

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 Silylnitrostoffverbindung 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) $^\circ$. $V=2166.6$ Å 3 ; $Z=4$; $D_x=1.069$ 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 Schwingungselloids; 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)

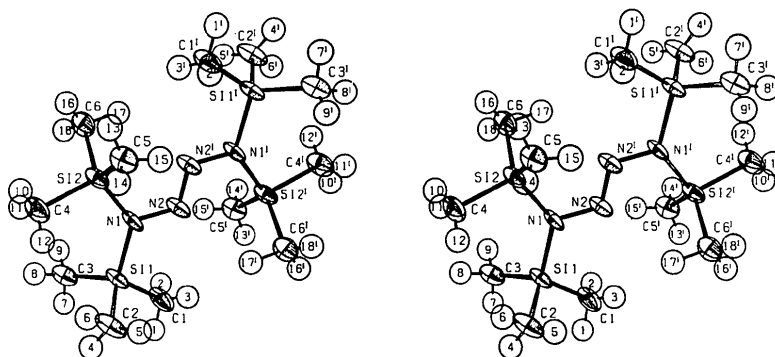


Fig. 1. Stereoskopische Darstellung eines Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen-Moleküls. Die Blickrichtung verläuft etwa parallel zu [011].

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	h	10F _o	10F _c	h	10F _o	10F _c	h	10F _o	10F _c	h	10F _o	10F _c
H=0	11 266 266	-10 924 -927	-3 230 -263	5 216 224	-10 281 -280	H=1	-3 853 -857	4 907 -510	H=2	11 266 266	-10 924 -927	H=3	11 266 266	-10 924 -927
1 1781 -1800	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
2 912 846	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
3 223 -223	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
4 912 846	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
5 223 -223	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
6 912 846	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
7 223 -223	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
8 912 846	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
9 223 -223	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
10 912 846	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
11 223 -223	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
12 912 846	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
13 223 -223	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
14 912 846	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
15 223 -223	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
16 912 846	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
17 223 -223	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
18 912 846	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
19 223 -223	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
20 912 846	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
21 223 -223	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
22 912 846	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
23 223 -223	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
24 912 846	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
25 223 -223	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
26 912 846	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
27 223 -223	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
28 912 846	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
29 223 -223	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
30 912 846	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
31 223 -223	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
32 912 846	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
33 223 -223	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
34 912 846	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
35 223 -223	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
36 912 846	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
37 223 -223	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
38 912 846	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
39 223 -223	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
40 912 846	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
41 223 -223	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
42 912 846	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
43 223 -223	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
44 912 846	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
45 223 -223	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
46 912 846	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -109	1 200 200	15 36 36	-8 276 -281
47 223 -223	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 105 104	-11 050 502	-18 186 -186	1 517 515	6 639 746	-16 375 -398	-6 175 -185	-16 107 -10			

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:

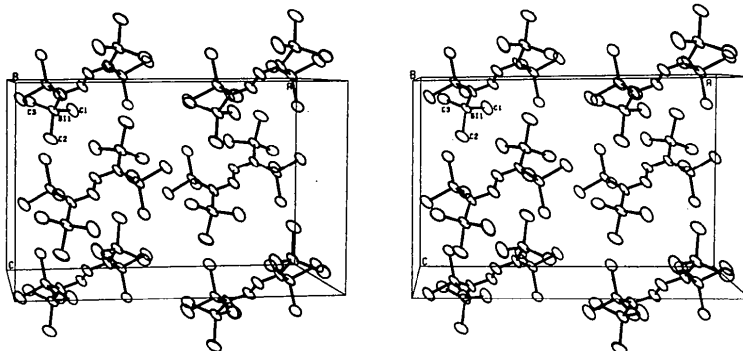
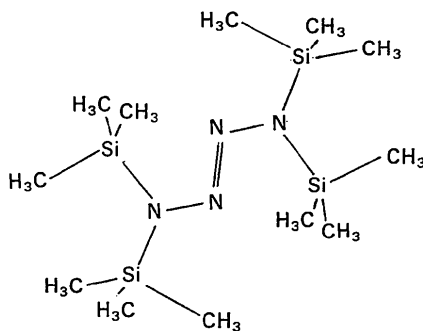


Fig. 2. Stereoskopische Darstellung einer Elementarzelle von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen in Blickrichtung $[0\bar{1}0]$.

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

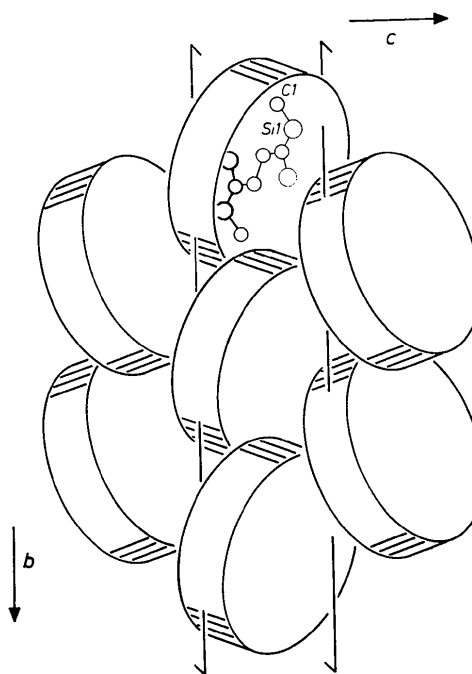


Fig. 3. Vereinfachte Darstellung der Packung von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen-Molekülen in Blickrichtung [100] in einer zu (100) parallelen Schicht.

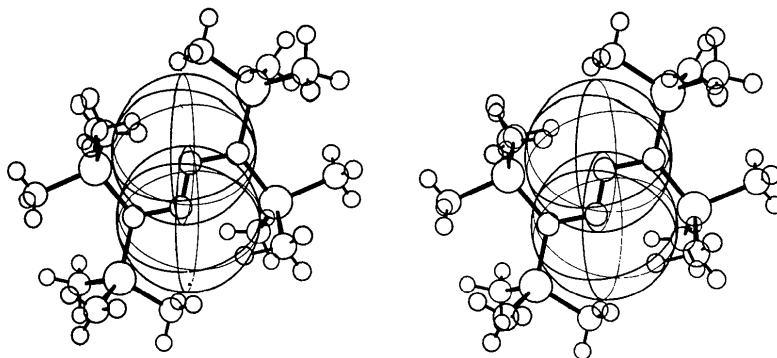


Fig. 4. Stereoskopische Darstellung der stereochemischen Aktivität des freien Elektronenpaares des Atoms N(2) und N(2') im Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen-Molekül als Kugel um den Ladungsschwerpunkt des Elektronenpaares. Zur Bezeichnung und Orientierung des Moleküls vergleiche Fig. 1.

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

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen ausser der Koordinatenungenauigkeit (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-Bindungsängen 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-Bindungsänge 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-Einfachbindungsängen

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-dicarbonsäureäthylester (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.