Element-Element-Bindungen. I

# Synthese und Struktur des Tetra(*tert*-butyl)tetrarsetans und des Tetra(*tert*-butyl)tetrastibetans

Von O. MUNDT, G. BECKER, H.-J. WESSELY

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Sonderforschungsbereich 127

### H. J. BREUNIG und H. KISCHKEL

Bremen, Studienbereich 3 der Universität

Inhaltsübersicht. Dilithium-(tert-butyl)arsenid reagiert mit (tert-Butyl)dichlorarsan zum Tetra(tert-butyl)tetrarsetan 1; das homologe Tetrastibetan 2 bildet sich bei der Reduktion von (tert-Butyl)dichlorstiban mit Magnesium. Die isotypen Verbindungen kristallisieren monoklin in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c mit Z = 4. Die bei der Meßtemperatur von  $-45 \pm 5$ °C bestimmten Gitterkonstanten von 1/2 sind: a = 957,4(8)/1000,2(3); b = 1399,1(14)/1423,9(4); c = 1697,4(9)/1749,8(7) pm;  $\beta$  = 96,02(6)/96,77(3)°. Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen (3531/3232 symmetrieunabhängige Reflexe, R<sub>g</sub> = 4,0/4,6%) sind die E<sub>4</sub>-Ringe (E = As, Sb) gefaltet; die voluminösen organischen Substituenten stehen pseudo-äquatorial in der all-trans-Konfiguration. Charakteristische mittlere Bindungslängen und -winkel sind: E-E 244/282; E-C 202/221 pm;  $\not \leq$  E-E-E 86/85°;  $\not \leq$  E-E-C 101/99°. Die Diederwinkel der von den Ringatomen aufgespannten Bisphenoide betragen 139/133°.

# Element-Element Bonds. I. Syntheses and Structure of Tetra(*tert*-butyl)tetrarsetane and of Tetra(*tert*-butyl)tetrastibetane

Abstract. Dilithium (*tert*-butyl)arsenide reacts with (*tert*-butyl)dichloroarsine to give tetra-(*tert*-butyl)tetrarsetane 1; homologous tetra(*tert*-butyl)tetrastibetane 2 is formed by reduction of (*tert*-butyl)dichlorostibane with magnesium. The isotypic compounds 1/2 crystallize in the monoclinic space group P2<sub>1</sub>/c with Z = 4. The dimensions of the unit cells determined at  $-45 \pm 5$  °C are: a = 957.4(8)/1000.2(3); b = 1399.1(14)/1423.9(4); c = 1697.4(9)/1749.8(7) pm;  $\beta$  = 96.02(6)/ 96.77(3)°. As shown by low temperature X-ray structure determinations (3531/3232 symmetry independent reflections;  $R_g = 4.0/4.6\%$ ) the four membered rings  $E_4$  (E = As or Sb) are folded; in alltrans configuration the bulky organic substituents occupy pseudo-equatorial positions. Characteristic averaged bond distances and angles are: E - E 244/282; E - C 202/221 pm;  $\not \equiv E - E = E 86/85^{\circ}$ ;  $\not \ll E - E - C 101/99^{\circ}$ . The dihedral angles of the bisphenoides built up by the atoms of the rings are found to be 139/133°.

### Einleitung

In der fünften Hauptgruppe des Periodensystems nehmen unsere Kenntnisse über Synthese, Eigenschaften und Struktur von Molekülen mit homonuklearen Bindungen vom Phosphor zum Bismut hin rasch ab. Während viele Phosphane [1] und auch einige Arsane [2-5] mit ketten-, ring- oder käfigartiger Verknüpfung der Pnikogenatome synthetisiert und zum Teil röntgenstrukturanalytisch [1, 2, 4--8] charakterisiert wurden, sind nur wenige Di- und Cyclostibane [2, 3, 9--14] bekannt. Beim Bismut gelang kürzlich mit der grünen, metallisch glänzenden Tetrakis(trimethylsilyl)-Verbindung [15] erstmals die Synthese eines Dibismutans in präparativen Mengen.

Die erst in jüngster Zeit strukturell etwas eingehender untersuchten [12-14] Distibane lassen sich aufgrund ihrer Farbe in zwei Gruppen einteilen [2]: Einige Verbindungen sind im kristallinen Zustand schwach oder intensiv gelb, andere wiederum intensiv rot; alle Distibane bilden aber gelbe Lösungen und Schmelzen. Röntgenstrukturanalysen am Tetrakis(trimethylsilyl)distiban [13] und am 2,2',5,5'-Tetramethyldistibolyl [14] ergaben nahezu lineare Stränge von Sb-Sb-Hanteln als charakteristische Strukturelemente dieser roten Verbindungen. Übereinstimmend wird daher angenommen [13, 14], daß die beobachtete Farbe auf die kurzen intermolekularen Sb...Sb-Kontakte zurückzuführen ist.

Bei den wenigen, bisher bekannten Stibanen der Zusammensetzung  $(R-Sb)_x$  treten ebenfalls unterschiedliche Farben auf: Das "kristalline Phenylantimon" [16] mit der angenommenen Konstitution  $(C_6H_5-Sb)_6 \cdot C_6H_6$  ist ebenso wie das hier untersuchte Tetra(*tert*-butyl)tetrastibetan 2 gelb; RHEINGOLD u. Mitarb. [17] jedoch berichten über die Darstellung grüner, kristalliner Polyalkylpolystibane. Es muß noch geklärt werden, ob die unterschiedlichen Farben wie beim Poly-(methylarsiniden) auf eine Ring-/Ketten-Isomerie zurückzuführen sind. Dort besitzt das im festen Zustand gelbe Arsan die Fünfringstruktur  $(CH_3-As)_5$  [18], während in der kristallinen, roten Verbindung  $H_3C-As-As-CH_3$ -Einheiten leiterartig zu polymeren Strängen verknüpft sind [19].

Bevor mit neuen präparativen Untersuchungen begonnen werden kann, erscheint es zweckmäßig, die Konstitution der bisher synthetisierten, aber mit den üblichen Methoden nur ungenügend zu charakterisierenden Polystibane röntgenstrukturanalytisch abzusichern. Wir berichten deshalb hier über die Struktur des gelben, kristallinen Tetra(*tert*-butyl)tetrastibetans 2. Zum Vergleich haben wir die homologe Arsenverbindung 1 ebenfalls synthetisiert und strukturell charakterisiert.

# Synthese

Tetra(tert-butyl)tetrarsetan 1 wurde erstmals von TZSCHACH und KIESEL [20] beschrieben. Die Autoren erhielten die Verbindung bei der Reduktion von (tert-Butyl)dichlorarsan mit Natrium in Diäthyläther. Wir haben 1 auf anderem Weg durch Umsetzung von (tert-Butyl)dichlorarsan [21] mit Dilithium-(tert-butyl)arsenid [21] in 1,2-Dimethoxyäthan (DME) dargestellt (1).

$$2 (CH_3)_3 C - AsCl_2 + 2 Li_2 As - C(CH_3)_3 \xrightarrow{DME}_{-4 \text{ Licl}} [(CH_3)_3 C - As]_4$$
(1)

In einer ähnlichen Reaktion setzten BAUDLER u. Mitarb. (*tert*-Butyl)dichlorarsan mit 1, 2-Dikalium-1, 2-di(*tert*-butyl)diarsenid zum Tri(*tert*-butyl)triarsiran um [22]. Im selben Arbeitskreis gelang auch die Synthese des Hexa(*tert*-butyl)octarsabicyclo[3.3.0]octans aus (*tert*-Butyl)dichlorarsan, Arsentrichlorid und Magnesium [23].

Aus der Umsetzung von Lithium-di(*tert*-butyl)antimonid mit Iod und aus den Produkten der thermischen Zersetzung von Di(*tert*-butyl)stiban isolierten IssLEIB u. Mitarb. ein rotes, amorphes Pulver [24]. Die analytische Zusammensetzung und die kryoskopisch bestimmte Molekularmasse erlaubten die Formulierung als Tetra(*tert*-butyl)tetrastibetan. Durch Reduktion von (*tert*-Butyl)dichlor- (2) oder Di(*tert*-butyl)chlorstiban mit Magnesium in Tetrahydrofuran (THF) bei einem Molverhältnis von 1:1,55 bzw. 1:1 isoliert man jedoch eine gelbe Verbindung, deren Charakterisierung ebenfalls auf die Bildung eines Tetrastibetans hinweist [10, 11].

$$(CH_3)_3C - SbCl_2 + Mg \xrightarrow{THF} [(CH_3)_3C - Sb]_4; [(CH_3)_3C - ]_3Sb; MgCl_2$$

$$(2)$$

Zur weiteren Klärung dieser widersprüchlichen Befunde untersuchten wir zunächst die nach (2) dargestellte Verbindung röntgenstrukturanalytisch.

# Kristalldaten und Meßtechnik

Tetra(*tert*-butyl)tetrarsetan 1 kristallisiert beim Abkühlen von DME-Lösungen auf -18 °C in millimetergroßen, farblosen Prismen, die für kurze Zeit an der Luft beständig sind. Einkristalle geeigneter Größe wurden herausgeschnitten und von anhaftenden Bruchstücken befreit.

Sublimiert man das nach (2) dargestellte [10] Tetra(*tert*-butyl)tetrastibetan 2 vorsichtig bei einer Badtemperatur von +60 °C im Vakuum, so wachsen innerhalb weniger Tage leuchtend gelbe, stark lichtbrechende Polyeder geeigneter Größe.

Weißenberg- und Buerger-Präzessionsaufnahmen ließen die Isotypie der beiden Verbindungen erkennen. Die Symmetrie 2/m und die systematischen Auslöschungen weisen eindeutig auf die Raumgruppe  $P_{1/c}$  hin. Die bei  $-45 \pm 5$ °C bestimmten Gitterkonstanten sind Tab. 1, Einzelheiten zu den Messungen Tab. 2 zu entnehmen. Da die von TZSCHACH u. Mitarb. für Zimmertemperatur angegebenen Parameter des Tetrarsetans 1 [20] von unseren Werten stark abweichen, haben wir die Dimensionen der Elementarzelle auch bei +20°C bestimmt (Tab. 1).

In beiden Datensätzen zeigten die Standardreflexe keine systematische Änderung der Intensität. Die Meßwerte wurden Lp-korrigiert [26a], der Einfluß der Absorption blieb unberücksichtigt. Reflexe, die sich nicht signifikant vom Untergrund abhoben ( $F_0 \leq 2\sigma(F_0)$ ), wurden als nicht beobachtet eingestuft und von den Verfeinerungszyklen ausgeschlossen.

#### Tabelle 1 Kristalldaten

Monoklin, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, Z = 4, Raumerfüllung nach KITAJGORODSKIJ [25]: 68,7/69,6%<sup>a</sup>); Schmp. (im abgeschmolzenen Röhrchen): 142-143/134-136 °C (teilw. Zers.) Die Gitterkonstanten wurden am Diffraktometer bei den angegebenen Temperaturen verfeinert bzw. der Literatur entnommen (letzte Spalte).

	1	2	1	<b>1</b> [20]
	$-45\pm5^{\circ}\mathrm{C}$	$-45\pm5^{\circ}\mathrm{C}$	+20°C	+-20°C
a (pm)	957,4(8)	1000,2(3)	960,4(7)	983
b (pm)	1399,1(14)	1423,9(4)	1407, 1(6)	1470
e (pm)	1697,4(9)	1749,8(7)	1699,0(17)	1500
$\beta(\hat{\circ})$	96,02(6)	96,77(3)	95,97(7)	95
V (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	2261	2475	2284	2159
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	56,95	40,15		

<sup>a</sup>) Den Berechnungen liegen folgende Werte für die intermolekularen Radion und Bindungslängen (pm) zugrunde: H 117; C 180; As 200; Sb 220; C-H 108; C-C 154; As-C 202; Sb-C 221; As-As 244; Sb-Sb 282

Tabelle 2	Angaben	zu den	Messungen
-----------	---------	--------	-----------

<u> </u>	1	2
Kristallabmessungen	$0,28 \cdot 0,30 \cdot 0,32$ mm, spatförmig	$\emptyset$ 0,15mm, polyedrisch
Meßbereich	$4^\circ \le 2\theta \le 46^\circ$	$4^\circ \le 2 heta \le 45^\circ$
gemessene Oktanten	h k l und h k l	h k l und h k l
Scan; Scanbreite <sup>a</sup> ); Dispersion	ω-Scan; 2,0°; 0,35	ω-Scan; 6,0°; 0,35
obere Grenze der variablen Meßzeit	180 sec	135 sec
Intervall zwischen zwei Gruppen		
von je 2 Intensitätskontrollreflexen	etwa 60 Reflexe	etwa 70 Reflexe
Intervall zwischen zwei Gruppen		
von je 2 Orientierungskontrollreflexen	250 Reflexe	200 Reflexe
symmetrieunabhängige Daten	3531	3232
Meßwerte mit $\mathbf{F}_0 \leq 2\sigma(\mathbf{F}_0)$	750	989

Automatisch gesteuertes Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf-Nonius, Delft (NL); MoK $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator

<sup>a</sup>) Messung der Untergrundintensität im ersten und letzten Sechstel der Scanbreite

#### Strukturbestimmungen

1: Direkte Methoden mit dem Programmsystem MULTAN [26b] lieferten die Positionen der vier Arsenatome. Durch Fouriersynthesen und nachfolgende Verfeinerungszyklen der Koordinaten und isotropen Temperaturfaktoren mit dem Programmsystem SHELX [26c] konnten alle Kohlenstoffatome lokalisiert werden. Nach Einführung der anisotropen Temperaturfaktoren sank der R-Wert von 8,5 auf 7,4%. Aus einer dann gerechneten Differenz-Fouriersynthese ergaben sich die Lagen aller Wasserstoffatome. Die Verfeinerung ihrer Ortskoordinaten und eines gemeinsamen isotropen Temperaturfaktors konvergierte zu sinnvollen Werten.

Im letzten Stadium der Rechnungen wurden die Strukturfaktoren mit der Funktion w = 1/ $[\sigma(F_0)]^2$  gewichtet. Nach dem letzten Zyklus der Block-Diagonal-Verfeinerung betrug der Gütefaktor  $R_g = \{\Sigma[(|F_0| - |F_c|)^2 \cdot w]/\Sigma(F_{\theta}^2 \cdot w)\}^{1/2} 4.0\%$  für die beobachteten Reflexe allein, 4.1% für den gesamten Datensatz. Die abschließende Differenz-Fouriersynthese zeigte eine maximale Restelektronendichte von 1.2 · 10<sup>-6</sup> e · pm<sup>-3</sup>.

2: Ausgehend von den Arsen-Koordinaten der isotypen Verbindung 1 wurden die Antimonlagen zusammen mit isotropen Temperaturfaktoren bis zu einem R-Wert von 13,2% verfeinert; dann ließen sich alle Kohlenstoffatome in einer Differenz-Fouriersynthese lokalisieren. Mit isotropen Temperaturfaktoren kam die Verfeinerung bei R = 8,4%, mit anisotropen bei 7,4% zur Ruhe. In der anschließenden Differenz-Fouriersynthese waren nur 25 Elektronendichtemaxima als Wasserstoffatome zu interpretieren; ihre recht ungenauen Koordinaten sind in Klammern gesetzt (Tab. 3b). Zum Abschluß wurden die Methylgruppen als starre Körper bei vorgegebenem C-H-Abstand und H-C-H-Winkel von 108 pm und 109,5° zusammen mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor für die Wasserstoffatome verfeinert. Nach Gewichtung der  $F_0$ -Werte durch die bereits bei 1 genannte Funktion betrug der endgültige Gütefaktor  $R_g$  4,6% für die beobachteten Reflexe allein, 4,7% für den gesamten Datensatz. Als maximale Restelektronendichte fanden wir 1,2 · 10<sup>-6</sup> e · pm<sup>-3</sup>.

In Tab. 3 und 4 sind die Ergebnisse der Strukturbestimmungen zusammengestellt. Den berechneten  $F_c$ -Werten liegen diese Daten sowie die Atomformfaktorkurven für die neutralen Atome von CROMER und MANN [26d] unter Berücksichtigung des Imaginärteils nach CROMER und LIBERMANN [26e] zugrunde.  $F_o/F_c$ -Tabellen werden auf Wunsch zugesandt (O. M.).

Tabelle 3 Ortskoordinaten und Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit Die Bezifferung der Atome wird im Text erläutert. Der einheitliche Temperaturfaktor B für die Wasserstoffatome beträgt bei  $16,2(4) \cdot 10^{-20}$ , bei  $2.7,8(10) \cdot 10^{-20}$  m<sup>2</sup>. Bei der Ermittlung der isotropen Temperaturfaktoren der Schweratome wurden die unten angegebenen Ortskoordinaten und die Wasserstoffparameter konstant gehalten; die Verfeinerungen konvergierten zu den R-Werten 0,078 und 0,081.

a) Tetra(tert-butyl)tetrarsetan 1

X		У	Z	B(10 <sup>-20</sup> m <sup>2</sup> )	
As1	0,03899(9)	0,09479(6)	0,74777(5)	2,86(3)	
As2	0,15844(9)	-0,05616(6)	0,78247(5)	2,65(3)	
C11	-0,1627(9)	0,0517(7)	0,7250(5)	3,5(3)	
C21	-0,1788(11)	-0,0405(8)	0,6760(8)	5,2(4)	
C31	-0,2166(11)	0,0388(9)	0,8069(7)	5,2(4)	
C41	-0,2377(12)	0,1335(9)	0,6806(7)	5,1(4)	
C12	0,2769(10)	-0,0204(7)	0,8840(5)	3,6(3)	
C22	0,3510(12)	0,0754(10)	0,8798(7)	5,5(4)	
C32	0,1767(15)	-0,0172(11)	0,9477(6)	6,3(5)	
C42	0,3824(16)	-0,1003(11)	0,8996(8)	6,3(5)	
H211	-0,152(10)	0,033(7)	0,619(6)	6,2(4)	
H212	-0,277(11)	-0,052(7)	0,664(5)		
$H_{213}$	-0,122(11)	0,080(7)	0,702(6)		
H311	-0,311(11)	0,017(7)	0,794(5)		
H312	0,159(11)	0,009(7)	0,825(6)		
<b>H</b> 313	-0,217(10)	0,115(7)	0,835(5)		
H411	0,217(11)	0,141(8)	0,636(6)		
H412	0,337(11)	0,115(7)	0,669(5)		
H413	-0,228(11)	0,193(7)	0,710(6)		
H221	0,415(10)	0,075(7)	0,846(6)		
H222	0,413(9)	0,086(6)	0,942(6)		
H223	0,291(11)	0,116(7)	0,880(6)		
H321	0,114(11)	0,033(7)	0,931(6)		
H322	0,229(10)	0,000(8)	0,992(6)		
H323	0,102(10)	-0,085(7)	0,955(5)		
H421	0,329(10)	-0,173(7)	0,894(5)		
H422	0,445(10)	0,086(7)	0,943(6)		
H423	0,450(10)	-0,105(7)	0,848(6)		

#### b) Tetra(tert-butyl)tetrastibetan 2

Die Methylgruppen wurden bei einem C-H-Abstand von 108 pm und einem H-C-H-Winkel von 109,5° als starre Körper verfeinert. Die einer Differenz-Fouriersynthese bei R = 0,074 entnommenen Wasserstofflagen sind in Klammern gesetzt.

	x	У	Z	B(10 <sup>-20</sup> m <sup>2</sup> )
Sb1	0,0297(1)	0,1042(1)	0,7516(1)	3,22(3)
Sb2	0,1525(1)	-0,0714(1)	0,7856(1)	2,98(3)
C11	-0,1813(16)	0,0537(15)	0,7259(13)	3,6(5)
C21	-0,1984(20)	0,0345(16)	0,6778(15)	5,3(6)
C31	-0,2348(21)	0,0367(16)	0,8030(13)	5,4(6)
C41	-0,2578(20)	0,1366(16)	0,6838(14)	5,1(6)
C12	0,2781(22)	0,0347(16)	0,8952(12)	4,4(5)
C22	0,3512(24)	0,0578(17)	0,8913(13)	5,6(6)
C32	0,1834(28)	-0,0268(20)	0,9575(13)	7,3(7)
C42	0,3729(32)	-0,1186(21)	0,9101(15)	9,1(9)
H211	-0,152 $(-0,155)$	-0,024 (-0,031)	0,626 (0,635)	7,8(10)
H212	-0,304 (-0,244)	-0,049 (-0,061)	0,663 (0,701)	
H213	-0,151	0,094	0,709	
H311	-0,228 (-0,224)	0,106 (0,098)	0,828 (0,836)	
H312	-0,180 (-0,178)	-0,012 (0,005)	0,842 (0,844)	
H313	-0,339 (-0,327)	0,016 (0,016)	0,793 (0,799)	
H411	-0,220	0,135	0,629	
H412	-0,255	0,208	0,705	
H413	-0,360 (-0,336)	0,111 (0,128)	0,678 (0,681)	
H221	0,403 (0,374)	0,049 (0,067)	0,841 (0,847)	

zu Tabelle 3a)

	x	У	z	$B(10^{-20} m^2)$	
As3	0,31819(9)	0,01263(6)	0,68503(5)	2,72(3)	
As4	0,12059(9)	0,07556(6)	0,61714(5)	2,73(3)	
C13	0,3166(9)	-0,1320(6)	0,6174(5)	3,2(3)	
C23	0,1739(11)	0,1779(8)	0,5995(7)	4,2(3)	
C33	0,3720(15)	-0,0986(9)	0,5419(6)	5,4(4)	
C43	0,4172(11)	-0,2006(8)	0,6608(7)	3,9(3)	
C14	0,2100(10)	0,2042(6)	0,6039(5)	3,9(3)	
C24	0,3012(12)	0,2392(8)	0,6760(8)	5,1(4)	
C34	0,2964(18)	0,1926(9)	0,5337(9)	6,4(5)	
C44	0,0889(13)	0,2722(8)	0,5815(8)	5,4(4)	
H231	0,126(11)	-0,198(8)	0,647(6)	6,2(4)	
H232	0,112(12)	-0,146(8)	0,574(7)		
H233	0,190(10)	-0,231(8)	0,599(6)		
H331	0,374(11)	0,155(8)	0,508(6)		
H332	0,294(11)	-0,068(8)	0,510(6)		
H333	0,466(11)	-0,077(8)	0,547(5)		
H431	0,509(11)	-0,175(8)	0,670(6)		
H432	0,395(11)	-0,225(7)	0,713(6)		
H433	0,426(11)	-0,260(7)	0,630(6)		
H241	0,248(11)	0,250(7)	0,722(6)		
H242	0,386(12)	0,204(8)	0,690(6)		
H243	0,344(11)	0,293(8)	0,662(6)		
H341	0,381(11)	0,144(8)	0,551(6)		
H342	0,337(11)	0,248(8)	0,520(6)		
H343	0,235(11)	0,169(8)	0,489(6)		
H441	0,043(11)	0,289(8)	0,630(6)		
H442	0,127(11)	0,331(8)	0,578(6)		
H443	0,013(11)	0,247(7)	0,535(6)		

zu Tabelle 3b)

	x	У	z	B(10 <sup>-20</sup> m <sup>2</sup> )	
Sb3	0,3344(1)	0,0162(1)	0,6830(1)	3,31(3)	
Sb4	0,1117(1)	0,0779(1)	0,6042(1)	3,33(3)	
C13	0,3336(19)	-0,1415(13)	0,6095(11)	3,4(5)	
C23	0,1942(21)	-0,1875(15)	0,5942(13)	4,1(5)	
C33	0,3830(26)	-0,1051(18)	0,5356(13)	6,6(7)	
C43	0,4373(22)	-0,2108(16)	0,6491(13)	5,1(6)	
C14	0,2109(20)	0,2140(14)	0,5900(12)	3,6(5)	
C24	0,2929(26)	0,2503(16)	0,6620(16)	6,5(6)	
C34	0,2984(31)	0,2024(20)	0,5268(18)	8,8(9)	
C44	0,0968(24)	0,2852(17)	0,5691(16)	6,5(7)	
<b>H</b> 231	0,129	-0,140	0,559	7,8(10)	
H232	0,153 (0,182)	-0,200 (0,197)	0,648 (0,638)		
H233	0,201 (0,190)	-0,253 (-0,233)	0,564 (0,571)		
H331	0,309 (0,325)	-0,060 (-0,095)	0,504 (0,512)		
H332	0,397	-0,168	0,502		
H333	0,478	-0,068	0,547		
H431	0,410 (0,400)	-0,228 (-0,238)	0,706 (0,707)		
H432	0,536 (0,515)	-0,178 (-0,176) 0,655 (0,655)			
H433	0,440 (0,439)	-0,274 (-0,271)	0,616 (0,625)		
<b>H241</b>	0,372 (0,333)	0,198 (0,205)	0,669 (0,698)		

	x	У	Z	B(10 <sup>-20</sup> m <sup>2</sup> )
H222	0.423 (0.408)	0.078 (0.076)	0.940 (0.929)	7.8(10)
H223	0.276	0.112	0.881	,,,(10)
H321	0.107 (0.084)	-0.078 (-0.054)	0,967 (0,960)	
H322	0,136	0,036	0,932	
H323	0,242 (0,215)	-0,009 (-0,038)	1,012 (1,001)	
H421	0,438	-0,088	0,872	
H422	0,356	-0,192	0,895	
H423	0,421 (0,393)	-0,114 (-0,119)	0,969 (0,946)	

Tabelle 3b) (Fortsetzung)

Tabelle 4 Daten zur Anisotropie der thermischen Schwingung mit Ausnahme der Wasserstoffatome. Es sind die Parameter  $U_{ij}(10^{-22} \text{ m}^2)$  des Temperaturfaktors  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + ... + 2U_{23}klb^*c^*)]$  aufgeführt.

a) Tetra(tert-butyl)tetrarsetan 1

	U11	$U_{22}$	$U_{33}$	U23	U18	U <b>12</b>
As1	3,23(5)	3,57(5)	4,27(5)	-0,59(4)	0,89(4)	0,04(4)
As2	3,47(5)	3,62(5)	3,11(4)	-0,34(4)	0,37(4)	0,20(4)
As3	3,06(4)	3,93(5)	3,61(4)	-0,34(4)	0,57(4)	-0,02(4)
As4	3,69(5)	3,20(5)	3,61(5)	-0,14(4)	0,45(4)	-0,02(4)
C11	3,3(5)	5,2(6)	6,0(6)	-0,4(5)	0,8(4)	0,1(5)
C21	3,5(6)	6,2(8)	10,1(9)	-0,5(7)	-0,7(6)	-1,7(6)
C31	4,1(6)	8,7(10)	8,7(8)	2,1(7)	3,6(6)	-0,2(6)
C41	4,7(6)	6,9(8)	7,6(8)	0,2(7)	0,4(7)	1,2(6)
C12	6,4(6)	5,1(6)	3,3(5)	-0,4(4)	0,1(5)	-0,7(5)
C22	6,1(8)	9,1(10)	5,1(6)	1,6(7)	-0,3(6)	-0,4(7)
C32	10,8(11)	11,6(12)	3,2(6)	-1,5(7)	1,8(6)	-2,7(9)
C42	10,9(12)	9,9(10)	6,8(8)	-2,4(8)	5,4(8)	4,5(9)
C13	4,7(6)	4,2(5)	3,4(5)	-0,7(4)	1,3(4)	1,1(5)
C23	4,6(7)	5,6(8)	6,9(8)	-3,1(6)	-0,2(6)	0,5(6)
C33	9,5(9)	6,6(8)	5,0(6)	-0,2(6)	2,7(7)	2,6(8)
C43	4,5(6)	4,9(7)	7,2(7)	0,1(6)	0,6(6)	1,1(6)
C14	5,0(6)	3,9(5)	4,9(6)	0,3(5)	0,8(5)	-0,5(5)
C24	5,0(7)	4,9(7)	9,9(9)	-0,4(7)	0,0(7)	-2,5(6)
C34	13,1(14)	5,2(8)	9,3(10)	-0,7(7)	7,6(10)	-1,4(8)
C44	7,4(8)	3,2(6)	8,7(9)	0,1(6)	0,3(7)	-0,3(6)

# Molekülstruktur

Abb. 1a und 1b zeigen die Moleküle von 1 und 2 in stereoskopischer Darstellung. Mit Ausnahme der Wasserstoffatome wurden einander entsprechende Atome aus beiden Verbindungen in gleicher Weise gekennzeichnet. Bei den Kohlenstoffatomen zeigt die letzte Ziffer, an welches Ringatom  $E_n$  (E = As, Sb; n = 1...4) die betreffende *tert*-Butylgruppe gebunden ist; für die Wasserstoffatome tritt eine dritte Laufzahl hinzu. Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 5 aufgeführt; Abb. 2 gibt gemittelte Strukturdaten wieder.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen bestätigen die zunächst angenommene Isotypie von 1 und 2. Wie bereits aus Molekularmassenbestimmungen und Massenspektren gefolgert [11, 20], liegen die Verbindungen als Tetramere vor. Die viergliedrigen Ringe sind gefaltet; die voluminösen organischen Substituenten besetzen pseudo-äquatoriale Positionen und stehen somit wie erwartet in der all-trans Konfiguration. Die Moleküle weisen zwar kein kristallographisches

	X	У	Z	${f B}(10^{-20}~{ m m^2}$
H242	0,235	0,246	0,710	7,8(10)
H243	0,337 (0,313)	0,319 (0,298)	0,661 (0,669)	
H341	0,219 (0,218)	0,185 (0,190)	0,482 (0,488)	
H342	0,367 (0,377)	0,144 (0,162)	0,537 (0,552)	
H343	0,353 (0,357)	0,263 (0,235)	0,510 (0,532)	
H441	0,053	0,265	0,512	
H442	0,130 (0,089)	0,357 (0,355)	0,568 (0,588)	
H443	0.023 (0.030)	0.278(0.275)	0.609 (0.578)	

zu Tabelle 3b)

zu Tabelle 4

b) Tetra(*tert*-butyl)tetrastibetan 2

	U11	$U_{22}$	$U_{23}$	U23	U13	U12
Sb1	3,72(8)	3,84(8)	4,78(8)	-0,57(7)	0,59(7)	0,16(7)
Sb2	3,73(8)	4,13(8)	3,56(8)	-0,50(7)	-0,08(6)	-0,15(7)
Sb3	3,53(7)	4,57(9)	4,68(8)	-0,59(7)	0,51(6)	-0,11(7)
Sb4	4,30(8)	3,92(8)	4,46(8)	0,04(7)	0,26(6)	-0,13(7)
C11	0,8(10)a)	6,3(16)	8,8(17)	2,1(13)	0,1(10)	-0,9 (9)
C21	3,7(13)	6,2(16)	11,6(22)	0,9(16)	-0,2(14)	-1,8(12)
C31	4,3(13)	7,7(17)	8,7(18)	1,1(14)	2,4(13)	-1,9(12)
C41	3,8(13)	6,3(16)	9,1(18)	2,5(14)	0,4(12)	-0,1(12)
C12	5,9(14)	7,1(17)	4,9(14)	-1,1(12)	-2,0(12)	0,6(13)
C22	8,6(19)	9,7(21)	5,1(14)	3,1(15)		-2,8(16)
C32	14,1(25)	11,1(23)	4,0(15)	-2,3(15)	1,8(15)	-4,9(20)
C42	19,7(35)	10,2(24)	6,5(19)	-2,4(17)	-7,9(21)	5,5(24)
C13	5,0(13)	4,6(12)	4,4(12)	0,2(10)	1,0(10)	3,3(10)
C23	6,9(16)	5,0(14)	6,3(16)	-2,8(12)	-4,4(14)	0,6(12)
C33	11,1(20)	7,9(18)	5,5(16)	-1,7(14)	2,9(15)	1,4(16)
C43	6,2(15)	6,6(16)	6,7(16)	0,2(13)	0,6(13)	1,7(13)
C14	4,3(13)	4,9(13)	6,3(15)	0,2(12)	2,8(12)	0,6(11)
C24	10,8(22)	3,2(13)	13,2(26)	1,4(16)	-3,5(19)	-4,0(15)
C34	13,0(25)	7,9(20)	15,6(29)	-0,3(20)	9,8(23)	-3,5(19)
C44	8,6(19)	6,2(17)	10,3(22)	0,2(16)	-1,6(17)	-1,2(15)

<sup>a</sup>) Eine Begründung für diesen physikalisch wenig sinnvollen Wert können wir nicht geben

Symmetrieelement auf; da aber die Verdrehungen der *tert*-Butylgruppen aus der idealen gestaffelten Konformation nur gering sind, bleibt die Punktgruppe  $\overline{42m}$ annähernd erhalten. Wegen der längeren intramolekularen Abstände ist die Abweichung bei 2 größer als bei 1 (Abb. 3, Tab. 6).

Element-Element-Bindungslängen aus charakteristischen Arsen- und Antimonverbindungen sind in Tab. 7 der anschließenden Publikation [28] und in Tab. 7 dieser Arbeit zusammengestellt. Für den Arsen-Arsen-Abstand in cyclischen Arsanen findet man Werte zwischen 240 und 246 pm; 1 liegt mit 244 pm somit im erwarteten Bereich. Die innerhalb sehr viel weiterer Grenzen schwankenden Bindungslängen bei Alkali-, Erdalkali- oder Übergangsmetall-polyarseniden und beim Element spiegeln wie bei den entsprechenden Antimonverbindungen die jeweils vorliegenden, unterschiedlichen Ladungs- und Koordinationsverhältnisse wider und können deshalb nur bedingt zum Vergleich herangezogen werden.





a) Tetra(tert-butyl)tetrarsetan 1



b) Tetra(tert-butyl)tetrastibetan 2

Abb. 1 Stereoskopische Darstellung der Moleküle von 1 und 2. Die Zeichnungen wurden mit dem Zeichenprogramm ORTEP [26f] erstellt. Die Schwingungsellipsoide der Schweratome enthalten 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit; der Radius der Wasserstoffatome beträgt willkürlich 10 pm



Abb. 2 Gemittelte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in den Molekülen von 1 und 2

Die Sb-Sb-Abstände von 282 pm in der hier untersuchten Verbindung 2 weichen nur geringfügig von den bei Distibanen (Tab. 7) beobachteten Werten zwischen 283 und 287 pm ab. Im Gegensatz zu Cyclobutan-Derivaten [39a], aber in Analogie zu Tetraphosphetanen [23, 40-42] und zum Tetrakis(trifluormethyl)-

#### Tetra(tert-butyl)tetrarsetan und Tetra(tert-butyl)tetrastibetan

Tabelle 5 Intramolekulare Bindungslängen (pm) und -winkel (°)

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen nur die Koordinatenungenauigkeit (Tab. 3), nicht den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tab. 1). Die Mittelwerte (M. W.) berechnen sich aus den Einzelwerten der jeweiligen Gruppe; die zugehörigen Standardabweichungen sind nach [27] ermittelt.

# a) Tetra(tert-butyl)tetrarsetan 1

Die mit den Koordinaten von Tab. 3a berechneten C-H-Abstände liegen zwischen 82 und 120 pm, die C-C-H-Winkel zwischen 98 und 118°, die H-C-H-Winkel zwischen 94 und 125°.

	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	M.W.
Asn-As(n+1)	244,4(1)	244,5(1)	244,4(1)	244,2(1)	244,4(1)
Asn-C1n	202,1(9)	202,4(8)	202,5(8)	201,6(9)	202,2(2)
C1nC2n C1nC3n C1nC4n	153,4(15) 154,4(16) 151,0(15)	152,2(16) 151,9(16) 151,1(18)	151,1(14) 151,1(15) 149,7(13)	150,9(15) 152,8(19) 151,7(15)	151,8(4)
As(n-1)-Asn-As(n+1)	86,4(1)	86,1(1)	86,4(1)	86,2(1)	86,3(1)
As(n-1)-Asn-Cln As(n+1)-Asn-Cln	100,6(3) 101,6(3)	101,4(3) 100,4(3)	102,1(2) 100,9(2)	100,8(3) 100,6(3)	101,1(2)
Asn-C1n-C2n	113,2(6)	113,5(6)	114,7(7)	114,5(7)	114,0(4)
Asn-C1n-C3n Asn-C1n-C4n	105,4(6) 105,3(7)	105,9(7) 105,7(7)	104,1(6) 106,5(6)	105,2(7) 105,4(7)	105,4(2)
C2n-C1n-C3n C3n-C1n-C4n C4n-C1n-C2n	111,5(9) 110,6(9) 110,5(8)	109,9(9) 111,0(9) 110,7(10)	110,6(8) 110,5(9) 110,3(8)	110,7(10) 109,5(9) 111,2(8)	110,6(2)

#### b) Tetra(tert-butyl)tetrastibetan 2

Die mit den Koordinaten von Tab. 3b berechneten C-C-H-Winkel liegen zwischen  $89^{\circ}$  und  $129^{\circ}$ . Aufgrund der beträchtlichen Reflexbreite von etwa 5° und der hohen isotropen Temperaturfaktoren der Kohlenstoffstome aus den *tert*-Butylgruppen, verbunden mit einem vergleichsweise geringen Streuvermögen, zeigen besonders die C-C-Abstände große Standardabweichungen.

	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	M.W.
	281,7(2)	281,4(2)	281,7(2)	282,1(2)	281,7(1)
Sbn-C1n	222,5(16)	222,7(19)	219,9(19)	220,4(20)	221,4(7)
C1n-C2n C1n-C3n C1n-C4n	151(3) 153(3) 155(3)	151(3) 153(3) 153(3)	154(3) 153(3) 154(2)	151(3) 150(3) 154(3)	153(1)
Sb(n-1)-Sbn-Sb(n+1)	84,8(1)	85,2(1)	84,9(1)	85,1(1)	85,0(1)
Sb(n-1)-Sbn-C1n Sb(n+1)-Sbn-C1n	98,3(6) 97,8(5)	99,3(6) 98,2(6)	100,9(5) 98,7(5)	97,7(5) 99,8(5)	98,8(4)
Sbn-C1n-C2n	115(1)	113(2)	113(1)	114(2)	114(1)
Sbn—C1n—C3n Sbn—C1n—C4n	107(1) 105(1)	107(1) 104(1)	104(1) 108(1)	107(2) 106(1)	106(1)
C2n-C1n-C3n C3n-C1n-C4n C4n-C1n-C2n	109(2) 110(2) 111(2)	108(2) 111(2) 113(2)	112(2) 109(2) 111(2)	110(2) 112(2) 107(2)	110(1)



Abb. 3 Parallelprojektion der Moleküle auf die Ausgleichsebene des viergliedrigen Rings

Tabelle 6 Entfernung (pm) der Atome von den Ausgleichsebenen und Winkel zwischen den Flächen normalen. Die Ausgleichsebenen werden durch die jeweils in der ersten Zeile aufgeführten Atomunter Beachtung einer angenäherten Molekülsymmetrie 42m festgelegt: Die vierzählige Drehinver sionsachse steht auf der jeweiligen Ebene L senkrecht; M und N entsprechen den Spiegelebenen

a) Te	tra( <i>tert</i> -butyl)te	trarsetan 1								
Eben	• L(1)			-						
As1	31,2	As2	-31,2	As3	31,2	As4	-31,2			
C11	-132,5	C12	133,7	C13	-131,8	C14	133,6			
Ebene	• M(1)									
As1	0,1	C11	0,1	As3	-0,1	C13	0,1			
C21		C23	-9,7	As2	-168,4	As4	166,0			
Ebene	• N(1)									
As2	-0,7	C12	0,4	$\mathbf{As4}$	0,7	C14	-0,4			
C22	1,7	C24	-0,2	As1	-167,2	As3	166,5			
Wink	el zwischen den	Flächenno	rmalen							
L-M	( <b>1</b> ) 89,0°; L-2	N(1) 90,4°;	M-N(1) 89,	8°						
b) Te	tra( <i>tert</i> -butyl)te	- trastibetan	2							
Ebene	e L(2)									
Sb1	41,5	Sb2	-41,7	Sb3	41,7	Sb4	-41,6			
C11	-141,9	C12	139,3	C13	-133,9	C14	137,8			
Ebene	• M(2)									
Sb1	1,6	C11	0,9	Sb3	-1,6	C13	1,0			
C21	-4,1	C23	-13,4	Sb2	-190,8	Sb4	189,3			
Ebene	• N(2)									
Sb2	0,6	C12	-0,4	Sb4	-0,6	C14	0,4			
C22	0,8	C24	-8,8	Sb1	-192,9	Sb3	188,0			
Wink	Winkel zwischen den Flächennormalen									
L-M	L-M(2) 89,3°; L-N(2) 91,4°; M-N(2) 90,7°									

Antin		
elementaren		
in.		
pur	ählt	ĺ
ibanen, in Polyantimoniden	ige wichtige Vertreter ausgew	
lysti	r ein	
d Po	nu t	
m -	urdeı	
Ä	n w	
°) in	unge	
kel (	oindı	ĺ
-winl	Verl	
pur	chen	
u) 1	allise	
n (p	rmet	
änge	inte	
ngsl	eren	
Sindu	and	
he I	pun	
stisc	[29]	
kteri	asen	
hara.	l-Phi	
G C	Zint	
alle 7	den	
Tabe	Bei	ļ

6 Z. anorg. allg. Chemie. Bd. 486.

			5 5 5	ء ج ح	12
v erbindung	Art der verknuprung	$a_{Sb-Sb}$		A 20-20-K	
01	gefalteter Vierring	281,7(1) <sup>a</sup> )	$85,0(1)^{a})$	$98,8(4)^{a}$ )	
$(\mathrm{H_5C_6})_4\mathrm{Sb_2}$	Hantel	284, 4(1)	[	96,3 <sup>a</sup> )	[12, 13]
$[(H_3C)_3Si]_4Sb_2$	Hantel	286,7(1)	1	96,6 <sup>a</sup> )	[13]
$[(CH_3)_2H_2C_4Sb]_2$	Hantel	283,5(1)	I	91,4(1) 92,2(1)	[14]
Ca <sub>11</sub> Sb <sub>10</sub>	ebener Vierring; Hantel	300 295 <sup>b</sup> )	90	I	[30]
$\mathrm{Sr_{2}Sb_{3}}$	Sb <sub>6</sub> -Kette	$288, 7(4) \dots 300, 6(4)$	$103, 3(1) \dots 108, 7(1)$	I	[31]
$CaSb_2$	ebene Zickzack-Kette	291,5(1); 293,9(1)	c)	I	[32]
RbSb	geschraubte Kette	285, 2(3); 286, 4(3)	116,93(8); 109,72(6)	1	[33]
$\mathbf{NaSb}$	geschraubte Kette	285,7(14); 284,5(14)	с)	I	[34]
BaSh <sub>3</sub>	gewelltes Netz aus 14gliedr. Ringen	284,9(3); 284,4(3)	96,63; 113,06; $99,98^{b}$	I	[35]
Na <sub>3</sub> Sb <sub>7</sub> · 3 crypt	Sb <sub>7</sub> ³Nortricyclen	$269,3(4)\dots 288,0(4)$	$59,3(1)\dots 60,8(1)$ $96,9(1)\dots 106,1(1)$	I	[36]
IrSb <sub>3</sub>	ebener Vierring	290, 4(18)	90	I	[37]
α-Sb	gewelltes Netz aus 6-gliedr. Ringen	290,8 <sup>b</sup> )	95,58 <sup>b</sup> )	I	[38]
					-

<sup>a</sup>) Mittelwert <sup>b</sup>) Standardabweichung nicht angegeben <sup>c</sup>) Wert nicht angegeben

tetrarsetan [43] sind bei 1 und 2 die Element-Element-Bindungen im Vergleich zur offenkettigen Verknüpfung nicht verlängert. Nur geringfügige Aufweitungen beobachtet man bei Tetrasiletanen [44, 45] und beim Octaphenyltetragermetan [46].

Der mittlere E—C-Abstand (1 202,2(2); 2 221,4(7) pm) weicht etwas von der mit 200 bzw. 217 pm [2] angegebenen Summe der Kovalenzradien ab und unterscheidet sich noch deutlicher von dem im Mittel kleineren Wert, wie er mit 196 pm am 2, 4-Di(*tert*-butyl)-1, 3-dimethyl-2, 4-bis(trimethylsiloxy)-1, 3-diarsetan [47], am Pentamethylpentarsolan [18] und am Hexaphenylhexarsenan [48] bzw. mit 216 pm am Tri(p-tolyl)- [49] und am Tris(2, 6-dimethylphenyl)stiban [50], am Tetraphenyldistiban [12, 13] und am 2, 2', 5, 5'-Tetramethyldistibolyl [14] sowie an anderen, ähnlichen Verbindungen [51] beobachtet wurde. Sieht man von den Trifluormethyl-Derivaten [43, 52] ab, so treten ähnlich lange E—C-Bindungen auch im Ring des bereits erwähnten Diarsetans (As—C: 205 pm [47]) und in Cyclopentadienylstibanen (Sb—C: 225 pm [53], 228 pm [54]) auf. Wir nehmen an, daß bei 1 und 2 sterische Wechselwirkungen, insbesondere der enge intramolekulare Kontakt (Tab. 8) zwischen den Methylgruppen von C2n und den Ringatomen

Tabelle 8 Wichtige intra- und intermolekulare Kontaktabstände (pm) in 1 (E = As) und 2 (E = Sb) Die Tabelle enthält nur Werte, die kürzer als die um 20 pm erhöhten Summen der van-der-Waals-Radien sind. In b) gehört das jeweils zuerst genannte Atom zur asymmetrischen Einheit; das zweite wurde durch die angegebene Symmetrieoperation erzeugt

	1	2		1	2		1	2
E1-E3	334	381	E1-C24	354	383	E1C32	384	419
E2 - E4	335	380	E1-C22	355	386	E2 - C31	389	421
E1C14	344	386	E2-C21	354	382	E2-C43	394	440
E1-C12	347	386	E2-C23	356	380	E3-C42	383	421
E2-C11	347	382	E3 - C22	351	378	E3-C34	384	413
E2-C13	349	388	E3-C24	353	383	E4C33	374	405
E3 - C12	344	383	E4-C23	360	388	E4-C41	379	418
E3C14	345	380	E4 - C21	353	385	C41-C44	418	>420
E4-C13	346	383	E1-C44	383	422	C33 - C34	414	>420
E4-C11	344	384						
b) intermo	lekular							
-x; y-1/2	2; -z+3/2		-x; -y; -x	z+1		-x+1;y+1	1/2; -z+	3/2
	1	2		1	2		1	2
E2C41	> 420	431	C21 - C34	420	> 420	C22 - C43	394	402
E2-C44	> 420	<b>428</b>	C41-C33	. 389	392	C24 - C42	408	415
C31 - C24	> 420	418	C23 - C44	399	408	C24 - C43	375	405
C32 - C44	389	386						
C42-C41	415	397	-x; -y; -x	z+2		-x+1; -y	-z+1	
C43 - C31	418	>420		1	2		1	2
C43 - C41	407	> 420	C31-C32	415	417	C33-C33	405	408
			C32-C32	401	419	C33 - C34	378	375
	2; z+1/2							
c; -y+1/2								
x; -y+1/2	1	2						

E (n  $\pm$  1), die bezüglich der En-C1n-Bindung synclinal zueinander stehen, für die Aufweitung verantwortlich sind. Unsere Vermutung wird durch unterschiedliche Winkel an den tertiären Kohlenstoffatomen C1n gestützt: In beiden Verbindungen weichen die Mittelwerte für die Winkel E-C1n-C2n und E-C1n-C3n bzw. E-C1n-C4n mit 114°/114° und 105°/106° stark voneinander ab. Auch im Tetrakis(trifluormethyl)tetraphosphetan, das die gleiche Molekülstruktur besitzt [40], sind die analogen P-C-F-Winkel vergrößert.

In 1 und 2 gehorcht die Anordnung der Ringatome innerhalb der Fehlergrenzen der Symmetrie 42m (Abb. 3, Tab. 6). Nach ALLMANN [6] sind in derartigen cyclischen Systemen, die bei gerader Anzahl von Atomen die Symmetrie  $D_{(n/2)d}$ erfüllen, der Bindungswinkel  $\delta(E-E-E)$ , der Torsionswinkel  $\varphi(E-E-E-E)$ und damit beim Vierring auch der Faltungswinkel  $\eta$  voneinander abhängig, so daß durch einen der drei Parameter allein die Konformation eindeutig charakterisiert ist.

Ungeachtet der Tatsache, daß sich die Substituenten an einem ebenen Vierring sehr stark behindern würden, kann, da transannulare Methyl-Methyl-Kontakte fehlen (Tab. 8a), eine van-der-Waals-Abstoßung zwischen den tert-Butylgruppen in 1,3-Stellung die mit 139°/133° beträchtliche Ringfaltung nicht in vollem Ausmaß erklären. Wie DONOHUE [56] beim Tetrakis(trifluormethyl)tetraphosphetan führen deshalb auch wir die Abweichung von der Planarität mit auf die Torsionsspannung (Pitzer-Spannung) zurück; sie ist bestrebt, die von zwei benachbarten Ringatomen ausgehenden homonuklearen Bindungen von der ekliptischen in die synclinale Anordnung mit einem Torsionswinkel  $|\overline{\varphi}|(E-E-E-E)$ von 28,7°/32,9° zu bringen. Mit der Drehung wächst der entsprechende Winkel  $|\overline{\varphi}|(E-E-E-C)$  von ungefähr 90° auf 129°/131°; gleichzeitig verkleinert sich die gegenseitige Verdrillung der Substituenten  $|\overline{\varphi}|(C-E-E-C)$  von annähernd 180° auf 130°/131°. Wechselwirkungen mit freien Elektronenpaaren, deren Lage allerdings nur schwierig experimentell zu bestimmen [57a] und deren sterischer Einfluß schwer zu fassen ist [57b], sollten den Ring in gleicher Weise deformieren. Auch beim Cyclobutan wird die Minimalisierung der Torsionsenergie als wichtige treibende Kraft für die Faltung des Rings angesehen [39b].

Viergliedrige Isocyclen der vierten Hauptgruppe sind wesentlich weniger gefaltet, wenn zwei voluminöse Substituenten an jedes Ringatom gebunden sind. So betragen die Faltungswinkel beim Octaphenyltetrasiletan [45] und beim Octaphenyltetragermetan [46] nur 167,2° bzw. 176,1°. Im all-trans konfigurierten Tetra(*tert*-butyl)-tetramethyltetrasiletan [44] mit jeweils nur einer sterisch anspruchsvollen Gruppe, die wie in 1 und 2 ebenfalls pseudo-äquatorial angeordnet ist, entfällt diese Einschränkung, und der Vierring ist mit 143,2° stark gefaltet. In diesem Bereich um 140° ordnen sich auch die hier diskutierten Verbindungen 1 und 2 ein, da sie neben dem freien Elektronenpaar mit der *tert*-Butylgruppe nur einen voluminösen Substituenten am Arsen- oder Antimonatom enthalten.

Bei <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen in nematischer Phase [58] wurde für Tetra(*tert*-butyl)tetraphosphetan ein Diederwinkel von 143,8° ermittelt. Ein Vergleich mit 1 und 2 zeigt, daß sich die Faltung mit steigender Ordnungszahl der Ringatome monoton verstärkt. Zur Erklärung dieses Befundes nehmen wir zunächst an, daß sich einander gegenüberliegende Ringatome bis auf einen die Faltung begrenzenden Gleichgewichtsabstand nähern und drücken den Bindungswinkel  $\delta(\mathbf{E}-\mathbf{E}-\mathbf{E})$  durch das Verhältnis von ungebundenem Abstand  $d(\mathbf{E}\cdots\mathbf{E})$  zur Bindungslänge  $a(\mathbf{E}-\mathbf{E})$  aus:  $\delta = 2 \arctan(d/2a)$ . Unter der Voraussetzung, daß d im wesentlichen dem van-der-Waals-Radius  $r_{\rm vdW}$ , a jedoch dem kovalenten Radius  $r_{\rm kov}$  proportional ist, erwartet man unter Verkleinerung des Winkels  $\delta$  eine Verstärkung der Faltung für fallende Werte des Quotienten  $r_{\rm vdW}/r_{\rm kov}$ . Durch Einsetzen der in der Literatur [55] angegebenen Größen wird der beobachtete Gang in den Bindungswinkeln qualitativ bestätigt. Auch die kürzlich röntgenstrukturanalytisch ermittelten Werte des Tetra(*tert*-butyl)tetraphosphetans [60] fügen sich gut ein.

# Kristallstruktur

Abb. 4 zeigt am Beispiel des Tetrarsetans 1 die für beide Verbindungen nahezu gleiche Verteilung der Moleküle in der Elementarzelle. In Abb. 5a sind sie näherungsweise als tetragonal verzerrte, tetraedrische Anordnungen von kugelförmigen *tert*-Butylgruppen dargestellt. Die Schraubenachsen reihen die Moleküle bzw. Tetraeder zu Strängen auf; diese werden durch Gleitspiegelungen zu Schichten gefügt, die dann über Translationen entlang [100] gestapelt sind.

Ein detaillierteres Bild ergibt sich, wenn man die Packung der kugelförmigen tert-Butylgruppen allein betrachtet, deren Zentren durch die Lagen der tertiären Kohlenstoffatome festgelegt sind. Bei einer Blickrichtung entlang [001] (Abb.5b) lösen sich die oben angesprochenen Schichten von Molekülen zu Doppelschichten aus tert-Butylgruppen auf. Die zugehörigen Einzelschichten A und **B** werden über Symmetriezentren ineinander überführt; ihre jeweilige Höhe wird bei einer mittleren Abweichung [27] von 0,03 durch eine x-Koordinate von  $\pm 0,24/\pm 0,25$  charakterisiert.



Abb. 4 Anordnung der Moleküle in den Elementarzellen, dargestellt am Beispiel von 1 Zur besseren Übersicht haben wir nicht nur die zur Elementarzelle gehörenden vier, sondern insgesamt sechs Moleküle aus verschiedenen Doppelschichten (siehe Text) eingezeichnet; die Wasserstoffatome sind nicht wiedergegeben





a) Schiefe Parallelprojektion entlang [100]. Die tert-Butylgruppen sind als Kugeln wiedergegeben; unterschiedliche Strichstärken kennzeichnen b) Blickrichtung [001]. Bei den tert-Butylgruppen wurde auf die Wiedergabe der Kugelumrisse verzichtet und nur die Position des jeweiligen tertiären Kohlenstoffatoms eingezeichnet. Zusätzlich ist die z-Koordinate angegeben. Die unterschiedlichen Strichstärken entsprechen Abb. 5a ihre Zugehörigkeit zu den im Text erläuterten Einzelschichten A und B. Ihre Zentren spannen die eingezeichneten, verzerrten Tetraeder auf.

Abb. 5a und die in Tab. 8b zusammengestellten Kontaktabstände lassen erkennen, daß zwar bei der Stapelung der Einzelschichten A und B entlang [100] die Prinzipien der dichtesten Kugelpackung gewahrt sind, innerhalb einer solchen Einzelschicht aber die Koordinationszahl einer einzelnen *tert*-Butylgruppe im Mittel kleiner als sechs ist.

Überraschenderweise wurde das hier diskutierte Packungsprinzip von VEITH und RECKTENWALD [59] auch an einem Derivat des zweiwertigen Zinns der Zusammensetzung  $[(CH_3)_3C-N]_3[(CH_3)_3AlO]Sn_4$  erkannt. Die Zinn- und Stickstoffatome bilden mit dem Sauerstoffatom ein Cubangerüst mit alternierend angeordneten Metall- und Nichtmetallatomen. Da die Stickstoffatome *tert*-Butylgruppen tragen und an das Sauerstoffatom ein ähnlich großes Trimethylalan-Molekül koordiniert ist, ordnen sich die voluminösen Substituenten wie in 1 und 2 verzerrt tetraedrisch an und führen trotz eines völlig verschiedenen inneren Aufbaus der Moleküle zur gleichen Packung.

Die tert-Butylgruppe an E3 weist die kürzesten intermolekularen Kontaktabstände auf (Tab. 8b). Da sie auch am weitesten von der idealen gestaffelten Konformation abweicht (Tab. 6 u. 9; Abb. 3), dürften die unterschiedlichen Torsionswinkel auf Packungseffekte zurückzuführen sein.

Tabelle 9 Beschreibung der Molekülkonformationen durch Torsionswinkel. Das Vorzeichen eines Winkels  $\varphi(A-B-C-D)$ ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A-B durch eine Drehung im Uhrzeigersinn mit C-D zur Deckung gebracht wird. Die Diederwinkel an den gefalteten Vierringen betragen 139,0°/132,7°

	1	2		1	2
$\varphi(\mathbf{E}-\mathbf{E}-\mathbf{E}-\mathbf{E})$	±28,7°	±32,9°			-
$\varphi(C11 - E1 - E2 - C12)$		-131,9°	q(E4-E1-C11-C21)	$+45,4^{\circ}$	$+43,1^{\circ}$
φ(C12-E2-E3-C13)	$+130,0^{\circ}$	$+130,4^{\circ}$	$\varphi(E1-E2-C12-C22)$	-44,3°	$-44.8^{\circ}$
$\varphi(C13-E3-E4-C14)$	129,6°	-127,6°	$\varphi(E2-E3-C13-C23)$	$+40,7^{\circ}$	$+36,9^{\circ}$
φ(C14-E4-E1-C11)	$+129,9^{\circ}$	$+133,0^{\circ}$	$\varphi(E3-E4-C14-C24)$	$-43,4^{\circ}$	$-46,5^{\circ}$
q(E4 - E1 - E2 - C12)	$+128,5^{\circ}$	$+130,5^{\circ}$	q(E2-E1-C11-C21)	-43,1°	$-42,7^{\circ}$
$\varphi(E1 - E2 - E3 - C13)$	$-129,1^{\circ}$	$-130,9^{\circ}$	$\varphi(E3-E2-C12-C22)$	$+43,8^{\circ}$	$+41,7^{\circ}$
$\varphi(E2-E3-E4-C14)$	$+128,7^{\circ}$	$+132,2^{\circ}$	$\varphi(E4-E3-C13-C23)$	$-47,9^{\circ}$	-49,6°
$\varphi(E3-E4-E1-C11)$	-129,9°	$-130,0^{\circ}$	$\varphi(E1-E4-C14-C24)$	$+44,7^{\circ}$	$+39,8^{\circ}$
¢(E3-E2-E1-C11)	$+128,8^{\circ}$	$+130,6^{\circ}$	$\overline{\varphi}(\mathbf{E} - \mathbf{E} - \mathbf{E} - \mathbf{C})$	$\pm 129,2^{\circ}$	$\pm 131,1^{\circ}$
¢(E4-E3-E2-C12)	$-129,6^{\circ}$	$-131,7^{\circ}$	$\overline{\varphi}(C-E-E-C)$	$\pm 130,2^{\circ}$	$\pm 130,7^{\circ}$
$\varphi(E1 - E4 - E3 - C13)$	$+130,3^{\circ}$	$+133,2^{\circ}$			
φ(E2-E1-E4-C14)	$-128,9^{\circ}$	$-129,8^{\circ}$		-	

# Experimenteller Teil

1,2-Dimethoxyäthan (DME) wurde zunächst über Natrium in Gegenwart von Benzophenon vorgetrocknet und anschließend über Lithiumalanat destilliert; als Schutzgas diente Reinstargon. Positive  $\delta$ -Werte geben chemische Verschiebungen zu tieferem Feld an.

Tetra (tert-butyl) tetrarsetan 1 (H.-J. W.). Man löst 2,2 g (16,4 mmol) tert-Butylarsan [21] in 20 ml DME und tropft bei Raumtemperatur unter Rühren 24 ml (33,6 mmol) einer 1,4-molaren ätherischen Methyllithiumlösung zu. Die Reaktionslösung färbt sich zunächst rot; nach Überschreiten des einfachen Molverhältnisses fällt rotes Dilithium-(tert-butyl)arsenid aus. Unter Rühren tropft man nun zu der auf  $-30^{\circ}$  gekühlten Suspension eine Lösung von 3,3 g (16,3 mmol) (tert-Butyl)dichlorarsan<sup>1</sup>) [21] in 20 ml DME. Nach dem Auftauen wird das gebildete, farblose Lithiumchlorid abfiltriert

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Nach [21] dargestelltes (*tert*-Butyl)dichlorarsan enthält trotz mehrfacher fraktionierter Destillation noch geringe Mengen an Arsentrichlorid und Di(*tert*-butyl)chlorarsan.

und das Lösungsmittelgemisch bei  $+20^{\circ}$ C im Vakuum abdestilliert. Nach dem Umkristallisieren aus wenig DME ( $+20^{\circ}$ C/ $-30^{\circ}$ C) erhält man farblose Kristalle.

Ausbeute: 2,0 g (3,8 mmol); 46%.

Schmp.: 142-143°C (im abgeschmolzenen Röhrchen; Lit. [20]: 144,5-146°C); farblose, oxydationsempfindliche Kristalle.

Molekularmasse (kryoskopisch in Benzol): ber. 528,2; gem. 492.

Raman-Spektrum (Gerät: Cary 83; Erregerwellenlänge 514,5 nm; Pulver im abgeschmolzenen Duranglasröhrchen, Argonatmosphäre): 2961 vw, 2937 mw, 2919 vw, 2892 m, 2864 mw, 2774 vw, 2715 vw, 1464 w(b), 1437 w, 1388 w, 1363 vw, 1209 w, 1165 ms, 1160 ms, 1013 w, 938 mw, 804 ms, 801 ms, 522 s, 400 vw, 389 w, 309 m, 292 s, 259 vw(b), 222 mw, 160 vs, 125 ms, 113 s, 86 s.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Lösungsmittel  $C_6D_6$ , Standard TMS int.):  $\delta = 1,35$  ppm.

<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (Lösungsmittel und Standard C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>,  $\delta^{13}C = 128,0$  ppm): C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  $\delta = 30,7$  ppm; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  $\delta = 30,8$  ppm.

#### Tetra(tert-butyl)tetrastibetan 2

Die Synthese der Verbindung aus (tert-Butyl)dichlorstiban und Magnesium (H. J. B. u. H. K.) wurde bereits früher beschrieben [10]; durch Sublimation im Hochvakuum bei einer Badtemperatur von 60 bis 80°C kann sie weiter gereinigt werden. Die dabei gebildeten gelben Kristalle sind lichtempfindlich; pulverisierte Proben färben sich im diffusen Tageslicht innerhalb weniger Stunden braun. Die Aufnahme eines Raman-Spektrums war aus diesem Grund nicht möglich. Unter Lichtausschluß ist auch nach Wochen bei 20°C keine Veränderung festzustellen; bei Luftzutritt wandelt sich die Verbindung in ein farbloses Pulver um.

Schmp.: 134-136 °C (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon; unter teilweiser Zersetzung). <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Lösungsmittel C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, Standard TMS int.):  $\delta = 1,56$  ppm.

<sup>13</sup>C-{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum (Lösungsmittel und Standard C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  $\delta$  = 35,5 ppm; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  $\delta$  = 22,3 ppm.

Die Berechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Marburg mit der Anlage Telefunken TR 440 durchgeführt. Wir danken Herrn Dr. W. MASSA für seine Hilfe bei der Sammlung der Datensätze, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln.

#### Literatur

- L. MAIER, in G. M. KOSOLAPOFF u. L. MAIER (Hrsg.), Organic Phosphorus Compounds, Bd. 1, S. 289, Wiley-Interscience, New York 1972; M. BAUDLER, Pure Appl. Chem. 52, 755 (1980).
- [2] G. O. DOAK U. L. D. FREEDMAN, Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth, Wiley-Interscience, New York 1970; M. WIEBER, in: Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, 8. Aufl., Sb Organoantimony Compounds, Teil 2, Springer-Verlag, Berlin 1981.
- [3] S. SAMAAN, in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XIII/8, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1978; F. KOBER, Chemiker-Ztg. 105, 199 (1981).
- [4] L. R. SMITH u. J. L. MILLS, J. Organomet. Chem. 84, 1 (1976).
- [5] A. TZSCHACH u. J. HEINICKE, Arsenheterocyclen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1978.
- [6] R. ALLMANN, in A. L. RHEINGOLD (Hrsg.), Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements, S. 25, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1977.
- [7] R. RICHTER, J. KAISER, J. SIELER, H. HARTUNG U. C. PETER, Acta Crystallogr. B 33, 1887 (1977); J. LEX U. M. BAUDLER, Z. anorg. allg. Chem. 431, 49 (1977); W. HÖNLE U. H. G. V. SCHNERING, Z. anorg. allg. Chem. 440, 171 (1978); W. HÖNLE U. H. G. V. SCHNERING, Z. anorg. allg. Chem. 442, 107 (1978); H. G. V. SCHNERING U. W. MAY, Z. Naturforsch. B 33, 698 (1978); G. BECKER, O. MUNDT U. M. RÖSSLER, Z. anorg. allg. Chem. 468, 55 (1980); K.-F. TEBBE, Z. anorg. allg. Chem. 468, 202 (1980).

- [8] G. THIELE, G. ZOUBEK, H. A. LINDNER U. J. ELLERMANN, Angew. Chem. 90, 133 (1978);
   H. G. V. SCHNERING, D. FENSKE, W. HÖNLE, M. BINNEWIES U. K. PETERS, Angew. Chem. 91, 755 (1979).
- [9] K. ISSLEIB U. A. BALSZUWEIT, Z. anorg. allg. Chem. 418, 158 (1975); H. J. BREUNIG, V. BREUNIG-LYRITI U. T. P. KNOBLOCH, Chemiker-Ztg. 101, 399 (1977); H. J. BREUNIG U. T. P. KNOBLOCH, Z. anorg. allg. Chem. 446, 119 (1978); H. J. BREUNIG, Z. Naturforsch. B 33, 244 (1978); H. J. BREUNIG, Z. Naturforsch. B 33, 990 (1978); H. J. BREUNIG U. W. KANIG, J. Organomet. Chem. 186, C5 (1980).
- [10] H. J. BREUNIG U. W. KANIG, Chemiker-Ztg. 102, 263 (1978).
- [11] H. J. BREUNIG, Z. Naturforsch. B 33, 242 (1978).
- [12] K. v. DEUTEN u. D. REHDER, Crystal Struct. Commun. 9, 167 (1980).
- [13] G. BECKER, H. FREUDENBLUM U. C. WITTHAUER, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- [14] A. J. ASHE, III, W. BUTLER u. T. R. DIEPHOUSE, J. Amer. Chem. Soc. 103, 207 (1981).
- [15] G. BECKER u. M. RÖSSLER, Z. Naturforsch. B 37, 91 (1982).
- [16] K. ISSLEIB u. A. BALSZUWEIT, Z. anorg. allg. Chem. 419, 87 (1976).
- [17] P. CHOUDHURY, M. F. EL-SHAZLY, C. SPRING U. A. L. RHEINGOLD, Inorg. Chem. 18, 543 (1979).
- [18] J. H. BURNS u. J. WASER, J. Amer. Chem. Soc. 79, 859 (1957).
- [19] J. J. DALY U. F. SANZ, Helv. Chim. Acta 53, 1879 (1970); 56, 561 (1973).
- [20] A. TZSCHACH u. V. KIESEL, J. prakt. Chem. 313, 259 (1971).
- [21] G. BECKER, G. GUTEKUNST u. H.-J. WESSELY, Z. anorg. allg. Chem. 462, 113 (1980).
- [22] M. BAUDLER u. P. BACHMANN, Angew. Chem. 93, 112 (1981).
- [23] M. BAUDLER, J. HELLMANN, P. BACHMANN, K.-F. TEBBE, R. FRÖHLICH U. M. FEHÉR, Angew. Chem. 93, 415 (1981); vgl. auch die ähnliche Synthese von Polyphosphanen: M. BAUDLER, Y. AKTALAY, J. HAHN U. E. DÄRR, Z. anorg. allg. Chem. 473, 20 (1981).
- [24] K. ISSLEIB, B. HAMANN u. L. SCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. 339, 298 (1965).
- [25] A. I. KITAIGORODSKII, Organic Chemical Crystallography, Consultants Bureau, New York 1961.
- [26] a) U. MÜLLER, R. SCHMIDT U. W. MASSA, CADLP, Programm zur LP-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg 1979; b) P. MAIN, MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data, York 1980; c) G. M. SHELDRICK, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976; d) D. T. CROMER U. J. B. MANN, Acta Crystallogr. A 24, 321 (1968); e) D. T. CROMER U. D. LIBERMANN, J. Chem. Phys. 53, 1891 (1970); f) C. K. JOHNSON, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.
- [27] G. H. STOUT U. L. H. JENSEN, X-ray Structure Determination, A Practical Guide, S. 423, Macmillan, New York 1968.
- [28] G. BECKER, G. GUTEKUNST u. C. WITTHAUER, Z. anorg. allg. Chem. 486, 90 (1982).
- [29] Übersicht: H. SCHÄFER, B. EISENMANN u. W. MÜLLER, Angew. Chem. 85, 742 (1973); vgl. auch: H. G. v. SCHNERING, Angew. Chem. 93, 44 (1981).
- [30] K. DELLER U. B. EISENMANN, Z. Naturforsch. B 31, 29 (1976).
- [31] B. EISENMANN, Z. Naturforsch. B 34, 1162 (1979).
- [32] K. DELLER U. B. EISENMANN, Z. anorg. allg. Chem. 425, 104 (1976).
- [33] H. G. v. SCHNERING, W. HÖNLE U. G. KROGULL, Z. Naturforsch. B 34, 1678 (1979).
- [34] D. T. CROMER, Acta Crystallogr. 12, 41 (1959); s. auch: W. HÖNLE u. H. G. v. SCHNERING, Z. Kristallogr. 155, 307 (1981).
- [35] K. DELLER U. B. EISENMANN, Z. Naturforsch. B 33, 676 (1978).
- [36] D. G. ADOLPHSON, J. D. CORBETT U. D. J. MERRYMAN, J. Amer. Chem. Soc. 98, 7234 (1976).
- [37] A. KJEKSHUS u. G. PEDERSEN, Acta Crystallogr. 14, 1065 (1961).
- [38] J. DONOHUE, The Structures of the Elements, S. 307, Wiley, New York 1974.
- [39] a) F. A. COTTON U. B. A. FRENZ, Tetrahedron 30, 1587 (1974); b) R. M. MORIARTY, Topics Stereochem. 8, 271 (1974).
- [40] G. J. PALENIK u. J. DONOHUE, Acta Crystallogr. 15, 564 (1962).
- [41] J. C. J. BART, Acta Crystallogr. B 25, 762 (1969).

Tetra(tert-butyl)tetrarsetan und Tetra(tert-butyl)tetrastibetan

- [42] F. SANZ U. J. J. DALY, J. Chem. Soc. A 1971, 1083.
- [43] N. MANDEL u. J. DONOHUE, Acta Crystallogr. B 27, 476 (1971).
- [44] C. J. HURT, J. C. CALABRESE u. R. WEST, J. Organomet. Chem. 91, 273 (1975).
- [45] L. PÁBKÁNYI, K. SASVÁRI u. I. BARTA, Acta Crystallogr. B 34, 883 (1978).
- [46] L. Ross u. M. DRÄGER, J. Organomet. Chem. 199, 195 (1980).
- [47] G. BECKER u. G. GUTEKUNST, Z. anorg. allg. Chem. 470, 157 (1980).
- [48] K. HEDBERG, E. W. HUGHES u. J. WASER, Acta Crystallogr. 14, 369 (1961).
- [49] A. N. SOBOLEV, I. P. ROMM, V. K. BELSKY U. E. N. GURYANOVA, J. Organomet. Chem. 179, 153 (1979).
- [50] A. N. SOBOLEV, I. P. ROMM, V. K. BELSKY, O. P. SYUTKINA U. E. N. GURYANOVA, J. Organomet. Chem. 209, 49 (1981).
- [51] J. BORDNER, B. C. ANDREWS U. G. G. LONG, Crystal Struct. Commun. 3, 53 (1974); L. G. KUZ'-MINA, N. G. BOKH, T. V. TIMOFEEVA, YU. T. STRUCHKOV, D. N. KRAVTSOV U. S. I. POMBRIK, Zh. Strukt. Khim. 19, 328 (1978).
- [52] H. J. M. BOWEN, Trans. Faraday Soc. 50, 463 (1954).
- [53] M. BIRKHAHN, P. KROMMES, W. MASSA u. J. LORBERTH, J. Organomet. Chem. 208, 161 (1981).
- [54] O. MUNDT u. G. BECKER, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- [55] J. E. HUHEEY, Inorganic Chemistry, S. 184, Harper and Row, New York 1975; F. A. COTTON u. G. WILKINSON, Anorganische Chemie, 2. Aufl., S. 97, 107, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- [56] J. DONOHUE, Acta Crystallogr. 15, 708 (1962).
- [57] a) P. COPPENS, Angew. Chem. 89, 33 (1977); b) J. GALY, G. MEUNIER, S. ANDERSSON u. A. ÅSTRÖM, J. Solid State Chem. 13, 142 (1975).
- [58] J. P. Albrand, A. Cogne, D. Gagnaire u. J. B. Robert, Mol. Phys. 31, 1021 (1976).
- [59] M. VEITH u. O. RECKTENWALD, Z. Naturforsch. B 36, 144 (1981).
- [60] W. WEIGAND, A. W. CORDES U. P. N. SWEPSTON, Acta Crystallogr. B 37, 1631 (1981).

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Mai 1981.

Anschr. d. Verf.: Dr. OTTO MUNDT, Prof. Dr. GERD BECKER u. Stud.-Ref. HANS-JÜRGEN WESSELY, Fachbereich Chemie d. Philipps-Univ., Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg, Dr. HANS JOACHIM BREUNIG u. Dipl.-Chem. HELMUT KISCHKEL, Fachbereich 03 (Chemie) d. Univ., Postfach 330440, D-2800 Bremen 33