

## Preliminary Communication

### $\{\text{Li}[\text{C}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_2\text{Ph})]\}_3$ , ein Heteroorganolithium-Trimer

Hans H. Karsch, Roland Richter, Martin Paul und Jürgen Riede

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstr. 4, 85747 Garching (Deutschland)

(Eingegangen den 27. Dezember 1993)

#### Abstract

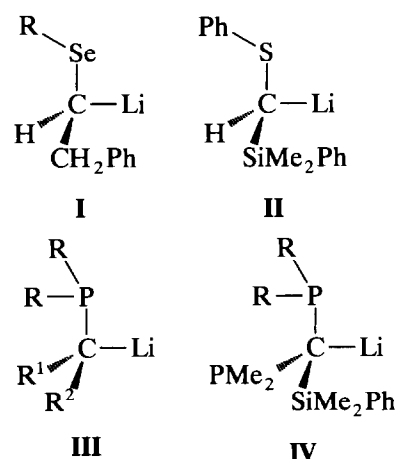
The title compound crystallizes from hexane as a novel heterocyclic trimer. The lithium atoms are surrounded by one carbon and two phosphorus atoms, two lithium atoms show additional contact to Si-phenyl groups.

*Key words:* Lithium; Silicon; Phosphorus

#### 1. Einleitung

Aufgrund ihrer vielseitigen Verwendbarkeit in der organischen Synthese spielt die Frage der Natur von Organolithiumverbindungen eine wichtige Rolle. Insbesondere sind chirale Organolithiumverbindungen hierbei von großem Interesse, doch ist die häufig beobachtete rasche Racemisierung ein entscheidendes Hindernis bei stereoselektiven Synthesen. Den zahlreichen theoretischen [1] und strukturellen [2] Untersuchungen an Organolithiumverbindungen stehen auch Informationen zur Konfigurationsstabilität [3] sowie zum Ablauf der Racemisierung, insbesondere in hete-

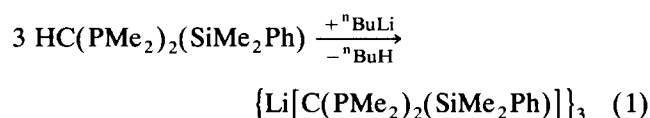
roelementsubstituierten Systemen wie I und II zur Seite [4].



Eine wichtige Rolle kommt dabei der Solvation (Koordination) des Lithiumatoms zu. Die Coligandenabhängigkeit der Strukturen von entsprechenden phosphinosubstituierten Organolithiumverbindungen (Lithium-phosphinomethanide) III ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ;  $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{SiMe}_3, \text{PR}_2$ ) wurde von uns [5] und anderen Arbeitskreisen [6] bereits umfassend untersucht, wobei auch Wechselwirkungen des Lithiums mit siliziumständigen Methylgruppen beobachtet werden konnten. Die mögliche Rolle siliziumständiger Phenylgruppen war bisher unbekannt. Sie kann entscheidenden Einfluss auf das Rotationsverhalten [4] in Lösung nehmen und gegebenenfalls auch für die Solvation in aromatischen Lösungsmitteln bedeutsam sein. Mit IV konnten wir jetzt erstmals ein Lithiumphosphinomethanid in Form farbloser Kristalle aus Hexan erhalten und strukturell untersuchen, wobei sich  $\text{Li}^+ \cdots \text{Phenyl}(\text{Si})$ -Kontakte als wesentliches Strukturmerkmal ergeben.

#### 2. Ergebnisse

IV wird in Form des Trimeren 1 durch direkte Metallierung von  $\text{HC}(\text{PMe}_2)_2(\text{SiMe}_2\text{Ph})$  mit *n*-BuLi in Hexan erhalten.



1 kristallisiert aus dem Reaktionsgemisch in Form farbloser Kristalle. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR<sup>7</sup>Li-NMR-Messungen

Correspondence to: Prof. Dr. H.H. Karsch.

der Verbindung **1** bei  $-100^\circ\text{C}$  weisen das Vorliegen einer Vierring-Chelat-Einheit durch eine 1:1:1:1 Quartettaufspaltung der Phosphorresonanz und eine 1:2:1 Tripletttaufspaltung der Lithiumresonanz nach. Temperaturerhöhung bewirkt eine Löschung der Li-P-Kopplung, doch verändern sich die chemischen Verschiebungen nicht nennenswert. Mithin ist ein Erhalt der trimeren Einheit auch bei höherer Temperatur nicht auszuschließen. Die Röntgenstrukturanalyse belegt das bei Lithiumphosphinmethaniden bis jetzt unbekannte Vorliegen von Trimeren (Abb. 1, Tab. 1).

Dabei sind die Li-Atome primär dreifach koordiniert. Jedes Lithiumatom ist durch koordinative Bindung von zwei P-Atomen eines Bis(dimethylphosphino)(dimethylphenylsilyl)methanid-Gegenions und durch eine zusätzliche Bindung zum carbanionischen Zentrum eines benachbarten  $[C(PMe_2)_2(SiMe_2Ph)]$ -Ions umgeben. Die viergliedrigen LiPCP-Heterocyclus sind deutlich nicht planar: der Winkel zwischen den Ebenen, die durch P11, Li1, P12 und P11, C1, P12 aufgespannt werden beträgt  $29.3^\circ$  (analog P21, Li2, P22 und P21, C2, P22 =  $31.8^\circ$ ; P31, Li3, P32 und P31, C3, P32 =  $22.1^\circ$ ). Die koordinativen Li-P-Bindungslängen variieren zwischen  $2.564(8)$  Å und  $2.641(7)$  Å, wobei sie im Erwartungsrahmen für dative Li-P-Bindungen liegen und keine signifikanten Unterschiede zu anderen Lithiumphosphinmethaniden zeigen [5(f)].

Zwei der drei Li-Atome (Li1 und Li3) sind darüberhinaus durch zusätzliche schwache Li-Phenyl-Kontakte abgesättigt. Wie bei den meisten Alkali-

TABELLE 1. Ausgewählte Atomabstände (Å) und Winkel ( $^\circ$ ) von **1**

C(3)–P(32)	1.798(4)	C(3)–P(31)	1.799(4)
C(3)–Si(3)	1.847(4)	C(3)–Li(2)	2.208(9)
P(31)–C(311)	1.841(5)	P(31)–C(312)	1.843(5)
P(31)–Li(3)	2.573(7)	P(32)–C(321)	1.835(5)
P(32)–C(322)	1.850(5)	P(32)–Li(3)	2.641(7)
Si(3)–C(333)	1.895(5)	C(333)–C(334)	1.396(8)
C(333)–C(338)	1.397(8)	C(334)–C(335)	1.397(11)
C(335)–C(336)	1.35(2)	C(336)–C(337)	1.34(2)
C(337)–C(338)	1.406(9)	C(2)–P(22)	1.781(4)
C(2)–P(21)	1.790(4)	C(2)–Si(2)	1.852(4)
C(2)–Li(1)	2.260(8)	P(21)–Li(2)	2.564(8)
P(22)–Li(2)	2.619(8)	P(22)–Li(1)	3.099(7)
Si(2)–C(233)	1.899(4)	C(233)–C(238)	1.399(7)
C(233)–C(234)	1.403(7)	C(233)–Li(1)	2.693(9)
C(238)–C(237)	1.389(7)	C(237)–C(236)	1.356(10)
C(236)–C(235)	1.362(10)	C(235)–C(234)	1.403(8)
C(234)–Li(1)	2.706(9)	C(1)–P(12)	1.786(4)
C(1)–P(11)	1.788(4)	C(1)–Si(1)	1.851(4)
C(1)–Li(3)	2.298(8)	P(11)–Li(1)	2.606(7)
P(12)–Li(1)	2.589(7)	Si(1)–C(133)	1.901(5)
C(133)–C(134)	1.397(7)	C(133)–C(138)	1.398(7)
C(133)–Li(3)	2.565(8)	C(134)–C(135)	1.383(8)
C(134)–Li(3)	2.629(9)	C(135)–C(136)	1.381(10)
C(136)–C(137)	1.369(11)	C(137)–C(138)	1.379(8)
Li(2)–P(21)	2.564(8)	Li(2)–P(22)	2.619(8)
Li(3)–P(31)	2.573(7)	Li(3)–P(32)	2.641(7)
P(32)–C(3)–P(31)	102.9(2)	C(311)–P(31)–C(312)	98.1(3)
C(3)–P(31)–Li(3)	93.1(2)	C(321)–P(32)–C(322)	96.9(3)
C(3)–P(32)–Li(3)	90.9(2)	C(334)–C(333)–C(338)	117.6(5)
C(334)–C(333)–Si(3)	122.2(5)	C(338)–C(333)–Si(3)	120.1(4)
P(22)–C(2)–P(21)	103.5(2)	C(2)–P(21)–Li(2)	91.8(2)
C(2)–P(22)–Li(2)	90.2(2)	C(238)–C(233)–C(234)	117.0(4)
C(238)–C(233)–Si(2)	121.6(3)	C(234)–C(233)–Si(2)	121.4(4)
P(12)–C(1)–P(11)	103.7(2)	C(1)–P(11)–Li(1)	92.9(2)
C(1)–P(12)–Li(1)	93.5(2)	C(134)–C(133)–C(138)	116.8(5)
C(134)–C(133)–Si(1)	120.5(4)	C(138)–C(133)–Si(1)	122.7(4)
C(2)–Li(1)–P(12)	137.8(3)	C(2)–Li(1)–P(11)	142.1(4)
P(12)–Li(1)–P(11)	65.5(2)	C(3)–Li(2)–P(21)	148.3(4)
C(3)–Li(2)–P(22)	143.7(4)	P(21)–Li(2)–P(22)	65.5(2)
C(1)–Li(3)–P(31)	136.5(3)	C(1)–Li(3)–P(32)	138.7(3)
P(31)–Li(3)–P(32)	65.3(2)		

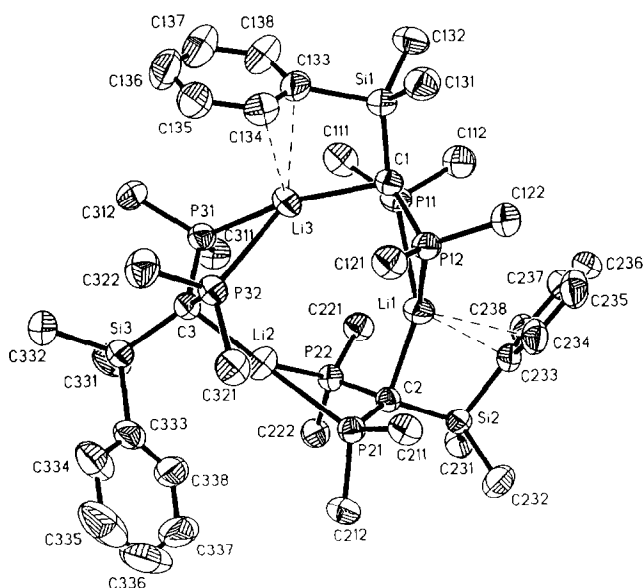


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall und verwendete Atomnumerierung (ORTEP-Zeichnung, die Schwingungsellipsoide umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ohne H-Atome).

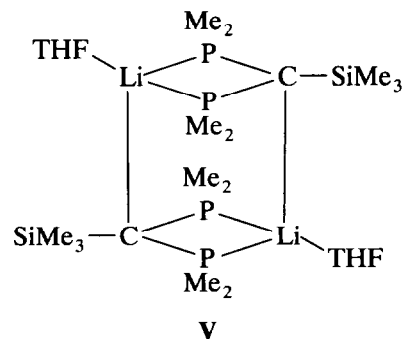
metallionen bei denen eine Aren-Koordination diagnostiziert werden kann [7], sind auch hier die Phenylreste nicht  $\eta^6$ -koordiniert, sondern asymmetrisch  $\eta^2$ -gebunden. Die Li-C-Abstände variieren hierbei zwischen  $2.565(8)$  Å und  $2.706(9)$  Å. Dabei ist die Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Elektronen des Aromaten und den Li-Atomen so schwach, daß keine nennenswerte Faltung der Phenylringe beobachtet werden kann. Darüberhinaus liegen die Si-Atome exakt in der Phenylringebene.

Der dritte Phenylring zeigt keine Koordination an Li2, die  $Si(3)Me_2Ph$ -Gruppe ist im Gegensatz zu den beiden anderen  $SiMe_2Ph$ -Gruppen aus der günstigsten Koordinationsstellung herausgedreht. Auch intermolekulare Wechselwirkungen werden nicht beobachtet. Das Fehlen dieses Kontaktes macht sich vor allem

in einem verkürzten Li2-C3-Bindungsabstand (2.208(9) Å) bemerkbar (Li1, C2 = 2.260(8) Å und Li3, C1 = 2.298(8) Å), während die Li-P-Abstände keine eindeutige Aussage zulassen. Damit ergibt sich für Li2 die für Lithium eher seltene Koordinationszahl drei [3].

TABELLE 2. Atomkoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturfaktoren von **1**

	x	y	z	U <sub>eq</sub>
C(3)	0.1754(3)	0.2221(3)	0.7411(3)	0.0379(8)
P(31)	0.09895(9)	0.17550(9)	0.82473(7)	0.0404(3)
C(311)	0.1767(5)	0.1254(6)	0.9303(3)	0.0558(12)
C(312)	-0.0237(4)	0.2997(5)	0.8550(4)	0.0560(12)
P(32)	0.13081(9)	0.20083(9)	0.64200(7)	0.0407(3)
C(321)	0.2377(5)	0.1868(5)	0.5583(3)	0.0522(11)
C(322)	0.0178(5)	0.3346(5)	0.5849(4)	0.0593(12)
Si(3)	0.20301(10)	0.34314(10)	0.74576(8)	0.0446(3)
C(331)	0.2533(7)	0.3381(7)	0.8574(4)	0.068(2)
C(332)	0.0823(5)	0.4886(5)	0.7192(6)	0.073(2)
C(333)	0.3190(4)	0.3415(4)	0.6682(3)	0.0554(12)
C(334)	0.2979(7)	0.4183(6)	0.5895(4)	0.076(2)
C(335)	0.3862(11)	0.4138(9)	0.5344(5)	0.119(4)
C(336)	0.4928(11)	0.3357(12)	0.5556(9)	0.145(5)
C(337)	0.5157(7)	0.2605(8)	0.6308(8)	0.117(4)
C(338)	0.4301(5)	0.2614(5)	0.6888(5)	0.076(2)
C(2)	-0.5381(3)	0.1750(3)	1.2221(2)	0.0362(8)
P(21)	-0.50828(9)	0.07061(9)	1.31965(7)	0.0400(3)
C(211)	-0.5019(5)	0.1326(5)	1.4135(3)	0.0495(10)
C(212)	-0.6347(5)	0.0513(6)	1.3480(4)	0.0520(12)
P(22)	-0.48839(9)	0.09308(9)	1.13638(7)	0.0408(3)
C(221)	-0.4644(5)	0.1803(5)	1.0399(3)	0.0509(11)
C(222)	-0.6057(5)	0.0809(5)	1.0917(4)	0.0541(11)
Si(2)	-0.65273(9)	0.32162(9)	1.20927(7)	0.0400(3)
C(231)	-0.7524(4)	0.3689(5)	1.1132(4)	0.0541(11)
C(232)	-0.7457(5)	0.3609(5)	1.3058(4)	0.0639(14)
C(233)	-0.5872(3)	0.4220(3)	1.1922(3)	0.0444(9)
C(238)	-0.5919(4)	0.4889(4)	1.1104(3)	0.0571(12)
C(237)	-0.5484(5)	0.5660(5)	1.0991(5)	0.071(2)
C(236)	-0.4982(5)	0.5772(5)	1.1673(5)	0.075(2)
C(235)	-0.4896(5)	0.5119(5)	1.2476(6)	0.074(2)
C(234)	-0.5339(4)	0.4343(4)	1.2616(4)	0.0570(12)
C(1)	-0.1352(3)	0.1454(3)	1.2554(2)	0.0377(8)
P(11)	-0.21091(9)	0.20070(10)	1.15277(7)	0.0449(3)
C(111)	-0.1200(7)	0.1217(6)	1.0697(4)	0.0606(13)
C(112)	-0.2173(5)	0.3397(5)	1.1078(4)	0.0601(13)
P(12)	-0.24255(9)	0.18742(9)	1.33515(7)	0.0403(3)
C(121)	-0.1957(5)	0.0821(5)	1.4367(3)	0.0512(11)
C(122)	-0.2462(5)	0.3084(4)	1.3775(4)	0.0530(11)
Si(1)	0.01039(9)	0.12186(10)	1.26906(8)	0.0417(3)
C(131)	0.0425(5)	0.1491(6)	1.3756(4)	0.0542(12)
C(132)	0.0632(5)	0.2035(5)	1.1831(4)	0.0572(12)
C(133)	0.1068(3)	-0.0337(4)	1.2668(3)	0.0476(10)
C(134)	0.1189(4)	-0.1158(4)	1.3405(4)	0.0567(12)
C(135)	0.1839(4)	-0.2301(5)	1.3397(5)	0.067(2)
C(136)	0.2378(6)	-0.2636(6)	1.2634(6)	0.083(2)
C(137)	0.2295(5)	-0.1860(6)	1.1898(5)	0.080(2)
C(138)	0.1656(5)	-0.0723(5)	1.1920(4)	0.0681(14)
Li(1)	-0.3991(6)	0.2245(6)	1.2264(5)	0.047(2)
Li(2)	0.3456(6)	0.0784(7)	0.7534(5)	0.053(2)
Li(3)	-0.0788(6)	-0.0453(6)	1.2677(5)	0.047(2)



Hierzu trägt möglicherweise auch bei, daß durch die Phenylkoordination der Raumbedarf der SiMe<sub>2</sub>Ph-Gruppe im Vergleich z.B. zu einer SiMe<sub>3</sub>-Gruppe in **V** reduziert ist. Wie in **V** sind aber auch in **1** zusätzliche lange (schwache) Li···P-Kontakte festzustellen, die zwischen 3.043(8) Å und 3.217(8) Å liegen. Ihr Einfluß auf das Gesamtsystem dürfte hier aber eher gering sein.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Struktur von **1** erstmals die Bedeutung von Li-Aromatenkontakten in Verbindungen der Art **IV** belegt. Lösen von **1** in THF und Entfernen des Lösungsmittels ergibt einen farblosen Feststoff, der ausweislich der <sup>1</sup>H- und <sup>7</sup>Li-NMR-Spektren ein THF-Molekül pro Lithium im weiterhin intakten trimeren Grundgerüst enthält. Offensichtlich lassen sich die Li···Phenyl-Kontakte leicht durch ein THF-Donormolekül ersetzen.

### 3. Präparative Vorschrift für **1**

Zu 4.90 g (18.12 mmol) CH(PMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(SiMe<sub>2</sub>Ph) werden 11.15 ml n-BuLi/Hexan-Lösung (1.625 n) (18.12 mmol) bei -78°C zupipettiert. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Während drei Tagen Reaktionszeit scheiden sich aus der Lösung farblose Kristalle ab, von denen das überstehende Lösungsmittel abdekantiert wird.

Ausbeute: 4.47 g (89.3%), Smp.: 283°C. Gef.: C, 55.49; H, 8.51. C<sub>39</sub>H<sub>69</sub>P<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>Li<sub>3</sub> (276.3) ber.: C, 56.51; H, 8.39%.

<sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, Tol-*d*<sub>8</sub>, 25°C); δ(SiCH<sub>3</sub>) = 0.73 ppm (s; 6H); δ(PCH<sub>3</sub>) = 1.38 ppm (br; 12H); δ(Ar) = 7.19–7.76 ppm (br; 5H). {<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR (270 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/THF, 25°C); δ(SiCH<sub>3</sub>) = 5.95 ppm (s); δ(PCH<sub>3</sub>) = 22.35 ppm ("t", N = 15.4 Hz); δ(C<sub>3/5</sub>) = 127.18 ppm

(s);  $\delta(C_4) = 127.24$  ppm (s);  $\delta(C_{2/6}) = 135.12$  ppm (s);  $\delta(C_1) = 149.48$  ppm (s).  $\{^1H\}^{31}P$ -NMR (270 MHz, Tol- $d_8$ , 25°C);  $\delta(P) = -24.98$  ppm (br).  $\{^1H\}^{13}P$ -NMR (270 MHz, Tol- $d_8$ , -100°C);  $\delta(P) = -24.25$  ppm (q,  $^1J(PLi) = 51.8$  Hz).  $\{^1H\}^{29}Si$ -NMR (400 MHz,  $C_6D_6$ /THF, 25°C);  $\delta(Si) = -10.92$  ppm (t;  $^2J(PSi) = 8.2$  Hz).  $\{^1H\}^7Li$ -NMR (270 MHz, Tol- $d_8$ , 25°C);  $\delta(Li) = 1.42$  ppm (br).  $\{^1H\}^7Li$ -NMR (270 MHz, Tol- $d_8$ , -100°C);  $\delta(Li) = 0.87$  ppm (t;  $^1J(PLi) = 51.9$  Hz). MS (EI, 70 eV, 100°C); 270 u ( $HC(PMe_2)_2(SiMe_2Ph)$ ).

#### 4. Röntgenstrukturanalyse von 1

Ein farbloser Kristall der Größe  $0.1 \times 0.3 \times 0.35$  mm wurde auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer mit monochromatisierter Mo- $K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å) bei -62°C vermessen. 1 kristallisiert in der Raumgruppe  $P1\bar{1}$  mit den Zellkonstanten  $a = 13.423(1)$ ,  $b = 13.491(2)$ ,  $c = 15.477(2)$  Å;  $\alpha = 79.38(1)$ ,  $\beta = 86.16(1)$ ,  $\gamma = 62.74(1)^\circ$ ;  $V = 2448$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 6$ ,  $\rho(\text{ber.}) = 1.124$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 3.1$  cm<sup>-1</sup> und  $F(000) = 888$  e (Tab. 2).

Es wurden 9785 Reflexe gemessen, davon waren 9527 unabhängige ( $R(\text{int}) = 0.010$ ) und 9503 wurden für alle Berechnungen verwendet ( $F^2 > -3\sigma F^2$ ). Die Anzahl der verfeinerten Parameter betrug 721. Die R-Werte sind  $R_1 = 0.072$  ( $F > 4\sigma F$ ) und  $wR_2 = 0.197$  ( $F^2 > -3\sigma F^2$ ). Die maximale und minimale Restelektronendichte betragen 0.82 bzw. -0.28 e/Å.

Die Struktur wurde mit Hilfe Direkter Methoden gelöst (SHELXTL-PC) [8]. Sie wurde nach dem kleinst-Quadrat-Verfahren an  $F^2$  mit allen Daten verfeinert (SHELXL-93) [9]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die an C134–C138 gebundenen Wasserstoffatome wurden in idealisierter Geometrie berechnet und ihre Lagen in die Verfeinerung einbezogen. Alle anderen Wasserstoffatome wurden frei isotrop verfeinert.

Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57945, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

#### Literatur

- (a) P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.*, 56 (1984) 151; (b) P. von R. Schleyer, T. Clark, A.J. Kos, G.W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K.N. Houk und N.G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 6467.
- (a) N.N. Setzer und P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.*, 24 (1985) 353; (b) D. Seebach, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1685; (c) G. Boche, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 286.
- R. Hirsch und R.W. Hoffmann, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 975, zit. Lit.
- (a) T. Ruhland, R. Dress und R.W. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1487; (b) H.J. Reich und R.R. Dykstra, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 1489.
- (a) H.H. Karsch, B. Deubelly und G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 47; (b) H.H. Karsch, K. Zellner, P. Mikulcik, J. Lachmann und G. Müller, *Organometallics*, 9 (1990) 190; (c) H.H. Karsch, K. Zellner, S. Gamper und G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 414 (1991) C39; (d) H.H. Karsch, A. Appelt, B. Deubelly und G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 1033; (e) H.H. Karsch, A. Appelt, B. Deubelly, K. Zellner, J. Riede und G. Müller, *Z. Naturforsch.*, 43b (1988) 1416; (f) H.H. Karsch, L. Weber, D. Wewers, R. Boese und G. Müller, *Z. Naturforsch.*, 39b (1984) 1518.
- (a) L.T. Byrne, L.M. Engelhardt, G.E. Jacobsen, W.P. Leung, P.J. Papasergio, C.L. Raston, B.W. Skelton, P. Twiss und A.H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989) 105; (b) G. Fraenkel, W.R. Winchester und P.G. Willard, *Organometallics*, 8 (1989) 2308.
- (a) H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 893; (b) J.J. Brooks und G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 7333; (c) C. Eaborn, P.B. Hitchcock, J.D. Smith und A.C. Sullivan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1390; (d) A. Sygula und P. Rabideau, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 7797.
- SHELXTL PC 4.1, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., 1990.
- G.M. Sheldrick, SHELXL-93 Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Göttingen, 1993.