

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	$B(\text{\AA}^2)$
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 10^4 -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)

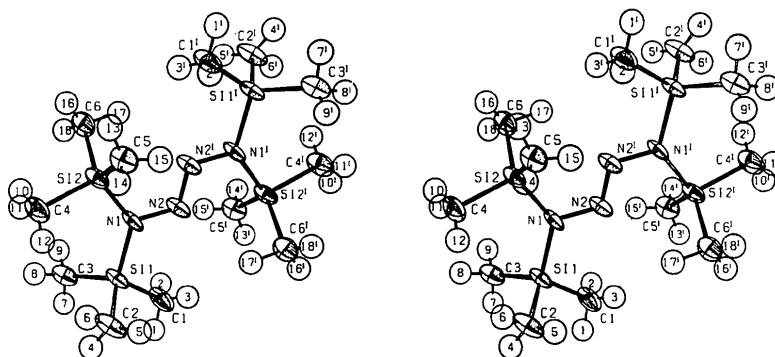


Fig. 1. Stereoskopische Darstellung eines Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen-Moleküls. Die Blickrichtung verläuft etwa parallel zu $[011]$.

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) aufgezeigten 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*0-0	11 286 286	-10 924 -927	-3 250 -253	5 216 216	-10 121 -120	H*0-5	-3 853 -857	4 907 -910	H*0-10	H*0-15	H*0-20
0 1781 -1800	15 36 36	-8 276 -281	1 283 286	-10 155 156	0 100 100	-18 186 -186	1 151 151	0 639 639	-16 75 -75	-6 175 -180	-10 107 -109
0 1514 1514	17 180 180	-6 276 -281	7 219 219	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	1 172 172	0 639 639	-16 180 -180	-10 180 -180	-10 107 -109
0 1212 1212	19 216 216	-4 276 -281	9 255 255	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	1 219 219	0 639 639	-16 210 -210	-10 210 -210	-10 107 -109
0 910 910	21 252 252	-2 276 -281	11 291 291	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	1 256 256	0 639 639	-16 240 -240	-10 240 -240	-10 107 -109
0 608 608	23 288 288	0 276 281	13 327 327	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	1 293 293	0 639 639	-16 270 -270	-10 270 -270	-10 107 -109
0 306 306	25 324 324	2 276 281	15 363 363	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	1 330 330	0 639 639	-16 300 -300	-10 300 -300	-10 107 -109
0 10 10	27 360 360	4 276 281	17 399 399	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	1 367 367	0 639 639	-16 330 -330	-10 330 -330	-10 107 -109
0 10 10	29 396 396	6 276 281	19 435 435	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	1 404 404	0 639 639	-16 360 -360	-10 360 -360	-10 107 -109
0 10 10	31 432 432	8 276 281	21 471 471	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	1 441 441	0 639 639	-16 390 -390	-10 390 -390	-10 107 -109
0 10 10	33 468 468	10 276 281	23 507 507	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	1 478 478	0 639 639	-16 420 -420	-10 420 -420	-10 107 -109
0 10 10	35 504 504	12 276 281	25 543 543	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	1 515 515	0 639 639	-16 450 -450	-10 450 -450	-10 107 -109
0 10 10	37 540 540	14 276 281	27 579 579	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	1 552 552	0 639 639	-16 480 -480	-10 480 -480	-10 107 -109
0 10 10	39 576 576	16 276 281	29 615 615	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	1 589 589	0 639 639	-16 510 -510	-10 510 -510	-10 107 -109
0 10 10	41 612 612	18 276 281	31 651 651	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	1 626 626	0 639 639	-16 540 -540	-10 540 -540	-10 107 -109
0 10 10	43 648 648	20 276 281	33 687 687	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	1 663 663	0 639 639	-16 570 -570	-10 570 -570	-10 107 -109
0 10 10	45 684 684	22 276 281	35 723 723	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	1 700 700	0 639 639	-16 600 -600	-10 600 -600	-10 107 -109
0 10 10	47 720 720	24 276 281	37 759 759	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	1 737 737	0 639 639	-16 630 -630	-10 630 -630	-10 107 -109
0 10 10	49 756 756	26 276 281	39 795 795	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	1 774 774	0 639 639	-16 660 -660	-10 660 -660	-10 107 -109
0 10 10	51 792 792	28 276 281	41 831 831	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	1 811 811	0 639 639	-16 690 -690	-10 690 -690	-10 107 -109
0 10 10	53 828 828	30 276 281	43 867 867	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	1 848 848	0 639 639	-16 720 -720	-10 720 -720	-10 107 -109
0 10 10	55 864 864	32 276 281	45 903 903	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	1 885 885	0 639 639	-16 750 -750	-10 750 -750	-10 107 -109
0 10 10	57 900 900	34 276 281	47 939 939	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	1 922 922	0 639 639	-16 780 -780	-10 780 -780	-10 107 -109
0 10 10	59 936 936	36 276 281	49 975 975	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	1 959 959	0 639 639	-16 810 -810	-10 810 -810	-10 107 -109
0 10 10	61 972 972	38 276 281	51 1011 1011	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	1 996 996	0 639 639	-16 840 -840	-10 840 -840	-10 107 -109
0 10 10	63 1008 1008	40 276 281	53 1047 1047	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	2 033 2033	0 639 639	-16 870 -870	-10 870 -870	-10 107 -109
0 10 10	65 1044 1044	42 276 281	55 1083 1083	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	2 070 2070	0 639 639	-16 900 -900	-10 900 -900	-10 107 -109
0 10 10	67 1080 1080	44 276 281	57 1119 1119	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	2 107 2107	0 639 639	-16 930 -930	-10 930 -930	-10 107 -109
0 10 10	69 1116 1116	46 276 281	59 1155 1155	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	2 144 2144	0 639 639	-16 960 -960	-10 960 -960	-10 107 -109
0 10 10	71 1152 1152	48 276 281	61 1191 1191	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	2 181 2181	0 639 639	-16 990 -990	-10 990 -990	-10 107 -109
0 10 10	73 1188 1188	50 276 281	63 1227 1227	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	2 218 2218	0 639 639	-17 020 -1020	-10 1020 -1020	-10 107 -109
0 10 10	75 1224 1224	52 276 281	65 1263 1263	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	2 255 2255	0 639 639	-17 050 -1050	-10 1050 -1050	-10 107 -109
0 10 10	77 1260 1260	54 276 281	67 1299 1299	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	2 292 2292	0 639 639	-17 080 -1080	-10 1080 -1080	-10 107 -109
0 10 10	79 1296 1296	56 276 281	69 1335 1335	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	2 329 2329	0 639 639	-17 110 -1110	-10 1110 -1110	-10 107 -109
0 10 10	81 1332 1332	58 276 281	71 1371 1371	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	2 366 2366	0 639 639	-17 140 -1140	-10 1140 -1140	-10 107 -109
0 10 10	83 1368 1368	60 276 281	73 1407 1407	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	2 403 2403	0 639 639	-17 170 -1170	-10 1170 -1170	-10 107 -109
0 10 10	85 1404 1404	62 276 281	75 1443 1443	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	2 440 2440	0 639 639	-17 200 -1200	-10 1200 -1200	-10 107 -109
0 10 10	87 1440 1440	64 276 281	77 1479 1479	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	2 477 2477	0 639 639	-17 230 -1230	-10 1230 -1230	-10 107 -109
0 10 10	89 1476 1476	66 276 281	79 1515 1515	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	2 514 2514	0 639 639	-17 260 -1260	-10 1260 -1260	-10 107 -109
0 10 10	91 1512 1512	68 276 281	81 1551 1551	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	2 551 2551	0 639 639	-17 290 -1290	-10 1290 -1290	-10 107 -109
0 10 10	93 1548 1548	70 276 281	83 1587 1587	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	2 588 2588	0 639 639	-17 320 -1320	-10 1320 -1320	-10 107 -109
0 10 10	95 1584 1584	72 276 281	85 1623 1623	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	2 625 2625	0 639 639	-17 350 -1350	-10 1350 -1350	-10 107 -109
0 10 10	97 1620 1620	74 276 281	87 1659 1659	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	2 662 2662	0 639 639	-17 380 -1380	-10 1380 -1380	-10 107 -109
0 10 10	99 1656 1656	76 276 281	89 1695 1695	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	2 699 2699	0 639 639	-17 410 -1410	-10 1410 -1410	-10 107 -109
0 10 10	101 1692 1692	78 276 281	91 1731 1731	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	2 736 2736	0 639 639	-17 440 -1440	-10 1440 -1440	-10 107 -109
0 10 10	103 1728 1728	80 276 281	93 1767 1767	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	2 773 2773	0 639 639	-17 470 -1470	-10 1470 -1470	-10 107 -109
0 10 10	105 1764 1764	82 276 281	95 1803 1803	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	2 810 2810	0 639 639	-17 500 -1500	-10 1500 -1500	-10 107 -109
0 10 10	107 1800 1800	84 276 281	97 1839 1839	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	2 847 2847	0 639 639	-17 530 -1530	-10 1530 -1530	-10 107 -109
0 10 10	109 1836 1836	86 276 281	99 1875 1875	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	2 884 2884	0 639 639	-17 560 -1560	-10 1560 -1560	-10 107 -109
0 10 10	111 1872 1872	88 276 281	101 1911 1911	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	2 921 2921	0 639 639	-17 590 -1590	-10 1590 -1590	-10 107 -109
0 10 10	113 1908 1908	90 276 281	103 1947 1947	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	2 958 2958	0 639 639	-17 620 -1620	-10 1620 -1620	-10 107 -109
0 10 10	115 1944 1944	92 276 281	105 1983 1983	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	2 995 2995	0 639 639	-17 650 -1650	-10 1650 -1650	-10 107 -109
0 10 10	117 1980 1980	94 276 281	107 2019 2019	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	3 032 3032	0 639 639	-17 680 -1680	-10 1680 -1680	-10 107 -109
0 10 10	119 2016 2016	96 276 281	109 2055 2055	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	3 069 3069	0 639 639	-17 710 -1710	-10 1710 -1710	-10 107 -109
0 10 10	121 2052 2052	98 276 281	111 2091 2091	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	3 106 3106	0 639 639	-17 740 -1740	-10 1740 -1740	-10 107 -109
0 10 10	123 2088 2088	100 276 281	113 2127 2127	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	3 143 3143	0 639 639	-17 770 -1770	-10 1770 -1770	-10 107 -109
0 10 10	125 2124 2124	102 276 281	115 2163 2163	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	3 180 3180	0 639 639	-17 800 -1800	-10 1800 -1800	-10 107 -109
0 10 10	127 2160 2160	104 276 281	117 2199 2199	-10 155 156	0 100 100	-18 0 0	3 217 3217	0 639 639	-17 830 -1830	-10 1830 -1830	-10 107 -109
0 10 10	129 2196 2196	106 276									

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 Symmetriecooperation 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:

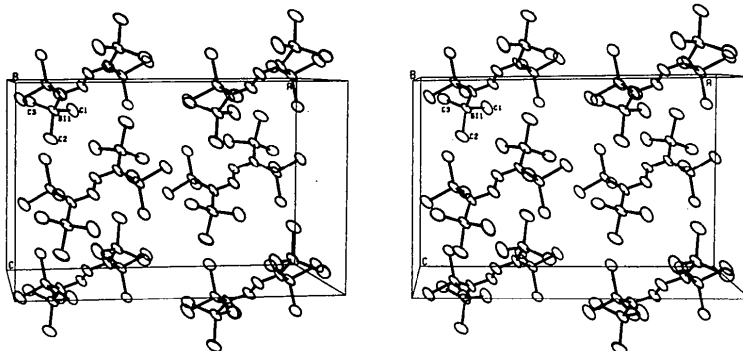
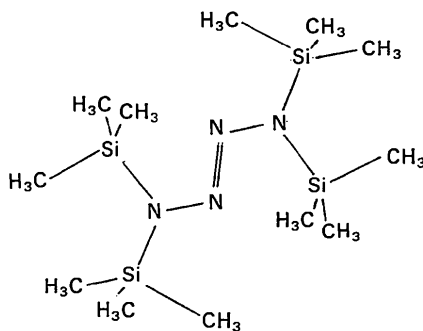


Fig. 2. Stereoskopische Darstellung einer Elementarzelle von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen in Blickrichtung $[0\bar{1}0]$.

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-Bindungen: 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

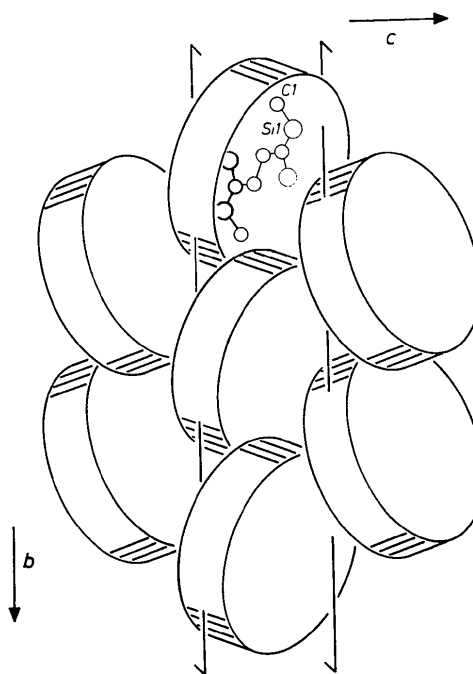


Fig. 3. Vereinfachte Darstellung der Packung von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen-Molekülen in Blickrichtung [100] in einer zu (100) parallelen Schicht.

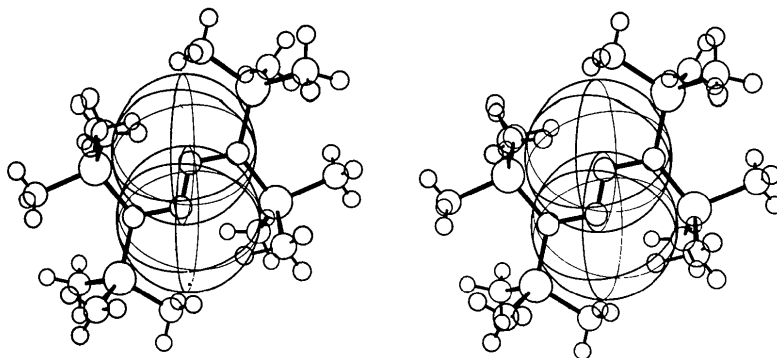


Fig. 4. Stereoskopische Darstellung der stereochemischen Aktivität des freien Elektronenpaares des Atoms N(2) und N(2') im Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen-Molekül als Kugel um den Ladungsschwerpunkt des Elektronenpaares. Zur Bezeichnung und Orientierung des Moleküls vergleiche Fig. 1.

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

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