

Journal of Organometallic Chemistry, 421 (1991) 175–188
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22199

Trimethylsilyl-substituierte Derivate des Dimethylzinks — Synthese, spektroskopische Charakterisierung und Struktur

Matthias Westerhausen *, Bernd Rademacher

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55,
 7000 Stuttgart 80 (Deutschland)*

und Wolfgang Poll

*Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Heinrich-Heine-Universität,
 Universitätsstr. 1, 4000 Düsseldorf (Deutschland)*

(Eingegangen den 8. Juli 1991)

Abstract

The trimethylsilyl-substituted derivatives of dimethylzinc $[(\text{Me}_3\text{Si})_n\text{CH}_{3-n}]_2\text{Zn}$ with $n = 1, 2$ and 3 give NMR data which are strongly dependent on the substitution grade, which indicates an increasing flattening of the α -carbon atom. Whereas the pyrophoric compounds with $n = 0, 1$ and 2 are distillable liquids, the air and water resistant bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zinc ($n = 3$) has a melting point of about 300°C . This derivative crystallizes from *n*-pentane in the monoclinic space group $C2/c$ with a 1628.5(3), b 908.2(1), c 2265.4(4) pm, β 108.82(1)°, $Z = 4$. The Zn–C bond length has a value of 198 pm, and the CZnC moiety is linear owing to the crystallographically enforced symmetry. The flattening of the CSi_3 fragment is obvious but noticeably smaller than expected from the NMR parameters.

Zusammenfassung

Die Trimethylsilyl-substituierten Derivate des Dimethylzinks $[(\text{Me}_3\text{Si})_n\text{CH}_{3-n}]_2\text{Zn}$ mit $n = 1, 2$ und 3 weisen stark vom Substitutionsgrad abhängige NMR-Parameter auf, die auf eine zunehmende Einebnung des α -Kohlenstoffatoms schließen lassen. Während es sich bei den selbstentzündlichen Verbindungen mit $n = 0, 1$ und 2 um destillierbare Flüssigkeiten handelt, findet man für das luftstabile Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zink ($n = 3$) einen Schmelzpunkt von etwa 300°C . Dieses Derivat kristallisiert aus *n*-Pentan in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit a 1628.5(3), b 908.2(1), c 2265.4(4) pm, β 108.82(1)°, $Z = 4$. Die Zn–C-Bindungslänge beträgt 198 pm, das CZnC-Fragment ist wegen der kristallographisch vorgegebenen Symmetrie streng linear. Die Einebnung des CSi_3 -Fragments ist beobachtbar, aber geringer als auf Grund der in Lösung ermittelten NMR-Parameter zu erwarten war.

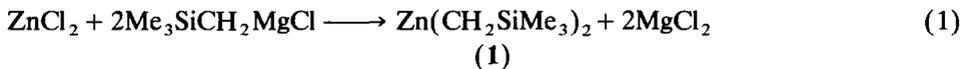
Einleitung

Die Dialkylzink-Verbindungen genießen breite präparative Anwendung als milde Alkylierungsmittel zur Darstellung metallorganischer Derivate. Entsprech-

end ihrer Bedeutung und der Tatsache, daß diese Verbindungen schon seit über hundert Jahren das Interesse der Chemiker fanden, sind zahlreiche Diorganylzink-Derivate ausführlich untersucht worden [1]. Ihre Darstellung gelingt in guten Ausbeuten beispielsweise durch die Umsetzung von wasserfreiem Zink(II)-chlorid mit Grignard-Reagenzien oder Lithium-alkaniden.

Bei den solvatreien, monomeren Dialkylzink-Verbindungen handelt es sich um Flüssigkeiten oder im Falle des *t*-Butyl- und cyclo-Hexyl-Derivats um destillierbare Feststoffe mit niedrigen Schmelzpunkten von 28,8 [2] bzw. 55 °C [3]. Folgerichtig sind daher keine Kristallstrukturanalysen, sondern teilweise Elektronenbeugungs-experimente durchgeführt worden. So weisen das gasförmige Dimethyl-, Diethyl- und Di-*n*-propylzink lineare Konfiguration mit ZnC-Bindungslängen von 193 bis 195 pm auf [4].

Hier sollen nun die Trimethylsilyl-substituierten Derivate des Dimethylzinks eingehend diskutiert werden, wobei das Bis(trimethylsilylmethyl)zink (1) schon 1974 aus Trimethylsilylmethyl-magnesiumhalogenid und Zink(II)-chlorid dargestellt worden ist [5] (Gl. 1).

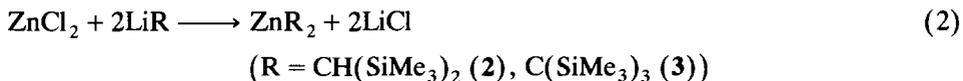


Das von Eaborn und Mitarbeitern 1980 in schlechten Ausbeuten synthetisierte Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zink weist einen auffallend hohen Schmelzpunkt von etwa 300 °C und eine außergewöhnliche Beständigkeit gegen Wasser auf, so daß diese Verbindung durch Wasserdampfdestillation gereinigt werden kann [6]. Hier werden nun erstmals die spektroskopischen Parameter im Detail besprochen sowie das bisher unbekannte Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink beschrieben.

Ergebnisse

Synthese

Das Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink (2) und das Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zink (3) sind in guten Ausbeuten durch die Umsetzung von wasserfreiem Zink(II)-chlorid und dem entsprechenden Lithium-alkanid zugänglich (Gl. 2).



Während Derivat 2 als eine bei 70 bis 72 °C und $4 \cdot 10^{-2}$ Torr destillierbare, pyrophore und farblose Flüssigkeit anfällt, schmilzt das an der Luft beständige Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zink (3) erst bei 296 °C (Lit. 304–305 °C [6]). Die außerordentlich geringe Reaktivität fällt auch bei dem von Glocking und Mitarbeitern publizierten homologen Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]quecksilber auf, das erst bei 170 °C mit konzentrierter Schwefelsäure reagiert, von elementarem Brom jedoch in siedendem Chloroform nicht angegriffen wird [7]. Auch das Zinkderivat reagiert im siedenden Tetrachlorkohlenstoff nicht mit Brom [6]. In Tabelle 1 sind die physikalischen Daten der Trimethylsilyl-substituierten Derivate des Dimethylzinks zusammengestellt. Bei der Synthese der Verbindung 3 erhält man als Nebenprodukt das Methyl-tris(trimethylsilyl)methylzink (4) mit einem Schmelzpunkt von 115 °C. Kryoskopisch in Benzol bestimmte Molmassen bestätigen für alle diese unkomplexierten Derivate das Auftreten monomerer Moleküle in

Tabelle 1

Physikalische Daten der Trimethylsilyl-substituierten Derivate des Dimethylzinks

Verbindung	Schmp. (°C)	Sdp. (°C/Torr)	Dichte ^a (g ml ⁻¹)	Literatur
ZnMe ₂	-29.2	44		[8]
Zn(CH ₂ SiMe ₃) ₂ (1)	-80	29/0.5 ^b	1.08	
Zn[CH(SiMe ₃) ₂] ₂ (2)	-89	70-72/4·10 ⁻²	1.00	
Zn[C(SiMe ₃) ₃] ₂ (3)	296 ^c	- ^d	1.107 ^e	

^a Dichte bei Zimmertemperatur. ^b Lit. 44°C/1.5 Torr [5]. ^c Lit. 304-305°C [6]. ^d Derivat 3 sublimiert im Vakuum. ^e Röntgenographische Dichte.

Lösung. Auch in der Gasphase lassen sich massenspektroskopisch keine Ionen finden, deren Masse größer als die der monomeren Molekülionen sind.

NMR-spektroskopische Experimente

Die NMR-Daten sind mit der Ausnahme vom Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zink (3) in benzolischen Lösungen ermittelt worden. Derivat 3 ist nur geringfügig in Benzol löslich; deswegen wurden die NMR-Parameter an einer THF-*d*₆-Lösung bestimmt. Das THF bildet keine stabilen Komplexe mit dieser Verbindung, so daß ein Vergleich der NMR-Daten trotz der Wahl unterschiedlicher Lösungsmittel sinnvoll erscheint (Tabelle 2).

Im ¹H-NMR-Spektrum fällt die Hochfeldverschiebung der Wasserstoffatome am α -Kohlenstoffatom auf, wobei sich die Werte der Derivate 1 und 2 nur geringfügig voneinander unterscheiden. Diese chemische Verschiebung ist charakteristisch für an Metallatome gebundene Methylgruppen. Der Einfluß der

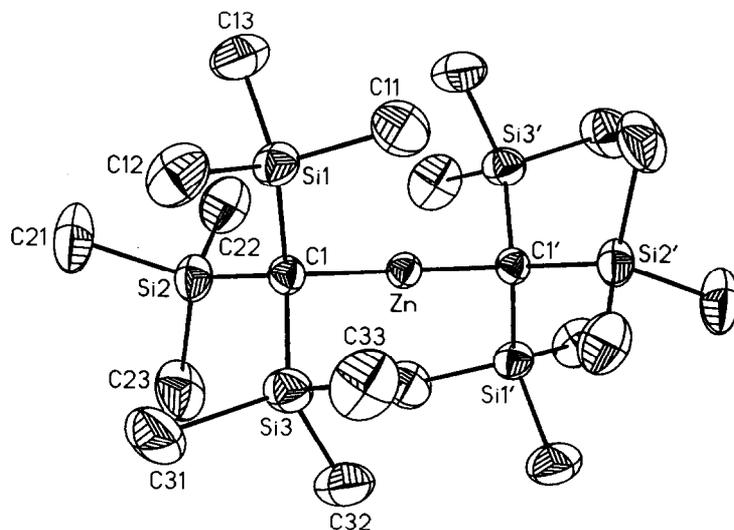


Fig. 1. Strukturmodell des Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zinks (3). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%; die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet.

Tabelle 2

NMR-Daten der Trimethylsilyl-substituierten Derivate des Dimethylzinks (Messungen bei Zimmertemperatur) ^a

	ZnMe ₂ ^b	1 ^c	2	3	4 ^d
Solvens	C ₆ H ₆	C ₆ D ₆	C ₆ D ₆	THF- <i>d</i> ₈	C ₆ D ₆
¹ H					
δ(ZnCH)	-0.26 ^e	-0.64	-0.60	-	-
δ(SiCH ₃)	-	0.08	0.14	0.30	0.17
¹³ C					
δ(ZnC)	-4.7	3.20	13.97	18.47	15.70 ^f
¹ J(SiC)	-	47.2	41.9	32.1	^f
¹ J(CH)	121.6	115.4	102.8	-	-
δ(SiCH ₃)	-	3.11	4.58	6.92	6.45
¹ J(SiC)	-	49.8	50.2	50.3	50.3
¹ J(CH)	-	117.6	117.8	118.1	118.0
²⁹ Si{ ¹ H}					
δ(SiMe ₃)	-	0.30	-2.50	0.40	-5.90

^a Chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz. ^b Literatur [9,10]. ^c Lit. δ(CH₂) -0.69; δ(CH₃) -0.02 ppm [5]; δ(CH₂) 3.61; δ(CH₃) 3.10 ppm [11]. ^d NMR-Daten der Methylgruppe am Zinkatom: δ(¹H) -0.36; δ(¹³C) -6.0 ppm; ¹J(CH) 123.6 Hz. ^e Lösungsmittel Tetramethylsilan [10]. ^f Signal weist eine Linienbreite von 14 Hz auf, ¹J(SiC) ist deswegen nicht auswertbar.

Trimethylsilylsubstituenten auf die NMR-Parameter des α-Kohlenstoffatoms ist erwartungsgemäß groß: Mit zunehmendem Substitutionsgrad wird eine Tieffeldverschiebung des an das Zinkatom gebundenen Kohlenstoffatoms von -4.7 ppm für das Dimethylzink [9] bis auf 18.47 ppm für das Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zink (3) beobachtet. Gleichzeitig werden die Kopplungskonstanten ¹J(CH) und ¹J(SiC) mit steigender Anzahl von Trimethylsilylliganden am Kohlenstoffatom vom Betrag her kleiner (Tabelle 2), wobei für Derivat 3 ein überraschend kleiner ¹J(SiC)-Wert für das quarternäre Kohlenstoffatom von nur 32.1 Hz gefunden wird. Dieser Gang der δ-Werte läßt sich, allerdings in wesentlich geringerem Maße, auch an den ¹³C{¹H}-NMR-Verschiebungen des Trimethylsilylrestes erkennen. Die Kopplungskonstanten ¹J(SiC) und ¹J(CH) liegen jedoch mit Werten um 50 bzw. 118 Hz bei den Derivaten 1, 2 und 3 gleichermaßen im Erwartungsbereich für Trimethylsilylgruppen. Die ²⁹Si{¹H}-Verschiebungen weisen keine charakteristische Abhängigkeit vom Substitutionsgrad auf.

Bei den homologen Quecksilberderivaten wird eine ähnliche Tendenz bei den δ(¹³C)-Werten, allerdings durch den Schweratomeffekt [12] zu tieferem Feld verschoben, beobachtet (Hg[CH₂SiMe₃]₂ δ(α-C) 28.3; Hg[CH(SiMe₃)₂]₂ 35.5; Hg[C(SiMe₃)₃]₂ 38.7 ppm [7b]), die Kopplungskonstanten ¹J(SiC) werden hier jedoch nicht diskutiert. Mit steigendem Substitutionsgrad der Methylgruppe findet sich auch hier eine Tieffeldverschiebung im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum für die Trimethylsilylsubstituenten um etwa 2 ppm pro zusätzlichen Silylrest. Glockling und Mitarbeiter [7b] begründen, vor allem auch aufgrund der ¹J(HgC)-Kopplungskonstanten, diese Befunde mit einer zunehmenden Einebnung des α-Kohlenstoffatoms im organischen Substituenten mit zunehmendem Substitutionsgrad, so daß der s-Charakter der SiC-Bindung steigt, aber in gleichem Maße auch der p-Charakter der Metall-Kohlenstoff-Bindung.

Für das Tris(trimethylsilyl)methan $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$ wird eine $^1\text{J}(\text{CH})$ -Kopplungskonstante von nur 100 Hz beobachtet [13], eine an diesem Molekül in der Gasphase durchgeführte Elektronenbeugung bestätigt die Planarisierung des tertiären Kohlenstoffatoms, so daß HCSi-Bindungswinkel von nur etwa 100° , aber SiCSi-Winkel von etwa 117° gemessen werden [13,14].

IR-spektroskopische Charakterisierung

Wie bei den NMR-Parametern zeigt der Substitutionsgrad der an das Zinkatom gebundenen Methylgruppe auch für die ZnC-Schwingungen eine ähnliche Abhängigkeit. Während man für das unsubstituierte Dimethylzink Werte von 604 und 503 cm^{-1} findet [15], beobachtet man beim Derivat 1 die ZnC-Streckschwingung bei 508 cm^{-1} [5]. Im ähnlichen Bereich liegen auch die Werte von 505 und 485 cm^{-1} für das Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink 2. Während die ZnC-Schwingungen zwischen dem Zinkatom und dem quarternären Kohlenstoffatom des Tris(trimethylsilyl)methyligenanden im Derivat 3 bei 380, in Verbindung 4 hingegen sogar bei nur 367 cm^{-1} beobachtet werden, liegt die ZnC-Schwingung zur Methylgruppe im Methyl-tris(trimethylsilyl)methylzink 4 bei 550 cm^{-1} (Tabelle 3).

In Tabelle 4 sind die Streckschwingungen $\nu(\text{MC})$ der Trimethylsilyl-substituierten Dimethylverbindungen von Zink, Cadmium und Quecksilber einander

Tabelle 3

IR- und Raman-spektroskopische Daten der Derivate 1, 2 und 3 des Dimethylzinks (Abschätzung der Intensitäten: vs sehr stark, s stark, m mittelstark, w schwach, sh Schulter)

2		3		4	Zuordnung
IR ^a	Raman	IR ^b	Raman	IR ^b	
1427sh					
1417s			1413		$\delta_{as}(\text{CH}_3)_{\text{Si}}$
1395s					
1287s		1287m		1280m	
	1258	1260sh	1265	1255sh	$\delta_s(\text{CH}_3)_{\text{Si}}$
1245vs	1244	1245s	1241	1245vs	
1017vs				1165m	$\delta(\text{CH},\text{CH}_3)_{\text{Zn}}$
				1005w	
890sh	888	860vs		863vs	
840vs	838	840sh	847	835vs	$\rho(\text{CH}_3)$
770s		783w	781	780m	
745s		722w		720s	
680sh	681	670s	672	667s	
667vs	668	657s	659	655sh	$\nu(\text{SiC})$
625m	648	630m	631	630w	
607s	605	612s	615	610m	
				550m	$\nu_{as}(\text{ZnC}_{\text{Me}})$
505m		380w		367w	$\nu_{as}(\text{ZnC})$
485m	484		363		$\nu_s(\text{ZnC})$
340w	331	310w		307w	$\delta(\text{SiC}_3)$
270m	243		271		
	221		227		
	194		204		

^a Kapillar zwischen CsBr-Scheiben. ^b Nujolverreibung zwischen CsBr-Scheiben; keine Zuordnung der durch Nujol überlagerten Banden um 2900 und 1400 cm^{-1} .

Tabelle 4

Die $\nu(\text{MC})$ -Schwingungen der Trimethylsilyl-substituierten Dimethylverbindungen von Zink, Cadmium und Quecksilber

R	Zn	Cd	Hg
CH_3	604/503 [15]	538/466 [16]	550/515 [17]
CH_2SiMe_3	508 [5]	520/485 [11]	530/522 [18]
$\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$	505/485	490/482 [19]	510/497 [19] 510/485 [7]
$\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$	375 [6] 380	368 [6]	365 [6] 360 [7]

gegenübergestellt. Die hier erkennbare drastische Erniedrigung der Wellenzahlen für $\nu(\text{MC})$ beim Übergang vom Bis(trimethylsilyl)methyl- zum Tris(trimethylsilyl)methyl-Derivat um etwa 120 cm^{-1} läßt sich nicht allein durch die Erhöhung der Ligandenmasse verstehen, sondern muß auch als Verkleinerung der Kraftkonstanten und folglich als Schwächung der MC-Bindungen durch Zunahme des ionischen Bindungsanteils der Metall-Kohlenstoff-Bindung gewertet werden.

Die Deformationsschwingungen der an das Metallatom gebundenen CH-Gruppen in den Verbindungen **1** und **2** sind um etwa 250 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben, verglichen mit den $\delta(\text{CH})$ -Banden der Trimethylsilylliganden. Die für den Trimethylsilylrest charakteristischen Banden hingegen zeigen einen nur geringen Einfluß vom Substitutionsgrad des α -Kohlenstoffatoms.

Obwohl nun alle bisher diskutierten Daten sowie auch die Analogie zum schon strukturell untersuchten homologen Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]quecksilber [7] ein monomeres Zinkderivat **3** auch im Festkörper erwarten lassen, darf man einen zwei Metallzentren verbrückenden Tris(trimethylsilyl)methyl-Substituenten *a priori* nicht ausschließen. Das unsolvatisierte Lithium-tris(trimethylsilyl)methanid tritt in Lösung monomer, im Kristall jedoch dimer unter Ausbildung eines planaren Li_2C_2 -Ringes auf [20]. Das THF-Addukt hingegen kristallisiert in der Form des linear aufgebauten Lithiates $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]_2\text{Li}\}^-$ [21]. Das Diphenylzink andererseits kristallisiert als Dimeres mit einem planaren Zn_2C_2 -Ring mit stark voneinander abweichenden ZnC -Bindungen zu den *ipso*-Kohlenstoffatomen des verbrückend auftretenden Phenylsubstituenten, so daß die monomeren Moleküle noch deutlich zu erkennen sind [22].

Molekülstruktur von Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zink (**3**)

Figur 1 zeigt das Strukturmodell des Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zinks (**3**) sowie sein Numerierungsschema. Das Zinkatom befindet sich auf dem Inversionszentrum in $1/4,1/4,1/2$ und weist, bedingt durch die kristallographisch vorgegebene Symmetrie, lineare Koordination auf. Die an das Kohlenstoffatom C1 gebundenen Siliciumatome werden mit einer Ziffer n durchnummeriert ($\text{Si}(n)$; $n = 1$ bis 3), wobei die an sie koordinierten Methyl-Kohlenstoffatome durch eine weitere Laufzahl m gekennzeichnet sind ($\text{C}(nm)$; $n, m = 1$ bis 3). Während die Kohlenstoffatome keine Fehlordnung aufweisen, lassen sich für die Siliciumatome Populationsfaktoren von 0.85 ermitteln. Einen zweiten Satz von Siliciumatomen $\text{Si}(n)a$ findet man mit einem Besetzungsfaktor von 0.15 in den verbleibenden, von den Kohlenstoffatomen gebildeten Tetraederlücken (Fig. 2). Die Wasserstoffatome

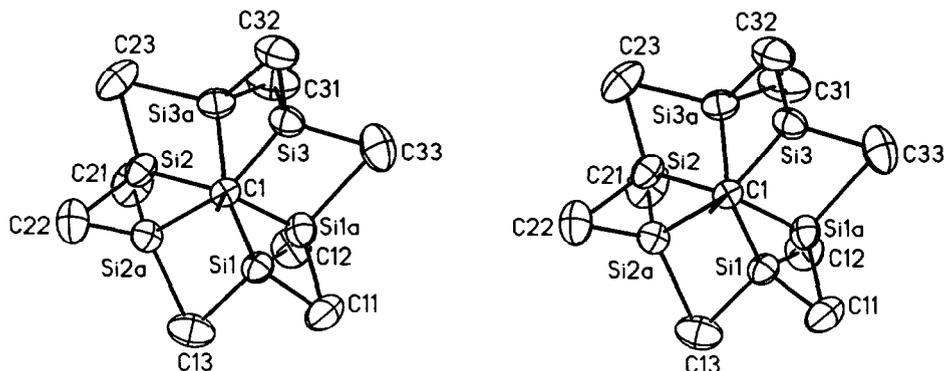


Fig. 2. Fehlordnungsmodell der zwei Sätze von Siliciumatomen (Si1, Si2, Si3 mit dem Besetzungsparameter 0.85 und Si1a, Si2a, Si3a mit dem Populationsfaktor 0.15) in den von den Kohlenstoffatomen gebildeten Tetraederlücken im Tris(trimethylsilyl)methyl-Substituenten in stereoskopischer Darstellung; die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%.

wurden nur auf die mit einem Populationsfaktor von 0.85 zu besetzenden Positionen berechnet und mit dem "riding"-Modell isotrop verfeinert. Die durch die Punktsymmetrie erzeugten Atome der zweiten Molekülhälfte werden mit einem Apostroph gekennzeichnet.

In den Tabellen 5 und 6 sind die Ortskoordinaten bzw. die Daten zur Anisotropie der thermischen Schwingung aller Nicht-Wasserstoffatome zusammengestellt.

Das Zinkatom der Koordinationszahl 2 weist mit 198 pm eine lange Zn-C-Bindung auf [4,23] (Tabelle 7), die vor allem auf den sterischen Anspruch der Tris(trimethylsilyl)methyl-Substituenten zurückzuführen ist. Die aufgrund der in

Tabelle 5

Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U_{eq} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) des Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zinks (3). Äquivalente isotrope U_{eq} -Werte sind als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors definiert

	x	y	z	U_{eq}
Zn	2500	2500	5000	38(1)
C1	2338(1)	2118(2)	4108(1)	41(1)
Si1	1893(1)	3828(1)	3640(1)	51(1)
Si2	3429(1)	1608(1)	4057(1)	55(1)
Si3	1536(1)	529(1)	3852(1)	55(1)
Si1a	1333(3)	2971(6)	3650(2)	55(2)
Si2a	3352(3)	3123(6)	3976(2)	52(2)
Si3a	2448(3)	131(5)	4043(2)	56(2)
C11	1073(2)	4765(3)	3924(2)	79(1)
C12	1357(2)	3438(4)	2791(1)	82(1)
C13	2758(2)	5278(3)	3697(2)	87(1)
C21	3535(3)	1898(4)	3260(2)	96(2)
C22	4309(2)	2782(4)	4606(2)	81(1)
C23	3733(2)	-382(3)	4291(2)	90(1)
C31	1632(3)	-454(4)	3142(2)	101(2)
C32	1733(2)	-880(3)	4484(1)	77(1)
C33	368(2)	1118(4)	3661(2)	92(1)

Tabelle 6

Daten zur Anisotropie der thermischen Schwingung aller Nicht-Wasserstoffatome. Die anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) beziehen sich auf den Ausdruck $\exp[-2\pi^2(h^2a^*{}^2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12})]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Zn	40(1)	39(1)	36(1)	2(1)	14(1)	2(1)
C1	48(1)	42(1)	36(1)	5(1)	16(1)	2(1)
Si1	55(1)	50(1)	46(1)	7(1)	15(1)	12(1)
Si2	54(1)	65(1)	52(1)	14(1)	27(1)	6(1)
Si3	63(1)	49(1)	47(1)	-8(1)	12(1)	-3(1)
Si1a	48(2)	67(3)	45(2)	2(2)	8(2)	11(2)
Si2a	54(2)	59(3)	49(2)	-1(2)	28(2)	3(2)
Si3a	76(3)	45(2)	50(2)	4(2)	23(2)	-6(2)
C11	78(2)	67(2)	94(2)	25(2)	32(2)	13(2)
C12	89(2)	98(2)	49(1)	2(2)	8(1)	19(1)
C13	125(3)	63(2)	82(2)	-14(2)	42(2)	14(2)
C21	103(3)	134(3)	69(2)	24(2)	54(2)	5(2)
C22	54(1)	109(3)	81(2)	1(2)	22(1)	9(2)
C23	91(2)	89(2)	98(2)	46(2)	43(2)	12(2)
C31	158(4)	76(2)	67(2)	-16(2)	32(2)	-25(2)
C32	93(2)	55(1)	79(2)	-14(1)	24(2)	7(1)
C33	62(2)	124(3)	76(2)	-19(2)	4(2)	-1(2)

Lösung ermittelten NMR-Daten (Tabelle 2) zu erwartende Einebnung des $\text{C1Si}(n)_3$ -Fragments läßt sich im Festkörper nur geringfügig nachweisen (Tabelle 8). Im Vergleich mit ähnlichen Derivaten, in denen zwei dieser Reste ein Metallatom linear koordinieren, wird hier sogar die geringste Si-C1-Si-Winkelaufweitung beobachtet. Die SiC-Bindungslängen liegen bei etwa 189 pm, wobei allerdings für die anionischen Derivate der einwertigen Metallzentren Lithium [21], Kupfer

Tabelle 7

Bindungslängen (pm) und ausgewählte Bindungswinkel ($^\circ$) im Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zink (3)

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
Zn-C1	198.2(2)		
C1-Si(n)	188.8(2)	187.5(3)	190.8(2)
Si(n)-C(n)1	186.4(4)	188.6(4)	189.0(4)
Si(n)-C(n)2	187.2(3)	189.5(3)	186.9(3)
Si(n)-C(n)3	190.2(4)	190.4(3)	188.6(3)
C1-Zn-C1'	180.0		
Zn-C1-Si(n)	109.2(1)	106.8(1)	107.2(1)
Si1-C1-Si(n)	-	111.6(1)	110.5(1)
Si2-C1-Si(n)	-	-	111.3(1)
C1-Si(n)-C(n)1	111.7(1)	114.0(1)	112.3(2)
C1-Si(n)-C(n)2	112.9(1)	110.6(1)	110.7(1)
C1-Si(n)-C(n)3	112.9(1)	112.6(1)	113.3(1)
C(n)1-Si(n)-C(n)2	107.0(1)	105.4(2)	106.7(1)
C(n)1-Si(n)-C(n)3	104.9(2)	107.7(2)	107.0(2)
C(n)2-Si(n)-C(n)3	106.9(2)	106.1(1)	106.4(2)
Si(n)-C1-Si(n)a	38.0(2)	41.9(2)	45.7(2)

Tabelle 8

Vergleich ausgewählter Strukturparameter einiger Derivate mit dem $[\text{Si}_3\text{E}]_2\text{M}$ -Fragment (E = C, Si; M = Metall) ^a

Verbindung ^b	E	ME	ESi	MESi	SiSi	Literatur
$[(\text{Me}_2\text{PhSi})_3\text{CZnOH}]_2$	C	195	188	^c	114.0	[24]
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]_2\text{Zn}$ (3)	C	198	189	108.4	111.1	
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{ViSi})\text{C}]_2\text{Cd}$	C	217	188	105.8	112.9	[25]
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]_2\text{Hg}$	C	214	189	106.2	112.6	[7]
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]_2\text{Mn}$	C	210	188	106.5	112.3	[26]
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]_2\text{Mg}$	C	212	188	^c	112.6	[27]
$\{[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]_2\text{Li}\}^-$	C	218	182	^c	114.5	[21]
$\{[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]_2\text{Cu}\}^-$	C	205	184	^c	^c	[28]
$\{[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]_2\text{Ag}\}^-$	C	218	183	^c	113.6	[29]
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}]_2\text{Zn}$	Si	234	233	106.6	112.2	[30]
Vergleich: $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$	C	111	189	99.8	117.2	[14]
	C	111	189	101.2	116.3	[15]

^a Mittelwerte, Bindungslängen in pm; Bindungswinkel in Grad (°). ^b Me = Methyl; Ph = Phenyl; Vi = Vinyl. ^c Keine Angabe.

[28] und Silber [29] kleinere SiC-Werte um 183 pm bestimmt wurden. Bei allen diesen Derivaten $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}]_2\text{M}$ ist die Einebnung des CSi_3 -Fragments deutlich geringer als die im Tris(trimethylsilyl)methan [14,15].

Wegen der kristallographischen Punktsymmetrie ergibt sich bei einer Projektion entlang der C1–Zn–C1'-Bindungen die "Staggered"-Konformation der Tris(trimethylsilyl)methyl-Reste. Hierdurch läßt sich eine schwache Verzahnung der Trimethylsilylgruppen und eine vollständige sterische Abschirmung des Metallzentrums beobachten, wodurch sich die chemische Inertheit zwanglos erklären läßt.

Bedingt durch diese Abschirmung des Metallzentrums können keine bedeutenden intermolekularen Kontakte auftreten, die kürzer als der doppelte van-der-Waals-Radius der Methylgruppe von 200 pm [31] sind. Figur 3 zeigt die Anordnung der Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zink-Moleküle in der Elementarzelle in stereoskopischer Darstellung.

Aussichten

Während sich das Bis(trimethylsilylmethyl)zink (1) bereits als mildes Alkylierungsmittel bewährt hat [5a], ist beim Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink (2) wegen ähnlicher physikalischer und spektroskopischer Eigenschaften ein analoges Synthesepotential zu erwarten. Das Derivat 3 mit dreifach Trimethylsilyl-substituierten Methylgruppen ist wegen mangelnder Reaktivität als metallorganisches Edukt nicht zu verwenden, da die Zn–C-Bindung sogar mit Brom [6] nicht reagiert. Diese Inertheit gegenüber chemischen Reagenzien ist in der sterischen Abschirmung des zentralen CZnC-Fragments begründet [32]. Dieser Tris(trimethylsilyl)methyl-Substituent wurde aber gerade wegen seiner Möglichkeiten zur Stabilisierung niedriger Koordinationszahlen wiederholt eingesetzt (Tabelle 8).

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von nachgereinigtem und sauerstofffreiem Argon durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden über Natrium/

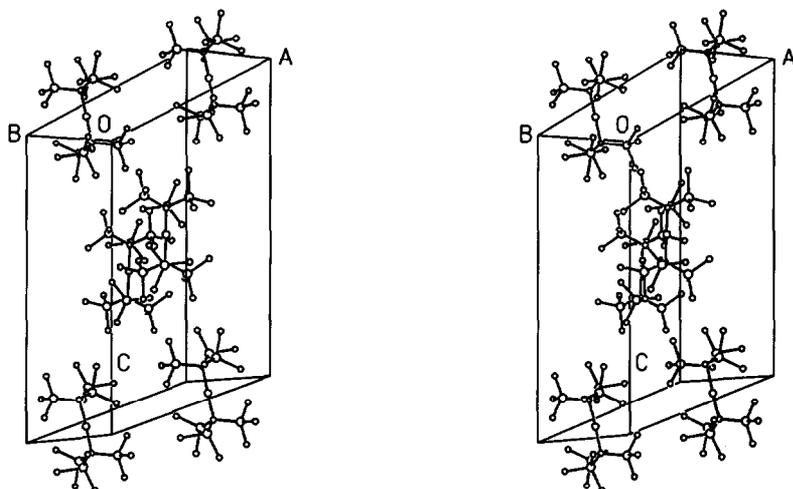


Fig. 3. Anordnung der Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zink-Moleküle in der Elementarzelle in stereoskopischer Darstellung.

Benzophenon (Ether) bzw. Lithiumalanat (Kohlenwasserstoffe) getrocknet und unter Argon destilliert. Die deuterierten Lösungsmittel wurden entgast und mit Argon gesättigt. Die ^1H -, ^{13}C - und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden an Bruker AM200 und AC250 Spektrometern aufgenommen; positives Vorzeichen steht für Tieffeldverschiebung. Die Aufzeichnung der IR-Spektren erfolgte an Perkin-Elmer Spectrophotometern 283 und 684. Die Messung der Raman-Spektren erfolgte mit Hilfe des Ramanspektrometers Coderg RS100. Bei den Verbrennungsanalysen wurde V_2O_5 zugesetzt. Bei der Auflistung der Massenspektren werden nur die Signale mit den häufigsten Isotopen ^{28}Si und ^{64}Zn aufgeführt, das Isotopenmuster entspricht aber jeweils der genannten Formel.

Bis(trimethylsilylmethyl)zink (1)

In eine entsprechend den Literaturvorschriften [33] dargestellte Trimethylsilylmethyl-magnesiumchlorid-Lösung in Diethylether aus 3 g Magnesium (123 mmol) und 17.1 g Trimethylsilylmethylchlorid (123 mmol) wurden 7.5 g wasserfreies Zink(II)-chlorid bei 0°C in kleinen Portionen zugegeben. Nach fünftägigem Rühren bei Raumtemperatur wurden alle Feststoffe abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 8.85 g (36.9 mmol); 67%; Sdp.: $29^\circ\text{C}/0.5$ Torr (Lit. $44^\circ\text{C}/1.5$ Torr [5]); Dichte: 1.08 g mol^{-1} ; NMR- und IR-Daten sind in den Tabellen 2 und 3 aufgelistet. Massenspektrum (Quellentemperatur 460 K; 70 eV; m/e): 238 (5.71%; M^+); 223 (34.65%; $[M - \text{Me}]^+$); 129 (100%; $[\text{Me}_4\text{Si}_2\text{CH}]^+$); 73 (25.62%; $[\text{SiMe}_3]^+$).

Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zink (2)

Zu 100 ml einer 0.99 M Bis(trimethylsilyl)methyl-lithium-Lösung in Diethylether [34] gab man 6.82 g wasserfreies Zink(II)-chlorid (50 mmol) bei 0°C in kleinen Portionen. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurden weitere 30 h gerührt. Die Feststoffe filtrierte man ab und entfernte das Lösungsmittel destillativ. Bei der anschließenden fraktionierten Destillation bestand der Vorlauf

aus 1.34 g Bis(trimethylsilyl)methan (Sdp. $32^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_2) -0.90$; $\delta(\text{SiCH}_3) 0.09$ ppm; $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_2) 14.33$; $\delta(\text{SiCH}_3) 3.54$ ppm).

Ausbeute: 14.9 g (38.8 mmol); 78%; Sdp.: $70\text{--}72^\circ\text{C}/4 \cdot 10^{-2}$ Torr; Schmp.: -89°C ; Dichte: 1.00 g ml^{-1} ; NMR- und IR-Daten siehe Tabellen 2 und 3; kryoskopisch in Benzol bestimmte Molmasse: 397, ber. 383.75 g mol^{-1} ; Massenspektrum (Quellentemperatur 445 K; 20 eV; m/e): 382 (12.34%; M^+); 367 (49.29%; $[M - \text{Me}]^+$); 273 (100%; $[\text{Me}_9\text{Si}_4\text{C}_2\text{H}_2]^+$); hochaufgelöstes Massenspektrum (m/e): gef. 382.1341 ($\text{ZnSi}_4\text{C}_{14}\text{H}_{38}$), ber. 382.1340. Elementaranalyse (ber. für $\text{ZnSi}_4\text{C}_{14}\text{H}_{38}$): C, 43.81 (43.78); H, 10.00 (9.90)%.

Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zink (3) und Methyl-tris(trimethylsilyl)methylzink (4).

In ein Gemisch aus 100 ml THF, 17 ml Diethylether und 21.7 ml Tris(trimethylsilyl)methan (78.6 mmol) tropfte man bei 0°C unter Rühren langsam 44 ml einer zweimolaren Methylithium-Diethylether-Lösung [35]. Diese orange Lösung wird, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die nun dunkelrote Lösung wurde auf 0°C gekühlt, dann wasserfreies Zink(II)-chlorid (5.4 g, 39.3 mmol) in kleinen Portionen hinzugegeben. Nach zweitägigem Rühren bei Raumtemperatur wurden alle Feststoffe abfiltriert und die Lösungsmittel abdestilliert. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus n-Pentan erhielten wir analysenreines Derivat 3. Die vereinigten, von den Lösungsmitteln befreiten Rückstände der Kristallisation unterwarfen wir einer fraktionierten Destillation und isolierten so Verbindung 4.

Verbindung 3. Ausbeute: 12.6 g (24.0 mmol); 61% Schmp.: 296°C (Lit. $304\text{--}305^\circ\text{C}$ [6]); NMR- und IR-Daten siehe Tabellen 2 und 3; kryoskopisch in Benzol bestimmte Molmasse: 508, ber. 527.87 g mol^{-1} ; Massenspektrum (Quellentemperatur 440 K; 20 eV; m/e): 526 (6.35%; M^+); 511 (16.16%; $[M - \text{Me}]^+$); 295 (20.13%; $[\text{ZnC}(\text{SiMe}_3)_3]^+$); 216 (100%; $[\text{CSi}_3\text{Me}_8]^+$); hochaufgelöstes Massenspektrum (m/e): gef. 526.2131 ($\text{ZnSi}_6\text{C}_{20}\text{H}_{54}$); ber. 526.2130. Elementaranalyse (ber. für $\text{ZnSi}_6\text{C}_{20}\text{H}_{54}$): C, 45.07 (45.47); H, 10.26 (10.23)%.

Verbindung 4. Ausbeute: 2.9 g (9.4 mmol); 12%; Schmp.: 115°C ; Sdp.: $110^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr; NMR- und IR-Daten sind in Tabelle 2 und 3 zusammengestellt. Massenspektrum (Quellentemperatur 445 K; 20 eV; m/e): 310 (12.07%; M^+); 295 (100%; $[M - \text{Me}]^+$); 216 (9.99%; $[\text{CSi}_3\text{Me}_8]^+$); 201 (84.91%; $[\text{CSi}_3\text{Me}_7]^+$); hochaufgelöstes Massenspektrum (m/e): gef. 310.0948 ($\text{ZnSi}_3\text{C}_{11}\text{H}_{30}$); ber. 310.0949. Elementaranalyse (ber. für $\text{ZnSi}_3\text{C}_{11}\text{H}_{30}$): C, 42.40 (42.36); H, 10.00 (9.63)%.

Kristallstruktur von Verbindung 3

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle ließen sich durch Kühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten n-Pentan-Lösung auf -10°C erhalten. Der Datensatz wurde auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer P2₁ der Firma Syntex, Cupertino (USA) bei Raumtemperatur erstellt. Die mit den Positionen von 32 Reflexen im Bereich von $32.3 < 2\theta < 34.4^\circ$ bestimmten und verfeinerten Zellparameter sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt.

Alle Berechnungen fanden mit dem SHELXTL Plus Programmsystem [37] statt. Die Lösung der Struktur gelang mit direkten Methoden, ihre Verfeinerung wurde

Tabelle 9

Kristalldaten des Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]zinks (3) sowie Angaben zur Messung

Formel	ZnSi ₆ C ₂₀ H ₅₄
Molmasse (g mol ⁻¹)	528.5
Kristallabmessungen (mm)	0.4 × 0.35 × 0.15
Raumgruppe [36]	C2/c (Nr. 15)
Meßtemperatur (°C)	+20
a (pm)	1628.5(3)
b (pm)	908.2(1)
c (pm)	2265.4(4)
β (°)	108.82(1)
Z	4
F(000)	1152
V (10 ⁶ pm ³)	3171.4(9)
d _{ber} (g cm ⁻³)	1.107
μ(Mo-K _α) (mm ⁻¹)	1.021
Scanmodus und -breite	θ/2θ; 0.9°
Scangeschwindigkeit (° min ⁻¹)	variabel; 1 bis 29
Meßbereich (°)	4 < 2θ < 60
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	0 ≤ h ≤ 22; 0 ≤ k ≤ 12; -31 ≤ l ≤ 30
Gemessene Reflexe	5046
Symmetrieunabhängige Reflexe	4641 (R _{int} = 1.27% ^a)
Meßwerte N _o mit F > 6σ(F) ^b	2968
Zahl der verfeinerten Parameter N _p	152
N _o /N _p	19.5/1
R; R _w (%) ^c	3.41; 3.66
s ^d	1.33
Max. Restelextronendichte (e · 10 ⁻⁶ pm ⁻³)	0.38; -0.26

^a R_{int} = Übereinstimmungsfaktor zwischen äquivalenten und mehrfach gemessenen Reflexen = $\sum [I_{hkl} - \langle I_{hkl} \rangle] / \sum \langle I_{hkl} \rangle$. ^b Nur diese Werte werden bei der Verfeinerung berücksichtigt. ^c R = $\sum \|F_o| - |F_c|\| / \sum |F_o|$; R_w = $\sum [w(|F_o| - |F_c|)^2]^{1/2} / \sum [w|F_o|]^2$ mit $w^{-1} = [\sigma^2(|F_o|) + 0.0006|F_o|^2]$. ^d s = $[\sum (w|F_o| - |F_c|)^2 / (N_o - N_p)]^{1/2}$.

mit Full-Matrix Least-Squares Techniken durchgeführt. Es wurden die Atomformfaktoren der neutralen Atome für Zn, Si und C nach Cromer und Mann [38] und für die Wasserstoffatome nach Stewart et al. [39] verwendet. Die bei den Berechnungen minimalisierte Funktion war $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$. Die Wasserstoffatome der zu 85% besetzten Lagen wurden mit dem "riding"-Modell unter Vorgabe der Tetraedergeometrie mit CH-Abständen von 96 pm und U_{eq}-Werten von 0.10 · 10⁶ pm² isotrop verfeinert. Diese hier beschriebene Fehlordnung, bei der die Siliciumatome die sechs von den Kohlenstoffatomen gebildeten Tetraederlücken besetzen (Fig. 2), wurde bereits beim 1,3-Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]tritellan beschrieben [40].

Dank

Wir danken Prof. Dr. G. Becker für seine Unterstützung. Die Strukturfaktoren (17 Seiten) und die berechneten Ortkoordinaten der Wasserstoffatome (1 Seite) können bei den Autoren (M. W.) angefordert werden.

Literatur

- 1 J. Boersma in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Band 2, Pergamon Press, Oxford, 1982, Kap. 16, S. 823.
- 2 M.H. Abraham, *J. Chem. Soc.*, (1960) 4130.
- 3 K.H. Thiele, H. Rau, U. Ehrhardt und S. Wilcke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 364 (1969) 270.
- 4 A. Almenningsen, T.U. Helgaker, A. Haaland und S. Samdal, *Acta Chem. Scand. Ser. A*, 36 (1982) 159.
- 5 (a) S. Moorhouse und G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 52 (1973) C5; (b) S. Moorhouse und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 2187.
- 6 C. Eaborn, N. Retta und J.D. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 190 (1980) 101.
- 7 (a) F. Glockling, N.S. Hosmane, V.B. Mahale, J.J. Swindall, L. Magos und T.J. King, *J. Chem. Res. (S)*, (1977) 116; (b) idem, *J. Chem. Res. (M)*, (1977) 1201.
- 8 (a) C.H. Bamford, D.L. Levi und D.M. Newitt, *J. Chem. Soc.*, (1946) 468; (b) L.H. Long und J. Cattanch, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 20 (1961) 340.
- 9 F.J. Weigert, M. Winokur und J.D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1566.
- 10 C.R. McCoy und A.L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25 (1963) 1219.
- 11 D.M. Heinekey und S.R. Stobart, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 1463.
- 12 H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.
- 13 B. Beagley, R.G. Pritchard, C. Eaborn und S.S. Washburne, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 710.
- 14 B. Beagley und R.G. Pritchard, *J. Mol. Struct.*, 84 (1982) 129.
- 15 B. Nagel und W. Brüser, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 468 (1980) 148.
- 16 H.S. Gutowsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 3194.
- 17 I.S. Butler und M.L. Newbury, *Spectrochim. Acta*, 33A (1977) 669.
- 18 F. Glockling, S.R. Stobart und J.J. Sweeny, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2029.
- 19 S. Al-Hashimi und J.D. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 153 (1978) 253.
- 20 W. Hiller, M. Layh und W. Uhl, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 324.
- 21 C. Eaborn, P.B. Hitchcock, J.D. Smith und A.C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 827.
- 22 P.R. Markies, G. Schat, O.S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W.J.J. Smeets und A.L. Spek, *Organometallics*, 9 (1990) 2243.
- 23 (a) D. Seebach, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 1363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 1320; (b) A.G. Orpen, L. Brammer, F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson und R. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989) S1.
- 24 S.S. Al-Juaid, N.H. Buttrus, C. Eaborn, P.B. Hitchcock, A.T.L. Roberts, J.D. Smith und A.C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 908.
- 25 G.A. Ayoko, N.H. Buttrus, C. Eaborn, P.B. Hitchcock und J.D. Smith, *J. Organomet. Chem.*, 320 (1987) 137.
- 26 N.H. Buttrus, C. Eaborn, P.B. Hitchcock, J.D. Smith und A.C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1380.
- 27 S.S. Al-Juaid, C. Eaborn, P.B. Hitchcock, C.A. McGeary und J.D. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 273.
- 28 C. Eaborn, P.B. Hitchcock, J.D. Smith und A.C. Sullivan, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) C23.
- 29 C. Eaborn, P.B. Hitchcock, J.D. Smith und A.C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 870.
- 30 J. Arnold, T.D. Tilley, A.L. Rheingold und S.J. Geib, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 2106.
- 31 J.E. Huheey, *Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, Walter de Gruyter, Berlin, 1988, S. 279.
- 32 Die Koordinationsfähigkeit der Derivate **2** und **3** gegenüber 2,2'-Bipyridin wird untersucht: M. Westerhausen, B. Rademacher und W. Schwarz, *Manuskript in Vorbereitung*.
- 33 (a) D. Seyferth und W. Freyer, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 2604; (b) M. Kumuda und M. Ishikawa, *J. Organomet. Chem.*, 6 (1966) 451.
- 34 P.J. Davidson, D.H. Harris und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 2268.
- 35 A.H. Cowley, N.C. Norman und M. Pakulski, *Inorg. Synth.*, 27 (1990) 239.

- 36 T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography, Vol. A Space Group Symmetry*, 2. Aufl., D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (NL), 1984.
- 37 SHELXTL PLUS, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., 1989.
- 38 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Cryst. A*, 24 (1968) 321.
- 39 R.F. Stewart, E.R. Davidson und W.T. Simpson, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3175.
- 40 F. Sladky, B. Bildstein, C. Rieker, A. Gieren, H. Betz und T. Hübner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1800.