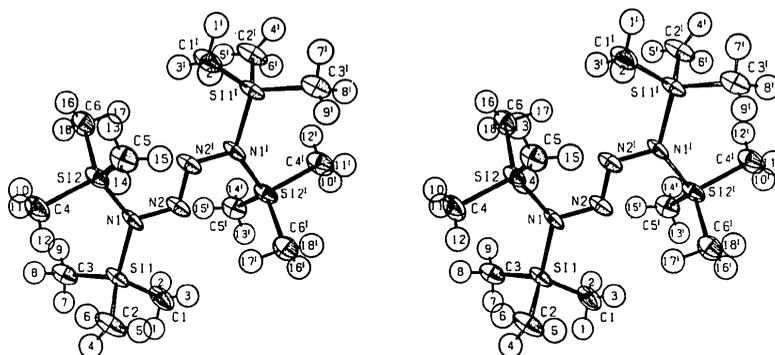


Fig. 1. Stereoskopische Darstellung eines Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen-Moleküls. Die Blickrichtung verläuft etwa parallel zu [011].

und C und isotroper Temperaturfaktoren für die Atomsorte H ergab sich als endgültiger Wert für den Gütefaktor $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} = 0,065$ (die Reflexe mit $F_o = 0$ wurden bei der Summation ausgeschlossen). Bei der abschliessenden Strukturfaktorberechnung verfeinerten wir $\sum (|F_o| - |F_c|/\sigma)^2$, wobei wir für die Standardabweichung σ folgendes Schema benutzten: $\sigma = 0,67$ für $F_o = 0$, $\sigma = 0,5 + 0,0073F_o$ für $F_o \leq 120$ und $\sigma = 1,58$ für $F_o > 120$.

In den Tabellen 1 und 2 sind die Ergebnisse der Strukturbestimmung zusammengestellt; Tabelle 3 enthält den Vergleich zwischen den experimentell be-

stimmten Strukturfaktoren F_o und den berechneten Werten F_c . Letzteren liegen die Daten von Tabelle 1 und 2 zugrunde sowie die Atomformfaktoren der neutralen Atome Si, N, C und H in der analytischen Darstellung der Gauss-Funktionen mit den Parametern nach Cromer & Mann (1968).

Diskussion

Über von der Waals-Kontakte miteinander in Wechselwirkung stehende Moleküle erleiden im Kristall nach den von Kitajgorodskij (1959) aufgezählten Prinzipien Deformationen, die ihre Ursache in der Packung dieser

Tabelle 3. Vergleich zwischen den berechneten Strukturfaktoren F_c und den experimentell ermittelten Werten F_o von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen

In Spalte 1 ist der laufende h-Index, in Spalte 2 und 3 sind die zehnfachen Werte von F_o und F_c angegeben. Die mit einem Sternchen markierten Reflexe in der Spalte F_o kennzeichnen Reflexe, die sich nicht signifikant vom Untergrund (Rauschpegel) abheben.

h	$10F_o$	$10F_c$...	$10F_o$	$10F_c$...	$10F_o$	$10F_c$...
H=0,0	11 266 266	-10 924 -927	-3 250 -263	5 216 216	-10 121 -90				
1 1781 -1800	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	11 219 219	-11 659 -302				
2 912 846	17 111 111	-7 231 -237	9 77 -53	-10 810 -810	-11 206 -270				
3 223 204	H=0,0	2 1146 1146	0 509 517	-10 81 11	-7 969 -920				
4 100 100	0 483 435	2 2089 1975	11 250 261	-10 506 466	-9 962 -905				
5 150 -153	2 249 235	0 131 -106	13 282 -261	-10 110 -101	-9 903 -909				
6 114 114	0 867 -819	0 867 -819	15 301 301	-10 496 -496	-9 846 -846				
7 31 -36	4 305 -284	10 1033 -960	17 180 180	-10 477 -470	-9 787 -787				
H=1,0	12 264 264	14 923 -927	H=0,1	-8 258 250	5 137 -758				
3 636 -641	14 264 -264	18 180 180	-10 473 -473	9 917 912	-10 812 -812				
4 959 959	15 100 100	-10 307 -310	-10 762 -762	10 762 -762	-10 762 -762				
5 124 124	H=0,0	-10 287 -287	12 157 157	10 113 113	-10 113 113				
6 191 191	3 960 -904	-10 201 -201	14 131 131	-10 949 -949	-10 84 84				
7 258 258	4 126 126	-10 175 -175	16 96 96	-10 780 -780	-10 780 -780				
8 325 325	5 162 162	-10 149 -149	18 58 58	-10 614 -614	-10 614 -614				
9 392 392	6 200 200	-10 123 -123	20 20 20	-10 448 -448	-10 448 -448				
10 460 460	7 238 238	-10 97 -97	H=1,1	-10 282 -282	-10 282 -282				
11 527 527	8 276 276	-10 71 -71	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
12 595 595	9 314 314	-10 45 -45	H=1,2	-10 0 0	-10 0 0				
13 662 662	10 352 352	-10 19 -19	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
14 730 730	11 390 390	-10 0 0	H=1,3	-10 0 0	-10 0 0				
15 797 797	12 428 428	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
16 865 865	13 466 466	-10 0 0	H=1,4	-10 0 0	-10 0 0				
17 932 932	14 504 504	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
18 1000 1000	15 542 542	-10 0 0	H=1,5	-10 0 0	-10 0 0				
19 1067 1067	16 580 580	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
20 1135 1135	17 618 618	-10 0 0	H=1,6	-10 0 0	-10 0 0				
21 1202 1202	18 656 656	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
22 1270 1270	19 694 694	-10 0 0	H=1,7	-10 0 0	-10 0 0				
23 1337 1337	20 732 732	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
24 1405 1405	21 770 770	-10 0 0	H=1,8	-10 0 0	-10 0 0				
25 1472 1472	22 808 808	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
26 1540 1540	23 846 846	-10 0 0	H=1,9	-10 0 0	-10 0 0				
27 1607 1607	24 884 884	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
28 1675 1675	25 922 922	-10 0 0	H=2,0	-10 0 0	-10 0 0				
29 1742 1742	26 960 960	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
30 1810 1810	27 998 998	-10 0 0	H=2,1	-10 0 0	-10 0 0				
31 1877 1877	28 1036 1036	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
32 1945 1945	29 1074 1074	-10 0 0	H=2,2	-10 0 0	-10 0 0				
33 2012 2012	30 1112 1112	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
34 2080 2080	31 1150 1150	-10 0 0	H=2,3	-10 0 0	-10 0 0				
35 2147 2147	32 1188 1188	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
36 2215 2215	33 1226 1226	-10 0 0	H=2,4	-10 0 0	-10 0 0				
37 2282 2282	34 1264 1264	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
38 2350 2350	35 1302 1302	-10 0 0	H=2,5	-10 0 0	-10 0 0				
39 2417 2417	36 1340 1340	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
40 2485 2485	37 1378 1378	-10 0 0	H=2,6	-10 0 0	-10 0 0				
41 2552 2552	38 1416 1416	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
42 2620 2620	39 1454 1454	-10 0 0	H=2,7	-10 0 0	-10 0 0				
43 2687 2687	40 1492 1492	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
44 2755 2755	41 1530 1530	-10 0 0	H=2,8	-10 0 0	-10 0 0				
45 2822 2822	42 1568 1568	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
46 2890 2890	43 1606 1606	-10 0 0	H=2,9	-10 0 0	-10 0 0				
47 2957 2957	44 1644 1644	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
48 3025 3025	45 1682 1682	-10 0 0	H=3,0	-10 0 0	-10 0 0				
49 3092 3092	46 1720 1720	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
50 3160 3160	47 1758 1758	-10 0 0	H=3,1	-10 0 0	-10 0 0				
51 3227 3227	48 1796 1796	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
52 3295 3295	49 1834 1834	-10 0 0	H=3,2	-10 0 0	-10 0 0				
53 3362 3362	50 1872 1872	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
54 3430 3430	51 1910 1910	-10 0 0	H=3,3	-10 0 0	-10 0 0				
55 3497 3497	52 1948 1948	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
56 3565 3565	53 1986 1986	-10 0 0	H=3,4	-10 0 0	-10 0 0				
57 3632 3632	54 2024 2024	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
58 3700 3700	55 2062 2062	-10 0 0	H=3,5	-10 0 0	-10 0 0				
59 3767 3767	56 2100 2100	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
60 3835 3835	57 2138 2138	-10 0 0	H=3,6	-10 0 0	-10 0 0				
61 3902 3902	58 2176 2176	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
62 3970 3970	59 2214 2214	-10 0 0	H=3,7	-10 0 0	-10 0 0				
63 4037 4037	60 2252 2252	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
64 4105 4105	61 2290 2290	-10 0 0	H=3,8	-10 0 0	-10 0 0				
65 4172 4172	62 2328 2328	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
66 4240 4240	63 2366 2366	-10 0 0	H=3,9	-10 0 0	-10 0 0				
67 4307 4307	64 2404 2404	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
68 4375 4375	65 2442 2442	-10 0 0	H=4,0	-10 0 0	-10 0 0				
69 4442 4442	66 2480 2480	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
70 4510 4510	67 2518 2518	-10 0 0	H=4,1	-10 0 0	-10 0 0				
71 4577 4577	68 2556 2556	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
72 4645 4645	69 2594 2594	-10 0 0	H=4,2	-10 0 0	-10 0 0				
73 4712 4712	70 2632 2632	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
74 4780 4780	71 2670 2670	-10 0 0	H=4,3	-10 0 0	-10 0 0				
75 4847 4847	72 2708 2708	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
76 4915 4915	73 2746 2746	-10 0 0	H=4,4	-10 0 0	-10 0 0				
77 4982 4982	74 2784 2784	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
78 5050 5050	75 2822 2822	-10 0 0	H=4,5	-10 0 0	-10 0 0				
79 5117 5117	76 2860 2860	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
80 5185 5185	77 2898 2898	-10 0 0	H=4,6	-10 0 0	-10 0 0				
81 5252 5252	78 2936 2936	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
82 5320 5320	79 2974 2974	-10 0 0	H=4,7	-10 0 0	-10 0 0				
83 5387 5387	80 3012 3012	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
84 5455 5455	81 3050 3050	-10 0 0	H=4,8	-10 0 0	-10 0 0				
85 5522 5522	82 3088 3088	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
86 5590 5590	83 3126 3126	-10 0 0	H=4,9	-10 0 0	-10 0 0				
87 5657 5657	84 3164 3164	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
88 5725 5725	85 3202 3202	-10 0 0	H=5,0	-10 0 0	-10 0 0				
89 5792 5792	86 3240 3240	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
90 5860 5860	87 3278 3278	-10 0 0	H=5,1	-10 0 0	-10 0 0				
91 5927 5927	88 3316 3316	-10 0 0	0 0 0	-10 116 -116	-10 116 -116				
92 5995 5995	89 3354 3354	-10 0 0	H=5,2	-10 0 0	-10 0 0				
93 6062 6062	90 3392 3392	-10 0 0	0						

Einzelmoleküle haben. Die Kristallstruktur von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen wurde daher zunächst auf diese Störungen hin untersucht, um zu Aussagen über die Punktsymmetrie des freien Moleküls zu gelangen.

Molekülsymmetrie und Packung

Im Kristall besitzt das einzelne Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen-Molekül die Punktsymmetrie $\bar{1}$ (C_i) und ist somit nach Kitajgorodskij (1959) 'dichtest gepackt'. Fig. 1 gibt eine stereoskopische Darstellung des Moleküls wieder: Während sich die *trans*-Anordnung der Hexamethyldisilazylsubstituenten zur Azogruppe [N(2)-N(2')] allein aus der Punktsymmetrie des Moleküls ergibt, wird die äquiplanare Einstellung der vier Siliziumatome zur durch die Stickstoffatome definierten Ebene durch keine Symmetrieeoperation der Raumgruppe veranlasst. Die genaue Lage der Ebene im Kristall lässt sich durch die Gleichung $0,2712 X + 0,5959 Y + 0,7559 Z = 2,6601$ darstellen (X , Y und Z in Å-Einheiten, Koordinatensystem wie in Tabelle 2). Die Abweichungen von dieser 'Molekülebene' betragen für das Atom Si(1) $-0,035$ Å, Si(2) $0,066$ Å, C(1) $-0,351$ Å und C(4) $0,146$ Å. Der Torsionswinkel (Diederwinkel) zwischen der nahezu planaren Hexamethyldisilazylgruppe und der oben definierten Ebene hat den Wert von $1,8^\circ$. Das gesamte Molekül lässt sich als eine ebene Anordnung von Atomen beschreiben, die von einem Kranz ineinander verzahnter Trimethylsilylgruppen eingeschlossen wird, und zwar in der Weise, dass immer eine Methylgruppe des einen Siliziumatoms auf die Lücke zweier Methylgruppen des Nachbarsiliziumatoms zu liegen kommt:

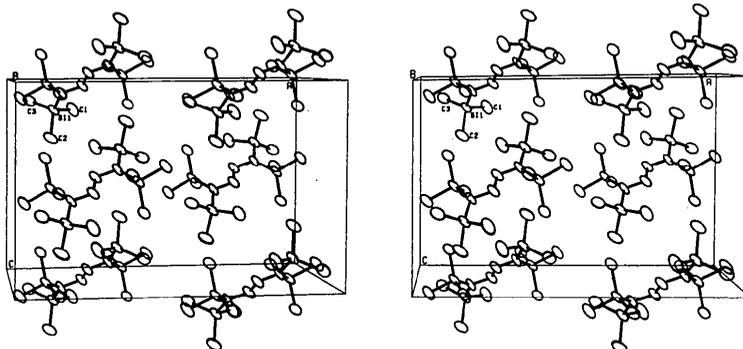
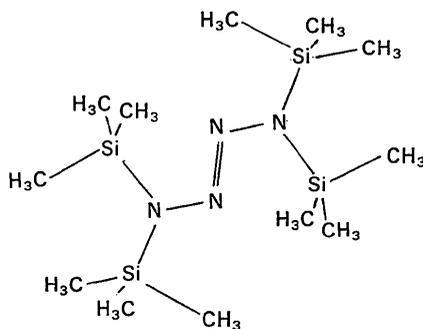


Fig. 2. Stereoskopische Darstellung einer Elementarzelle von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen in Blickrichtung $[0\bar{1}0]$.

Die beobachtete Molekülgestalt legt es nahe, dem freien Molekül die Punktsymmetrie $2/m$ (C_{2h}) zuzuschreiben und den Symmetrieabbau im Kristall von $2/m$ nach $\bar{1}$ (bzw. C_{2h} nach C_i), wie wir ihn auch bei der Kristallstruktur des Bis(trimethylsilyl)diimins fanden (Veith & Bärnighausen, 1974), als Ursache der Packung zu deuten.

Fig. 2 gibt die Elementarzelle des Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazens wieder, während in Fig. 3 die prinzipielle Anordnung der Moleküle in einer zu (100) parallelen dichtest gepackten Schicht dargestellt ist. Die angesprochenen Schichten liegen in der Höhe $X=0,25$ und $X=0,75$ etwa nach der Stapelfolge AB, AB, \dots relativ locker aufeinander. Diese Tatsache findet ihren Ausdruck in der Verteilung der intermolekularen Abstände (Tabelle 4), in der relativen Schrumpfung der Gitterkonstanten bei Abkühlung des Kristalls von Zimmertemperatur auf -130°C (Schrumpfung von a : 2%, b : 0,7%, c : 0,5%) und in der Richtung der maximalen Auslenkung der Schwingungsellipsoide (Tabelle 2). Die Ellipsoidachse r_3 verläuft bei allen Atomen im Molekül parallel $[304]$ und somit in einer nach Packungsgesichtspunkten wenig anspruchsvollen Richtung. Die Ursache des Abbaus der $2/m$ Symmetrie nach $\bar{1}$ wird demnach grösstenteils durch die Stapelung der Moleküle in der in Fig. 3 dargestellten Schicht veranlasst, wobei sich bei genauerer Analyse der Abstände (Tabelle 4 und Fig. 2 und 3) die beobachtete Verdrillung ergibt.

Intramolekulare Bindungsverhältnisse

Eine Auswahl der wichtigsten intramolekularen Bindungslängen und -winkel im Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen ist in Tabelle 5 zusammengestellt. Während die N-N-Doppelbindungslänge der viergliedrigen Stickstoffkette um $0,03$ Å über dem Wert organischer Azoverbindungen liegt (Veith & Bärnighausen, 1974, Tabelle 5), ist die Länge der N-N-Einfachbindung um $0,06$ Å gegenüber derjenigen im Hydrazin verkürzt (Tabelle 6). Die beobachtete Bindungsverlängerung bzw. -verkürzung ist mit der im 1,4-Bis-(*N*-äthyl-1,2-dihydrobenzthiazol-2-yliden)tetrazen vergleichbar [N(2)-N(2'): $1,257$ (4) Å, N(1)-N(2): $1,400$ (4) Å, Allmann, 1967]. Bei letzterem Molekül kann man für die Bin-

Tabelle 4. Die kürzesten intermolekularen C–C, C–N und H–H-Abstände (Å) in der Kristallstruktur von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen

Den hochgestellten Kennziffern für symmetrieäquivalente Atome entsprechen die Transformationen: (i) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; (ii) $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} + z$; (iii) $x, 1 - y, -\frac{1}{2} + z$; (iv) $x, 1 - y, \frac{1}{2} + z$; (v) $-x, y, \frac{1}{2} - z$; (vi) $-x, 2 - y, -z$; (vii) $-x, 1 - y, 1 - z$. Die Summe der van der Waals Radien nach Pauling (1968) beträgt für zwei Methylgruppen: 4,00 Å, für zwei Wasserstoffe: 2,40 Å.

C(1)–C(2 ⁱ)	3,704	H(1)–H(5 ⁱ)	2,59
C(5)–C(6 ⁱⁱⁱ)	4,129	H(2)–H(5 ⁱⁱ)	2,49
C(2)–C(3 ^{iv})	4,133	H(14)–H(17 ⁱⁱⁱ)	2,78
C(1)–C(5 ⁱ)	4,141	H(4)–H(9 ^{iv})	2,84
C(3)–C(6 ⁱⁱⁱ)	4,158	H(3)–H(14 ⁱ)	3,05
C(1)–C(6 ⁱⁱⁱ)	4,225	H(7)–H(18 ⁱⁱⁱ)	2,61
C(2)–C(4 ^v)	4,094	H(1)–H(17 ⁱⁱⁱ)	2,47
C(3)–C(3 ^{vi})	4,119	H(6)–H(11 ^v)	2,92
C(4)–C(6 ^{vi})	4,131	H(8)–H(9 ^{vi})	2,85
C(4)–C(4 ^v)	4,146	H(10)–H(16 ^{vi})	2,54
C(1)–N(1 ⁱⁱ)	4,268	H(12)–H(12 ^v)	2,65
C(1)–N(2 ⁱⁱ)	4,285		

dungsverhältnisse die Delokalisation der π -Elektronen (6π , 6 Elektronensystem) über 4 Stickstoff- und 2 Kohlenstoffatome verantwortlich machen. Im Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen könnte man in ähnlicher Weise wegen der beobachteten Molekülsymmetrie ein 4π , 6 Elektronensystem über die viergliedrige Stickstoffkette formulieren, das durch Überlappung freier d -Orbitale am Silizium stabilisiert wäre. Bei einer SCF-Rechnung unter Verwendung einer Huzinaga–Gaussfunktionenbasis und der von uns beobachteten Stickstoffkoordinaten fand Ahlrichs (1974) für das Tetrazen H_4N_4 nur einen unbedeutenden Delokalisierungsanteil der π -Elektronen über die vier Stickstoffatome. Wir tendieren daher zur folgenden Interpretation der N–N-Bindungslängen: Die einsamen Elektronenpaare am Stickstoff N(1) (p -Orbital) und N(2) (sp^2 -Orbital) – die Orbitalzuordnung ergibt sich aus der Molekülsymmetrie – stehen orthogonal zueinander, wodurch die Wechselwirkung zwischen diesen Elektronenpaaren ein Minimum erreicht, die N–N- σ -Bindung aber auf Grund der Überlappung zweier sp^2 -Orbitale ein Maximum. Auf die Bindungslänge zwischen zwei einfach gebundenen Stickstoffatomen sollte

demnach ausser dem induktiven und mesomeren Effekt der Substituenten auch der Hybridisierungszustand der Stickstoffatome eingehen (Tabelle 6). Die N–N-Doppelbindung andererseits ist im Vergleich zu organischen Azoverbindungen mit einer elektronegativeren Gruppe verknüpft. Als Folge sollte man allein schon aus diesem Grunde eine Verlängerung der Bindung erwarten.

Mit 1,77 Å bzw. 1,79 Å sind die beiden symmetrieunabhängigen Si–N-Bindungsabstände nicht wesentlich geringer als die mit Schomaker & Stevenson-Korrektur berechnete Si–N-Einfachbindungslänge von 1,81 Å (Pauling, 1968). Die oft diskutierte $p\pi \rightarrow d\pi$ -Rückbindung bei Silylnickstoffverbindungen, die gleichzeitig zur Erklärung der Planarität des substituierten Stickstoffs verwendet wird (Glidewell, 1973), drückt

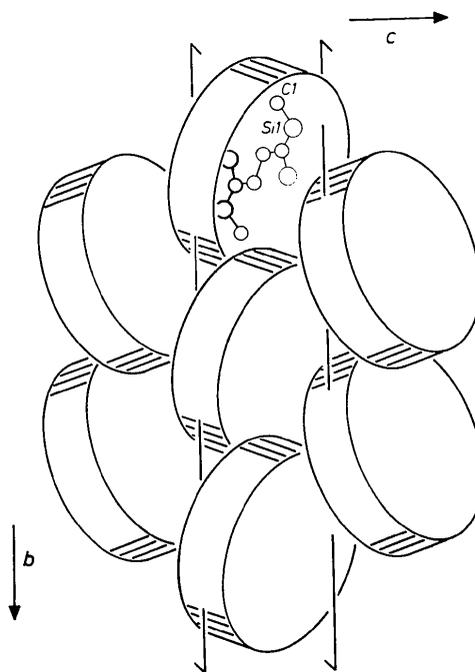


Fig. 3. Vereinfachte Darstellung der Packung von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen-Molekülen in Blickrichtung [100] in einer zu (100) parallelen Schicht.

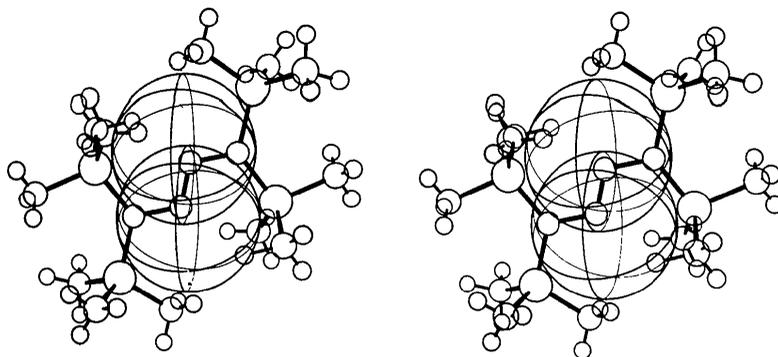


Fig. 4. Stereoskopische Darstellung der stereochemischen Aktivität des freien Elektronenpaares des Atoms N(2) und N(2') im Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen-Molekül als Kugel um den Ladungsschwerpunkt des Elektronenpaares. Zur Bezeichnung und Orientierung des Moleküls vergleiche Fig. 1.

Tabelle 5. Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) in Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen ausser der Koordinatenengenauigkeit (Tabelle 1) auch den Fehlereinfluss der Gitterkonstanten.

N(1)–N(2)	1,394 (5)	C(2)–H(5)	1,02 (6)
N(2)–N(2')	1,268 (7)	C(2)–H(6)	0,89 (6)
Si(1)–N(1)	1,789 (3)	C(3)–H(7)	0,97 (7)
Si(1)–C(1)	1,837 (5)	C(3)–H(8)	1,02 (5)
Si(1)–C(2)	1,893 (5)	C(3)–H(9)	0,86 (7)
Si(1)–C(3)	1,853 (6)	C(4)–H(10)	0,89 (6)
Si(2)–N(1)	1,770 (4)	C(4)–H(11)	0,93 (8)
Si(2)–C(4)	1,871 (5)	C(4)–H(12)	0,96 (7)
Si(2)–C(5)	1,862 (5)	C(5)–H(13)	0,96 (8)
Si(2)–C(6)	1,915 (5)	C(5)–H(14)	0,85 (9)
C(1)–H(1)	0,96 (8)	C(5)–H(15)	0,94 (7)
C(1)–H(2)	0,92 (8)	C(6)–H(16)	0,88 (7)
C(1)–H(3)	0,84 (7)	C(6)–H(17)	1,11 (8)
C(2)–H(4)	0,94 (6)	C(6)–H(18)	0,95 (8)
N(1)–N(2)–N(2')	112,4 (4)	Si(2)–N(1)–N(2)	118,2 (2)
C(1)–Si(1)–N(1)	110,0 (2)	Si(1)–N(1)–Si(2)	128,5 (2)
C(2)–Si(1)–N(1)	112,3 (2)	C(4)–Si(2)–N(1)	106,3 (2)
C(3)–Si(1)–N(1)	110,1 (2)	C(5)–Si(2)–N(1)	112,1 (2)
C(1)–Si(1)–C(2)	107,3 (3)	C(6)–Si(2)–N(1)	111,7 (2)
C(2)–Si(1)–C(3)	110,2 (3)	C(4)–Si(2)–C(5)	105,8 (3)
C(3)–Si(1)–C(1)	106,8 (3)	C(5)–Si(2)–C(6)	113,6 (3)
Si(1)–N(1)–N(2)	113,3 (3)	C(6)–Si(2)–C(4)	106,7 (3)

sich in der hier vorliegenden Verbindung nicht in einer signifikanten Verkürzung der Si–N-Bindung aus!

Die Si–C-Bindungslängen unterscheiden sich untereinander um mehr als die dreifache Standardabweichung. Dieser Effekt wurde bei Strukturuntersuchungen an verschiedenartigen Hexamethyldisilazylverbindungen beobachtet (Hess, 1969; Crozat & Watkins, 1972; Domingos & Sheldrick, 1974). Die gemittelte Si–C-Bindungslänge beträgt 1,872 Å und stimmt gut mit dem Mittelwert gesicherter Literaturdaten (1,865 Å, *International Tables for X-ray Crystallography*, 1968) überein.

In Analogie zu organischen Azoverbindungen weicht der N(1)N(2)N(2')-Winkel im Tetrazensystem mit 112,4° merklich vom 120°-Winkel ab (Veith & Bärnig-

hausen, 1974, Tabelle 5). Der Unterschied von 4,9° in den Winkeln Si(1)N(1)N(2) und Si(2)N(1)N(2) wird durch die Nachbarschaft des Atoms N(2') zum Atom Si(2) bewirkt, während der Winkel Si(1)N(1)Si(2) vergleichbar mit den Winkeln einer Auswahl von Hexamethyldisilazylverbindungen ist (Glidewell, 1973, Tabelle 2).

Konformation und stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares

Wie bereits im Kapitel *Molekülsymmetrie und Packung* ausgeführt wurde, sind die Methylgruppen der Hexamethyldisilazylreste gestaffelt zueinander angeordnet, während z.B. im Hexakis(trimethylsilyl)-2,4-diamino-1,3,2,4-diazaboretidin (Hess, 1969) oder im Bis(dioxan)-kalium-bis(trimethylsilyl)amid (Domingos & Sheldrick, 1974) die Methylgruppen ekliptisch zueinander stehen. Dieser Befund kann mit der besonderen Molekülgestalt von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen erklärt werden, wobei der stereochemischen Aktivität des freien Elektronenpaares am Atom N(2) besondere Bedeutung zukommt. Das stereochemische Verhalten dieses Elektronenpaares lässt sich auch an dem intramolekularen Abstand Si(2)–N(2) ablesen, der um 0,054 Å länger ist als der vom chemischen Standpunkt gleichwertige Abstand Si(1)–N(2), oder an auffallenden Winkelunterschieden an gleichartigen Baugruppen feststellen (Tabelle 5). Unter Berücksichtigung aller intramolekularen Abstände im Molekül gelingt es, den geometrischen Ort für gleiche Abstände entsprechender Atome in den Trimethylsilylgruppen der Atome Si(1) und Si(2') zu bestimmen und damit das stereochemisch wirksame Zentrum des einsamen Elektronenpaares am Atom N(2) festzulegen. Der so gefundene Ladungsschwerpunkt des einsamen Elektronenpaares ist an anderen Vergleichswerten in Tabelle 7 gegenübergestellt. Er befindet sich innerhalb der eingangs definierten Molekülebene auf einer um 12° von der über N(2) verlängerten Winkelhalbierenden des Winkels N(1)–N(2)–N(2') in Richtung Si(1) abweichenden Geraden. Als Beleg unserer Rechnungen haben wir in Fig. 4 um die-

Tabelle 6. Der beobachtete Bereich für N–N-Einfachbindungslängen

Die Zahlen in Klammern sind Standardabweichungen. Die jeweils verwendete Untersuchungsmethode ist durch folgende Kennziffern angegeben: (I) Röntgenbeugung an Einkristallen; (II) Elektronenbeugung am Gas. In der Spalte 'Hybridisierung' ist die aus der Molekülsymmetrie abgeleitete Hybridisierung des an der betrachteten Bindung beteiligten Stickstoffs angegeben.

	Methode	Hybridisierung	N–N (Å)
1,1-Heptasulfandiyl-hydrazin-2,2-dicarbonsäurediäthylester (Linke, Skupin, Lex & Engelen, 1973)	I	sp ²	1,33 (3)
Tetraformylhydrazin (Hinderer & Hess, 1974)	I	sp ²	1,346 (6)
Diformylhydrazin (Tomie, Koo & Nitta, 1958)	I	sp ²	1,392 (7)
Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen (vorliegende Arbeit)	I	sp ²	1,394 (5)
1,4-Bis-(N-äthyl-1,2-dihydrobenzthiazol-2-yliden)tetrazen (Allmann, 1967)	I	sp ²	1,400 (4)
Tetrakis(trifluoromethyl)hydrazin (Bartell & Higgenbotham, 1965)	II	sp ²	1,40 (2)
Hydrazin (Morino, Iijima & Murata, 1960)	II	sp ³	1,449 (4)
1,1- und 1,2-Dimethylhydrazin (Beamer, 1948)	II	sp ³	1,45 (3)
Tetrasylylhydrazin (Glidewell, Rankin, Robiette & Sheldrick, 1970)	II	sp ²	1,46 (2)
1,1'-Biaziridyl (Rademacher, 1972)	II	sp ³	1,48 (2)
Tetrafluorhydrazin (Bohn & Bauer, 1967)	II	sp ³	1,53 (3)

sen Schwerpunkt eine Kugel gezeichnet, auf der in guter Näherung sämtliche Nachbaratome zu liegen kommen.

Tabelle 7. *Der Abstand des Ladungsschwerpunktes (X) des einsamen Elektronenpaares vom Kern des N-Atoms in einer Reihe von Stickstoffverbindungen*

Die Zahlen in Klammern sind Standardabweichungen. Die jeweils verwendete Untersuchungsmethode ist durch folgende Kennziffern angegeben: (I) Quantitative Konformationsanalyse; (II) Quantenmechanische Berechnung, SCF-Näherung.

	Methode N-X (Å)	
Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen (vorliegende Arbeit)	I	0,39 (4)*
Tetrazen (Ahlrichs, 1974)	II	0,392*
Bis(trimethylsilyl)diimin (Veith & Bärnighausen, 1974)	I	0,35 (5)
Diimin (Ahlrichs, 1973)	II	0,388
Ammoniak (Robb, Haines & Csizmadia, 1973)	II	0,368

* Elektronenpaar am Azostickstoff.

Das am Stickstoff N(1) befindliche nichtbindende Elektronenpaar steht, wie bereits angesprochen, senkrecht zum Elektronenpaar des Stickstoffs N(2) und befindet sich demnach in einem *p*-Orbital. Die stereochemische Wirksamkeit dieses zweiten Elektronenpaares ist jedoch auf Grund der Nachbarschaft zum π -Elektronensystem der Azogruppe und des erwarteten kleineren Wirkungsbereiches wesentlich schwieriger nachzuweisen!

Zusammenstellung der verwendeten Rechenprogramme

Sämtliche Berechnungen wurden an der Anlage UNIVAC 1108 des Rechenzentrums der Universität Karlsruhe (TH) durchgeführt unter Verwendung der folgenden Programme: In Algol übersetzte und modifizierte Datenverarbeitungsprogramme zum Zweikreisdiffraktometer der Firma Stoe, Darmstadt; Programm zur Berechnung von Fourier- und Patterson-Synthesen (Zweerus, 1967); *ORFLS* (Busing, Martin & Levy, 1962); *ORFFE* (Busing, Martin & Levy, 1964); *ORTEP* (Johnson, 1965).

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten die vorliegende Arbeit durch Sachbeihilfen.

Literatur

- AHLRICH, R. (1973/74). Privatmitteilung. Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Karlsruhe (TH).
- ALLMANN, R. (1967). *Acta Cryst.* **22**, 246–251.
- BARTELL, I. S. & HIGGINBOTHAM, H. K. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 1346–1350.
- BEAMER, W. (1948). *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 2979–2982.
- BOHN, R. K. & BAUER, S. H. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 304–309.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1964). *ORFFE*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-306.
- CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
- CROZAT, M. M. & WATKINS, S. F. (1972). *J. Chem. Soc. Dalton*, S.2512–2515.
- DOMINGOS, A. M. & SHELDRIK, G. M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 517–519.
- GLIDEWELL, C. (1973). *Inorg. Chim. Acta Rev.* **7**, 69–81.
- GLIDEWELL, C., RANKIN, D. W. H., ROBIETTE, A. G. & SHELDRIK, G. M. (1970). *J. Chem. Soc. (A)*, S. 318–320.
- HAMILTON, W. C. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 609–610.
- HESS, H. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 2342–2349.
- HINDERER, A. & HESS, H. (1974). *Chem. Ber.* **107**, 492–495.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Bd. III, 2. Aufl., S. 275. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-3794.
- KITAJGORODSKIJ, A. J. (1959). *Chemical Organic Crystallography*, S. 84–105. New York: Consultants Bureau.
- LINKE, K. H., SKUPIN, D., LEX, J. & ENGELEN, B. (1973). *Angew. Chem.* **85**, 143–144.
- MORINO, Y., IJIMA, T. & MURATA, Y. (1960). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 46–48.
- PAULING, L. (1968). *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., S. 220–230. Weinheim/Bergstr.: Verlag Chemie GmbH.
- RADEMACHER, P. (1972). *Acta Chem. Scand.* **26**, 1981–1986.
- ROBB, M. A., HAINES, W. J. & CSIZMADIA, I. G. (1973). *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 42–48.
- TOMIIE, Y., KOO, C. M. & NITTA, I. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 774–781.
- VEITH, M. & BÄRNIGHAUSEN, H. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1806–1813.
- WIBERG, N. (1971). *Angew. Chem.* **83**, 379–392.
- WIBERG, N. & UHLENBROCK, W. (1970). *Angew. Chem.* **82**, 47.
- ZWEERUS, H. P. (1967). *Programm zur Berechnung von Fourier- und Patterson-Synthesen*. Laboratorium voor Kristalchemie der Rijksuniv., Utrecht, Niederlande.