

Trimethylsilylverbindungen der Vb-Elemente. IV [1]

Synthese und Struktur des Lithium-bis(trimethylsilyl)-antimonids · DME

Von G. BECKER, A. MÜNCH und C. WITTHAUER

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität; Sonderforschungsbereich 127

Inhaltsübersicht. Tris(trimethylsilyl)stiban reagiert mit Methylolithium in 1,2-Dimethoxyäthan (DME) zu Lithium-bis(trimethylsilyl)antimonid · DME **1** und Tetramethylsilan. Das Antimonid **1** kristallisiert tetragonal in der azentrischen Raumgruppe $I\bar{4}2d$ mit den bei der Meßtemperatur von -85°C bestimmten Abmessungen der Elementarzelle: $a = 1004,95(2)$; $c = 3714,70(1)$ pm; $Z = 8$. Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse ($R = 0,030$) liegen Makromoleküle in Form geschraubter Ketten vor, die sich aus Bis(trimethylsilyl)stibano-Resten und DME-komplexierten Lithiumatomen in alternierender Reihenfolge aufbauen. Sie können durch ein DORNBERGER-SCHIFF-Symbol wie $P(2)2_1(2)$ charakterisiert werden und stapeln sich nach den von O'KEEFFE und ANDERSSON abgeleiteten Regeln. Die Antimon- und Lithiumatome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Charakteristische Bindungslängen und -winkel sind: Sb—Si 253,2(1); Sb—Li 293,3(4); O—Li 201,1(8) pm sowie Si—Sb—Si 94,2(1); Sb—Li—Sb 130,7(3); Li—Sb—Li 144,6(4)°

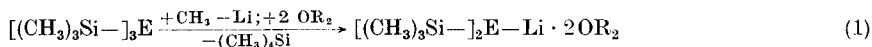
Trimethylsilyl Derivatives of Vb-Elements. IV. Synthesis and Structure of Lithium Bis(trimethylsilyl)antimonide · DME

Abstract. Tris(trimethylsilyl)stibine and methylolithium react in 1,2-dimethoxyethane (DME) to give tetramethylsilane and lithium bis(trimethylsilyl)antimonide · DME **1**. The latter compound **1** crystallizes tetragonal in the acentric space group $I\bar{4}2d$; the unit cell dimensions determined at the temperature of data collection (-85°C) are: $a = 1004.95(2)$; $c = 3714.70(1)$ pm; $Z = 8$. The crystal structure determination ($R = 0.030$) shows the presence of screw-shaped macromolecules. The chains are built up by bis(trimethylsilyl)stibino groups and DME-coordinated lithium atoms in alternating sequence. They might be characterized by a DORNBERGER-SCHIFF symbol such as $P(2)2_1(2)$ and are stacked according to rules derived by O'KEEFFE and ANDERSSON. Antimony and lithium atoms are nearly tetrahedrally surrounded. Characteristic bond distances and angles are: Sb—Si 253.2(1); Sb—Li 293.3(4); O—Li 201.1(8) pm as well as Si—Sb—Si 94.2(1); Sb—Li—Sb 130.7(3); Li—Sb—Li 144.6(4)°.

Synthese

Lithium-bis(trimethylsilyl)arsenid [2, s. auch 3], -antimonid [4] und -bismutid [1] weisen mit der Li—E (E = As, Sb, Bi) und Si—E-Bindung Zentren unterschiedlicher Reaktivität im Molekül auf und sind deshalb wertvolle Ausgangsverbindungen für weiterführende Synthesen. Sie bilden sich bei der Reaktion der entsprechenden Tris(trimethylsilyl)-Derivate mit Methylolithium (1). Wählt man dabei Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel, so fällt ein Addukt an, das zwei

Moleküle THF pro Formeleinheit enthält. Diese sind jedoch nur schwach an das Lithium koordinativ gebunden, so daß die isolierten Kristalle beim längeren Evakuieren verwittern und der THF-Gehalt unter das stöchiometrische Verhältnis fällt [2].



E = As, Sb, Bi; OR₂ = THF, 1/2 DME

Die auf gleichem Wege aus 1,2-Dimethoxyäthan-Lösungen zugänglichen DME-Addukte sind auf Grund des Chelat-Effektes thermisch wesentlich beständiger. Nach einer kryoskopischen Molmassebestimmung liegt das Arsenid in Benzol dimer vor [2]. Entsprechende Messungen am Lithium-bis(trimethylsilyl)-antimonid · DME **1** konnten aber wegen der geringen Löslichkeit und der größeren Oxydations- und Hydrolyseempfindlichkeit des Komplexes nur unter Schwierigkeiten durchgeführt werden, so daß der beobachtete, gegenüber der Molmasse des Dimeren deutlich erhöhte Wert nur bedingt als Hinweis auf die Bildung eines trimeren Assoziates gewertet werden darf. Da aber aus der Kristallstruktur möglicherweise Rückschlüsse auf die Existenz verschiedener Oligomere in Lösung gezogen werden können, untersuchten wir das Antimonid **1** röntgenstrukturanalytisch. Zugleich wollen wir mit dieser Arbeit zur bisher kaum bekannten Strukturchemie metallorganischer Pnictide beitragen.

Kristalldaten und Meßtechnik

Lithium-bis(trimethylsilyl)antimonid · DME **1** scheidet sich aus n-Pentan in quaderförmigen Kristallen ab. Weißenberg- und Buerger-Präzessionsaufnahmen zeigten die Laue-Symmetrie 4/mmm. Die systematischen Auslöschungen (hkl: $h + k + l = 2n + 1$ und hhl: $2h + l = 4n + 1$) wiesen auf die beiden nichtzentrosymmetrischen Raumgruppen I4₂d und I4₁md hin. Tab. 1 enthält die bei +20°C aus Filmaufnahmen ermittelten und bei der Meßtemperatur von -85°C mit den genauen Positionen von 20 Reflexen ($26^\circ < 2\theta < 42^\circ$) verfeinerten Gitterkonstanten. Der verwendete Kristall hatte die ungefähren Abmessungen 0,25 · 0,2 · 0,1 mm. Einzelheiten zur Messung können Tab. 2 entnommen werden. Die gemessenen Reflexintensitäten wurden L_p-korrigiert; auf eine Absorptionskorrektur konnte bei einem linearen Absorptionskoeffizienten von $\mu = 15,9 \text{ cm}^{-1}$ und der quaderförmigen Kristallgestalt verzichtet werden. Nach Mittelung aller mehrfach gemessenen Reflexe verblieben 1531 symmetriunabhängige F₀-Werte. 147 Reflexe hoben sich nicht vom Untergrund {F₀ < 3σ (F₀)} ab und wurden als unbeobachtet eingestuft.

Tabelle 1 Kristalldaten des Lithium-bis(trimethylsilyl)antimonids · DME **1**
Tetragonal; Raumgruppe I4₂d; Z = 8; Raumerfüllung nach KITAJGORODSKIJ [5] 68%^a); Zers.p. +85°C

	+20°C	-85 ± 3°C
a (pm)	1005(2)	1004,95(2)
c (pm)	3769(2)	3714,70(1)
V (10 ⁻³⁰ m ³)	3806,8	3751,6

^a) Der Berechnung liegen die in Tab. 5 angegebenen Bindungslängen und folgende Werte für die intermolekularen Radien [6, 7] zugrunde: Sb 220; Si 210; C 180; O 136; Li 180; H 117; CH₃ 200 pm

Tabelle 2 Angaben zur Messung

Gerät: Automatisches Vierkreisdiffraktometer Picker-FACS-1
 Strahlung: MoK α ; Graphitmonochromator mit Reflex 002
 Gemessener Bereich des reziproken Raumes: $4,0^\circ < 2\theta < 60^\circ$; zwei Oktanten
 Meßtechnik: ω - 2θ -Scan; Scanbreite $2,1^\circ$ variabel mit der Dispersion 0,692 zur Berücksichtigung der α_1/α_2 -Aufspaltung; Scangeschwindigkeit $2^\circ/\text{min}$; Untergrundmeßzeit 40 sec; Schwächungsfiter im gebeugten Strahl ab 10^4 Impulse/sec; 3 Standardreflexe bei einer Periode von 50 Reflexen.

Strukturbestimmung

Die stärksten Maxima der Patterson-Synthese ergaben für die Antimonatome entweder einfache Besetzung der Punktlage 8c (0,0; 0,0; 0,149) in der Raumgruppe $\bar{I}4_2d$ oder doppelte Besetzung der Lage 4a (0,0; 0,0; z) in der Raumgruppe $I4_1md$ mit ($z_2 - z_1 \approx 0,3$). Die Raumgruppe $I4_1md$ konnte jedoch ausgeschlossen werden, da die gefundenen Sb—Si Vektoren nur mit einer zweizähligen Drehachse parallel c vereinbar sind. Durch Verfeinerung der Koordinaten des Antimonatoms und seines isotropen Temperaturfaktors sank der Gütefaktor $R = \Sigma (|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o|$ auf 0,279. Weitere Zyklen und anschließende Differenz-Fouriersynthesen lieferten nacheinander die Lagen der Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Lithiumatome. Der R-Wert von 0,052 mit isotropen Temperaturfaktoren sank nach Einführung der anisotropen Werte auf 0,038. Einer bei diesem Wert gerechneten Differenz-Fouriersynthese konnten die Koordinaten aller Wasserstoffatome entnommen werden; sie ließen sich jedoch nicht verfeinern. Den isotropen Temperaturfaktoren ordneten wir die um 3,0 erhöhten Werte der entsprechenden Kohlenstoffatome zu.

Tabelle 3 Ortskoordinaten und Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die Faktoren der Schweratome (10^{-20} m^2) wurden nach HAMILTON [9] aus den Daten von Tab. 4 berechnet.

	x	y	z	B
Sb	0,0	0,0	0,14900(1)	2,56(1)
Si	0,1564(1)	0,0980(1)	0,19539(3)	3,18(4)
C1	0,2010(6)	-0,0151(7)	0,2339(1)	5,6(2)
C2	0,0879(7)	0,2573(5)	0,2151(1)	5,1(2)
C3	0,3164(7)	0,1495(9)	0,1741(2)	6,7(3)
C4	0,2618(8)	-0,0753(8)	0,0696(2)	6,5(3)
C5	0,3877(5)	-0,1887(6)	0,1141(2)	6,8(3)
O	0,2704(4)	-0,1887(4)	0,0928(1)	4,6(2)
Li	0,1217(9)	-0,25	0,125	3,1(3)
H11	0,280	0,016	0,249	8,6
H12	0,117	-0,044	0,248	8,6
H13	0,237	-0,096	0,221	8,6
H21	0,150	0,300	0,234	8,1
H22	0,067	0,320	0,195	8,1
H23	0,000	0,252	0,229	8,1
H31	0,363	0,200	0,194	9,7
H32	0,353	0,080	0,162	9,7
H33	0,283	0,196	0,152	9,7
H41	0,163	-0,080	0,054	9,5
H42	0,250	0,000	0,086	9,5
H43	0,333	-0,068	0,052	9,5
H51	0,367	-0,100	0,131	9,8
H52	0,247	-0,160	0,099	9,8
Li'' ^{a)}	-0,1217	0,25	0,125	
Sb'''	0,0	0,5	0,101	
Sb''	0,0	-0,5	0,101	

^{a)} Koordinaten einiger im Text erwähnter, symmetrieäquivalenter Atome

Bei den Verfeinerungen wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Funktion $\Sigma \{w \cdot (F_o - |F_c|)^2\}$ mit dem Gewichtsschema 6 ($w = 1,0/1,0 + [(F_o - B)/A]$; $A = 27,0$; $B = 37,0$) des Programmsystems X-RAY [8] minimalisiert. Eine abschließende Verfeinerung kam bei einem Gütefaktor R von 0,030 für die beobachteten Reflexe allein, von 0,039 für den gesamten Datensatz zur Ruhe. Eine bei diesem Wert gerechnete Differenz-Fouriersynthese zeigte eine Restelektronendichte von $3,2 \cdot 10^{20} \text{ e/m}^3$ in der Nähe des Antimonatoms. In Tab. 3 und 4 sind die Ergebnisse der Strukturbestimmung zusammengestellt. Den berechneten F_c -Werten liegen diese Daten sowie die im Programmsystem X-RAY [8] vorgesehenen Atomformfaktorkurven der neutralen Atome zugrunde.

Tabelle 4 Daten zur Anisotropie der thermischen Schwingung mit Ausnahme der Wasserstoffatome.

Vom Parameter U_{ij} (Å^2) des Temperaturfaktors $\exp [-2 \cdot \pi^2 (U_{11} \cdot h^2 \cdot a^2 + U_{22} \cdot k^2 \cdot b^2 + \dots + 2U_{23} \cdot k \cdot l \cdot b \cdot c^*)]$ sind die 10^{-22} -fachen Werte aufgeführt.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sb	3,57(2)	3,06(1)	3,09(1)	0,30(2)	0,0	0,0
Si	3,91(5)	3,99(5)	4,18(4)	-0,59(4)	-0,32(4)	-0,22(4)
C1	7,88(33)	6,46(36)	6,82(24)	-0,64(32)	-3,47(25)	1,37(28)
C2	7,51(34)	5,07(25)	6,65(29)	-0,72(27)	-0,58(27)	-2,00(22)
C3	5,88(32)	12,19(60)	7,57(35)	-3,98(38)	0,92(28)	-2,26(39)
C4	8,89(44)	8,68(44)	7,10(33)	-1,70(41)	2,80(33)	0,72(34)
C5	3,05(19)	5,64(30)	17,29(71)	-0,77(21)	0,51(32)	0,71(40)
O	4,46(17)	5,24(18)	7,76(22)	-1,10(14)	1,95(16)	-1,23(16)
Li	3,19(40)	3,94(44)	4,57(43)	0,0	0,0	0,33(36)

Kristallstruktur

Der asymmetrische Teil der Elementarzelle enthält neben dem Antimon- und Lithiumatom der Multiplizität 0,5 eine Trimethylsilyl-Gruppe sowie die Atome eines halben DME-Liganden (Tab. 3). Durch die Symmetrieeoperationen von zwei zweizähligen Drehachsen, von denen die eine mit den Koordinaten $\{y = -1/4; z = 1/8\}$ parallel x und die andere mit den Koordinaten $\{x = 0; y = 0\}$ parallel z läuft, werden die zu einer Formeleinheit des Monomeren gehörenden Atome erzeugt. Hierbei erfolgt die Vervollständigung des DME-Liganden durch die symmetrie-äquivalenten Atome O', C4' und C5' sowie der Aufbau der zweiten Trimethylsilyl-Gruppe mit Si', C1', C2' und C3' über die Symmetrieeoperation $(x, -y - 1/2, -z + 1/4)$ bzw. $(-x, -y, z)$.

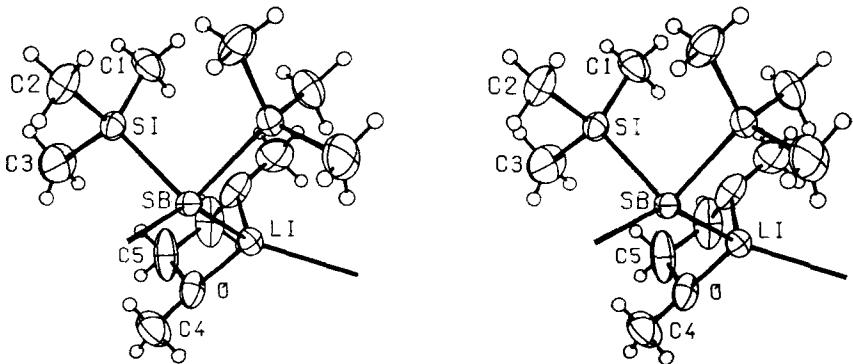


Abb. 1 Stereoskopische Darstellung einer monomeren Einheit von 1 als Ausschnitt aus der Kette. Die Zeichnung wurde mit dem Programm ORTEP [10] erstellt. Die Schwingungsellipsoide der Schweratome geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% wieder.

Abb. 1 zeigt als Ausschnitt aus der Kette die monomere Einheit. Aus ihren Atomen wird durch eine 2_1 -Achse, die mit den Koordinaten $\{x = 0; z = 1/8\}$ parallel y verläuft, über die Symmetrieoperation $(-x, y + 1/2, -z + 1/4)$ die geschraubte Kette eines Makromoleküls längs $[0\ 1\ 0]$ erzeugt. Nach DORNBERGER-SCHIFF [11] kommt ihr das Symbol $P(2)2_1(2)$ zu; sie ist chiral. Die im weiteren Verlauf der Diskussion noch erwähnten Atome Li'' , Sb'' und Sb''' gehen über die Symmetrieoperationen $(-x, -y, z)$, $(x, y - 1/2, 1/4 - z)$ bzw. $(x, y + 1/2, 1/4 - z)$ aus den Atomen Li und Sb der asymmetrischen Einheit hervor; ihre Koordinaten sind in Tab. 3 zusätzlich angegeben.

Tabelle 5 Intramolekulare Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$)

Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer den Koordinatengenauigkeiten (Tab. 3) auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tab. 1). Die mittleren Abstände und Winkel berechnen sich aus den jeweiligen Einzelwerten einer Gruppe. Die Kennzeichnung der Atome wird im Text erläutert.

Bindungslängen							
Sb—Si	253,2(1)	Si—C1	188,1(6) ^{a)}	O—Li	201,1(8)	O—C4	143,0(8) ^{a)}
Sb—Li	293,3(4)	Si—C2	188,9(6)	C5—C5'	147,4(9)	O—C5	142,0(8)
		Si—C3	186,4(7)				
C1—H11	101			C3—H32	91	C4—H43	97
C1—H12	103	C2—H22	101	C3—H33	100	C5—H51	110
C1—H13	101	C2—H23	102	C4—H41	115	C5—H52	101
C2—H21	104	C3—H31	100	C4—H42	97		
Bindungswinkel ^{b)}							
Si—Sb—Si'	94,2(1)	C1—Si—C2	107,7(3) ^{a)}	O—Li—O'	84,1(4)		
Sb—Li—Sb''	130,7(3)	C1—Si—C3	106,5(3)	C4—O—C5	112,7(5)		
Li—Sb—Li''	144,6(4)	C2—Si—C3	104,1(3)	O—C5—C5'	107,9(5)		
Li—Sb—Si	106,3(1)	Sb—Si—C1	113,5(2) ^{a)}	C5—O—Li	106,6(4)		
Li—Sb—Si'	97,6(1)	Sb—Si—C2	111,5(2)	C4—O—Li	123,9(4)		
Sb—Li—O	103,2(1)	Sb—Si—C3	110,8(2)				
Sb—Li—O'	113,0(1)						

a) Mittelwerte Si—C 187,8; O—C 142,5; C—H 102; Sb—Si—C 112,6; C—Si—C 106,1;

b) Mit Ausnahme von H32—C3—H33 (96°) und C5'—C5—H52 (123°) findet man für die Si—C—H, H—C—H, O—C—H und C—C—H Winkel Werte zwischen 99° und 117° .

Die am Aufbau der Ketten beteiligten Atome Antimon und Lithium weisen die Koordinationszahl 4 auf. Dabei wird das Antimon von zwei Lithium- und zwei Siliciumatomen, das Lithium von zwei Antimon- und zwei Sauerstoffatomen aus dem DME-Liganden tetraedrisch umgeben. Wie aber die in Tab. 5 für die Winkel Li—Sb—Li'' und Sb—Li—Sb'' angegebenen Werte von $144,6$ bzw. $130,7^\circ$ zeigen, sind beide Koordinationspolyeder stark verzerrt. Da eine möglichst dichte Anordnung der Ketten im Kristall eine bestimmte Konformation des Makromoleküls voraussetzt, werden vor allem diese Tetraederwinkel sowie der mit $-81,6^\circ$ beobachtete Torsionswinkel Li—Sb—Li''—Sb''' (Tab. 6) durch Packungskräfte stark beeinflusst.

Unseres Wissens wurden Silylstibane strukturell bisher kaum untersucht, so daß nur Trisilylstiban [13] und das von uns bearbeitete Tetrakis(trimethylsilyl)-distiban [14] zum Vergleich der Sb—Si-Abstände herangezogen werden können. Die im hier diskutierten Antimonid 1 beobachtete Bindungslänge (Tab. 5) ist zwar gegenüber der Summe der Kovalenzradien ($r_{\text{Sb}} = 143$; $r_{\text{Si}} = 118$ pm) und dem im Distiban gefundenen Abstand von $259,4$ pm geringfügig verkürzt, gleicht

aber mit 253,2 pm dem für Trisilylstiban publizierten [13] Wert von 255,7 pm. Der Sb—Li Abstand hingegen ist gegenüber der Summe der Kovalenzradien ($r_{\text{Li}} = 134$ pm) von 277 auf 293,3 pm beträchtlich verlängert. Da in den Phasen Li_2Sb [15], LiZnSb [16] und LiBeSb [17] komplizierte und nur schwer zu überschauende Koordinationsverhältnisse auftreten, haben wir die dort beobachteten Werte nicht zum Vergleich herangezogen.

Tabelle 6 Beschreibung der Konformation der Makromoleküle durch die Torsionswinkel $\varphi(A-B-C-D)$

Zur Vorzeichenfestlegung blickt man von B nach C: Wird die A—B Bindung durch eine Drehung im Uhrzeigersinn mit der C—D-Bindung zur Deckung gebracht, erhält der Winkel ein positives Vorzeichen [12]. Die Kennzeichnung der Atome wird im Text erläutert.

$\varphi(\text{Li}-\text{Sb}-\text{Li}''-\text{Sb}''')$	$-81,6^\circ$	$\varphi(\text{O}-\text{C5}-\text{C5}'-\text{O}')$	$-58,6^\circ$	$\varphi(\text{O}'-\text{Li}-\text{O}-\text{C5})$	$-15,4^\circ$
$\varphi(\text{Li}-\text{O}-\text{C5}-\text{C5}')$	$+42,7^\circ$	$\varphi(\text{O}'-\text{Li}-\text{O}-\text{C4})$	$-148,6^\circ$	$\varphi(\text{C4}-\text{O}-\text{C5}-\text{C5}')$	$-178,3^\circ$
$\varphi(\text{C4}-\text{O}-\text{Li}-\text{Sb})$	$-36,3^\circ$	$\varphi(\text{C5}-\text{O}-\text{Li}-\text{Sb})$	$+96,8^\circ$	$\varphi(\text{O}-\text{Li}-\text{Sb}-\text{Si})$	$-75,1^\circ$
$\varphi(\text{C4}-\text{O}-\text{Li}-\text{Sb}'')$	$+109,5^\circ$	$\varphi(\text{C5}-\text{O}-\text{Li}-\text{Sb}'')$	$-117,3^\circ$	$\varphi(\text{O}-\text{Li}-\text{Sb}-\text{Si}')$	$-171,8^\circ$
$\varphi(\text{Li}-\text{Sb}-\text{Si}-\text{C1})$	$-54,2^\circ$	$\varphi(\text{Li}-\text{Sb}-\text{Si}-\text{C2})$	$-177,6^\circ$	$\varphi(\text{O}'-\text{Li}-\text{Sb}-\text{Si})$	$+13,7^\circ$
$\varphi(\text{Li}-\text{Sb}-\text{Si}'-\text{C1}')$	$+152,1^\circ$	$\varphi(\text{Li}-\text{Sb}-\text{Si}'-\text{C2}')$	$+28,8^\circ$	$\varphi(\text{O}'-\text{Li}-\text{Sb}-\text{Si}')$	$-82,8^\circ$
$\varphi(\text{Si}'-\text{Sb}-\text{Si}-\text{C1})$	$+45,0^\circ$				

In Tab. 7 sind Bindungslängen zwischen Sauerstoff- und vierfach koordinierten Lithiumatomen aus sehr unterschiedlichen elementorganischen und organischen Verbindungen zusammengestellt [18—42]. Bei den über einen weiten Bereich streuenden Werten findet sich kein Unterschied im Abstand zu Neutral- und Anion-Liganden oder zu Sauerstoffatomen mit unterschiedlichen Koordinationszahlen. Man sollte jedoch nicht übersehen, daß bei dem geringen Streuvermögen des Lithiumatoms für Röntgenstrahlen sowohl die Koordinaten als auch die daraus berechneten Bindungslängen mit großen Fehlern behaftet sein können. Der im hier untersuchten Antimonid **1** gefundene Wert ordnet sich mit 201,1 pm an der oberen Grenze des durch die Mittelwerte von Tab. 7 gegebenen, weiten Bereiches von 190 bis 200 pm an; er ist etwas kürzer als die zu 207 pm berechnete Summe der Kovalenzradien [6]. In den noch zu diskutierenden Komplexen Lithium-dibenzoylphosphid · DME [43] und Lithium-dimesitylboranat · 2DME [44] weisen die Lithiumatome Koordinationszahlen von 5 und 6 auf. Die in diesen Verbindungen beobachteten, erwartungsgemäß verlängerten Li—O Abstände bleiben ebenso wie ähnliche Werte aus anderen Literaturzitate [45] unberücksichtigt.

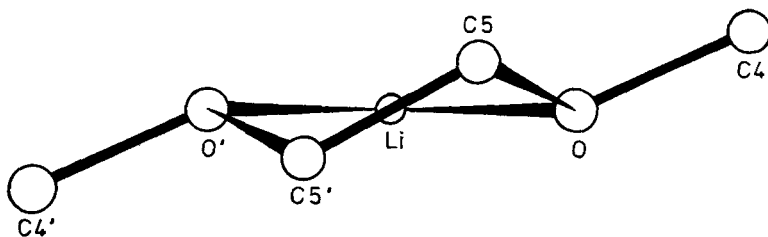


Abb. 2 Konformation des Chelatrings in **1**

Das Lithiumatom befindet sich hinter, die Kohlenstoffatome der Methylengruppen befinden sich vor der Zeichenebene.

Tabelle 7 Li—O Bindungslängen aus charakteristischen Verbindungen mit vierfach koordiniertem Lithium

Verbindung	Bindungslängen Typ	Bereich	MWA)	Koord. polyedera)	R- Wert	Lit.
(CH ₃ —O—Li) _n	Li—OR	195	195	verz. Tetr.	0,10	[18]
(CH ₂ —COO—Li) ₂	Li—OR	194,3—196,1	195,1	ger. verz. Tetr.	0,039	[19]
[Li(C ₈ N ₂ O ₂ H ₁₀) ₂ (ClO ₄) _b]	Li—OR	189,2—195,2	192,2	fast reg. Tetr.	0,085	[20]
(Liacaac) _n ^c	Li—OR	192,3; 194,1	193,2	verz. quadr. planar	0,098	[21]
	Li—OR	192,6—196,7	195,0	verz. Tetr.		
H—COO—Li · H ₂ O	Li—OR	192,3—195,4	193,8	Tetr.	0,049	[22, 23]
	Li—(OH ₂)	197,4	197,4			
CH ₃ —COO—Li · 2 H ₂ O	Li—OR	189,5	189,5	Tetr.	0,052	[24]
	Li—(OH ₂)	204,5	204,5			
C ₄ H ₂ O ₄ Li · 2 H ₂ O ^d	Li—OR	191,1—202,2	196,8	Tetr.	0,041	[25]
	Li—(OH ₂)	190,1; 196,2	193,2			
C ₄ H ₂ O ₄ HLi · 2 H ₂ O ^e	Li—OR	192	192	Tetr.	0,078	[26]
	Li—(OH ₂)	192—208	201			
C ₈ H ₄ O ₄ HLi · 2 H ₂ O ^f	Li—OR	189,5; 199,8	194,7	verz. Tetr.	0,040	[27]
	Li—(OH ₂)	194,0	194,0			
C ₈ H ₄ O ₄ HLi · H ₂ O ^f	Li—OR	190,5—195,4	193,2	ger. verz. Tetr.	0,039	[28]
	Li—OR	204,3; 206,9	205,6	ger. verz. Tetr.		
	Li—(OH ₂)	191,4; 193,1	192,3			
C ₈ H ₄ O ₄ HLi · CH ₃ OH ^f	Li—OR	192,9—193,6	193,2	fast reg. Tetr.	0,038	[29]
	Li—OR	205,0; 205,9	205,5	verz. Tetr.		
	Li—(OH—CH ₃)	191,8; 193,9	192,9			
C ₄ O ₄ HLi · H ₂ O ^g	Li—OR	205,7; 205,7	205,7	verz. Tetr.	0,041	[30]
	Li—(OH ₂)	203,5; 205,7	204,6			
(C ₄ H ₄ O ₄ NH) ₂ NiLi ₂ · 4 H ₂ O ^h	Li—OR	187,3; 196,3	191,8	verz. Tetr.	0,031	[31]
	Li—(OH ₂)	191,8; 192,8	192,3			
(C ₈ H ₄ O ₄) ₂ CuLi ₂ · 4 H ₂ O ⁱ	Li—OR	193,5; 197,1	195,5	Tetr.	0,024	[32]
	Li—(OH ₂)	191,1; 197,1	194,1			
(C ₈ H ₈ O ₄)(C ₈ H ₈ O ₄ H)UO ₂ Li · 4 H ₂ O ^j	Li—OR	189	189	Tetr.	0,079	[33]
	Li—(OH ₂)	186—202	194			
[Cr(EDDDA)]Li · 5 H ₂ O ^k	Li—OR	195	195	Tetr.	0,079	[34]
	Li—(OH ₂)	195—198	196			
[Li(THF) ₄][Ni ₂ R ₄ R'' ^l]	Li—O(THF)	184—201	190	Tetr.	m)	[35]
R' = C ₂ H ₅ ; R'' = μ-(C ₆ H ₁₁) ₂ P						
(C ₁₂ H ₁₇ NiLi) ₂ Ni · 4 THF ⁿ	Li—O(THF)	188,5; 199,0	193,8	verz. Tetr.	0,103	[36]
(CO) ₂ CoLi · 2 THF ^o	Li—O(THF)	200; 201	201	Tetr.	0,064	[37]
Co(salen)Li(THF) _{1,5} ^p	Li—OR	190—199	193	verz. Tetr.	0,089	[38]
	Li—O(THF)	190—196	193			
[Li(THF) ₃][Fe ₂ (CO) ₈ R' ₂ R'' ^q]	Li—OR	190	190	fast reg. Tetr.	0,051	[39]
R' = CO—C ₆ H ₅ ;	Li—O(THF)	191—206	199			
R'' = μ ₂ -P(C ₆ H ₅) ₂						
[Li(THF) ₄][FeR'R'' ^r]	Li—O(THF)	191—194	193	Tetr.	m)	[35]
R' = η ⁵ -C ₅ H ₅ ; R'' = η ² -C ₄ (C ₆ H ₅) ₄						
[Li(THF) ₄] ₂ [UR ₂ Cl ₂]	Li—O(THF)	186—205	193	Tetr.	0,058	[40]
R = C ₂ B ₉ H ₁₁						
(C ₄ H ₉) ₂ COLi ₂ · THF · TMEDA ^q ^r	Li—OR	186,7—189,2	187,5		0,058	[41]
	Li—O(THF)	191,9	191,9			

a) MW: Mittelwert; Koord.-polyeder: Koordinationspolyeder; verz.: verzerrt; Tetr.: Tetraeder; ger.: geringfügig; reg.: regulärer; quadr.: quadratisch; b) C₈N₂O₂H₁₀: N,N'-Dimethyldiketopiperazin; c) acac: Acetylacetonat; d) C₄H₂O₄: Maleat; e) C₄H₂O₄H: Hydrogenmaleat; f) C₈H₄O₄H: Hydrogenphthalat; g) C₄O₄H: 2-Hydroxy-3,4-dioxocyclobut-1-en-1-olat; h) C₄H₄O₄N: Iminodiacetat; i) C₈H₄O₄: Phthalat; j) C₈H₄O₄: Glutarat; C₈H₈O₄H: Hydrogenglutarat; k) EDDDA: Äthylendiammin-N,N'-diacetato-N,N'-di-3-propionat; l) THF: Tetrahydrofuran; m) nicht angegeben; n) C₁₂H₁₇: Cyclo-dodecatrienid; o) COD: 1,5-Cyclooctadien; p) salen: N,N'-Äthylen-bis(salicylidiminat); q) TMEDA: 1,2-Bis(dimethylamino)äthan; r) weitere, weniger charakteristische Beispiele in [42].

Die C—O und C—C Bindungslängen (Tab. 5) sowie der intramolekulare O—O' Abstand (Biß) im komplexierten DME-Molekül weichen nur geringfügig von den in Tab. 8 zusammengestellten Literaturwerten [43, 44, 46] ab. Der gewellte, fünf-

gliedrige Chelatring besitzt als kristallographisches Symmetrieelement lediglich eine zweizählige Drehachse und liegt in der Halbsesselkonformation vor; mit +62 und +36 pm stehen die Atome C4 und C5 außerhalb der durch O, O' und Li definierten Ebene. Abb. 2 zeigt das λ -Enantiomere [49]; das ebenfalls, allerdings in einer symmetrie-äquivalenten Kette vorhandene δ -Enantiomere wird hieraus durch die vierzählige Drehinversionsachse erzeugt.

Tabelle 8 Charakteristische Abstände (pm) in den Chelatringen des 1,2-Dimethoxyäthans (DME)

Verbindung	Li—O	C—C	C—O	O...O	Lit.
Lithium-dibenzoylphosphid · DME	213	147	141	261	[43]
Lithium-dimesitylbordihydrid · 2DME	235	149	140	272	[44]
	200				
Bis(trimethylsilyl)magnesium · DME	—	149	142	263	[46]
Lithium-bis(trimethylsilyl)antimonid · DME 1 ^a)	201	147	143	269	

^a) Die an den homologen Verbindungen Lithium-bis(trimethylsilyl)arsenid · DME [47] und -bis(trimethylsilyl)bismutid · DME [48] beobachteten Abstände weisen große Standardabweichungen auf und werden deshalb nicht zum Vergleich herangezogen.

Die Torsionswinkel (Tab. 6) charakterisieren die Konformation der monomeren Einheit und der Kette. Die Bindungen Sb—Si und Li—O' stehen bei einem Torsionswinkel O'—Li—Sb—Si von nur +13,7° nahezu ekliptisch zueinander. Vermutlich ist der Unterschied in den Winkeln Li—Sb—Si und Li—Sb—Si' von 9° (Tab. 5) auf die damit verbundenen Wechselwirkungen zurückzuführen. Die durch die Atome Si, Sb, Si' und O, Li, O' definierten Ebenen richten sich nicht parallel zueinander aus; ihre Flächennormalen schneiden sich vielmehr in einem Winkel von 41,1°. Die Si—C_n-Bindungen (n = 1, 2, 3) nehmen zur Sb—Si'-Bindung eine gestaffelte Konformation ein. Einige charakteristische Kontaktabstände finden sich in Tab. 9. Nur wenige Werte sind kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien und weisen somit auf geringe Wechselwirkungen zwischen den Ketten hin.

Für die weitere Diskussion ist es zweckmäßig, die Lage einer Kette durch die Koordinaten eines Antimonatoms zu charakterisieren. Geht man von der bereits früher beschriebenen chiralen Kette A mit dem Antimonatom Sb in {0,0; 0,0; 0,149} aus, so kann hieraus über die Symmetrieoperation (y + 1/2, x + 1/2, -z + 1/2) der vierzähligen Drehinversionsachse die Kette B mit Sb in {0,5; 0,5; 0,351} erzeugt werden. Aus A und B gehen über die Innenzentrierung I die Ketten C und D mit Antimonatomen in {0,5; 0,5; 0,649} und {1,0; 1,0; 0,851} hervor (Abb. 3). Nach O'KEEFFE und ANDERSSON können viele Kristallstrukturen als dichteste Packung von Zylindern beschrieben werden [50]. Diese ersetzen lineare oder gewinkelte Ketten von Atomen bzw. Koordinationspolyedern. Auch die hier diskutierte Struktur des Antimonids 1 läßt sich unter Vernachlässigung der Chiralität auf diese Weise beschreiben. Abb. 4 zeigt die in Analogie zu den Ketten mit A, B, C und D gekennzeichneten, gegeneinander versetzten Zylinder.

Tabelle 9 Charakteristische Kontaktabstände (pm)
 Die Tabelle enthält nur Abstände, die kleiner sind als die um 20 pm erhöhten Summen der van-der-Waals-Radien. Das zuerst genannte Atom gehört zur asymmetrischen Einheit; die Koordinaten des zweiten werden durch die angegebene Symmetrieeoperation aus den Daten von Tab. 3 erzeugt. Die van-der-Waals-Radien sind in Tab. 1 angegeben.

a) in der Kette					
x	y z				
Sb-C4	402	C4-H52	248	C5-H43	265
C3-C5	413	C4-H51	251	H32-H51	216
C3-H51	303	C5-H42	251	H42-H51	228
-x -y z		x -y + 1/2 -z + 1/4		-x y + 1/2 -z + 1/4	
S1-C1	396	C2-C4	386	C2-C4	410
C1-C2	385	C3-C3	417	C2-H41	309
C1-C1	405	H22-H41	279	H22-H41	252
C1-H23	313	H33-H33	230	H23-H41	265
H12-H23	250				
H12-H12	251				
b) zwischen den Ketten					
-y + 1/2 x - 1/2 -z + 1/2		-x + 1 y + 1/2 -z + 1/4		y + 1/2 -x + 1/2 -z + 1/2	
C1-C3	410	C3-C5	367	H23-H21	263
C1-H31	312	C3-H52	303		
H11-H31	264	H31-H52	273		
				-x + 1 -y z	
				C3-C5	374

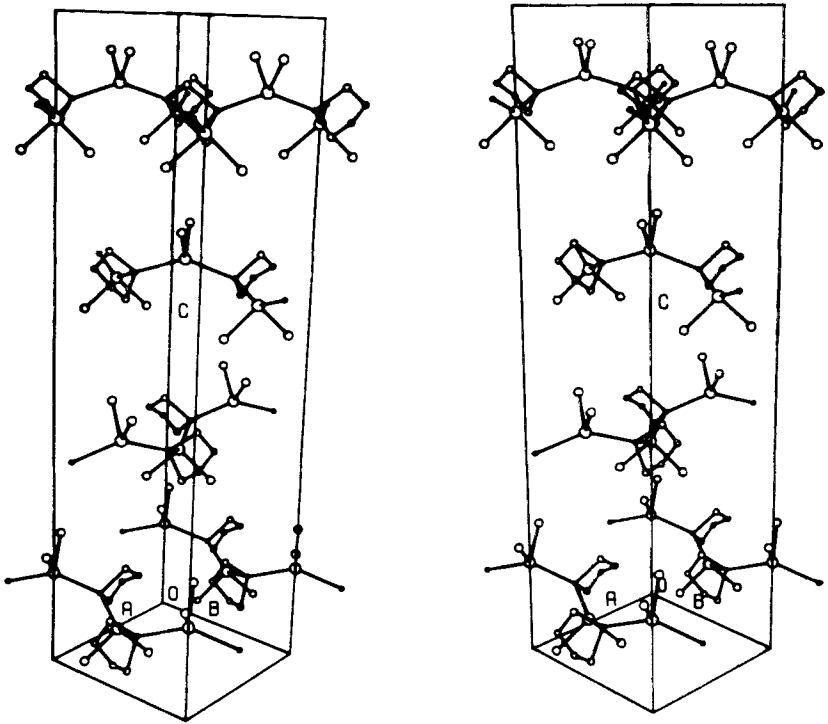


Abb. 3 Anordnung der Ketten in der Elementarzelle

Die Ausschnitte aus den Ketten werden durch je ein Lithiumatom begrenzt. Der besseren Übersicht wegen wurden die Methylgruppen an den Silicium- und Sauerstoffatomen sowie die Wasserstoffatome nicht eingezeichnet.

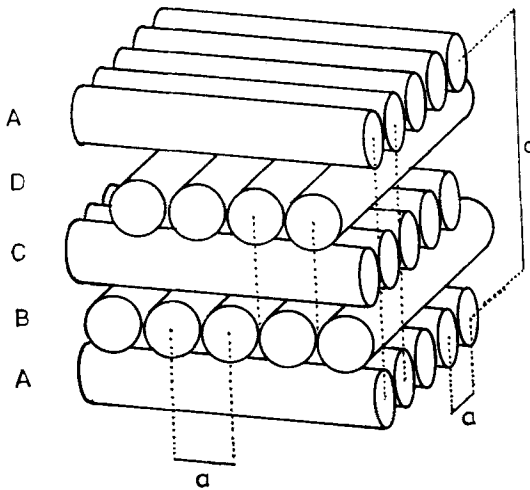


Abb. 4 Anordnung der als Zylinder dargestellten Ketten

Die Zeichnung wurde der Literatur [50] entnommen und der hier untersuchten Struktur angepaßt.

Lithium-bis(trimethylsilyl)antimonid · DME **1** löst sich in vielen organischen Solventien nur wenig, nach Zugabe von etwas 1,2-Dimethoxyäthan aber sehr gut. Da das kryoskopisch in Benzol ermittelte Molekulargewicht auf ein Dimeres oder Trimeres hinweist, muß das im Festkörper vorliegende Polymere rasch zu kleineren Einheiten abgebaut werden. Offenbar stellt sich dabei ein Gleichgewicht zwischen Assoziaten verschiedener Größe ein. Beim Überschreiten der Löslichkeit kristallisiert schließlich das schwer lösliche Polymere aus.

Das zum Lithium-bis(trimethylsilyl)antimonid · DME **1** homologe Arsenid liegt sowohl in Lösung als auch im Kristall dimer vor [2, 47]. Gründe für das Auftreten unterschiedlicher Konstitutionen können auch bei ähnlichen Verbindungen nur schwer angegeben werden. Konstruiert man allerdings mit dem vom Arsenid übernommenen Innenwinkel von 99° an beiden Lithiumatomen und einem am Antimonid **1** beobachteten Li—Sb Abstand von 293 pm einen aus Lithium- und Antimonatomen in alternierender Abfolge aufgebauten viergliedrigen Ring (Abb. 5), so weist dieser einen transannularen Sb—Sb Kontakt auf, der mit 440 pm lediglich dem doppelten van-der-Waals Radius entspricht. Da in dem von uns ebenfalls untersuchten Tetra(tert-butyl)tetrastibetan [51] ein mit 380 pm viel kürzerer Sb···Sb Abstand auftritt, scheidet eine starke Abstoßung zwischen den sich in einem Ring gegenüberstehenden Antimonatomen als Ursache für die Kettenbildung aus. Beim homologen Arsenid hingegen nehmen wir an, daß wegen der mit 259 pm [47] kürzeren Li—As Abstände stärkere sterische Wechselwirkungen zwischen den voluminösen Substituenten auftreten, denen durch Bildung eines viergliedrigen Ringes teilweise ausgewichen werden kann.

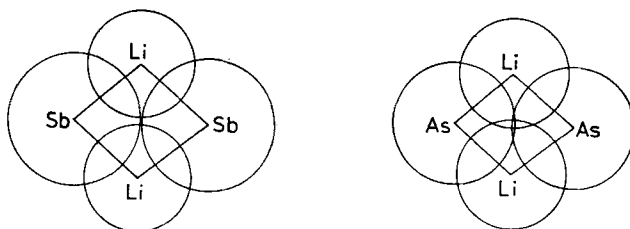


Abb. 5 In viergliedrigen Ringen eines dimeren Lithium-bis(trimethylsilyl)antimonids · DME und des homologen Arsenids zu erwartende bzw. beobachtete transannulare Kontakte.

Die ausgezogenen Kreise geben die durch van-der-Waals-Radien (Li 180; Sb 220; As 200 pm) abgegrenzten Kontaktbereiche der Lithium-, Arsen- und Antimonatome wieder. Li—Sb 293; Li—As 259 pm; Sb—Li—Sb und As—Li—As 99° ; weitere Erläuterungen im Text.

Experimenteller Teil

Synthese. Zu 11,0 g (32 mmol) Tris(trimethylsilyl)stiban [4] in 200 ml 1,2-Dimethoxyäthan werden bei -60°C unter Rühren 25,2 ml einer 1,27 M ätherischen Methyllithiumlösung getropft. Nach beendeter Zugabe erwärmt man langsam auf $+20^\circ\text{C}$ und destilliert anschließend alle bei Zimmertemperatur flüchtigen Anteile im Vakuum ab. Gibt man zum gelben, teilweise festen Rückstand ein Lösungsmittelgemisch aus 100 ml n-Pentan und 2 ml 1,2-Dimethoxyäthan, so kristallisiert Lithium-bis(trimethylsilyl)antimonid · DME **1** nahezu vollständig aus. Die Verbindung ist hinreichend rein und wird für weiterführende Umsetzungen [4] verwendet. Die überstehende Lösung

wird abpipettiert und zunächst bei +20°C, später bei +5°C aufbewahrt. Nach ein bis zwei Tagen scheiden sich farblose, wohlausgebildete Kristalle ab, die für röntgenographische Untersuchungen geeignet sind. Gesamtausbeute: 40,0 g (110 mmol); 89%.

Charakterisierung. Molmasse, kryoskopisch in Benzol: gem. 856; für die dimere Verbindung ber. 729,2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Lösungsmittel Benzol; Standard TMS): $\delta[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]$ 0,33 ppm.

Die Messungen der Reflexintensitäten wurden im Institut für Kristallographie, die Berechnungen am Rechenzentrum der Universität Karlsruhe durchgeführt. Wir danken Herrn Dr. B. DEPPISCH von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe sowie Herrn Prof. Dr. U. MÜLLER und Herrn Dr. W. MASSA vom Fachbereich Chemie der Universität Marburg für wertvolle Diskussionen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und der Fonds der Chemie, Frankfurt a. M., unterstützten uns dankenswerter Weise mit Sachmitteln.

Literatur

- [1] III. Mitteilung: G. BECKER u. M. RÖSSLER, *Z. Naturforsch.* **37 b**, 91 (1982).
- [2] G. BECKER, G. GUTEKUNST u. H. J. WESSELY, *Z. anorg. allg. Chem.* **462**, 113 (1980).
- [3] G. FRITZ u. W. HÖLDERICH, *Z. anorg. allg. Chem.* **422**, 104 (1976).
- [4] G. BECKER, H. FREUDENBLUM, M. HIEMER, A. MÜNCH u. M. RÖSSLER, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- [5] A. I. KITAIGORODSKII, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York 1961.
- [6] J. E. HUEEY, *Inorganic Chemistry*, 2. Aufl., S. 184, Harper and Row, New York 1975.
- [7] L. PAULING, *Die Natur der Chemischen Bindung*, 3. Aufl., S. 249, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- [8] J. M. STEWART, P. A. MACHIN, C. W. DICKINSON, H. L. AMMON, H. HECK u. H. FLACK (Hrsgg.), *The X-Ray System of Crystallographic Programs*, Computer Science Center, University of Maryland, College Park, Maryland 1976.
- [9] W. C. HAMILTON, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).
- [10] C. K. JOHNSON, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.
- [11] J. BOHM u. K. DORNBERGER-SCHIFF, *Acta Crystallogr.* **23**, 913 (1967).
- [12] H. J. GEISE, C. ALTONA u. C. ROMERS, *Tetrahedron* **23**, 439 (1967).
- [13] D. W. H. RANKIN, A. G. ROBIETTE, G. M. SHELDRIK, B. BEAGLEY u. T. G. HEWITT, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 2351 (1969).
- [14] G. BECKER, H. FREUDENBLUM u. C. WITTHAUER, *Z. anorg. allg. Chem.* **492**, 37 (1982).
- [15] W. MÜLLER, *Z. Naturforsch.* **32 b**, 357 (1977).
- [16] G. SCHROEDER u. H.-U. SCHUSTER, *Z. Naturforsch.* **30 b**, 978 (1975).
- [17] C. TIBURTIUS u. H.-U. SCHUSTER, *Z. Naturforsch.* **33 b**, 35 (1978).
- [18] P. J. WHEATLEY, *J. Chem. Soc.* **1960**, 4270.
- [19] H. KLAPPER u. H. KÜPPERS, *Acta Crystallogr.* **B 29**, 21 (1973).
- [20] N. TAKAHASHI, I. TANAKA, T. YAMANE, T. ASHIDA, T. SUGIHARA, Y. IMANISHI u. T. HIGASHIMURA, *Acta Crystallogr.* **B 33**, 2132 (1977).
- [21] F. A. SCHRÖDER u. H. P. WEBER, *Acta Crystallogr.* **B 31**, 1745 (1975).
- [22] A. ENDERS-BEUMER u. S. HARKEMA, *Acta Crystallogr.* **B 29**, 682 (1973).
- [23] J. O. THOMAS, R. TELLGREN u. J. ALMLÖF, *Acta Crystallogr.* **B 31**, 1946 (1975).
- [24] J. L. GALIGNÉ, M. MOUVET u. J. FALGUEIRETTES, *Acta Crystallogr.* **B 26**, 368 (1970).
- [25] W. G. TOWN u. R. W. H. SMALL, *Acta Crystallogr.* **B 29**, 1950 (1973).
- [26] M. P. GUPTA, S. M. PRASAD u. T. N. P. GUPTA, *Acta Crystallogr.* **B 31**, 37 (1975).
- [27] W. GONSHOREK u. H. KÜPPERS, *Acta Crystallogr.* **B 31**, 1068 (1975).
- [28] H. KÜPPERS, *Acta Crystallogr.* **B 34**, 3763 (1978).
- [29] G. ADIWIDJAJA u. H. KÜPPERS, *Acta Crystallogr.* **B 34**, 2003 (1978).
- [30] D. SEMMINGSEN, *Acta Chem. Scand.* **A 30**, 808 (1976).

- [31] N. J. MAMMANO, D. H. TEMPLETON u. A. ZALKIN, *Acta Crystallogr.* **B 33**, 1251 (1977).
- [32] M. B. CINGI, A. M. M. LANFREDI, A. TIRIPICCHIO u. M. TIRIPICCHIO CAMELLINI, *Acta Crystallogr.* **B 33**, 659 (1977).
- [33] F. BENETOLLO, G. BOMBIERI, J. A. HERRERO u. R. M. ROJAS, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **41**, 195 (1979).
- [34] F. T. HELM, W. H. WATSON, D. J. RADANOVIĆ u. B. E. DOUGLAS, *Inorg. Chem.* **16**, 2351 (1977).
- [35] C. KRÜGER, J. C. SEKUTOWSKI u. Y.-H. TSAY, *Z. Kristallogr.* **149**, 109 (1979).
- [36] K. JONAS, C. KRÜGER u. J. C. SEKUTOWSKI, *Angew. Chem.* **91**, 520 (1979).
- [37] K. JONAS, R. MYNOTT, C. KRÜGER, J. C. SEKUTOWSKI u. Y.-H. TSAY, *Angew. Chem.* **88**, 808 (1976).
- [38] G. FACHINETTI, C. FLORIANI, P. F. ZANAZZI u. A. R. ZANZARI, *Inorg. Chem.* **18**, 3469 (1979).
- [39] R. E. GINSBURG, J. M. BERG, R. K. ROTHROCK, J. P. COLLMAN, K. O. HODGSON u. L. F. DAHL, *J. Amer. Chem. Soc.* **101**, 7218 (1979).
- [40] F. R. FRONCZEK, G. W. HALSTEAD u. K. N. RAYMOND, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 279; *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 1769 (1977).
- [41] B. BOGDANOVIĆ, C. KRÜGER u. B. WERMECKES, *Angew. Chem.* **92**, 844 (1980).
- [42] W. SAENGER, B. S. REDDY, K. MÜHLEGGER u. G. WEIMANN, *Nature* **267**, 225 (1977); J. L. ATWOOD, W. E. HUNTER, R. D. ROGERS, J. HOLTON, J. McMEEKING, R. PEARCE u. M. F. LAPPERT, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 140; S. A. COTTON, F. A. HART, M. B. HURSTHOUSE u. A. J. WELCH, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 1225; I. N. POLYAKOVA, T. N. POLYNOVA, M. A. PORAI-KOSHITS u. N. D. MITROFANOVA, *Zh. Strukt. Khim.* **19**, 766 (1978); D. BLADAUSKI u. D. REWICKI, *Chem. Ber.* **110**, 3920 (1977).
- [43] G. BECKER, M. BIRKHAHN, W. MASSA u. W. UHL, *Angew. Chem.* **92**, 756 (1980).
- [44] J. HOOZ, S. AKIYAMA, F. J. CEDAR, M. J. BENNETT u. R. M. TUGGLE, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 274 (1974).
- [45] J. KRAUSSE, G. MAX u. G. SCHÖDL, *J. Organomet. Chem.* **21**, 159 (1970); J. KRAUSSE u. G. SCHÖDL, *J. Organomet. Chem.* **27**, 59 (1971); D. M. COLLINS, F. A. COTTON, S. A. KOCH, M. MILLAR u. C. A. MURILLO, *Inorg. Chem.* **17**, 2017 (1978); F. A. COTTON, L. D. GAGE, K. MERTIS, L. W. SHIVE u. G. WILKINSON, *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 6922 (1976); A. SEQUEIRA, I. BERNAL, I. D. BROWN u. R. FAGGIANI, *Acta Crystallogr.* **B 31**, 1735 (1975); S. CHOMNILPAN, R. LIMINGA u. R. TELGREN, *Acta Crystallogr.* **B 33**, 3954 (1977); K. HERMANSSON, J. O. THOMAS u. I. OLOVSSON, *Acta Crystallogr.* **B 33**, 2857 (1977); H. HERBERTSSON, *Acta Crystallogr.* **B 32**, 2381 (1976); B. F. PEDERSEN, *Acta Chem. Scand.* **23**, 1871 (1969); J. O. THOMAS, *Acta Crystallogr.* **B 28**, 2037 (1972); H. FÖPPL, *Z. anorg. allg. Chem.* **291**, 12 (1957).
- [46] A. R. CLAGGETT, W. H. ILSLEY, T. J. ANDERSON, M. D. GLICK u. J. P. OLIVER, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 1797 (1977).
- [47] G. BECKER u. C. WITTHAUER, *Z. anorg. allg. Chem.* **492**, 28 (1982).
- [48] O. MUNDT, G. BECKER, M. RÖSSLER, C. WITTHAUER, u. W. MASSA *Z. anorg. allg. Chem., im Druck.*
- [49] Internationale Regeln für die chemische Nomenklatur und Terminologie, Deutscher Zentralausschuß für Chemie, Bd. 2, S. 103, Verlag Chemie, Weinheim 1976.
- [50] M. O'KEEFE u. S. ANDERSSON, *Acta Crystallogr.* **A 33**, 914 (1977).
- [51] O. MUNDT, G. BECKER, H.-J. WESSELY, H. J. BREUNIG u. H. KISCHKE, *Z. anorg. allg. Chem.* **486**, 70 (1982).

Bei der Redaktion eingegangen am 23. November 1981.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. GERD BECKER, Stud. Ref. ANGELIKA MÜNCH und
Dr. CLAUDIA WITTHAUER, Fachbereich Chemie d. Philipps-Univ.,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg