

Element-Element-Bindungen, III [1]

Intermolekulare Sb...Sb-Wechselwirkungen im kristallinen Tetramethyldistiban¹

Element-Element Bonds, III [1]

Intermolecular Sb...Sb Interactions in Crystalline Tetramethyldistibane

Otto Mundt, Heinz Riffel, Gerd Becker* und Arndt Simon

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Pfaffenwaldring 55;
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Z. Naturforsch. **39b**, 317-322 (1984); eingegangen am 23. September 1983

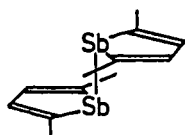
Tetramethyldistibane, Extended Linear Chain Compounds, Thermochromic Effects,
Intermolecular Sb...Sb Interactions

Tetramethyldistibane which shows a colour change from deep red to pale yellow upon melting, has been subjected to single-crystal x-ray diffraction analyses at -21° and -139°C (orthorhombic, Pnma, $Z = 4$, -139°C : $a = 1150.9(3)$; $b = 1136.8(2)$; $c = 651.6(2)$ pm). The molecules adopt the antiperiplanar conformation with the crystallographically imposed symmetry m (C_2) and are aligned in extended linear antimony chains with short intermolecular contacts (-139°C : Sb-Sb 283.8(1), Sb...Sb 367.8(1) pm; Sb-Sb...Sb 179.2 $^\circ$). The structure is compared with those of similar compounds.

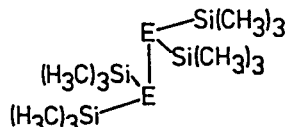
Einleitung

Das im kristallinen Zustand tiefrote, in der Schmelze oder in Lösung gelbe Tetramethyldistiban (1) wurde erstmals 1935 von Paneth und Loleit [2] durch Einwirkung von Methylradikalen auf elementares Antimon synthetisiert; inzwischen sind weitere Darstellungsverfahren publiziert worden [3-5]. Nach Röntgenstrukturanalysen an dem von Ashe III *et al.* erhaltenen 2.2'.5.5'-Tetramethyldistibolyl (2) [6] sowie dem von uns untersuchten Tetrakis(trimethylsilyl)distiban (3) [7] und -dibismutan (4) [8]; s. auch [9-11]} kommt der an all diesen Verbindungen beobachtete und häufig Thermochromie genannte

dinge kann die kürzlich von R. Hoffmann, Whangbo und Mitarb. [12] gegebene Erklärung dieses Phänomens, daß intermolekulare elektronische Wechselwirkungen zwischen Antimonatomen der Kette zur langwelligen Verschiebung eines ($n \rightarrow \pi^*$)-Überganges führen, zunächst nur für das Distibolyl (2) gelten. IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen am kristallinen und geschmolzenen Tetrakis(trimethylsilyl)- (3) sowie Tetramethyldistiban (1) ordnen die an den Festkörpern nahe 50 cm^{-1} beobachteten Raman-Banden der longitudinalen akustischen Schwingung der $(\dots\text{Sb}-\text{Sb}\dots)_\infty$ Kette zu und sprechen damit für eine analoge Kristallstruktur des Methyl-Derivats (1); die Trimethylsilyl-Verbindung (3) soll aber mit 399 pm den kürzeren intermolekularen Sb...Sb-Kontakt aufweisen [13]. Um diese Vorhersage zu bestätigen und die kürzlich geäußerte [14] Vermutung zu widerlegen, daß im kristallinen Tetramethyldistiban sowohl synclinale als auch antiperiplanare [15] Konformere vorliegen, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.



2



3 E = Sb; 4 E = Bi

Farbwechsel durch den Abbau der für die Festkörper charakteristischen, aus E-E-Hearteln (E = Sb, Bi) aufgebauten, fast linearen Ketten zustande. Aller-

Kristallzüchtung und Strukturbestimmung

Das für die Untersuchungen verwendete Tetramethyldistiban (1) wurde nach dem von Breunig und Mitarb. [5] publizierten Verfahren aus Bromdimethylstiban und Magnesium in Tetrahydrofuran dargestellt; die Reinheit der Verbindung ergibt sich aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\delta^{13}\text{C}$: $-10,8$ ppm; int. Standard und Lösungsmittel C_6D_6 ($\delta^{13}\text{C}$:

¹ Vorgelesen am 6. Juni 1983 auf dem 29. IUPAC-Kongress in Köln.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Becker.
0340-5087/84/0300-0317/\$ 01.00/0

+128,0 ppm)}. Nach der von Noltes *et al.* [4] veröffentlichten Umsetzung zwischen Natrium-dimethylantimonid und 1,2-Dichlorethan in flüssigem Ammoniak und Diethylether erhielten wir nur ein verunreinigtes Produkt, das nach Aussage des Massenspektrums geringe Mengen an Bis(dimethylstibano)acetylen enthält.

Die Züchtung von Einkristallen aus der Schmelze erfolgte nach dem von Simon, Deiseroth und Mitarb. [16] angegebenen Verfahren mit der dort beschriebenen Apparatur. Hierbei ragt eine mit der flüssigen Probe beschickte Kapillare durch eine heizbare Metallblende in einen Kaltgasstrom; die Kristallzüchtung erfolgt durch Verschiebung der Blende in Richtung der Kapillarenachse.

Zunächst mit verd. Flußsäure gereinigte und dann mit Aceton gespülte Quarzglas Kapillaren von 0,2 mm Durchmesser wurden durch Destillation im Vakuum (+20°/–196 °C) mit einer etwa 20 mm langen, zusammenhängenden Säule von flüssigem Tetramethyldistiban (1) gefüllt und abgeschmolzen. Aus Vorversuchen an einer Weißenberg-Kamera ergaben sich die optimalen Züchtungsbedingungen und die Laue-Symmetrie mmm der kristallinen Verbindung. Nach Erzeugung eines geeigneten Keimes bei –40 °C gelang bei einer Temperatur von +12 °C die Züchtung eines nach [001] in der Kapillarenachse orientierten Einkristalls; dabei wurde die Blende auf etwa +35 °C gehalten und mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 20 mm · min⁻¹ bewegt. Um den Einfluß der Temperatur auf die auch beim Tetramethyldistiban (1) erwartete Assoziation der Moleküle zu verfolgen, haben wir Datensätze bei –21° und –139 °C aufgenommen.

Tab. I. Kristalldaten des Tetramethyldistibans. (H₃C)₂Sb–Sb(CH₃)₂, CAS-Registry-Nr. [41422-43-9]; orthorhombisch, Raumgruppe Pnma (Nr. 62 [17a]), Z = 4, Schmp. (im abgeschmolzenen Röhrchen): +16 °C.

Meßtemperatur	–21 ± 3 °C	–139 ± 3 °C
a (pm)	1159,1(4)	1150,9(3)
b (pm)	1157,7(3)	1136,8(2)
c (pm)	653,9(2)	651,6(2)
V (10 ⁻³⁰ m ³)	877,5(4)	852,5(4)
μ (cm ⁻¹)	61,09	62,87

Die jeweiligen, mit den genauen Positionen von 20 Reflexen (20° ≤ 2θ ≤ 41°) am Diffraktometer verfeinerten Gitterkonstanten sind in Tab. I zusammengestellt. Die systematischen Auslöschungen (0kl: k+l = 2n+1 und hk0: h = 2n+1) sind den anschließend gesammelten Datensätzen entnommen. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung finden sich in Tab. II.

Die Meßwerte wurden in der üblichen Weise aufbereitet [17b], die gegenläufigen Einflüsse von Absorption und unterschiedlich großem durchstrahlten Kristallvolumen (Grenzfall des unendlich langen Stäbchens) blieben unberücksichtigt. Statistische Methoden [17c] entschieden zugunsten der zentrosymmetrischen Raumgruppe Pnma und brachten die Lösung des Phasenproblems; die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit vollständiger Matrix unter Verwendung des Programmsystems SHELXTL [17b] und den darin gespeicherten Atomformfaktoren [17d]. Die Anwendung der vorgesehenen [17b] empirischen Extinktionskorrektur führte jedoch zu einer starken, physikalisch sinnlosen Anisotropie in den Schwin-

Tab. II. Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung. Automatisch gesteuertes Vierkreisdiffraktometer P₂ der Firma Syntex, Cupertino (USA), MoKα-Strahlung, Graphitmonochromator.

Meßtemperatur	–21 ± 3 °C	–139 ± 3 °C
Meßbereich	2,5° ≤ 2θ ≤ 60°	
gemessene Oktanten	h, k, l ≥ 0	
Scan; Scanbreite; Dispersion	ω-Scan; 2,0°; –	
Intervall zwischen zwei Gruppen von je 2 Intensitätskontrollreflexen	100 Reflexe	
Zahl der gemessenen Reflexe	1339	1296
Zahl der Reflexe mit F _o ≤ 3σ(F _o)	445	270
Gewichtsfunktion	1/{[σ(F _o)] ² + 0,0005 · (F _o) ² }	
$R = \Sigma(F_o - F_c) / \Sigma F_o $	0,049	0,035
$R_w = \Sigma \sqrt{w} (F_o - F_c) / \Sigma (\sqrt{w} F_o)$	0,061	0,052
Restelektronendichte (10 ³⁰ e/m ³)	1,5	1,0
Zahl der verfeinerten Parameter	31	37

Tab. III. Orts- und Temperaturparameter.

Für jedes Atom sind die bei $-21 \pm 3^\circ$ und $-139 \pm 3^\circ \text{C}$ erhaltenen Ortskoordinaten sowie die isotropen und anisotropen Temperaturfaktoren (10^{-24}m^2) in der Form $\exp(-8\pi^2 U \cdot \sin^2 \theta / \lambda^2)$ und $\exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{23}k \cdot l \cdot b^*c^*)]$ angegeben; die Lagebezeichnung nach Wyckoff ist [17a] entnommen.

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sb1	4c	0,3730(1)	0,25	0,2884(1)	468(4)	364(6)	740(8)	301(5)	0	15(4)	0
		0,3731(1)	0,25	0,2863(1)	255(3)	196(5)	392(5)	176(5)	0	12(2)	0
Sb2	4c	0,3759(1)	0,25	0,7212(1)	475(4)	370(6)	749(8)	306(5)	0	14(4)	0
		0,3749(1)	0,25	0,7218(1)	255(3)	194(5)	390(5)	181(5)	0	1(2)	0
C1	8d	0,2429(8)	0,1223(7)	0,2635(14)	597(34)	870(74)	248(43)	674(58)	-63(51)	-92(54)	-22(39)
		0,2456(6)	0,1144(6)	0,2614(10)	342(19)	434(36)	270(33)	323(29)	-16(32)	-10(30)	-5(28)
C2	8d	0,4954(8)	0,1049(8)	0,7441(15)	675(38)	817(75)	465(56)	743(63)	-184(60)	-46(57)	14(50)
		0,5015(5)	0,1068(6)	0,7452(11)	321(18)	419(35)	188(30)	357(29)	-26(31)	-12(28)	19(28)

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U	Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U
H11	8d	0,277	0,047	0,271	918	H21	8d	0,453	0,034	0,736	1063
		0,269	0,034	0,280	540			0,472	0,034	0,693	490
H12	8d	0,204	0,131	0,135	918	H22	8d	0,535	0,108	0,872	1063
		0,219	0,126	0,123	540			0,533	0,095	0,880	490
H13	8d	0,189	0,131	0,373	918	H23	8d	0,550	0,109	0,634	1063
		0,184	0,132	0,356	540			0,561	0,136	0,656	490

gungsellipsoiden der Kohlenstoffatome. Der Verzicht auf diese Korrektur lieferte nicht nur sinnvolle Werte, sondern erleichterte auch die Lokalisierung der Wasserstoffatome. Allerdings wurden nicht diese ungenauen Positionen, sondern die mit einem C-H-Abstand und einem H-C-H-Winkel von 96 pm bzw. $109,5^\circ$ berechneten Werte dem Strukturmodell hinzugefügt. Nur mit dem bei -139°C erhaltenen Datensatz ließen sich die Methylgruppen als starre Körper verfeinern; erwartungsgemäß ergab sich eine gestaffelte Konformation. Die Ergebnisse der Verfeinerungen* sind in Tab. III aufgeführt; bei

den Berechnungen wurden für die isotropen Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome die 1,5-fachen Werte der zugehörigen Kohlenstoffatome eingesetzt.

Molekülstruktur

Die Moleküle des Tetramethyldistibans (1) besitzen im Festkörper die antiperiplanare [15] Konformation (Abb. 1) mit einer Spiegelebene als kristallographischem Symmetrieelement. Damit ist die von Breunig *et al.* [14] aus einer qualitativen Zuordnung der Schwingungsfrequenzen abgeleitete Folgerung, auch die synclinale Konformation sei im festen Zustand anzutreffen, widerlegt. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse bestätigen vielmehr die transoide Anordnung beider Dimethylstibanogruppen im festen und im flüssigen Zustand, wie sie von Bürger, Eujen *et al.* [13] aus den Schwingungsspek-

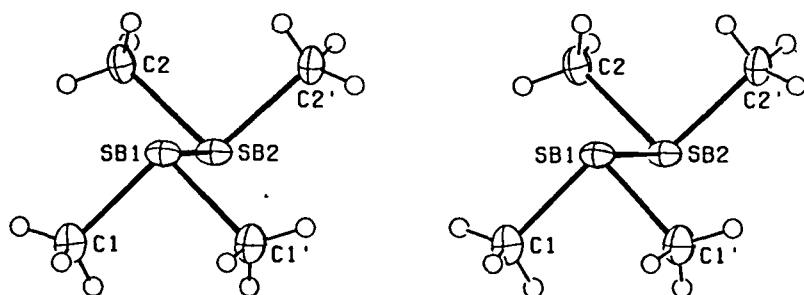


Abb. 1. Stereoskopische Darstellung eines Tetramethyldistiban-Moleküls.

In der ORTEP-Zeichnung [17e] enthalten die Schwingungsellipsoide der Antimon- und Kohlenstoffatome 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die Größe der Wasserstoffatome wurde willkürlich gewählt. Neben den Atomen der asymmetrischen Einheit sind auch die über die Spiegelebene durch die Symmetrieoperation ($x, 1/2-y, z$) erzeugten Atome C1' und C2' beschriftet.

* Die Listen der beobachteten und berechneten Strukturparameter sind beim Fachinformationszentrum, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt und können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50620, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Sb1–Sb2	283,0(1) 283,8(1)	Sb1...Sb2	370,9(1) 367,8(1)
Sb1–C1	211,8(9) 213,4(7)	Sb2–C2	218,3(9) 219,0(6)
Sb2–Sb1–C1	94,9(3) 94,6(2)	C1–Sb1–C1'	88,6(5) 92,5(4)
Sb1–Sb2–C2	94,4(3) 94,3(2)	C2–Sb2–C2'	100,7(5) 96,0(3)
C1–Sb1–Sb2–C2	+85,0 +85,4	C1'–Sb1–Sb2–C2	+173,9 +178,2

Tab. IV. Intramolekulare Bindungslängen (pm) und -winkel (°) sowie Torsionswinkel (°) [15] bei $-21 \pm 3^\circ$ bzw. $-139 \pm 3^\circ \text{C}$.

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen nur die Koordinatengenauigkeit (Tab. III), nicht aber den Fehleinfluß der Gitterkonstanten (Tab. I). Mittelwerte (-21° – 139°C): Sb–C 215,1/216,2 pm, Sb–Sb–C 94,7/94,5°, C–Sb–C 94,7/94,3°. Nach Abschluß der Verfeinerung wies das bei -139°C ermittelte Strukturmodell Sb–C–H-Winkel zwischen 100 und 119° auf.

tren abgeleitet und einer Normalkoordinatenanalyse zugrunde gelegt wurde.

Während in den bisher untersuchten, ähnlichen Verbindungen 2.2'.5.5'-Tetramethyldistibolyl (2) [6], Tetrakis(trimethylsilyl)distiban (3) [7] und -dibismutan (4) [8] die für die antiperiplanare Konformation höchstmögliche Symmetrie der freien Molekeln von $2/m$ (C_{2h}) nach $\bar{1}$ (C_i) im Kristall abgebaut wird, findet beim Tetramethyldistiban (1) eine Erniedrigung nach m (C_s) statt. Damit sind die beiden Pnikogenatome eines Moleküls nicht mehr symmetrieäquivalent; mit Ausnahme des Sb–Sb–C-Wertes weisen sie unterschiedliche Sb–C-Abstände und Bindungswinkel auf (Tab. IV). Mit 216 pm und 94° gleichen sie jedoch im Mittel* den kürzlich am gasförmigen Trimethylstiban [18] bestimmten Werten. Ob der Differenz der um die achtfache Standardabweichung auseinanderliegenden Sb1–C1- und Sb2–C2-Bindungslängen physikalische Bedeutung zukommt, kann unseres Erachtens mit dem vorliegenden Datensatz nicht entschieden werden.

* Soweit nicht anders angegeben, beziehen wir uns im Text und in den Abbildungen auf das bei -139°C ermittelte Strukturmodell.

Kristallstruktur

Die Röntgenstrukturanalyse weist auch für Tetramethyldistiban (1) eine Kettenstruktur mit engen Sb...Sb-Kontakten nach (Abb. 2). In einer vorausgehenden Publikation [8] wurde der Quotient $(E...E)/(E-E)$ aus inter- und intramolekularem Element–Element-Abstand als Maß für die Stärke von Wechselwirkungen zwischen Distiban-, Dibismutan- und Ditellanmolekülen benutzt; dabei sind unseres Erachtens nur Werte kleiner als 1,4 als Hinweis auf das Vorliegen stärkerer intermolekularer Kräfte anzusehen. Mit einem Sb...Sb- und Sb–Sb-Abstand von 367,8 bzw. 283,8 pm (Tab. IV, Abb. 3) ergibt sich für Verbindung (1) ein Quotient von 1,30, wie er mit 1,28 nahezu gleich auch für 2.2'.5.5'-Tetramethyldistibolyl (2) gefunden wurde. Die bereits eingangs erwähnte, von Bürger, Eujen *et al.* ausgesprochene Erwartung [13] eines im Vergleich zum Tetrakis(trimethylsilyl)distiban (3) verlängerten Sb...Sb-Kontaktes konnte nicht bestätigt werden [22]; mit Werten von 399 und 286,7 pm beträgt das für Verbindung 3 typische Abstandsverhältnis lediglich 1,39 [8]. Zieht man zur weiteren Charakterisierung der Ketten auch den Winkel Sb–Sb...Sb heran, so findet man

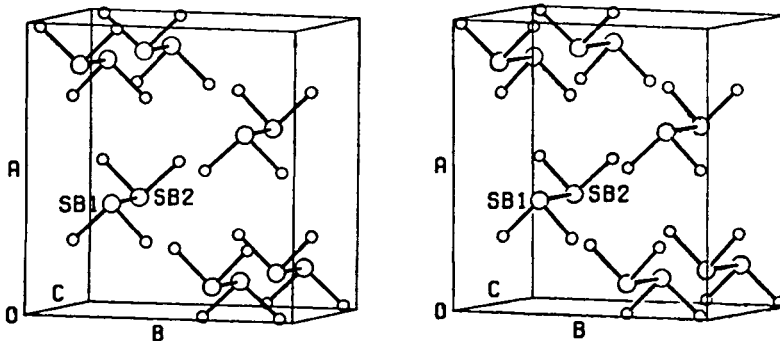


Abb. 2. Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle.

Zur besseren Übersicht in der ORTEP-Zeichnung [17e] wurde die Größe der Atome willkürlich gewählt und auf die Wiedergabe der Wasserstoffatome verzichtet; nur die Antimonatome der asymmetrischen Einheit sind beschriftet. Um die Kettenstruktur zu verdeutlichen, sind nicht nur die zur Elementarzelle gehörenden vier, sondern insgesamt sechs Moleküle eingezeichnet.

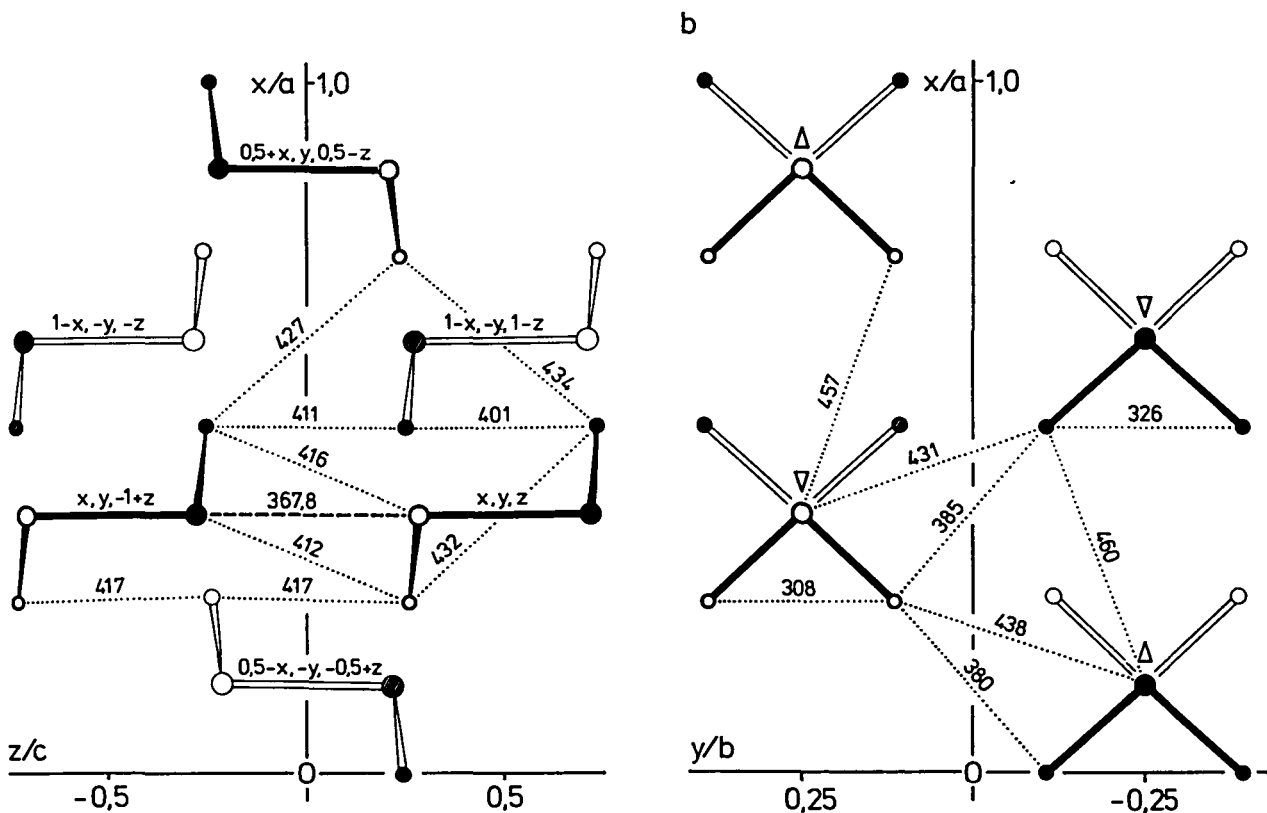


Abb. 3. Intra- und intermolekulare Kontaktabstände (pm).

In beiden Ansichten werden Antimonatome als große, Kohlenstoffatome als kleine Kreise wiedergegeben, die bei Sb1 und C1 offen, bei Sb2 und C2 hingegen ausgefüllt sind. Van-der-Waals-Radien [17f]: Sb 220; CH₃ 200 pm.

a) Projektion entlang [010]. Die Antimonatome der stark gezeichneten Molekülhälften liegen auf der Höhe $y/b = 0,25$, die der schwach gezeichneten Molekülhälften bei $y/b = -0,25$. Die zugehörigen Symmetrieeoperationen sind jeweils angegeben.

b) Projektion entlang der Kettenrichtung [001]. Die stark gezeichneten Atome liegen auf der Höhe $z/c \approx 0,25$, die schwach gezeichneten bei $z/c \approx -0,25$. Die Stellung der kleinen Dreiecke an den nicht verdeckten Antimonatomen kennzeichnet die Richtung der Sb–Sb-Einfachbindung; sie weist zum Betrachter hin, wenn die Spitze des betreffenden Dreiecks nach unten zeigt.

gegenüber den Distibanen 3 und 2 eine Streckung von $165,8^\circ$ bzw. $173,6^\circ$ auf $179,2^\circ$.

Die hier diskutierten intermolekularen Wechselwirkungen stellen den homonuklearen Sonderfall eines Phänomens dar, für das Alcock [19] vor einigen Jahren den Begriff „secondary bonding“ geprägt hat. Da aber die in den Distibanen 1 bis 3 angetroffenen intramolekularen Sb–Sb-Abstände mit 284 bis 287 pm dem entsprechenden Wert im nicht assoziierten Tetraphenyldistiban [7, 20] gleichen, wird hier die von anderen Verbindungen her bekannte, deutli-

che Verlängerung der gegenüberliegenden Einfachbindung nicht beobachtet. Allerdings gehen beim Tetramethyldistiban (1) mit der Temperaturniedrigung von -21° auf -139°C eine Verkürzung des intermolekularen Sb...Sb-Kontaktes von 370,9(1) auf 367,8(1) und eine geringfügige Verlängerung der Sb–Sb-Bindung von 283,0(1) auf 283,8(1) pm einher (Tab. IV). Ob nun diese Abstandsänderungen im eben angesprochenen Sinn zu werten sind, kann erst nach Vorliegen eines umfassenderen Untersuchungsmaterials entschieden werden.

Die in Abb. 2 angedeuteten Ketten von Tetramethyldistibanmolekülen entlang [001] werden durch die Gleitspiegelung mit der Translationskomponente

* Die Werte wurden aus den publizierten [6, 7] Strukturdaten errechnet.

$a/2$ so zu Schichten parallel (010) gefügt, daß stets Sb...Sb-Kontakte und Sb-Sb-Einfachbindungen alternieren (Abb. 3a). Dabei greifen die Dimethylstibanogruppen C1-Sb1-C1' und C2-Sb2-C2' entlang [100] ineinander; die Anordnung der Methylgruppen bezüglich der intermolekularen Sb...Sb-Anordnung ist aus Packungsgründen gleichfalls antiperiplanar. Die Inversion stapelt nun die Schichten im Sinne der dichtesten, hexagonalen Stabpackung [21] (Abb. 2 und 3). Abb. 3b zeigt aber, daß die Ketten mit den transoid angeordneten Methylgruppen keinen kreisrunden, sondern einen eher quadratischen Querschnitt besitzen. Die mit 380 und 385 pm engen intermolekularen Kontakte zwischen den Methylgruppen von C1 und C2 verhindern, daß die Stäbe einer Schicht weiter in die Lücken einer Nachbarschicht einsinken. Deshalb stellt sich nicht das für die dichteste Stabpackung im orthorhombischen System erwartete Achsenverhältnis von ($a:b = 1:\sqrt{3}/2$), sondern eine fast tetragonale Metrik ein (Tab. I). Auch die bei Temperaturerhöhung beobachtete, ge-

genüber a besonders ausgeprägte Verlängerung der b -Achse läßt sich auf die erwähnten, engen intermolekularen Kontakte zwischen Methylgruppen zurückführen.

Mit weiterführenden Untersuchungen am Tetramethyldiarsan und -diphosphan haben wir bereits begonnen; eine Röntgenstrukturanalyse am kürzlich synthetisierten Tetramethyldibismutan wurde von Ashe III und Mitarb. angekündigt [10].

Die Berechnungen wurden an den Rechenanlagen CDC 6600/CYBER 174 am Rechenzentrum der Universität Stuttgart und ECLIPSE S/250 des Max-Planck-Institutes für Festkörperforschung durchgeführt. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln, sowie Frau E.-M. Peters, Max-Planck-Institut, für ihre Hilfe bei den Berechnungen. Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen, unterstützte uns mit Chemikalienspenden.

- [1] II. Mitteilung: O. Mundt und G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **496**, 58 (1983).
- [2] F. A. Paneth und H. Loleit, *J. Chem. Soc.* **1935**, 366.
- [3] A. B. Burg und L. R. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1 (1959).
- [4] H. A. Meinema, H. F. Martens und J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **51**, 223 (1973).
- [5] H. J. Breunig, V. Breunig-Lyriti und T. P. Knobloch, *Chem.-Ztg.* **101**, 399 (1977).
- [6] A. J. Ashe III, W. Butler und T. R. Diephouse, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 207 (1981); s. auch: A. J. Ashe III, E. G. Ludwig (Jr.) und H. Pommerening, *Organometallics* **2**, 1573 (1983).
- [7] G. Becker, H. Freudenblum und C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **492**, 37 (1982).
- [8] O. Mundt, G. Becker, M. Rößler und C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **506**, 42 (1983).
- [9] H. J. Breunig und D. Müller, *Angew. Chem.* **94**, 448 (1982); *Z. Naturforsch.* **38b**, 125 (1983).
- [10] A. J. Ashe III und E. G. Ludwig (Jr.), *Organometallics* **1**, 1408 (1982).
- [11] F. Calderazzo, A. Morvillo, G. Pelizzi und R. Poli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 507.
- [12] T. Hughbanks, R. Hoffmann, M.-H. Whangbo, K. R. Stewart, O. Eisenstein und E. Canadell, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 3876 (1982).
- [13] H. Bürger, R. Eujen, G. Becker, O. Mundt, M. Westerhausen und C. Witthauer, *J. Mol. Struct.* **98**, 265 (1983).
- [14] H. J. Breunig, V. Breunig-Lyriti und W. Fichtner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **487**, 111 (1982).
- [15] R. S. Cahn, C. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966).
- [16] A. Simon, H.-J. Deiseroth, E. Westerbeck und B. Hiltenkötter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **423**, 203 (1976).
- [17] a) *International Tables for X-ray Crystallography*, 3. Aufl., Bd. 1, The Kynoch Press, Birmingham 1969; b) G. M. Sheldrick, *SHELXTL*, Program for Crystal Structure Determination, Revision 3.0, unveröffentlicht, 1981; c) P. Main, *MULTAN 77*, A Program for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, York 1977; d) D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr. A* **24**, 321 (1968); D. T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970); e) C.-K. Johnson, *ORTEP*, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965; f) J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 2. Aufl., S. 184, Harper and Row Publ., New York 1975; L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., S. 249, Verlag Chemie, Weinheim 1976.
- [18] A. Haaland, *J. Mol. Struct.* **97**, 115 (1983).
- [19] N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **15**, 1 (1972).
- [20] K. v. Deuten und D. Rehder, *Crystal Struct. Commun.* **9**, 167 (1980).
- [21] M. O'Keeffe und S. Andersson, *Acta Crystallogr. A* **33**, 914 (1977).
- [22] Da für (3) die Kopplung tiefliegender intramolekularer Deformationen mit intermolekularen Schwingungen nur schwierig vorausgesagt werden kann, ist diese Diskrepanz auf Unzulänglichkeiten des Potentialmodells bei der Normalkoordinatenanalyse von (3) zurückzuführen, die jedoch (1) nicht betreffen (H. Bürger und R. Eujen, Privatmitteilung, GH Wuppertal, 17. 10. 1983).