

Trimethylsilylverbindungen der Vb-Elemente. V [1]

Molekül- und Kristallstruktur des Lithium-bis(trimethylsilyl)-arsenids · DME

Von G. BECKER und C. WITTHAUER

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Sonderforschungsbereich 127

Inhaltsübersicht. Das aus Tris(trimethylsilyl)arsan und n-Butyl- oder Methylithium in 1,2-Dimethoxyäthan zugängliche Lithium-bis(trimethylsilyl)arsenid · DME¹⁾ **1** kristallisiert monoklin mit { $a = 1813(3)$; $b = 1327(3)$; $c = 968(1)$ pm; $\beta = 119,3(1)^\circ$; $Z = 4$ } bei $+20^\circ\text{C}$. Für eine Röntgenstrukturanalyse ungünstige experimentelle Bedingungen hatten bei allen Strukturparametern hohe Standardabweichungen zur Folge; die Verfeinerung dieser Werte in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/m$ konvergierte aus denselben Gründen bei einem recht hohen R-Wert von 0,090. Im Unterschied zum homologen Antimonid liegt Lithium-bis(trimethylsilyl)arsenid · DME **1** sowohl in Lösung als auch im Festkörper dimer vor. Der aus Bis(trimethylsilyl)arsano-Gruppen und DME-koordinierten Lithiumatomen in alternierender Abfolge aufgebaute viergliedrige Ring ist planar; die Kohlenstoffatome des DME-Liganden ordnen sich statistisch zu beiden Seiten einer Spiegelebene an. Charakteristische Bindungslängen und -winkel sind: As–Si 230,7(7); As–Li 259(2); Li–O 205(4) und 215(4) pm; Si–As–Si 103,2(4) $^\circ$; Li–As–Li 81(1) $^\circ$; As–Li–As 99(1) $^\circ$ und Li–As–Si 115(1) $^\circ$.

Trimethylsilyl Derivatives of Vb-Elements. V. Molecular and Crystal Structure of Lithium Bis(trimethylsilyl)arsenide · DME

Abstract. Lithium bis(trimethylsilyl)arsenide · DME **1** obtained from tris(trimethylsilyl)arsine and n-butyl or methyl lithium in 1,2-dimethoxyethane crystallizes monoclinic with { $a = 1813(3)$; $b = 1327(3)$; $c = 968(1)$ pm; $\beta = 119.3(1)^\circ$; $Z = 4$ } at $+20^\circ\text{C}$. Experimental conditions unfavourable for an X-ray structure determination caused high standard deviations of all structural parameters. The refinements of these values calculated with respect to the centrosymmetric space group $C2/m$ converged at a relatively high R-value of 0.090. In contrast to the homologous antimonide lithium bis(trimethylsilyl)arsenide · DME **1** is found to be dimeric in solution as well as in the solid state. The four-membered ring built up by bis(trimethylsilyl)arsino groups and DME-coordinated lithium atoms in alternating sequence is planar; the carbon atoms statistically occupy positions on both sides of a mirror plane. Characteristic bond lengths and angles are: As–Si 230.7(7); As–Li 259(2); Li–O 205(4) and 215(4) pm; Si–As–Si 103.2(4) $^\circ$; Li–As–Li 81(1) $^\circ$; As–Li–As 99(1) $^\circ$ and Li–As–Si 115(1) $^\circ$.

Einleitung

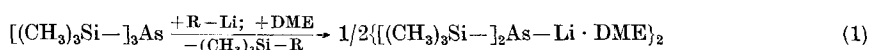
Das in der vorausgehenden Mitteilung [1] beschriebene Lithium-bis(trimethylsilyl)antimonid · DME liegt in Lösung dimer, wahrscheinlich zum Teil auch trimer vor. Bei der Kristallisation wandeln sich die Oligomeren in Makro-

¹⁾ DME = 1,2-Dimethoxyäthan

moleküle um, deren Bis(trimethylsilyl)stibano-Gruppen und DME-komplexierte Lithiumatome sich in alternierender Abfolge zu geschraubten Ketten anordnen. Die kürzlich beobachtete Isotypie zwischen Antimonid und homologem Bismutid [2] ließ nun erwarten, daß auch das entsprechende Lithium-bis(trimethylsilyl)-arsenid · DME **1** [3] die gleiche Kristallstruktur aufweist.

Kristalldaten und Meßtechnik

Lithium-bis(trimethylsilyl)arsenid · DME **1** kann aus Tris(trimethylsilyl)-arsan und n-Butyl- [3] oder Methyllithium in 1,2-Dimethoxyäthan leicht dargestellt werden (1); nach der kryoskopisch ermittelten Molmasse liegt die Verbindung in benzolischer Lösung dimer vor. Beim Umkristallisieren aus einem Gemisch von viel n-Pentan und sehr wenig 1,2-Dimethoxyäthan erhält man dicke, farblose, leicht zerbrechliche Nadeln.



R = n-C₄H₉; CH₃

Bereits Weißenberg- und Buerger-Präzessionsaufnahmen schlossen eine Isotypie zu dem in der Raumgruppe I4̄2d kristallisierenden Antimonid [1] aus; sie zeigten vielmehr die integrale Auslöschung (hkl: h + k = 2n) und wiesen auf eine monokline Raumgruppe mit dem Beugungssymbol 2/mC- hin. Die später mit den genauen Positionen von 25 ausgewählten Reflexen (5° < 2θ < 25°) am Diffraktometer verfeinerten Gitterkonstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1 Kristalldaten des Lithium-bis(trimethylsilyl)arsenids · DME **1**

Monoklin; Raumgruppe C2/m; Z = 4; Meßtemp.: +20°C; Raumerfüllung nach KITAIGORODSKII [4]: 61%^a); Zers.p.: +70°C; Umw.p.: +5°C.

a 1813(3);	b 1327(3);	c 968(1) pm
β 119,3(1)°;	V 2033 · 10 ⁻³⁰ m ³ ;	μ 17,1 cm ⁻¹

^a) Den Berechnungen liegen folgende Werte für die van-der-Waals-Radien [5, 6] und Bindungslängen zugrunde: As 200; Si 210; O 136; C 180; Li 180; H 117; As-Si 230; As-Li 270; Si-C 185; C-O 140; C-C 147; O-Li 200; C-H 108 pm.

Im Gegensatz zum Antimonid [1] und Bismutid [2] konnten wegen eines raschen Zerfalls der verwendeten Kristalle keine Tieftemperaturwerte ermittelt werden. Guinier-Untersuchungen an der bei +20°C pulverisierten Verbindung zeigen bei etwa +5°C die irreversible Bildung einer neuen, nun auch bei Zimmertemperatur beständigen Phase. Offenbar kristallisiert in Übereinstimmung mit der Ostwald-Volmer-Regel [7] aus der Lösung eine weniger dicht gepackte Modifikation; sie zeigt eine nach KITAIGORODSKII [4] berechnete Raumerfüllung von lediglich 61% (Tab. 1). Da die Verbindung jedoch wegen der vermutlich schwachen koordinativen Bindung des Äthers an das Lithiumatom, verbunden mit einer leichten Abgabe des Liganden bei möglichst tiefer Temperatur untersucht werden sollte, wählten wir als gerade noch mögliche Meßtemperatur +20°C. Zweifellos ist aber der nahe Umwandlungspunkt für die großen Reflexbreiten von mehr als 3°, die damit verbundene schwierige Orientierung des Kristalls am

Diffraktometer und die hieraus teilweise erklärlichen hohen Standardabweichungen in den Gitterkonstanten sowie in den Bindungslängen und -winkeln verantwortlich.

Der zur Untersuchung verwendete, etwas zerklüftete Kristall hatte die ungefähren Abmessungen $0,3 \cdot 0,5 \cdot 0,4 \text{ mm}^3$. Einzelheiten zur Messung sind in Tab. 2 zusammengestellt; eine Zersetzung wurde nicht beobachtet. Da die Reflexintensitäten mit steigenden 2θ -Werten sehr rasch abnahmen, wiesen von 1392 gemessenen Reflexen 772 Reflexe einen F_0 -Wert auf, der kleiner als die vierfache Standardabweichung war. Sie wurden als unbeobachtet eingestuft und blieben bei den Berechnungen unberücksichtigt. Da auf Grund der statistischen Tests zur Verteilung der E-Werte zwischen der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/m$ und den beiden nicht-zentrosymmetrischen Varianten $C2$ und Cm nicht unterschieden werden konnte, ließen wir uns von der Beobachtung [9] leiten, daß Verbindungen mit zentrosymmetrischer Konformation häufig in zentrosymmetrischen Raumgruppen kristallisieren und wählten für den weiteren Verlauf der Röntgenstrukturanalyse die höhersymmetrische Raumgruppe $C2/m$. Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle sollte dann die Atome einer halben Formeleinheit enthalten.

Tabelle 2 Angaben zur Messung

Gerät: Automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf-Nonius, Delft.
Strahlung: $\text{MoK}\alpha$; Graphitmonochromator.
Gemessener Bereich des reziproken Raumes: zwei Oktanten; $4^\circ < 2\theta < 45^\circ$.
Meßtechnik: ω -Scan; variable Meßzeit mit einer oberen Grenze von 120 sec.
Scanbreite: $(3,0 + 0,35 \cdot \tan \theta)^\circ$; Messung der Untergrundintensität über einen zusätzlichen Bereich von je $1/4$ der Scanbreite vor und nach dem Reflex.
Kontrolle der Orientierung: 2 Reflexe bei einer Periode von 300 Reflexen.
Kontrolle der Intensität: 2 Reflexe bei einer Periode von 2 Stunden.
Lp-Korrektur der Reflexintensitäten [8]; keine Absorptionskorrektur.

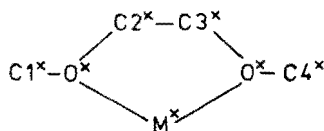
Strukturbestimmung

Sowohl die Auswertung der Pattersonfunktion [10] als auch direkte Methoden mit dem Programmsystem MULTAN [11] lieferten die Lagen des Arsen- und Siliciumatoms. Nach einer Verfeinerung dieser Werte und der isotropen Temperaturfaktoren sank der R-Wert $\{R = \sum (|F_0| - |F_c|) / \sum |F_0|\}$ auf 0,23. Einer Differenz-Fouriersynthese konnten die Koordinaten der Kohlenstoffatome aus den Trimethylsilyl-Gruppen entnommen werden; die auf der Spiegelebene (0 1 0) zu erwartende Position des Lithiumatoms wurde mit Hilfe eines aus den Kovalenzradien zu berechnenden As—Li Abstandes von 256 pm [5] ermittelt und verfeinert. Die noch fehlenden Atome des 1,2-Dimethoxyäthan-Liganden O1 und O2 sowie C4 bis C7 zeigten sich als breite, zum Teil stark verwaschene Maxima, deren höchste Elektronendichten jedoch auf der Spiegelebene (0 1 0) lokalisiert waren. Nach den in Tab. 3 zusammengestellten Ergebnissen aus einigen Strukturuntersuchungen an 1,2-Dimethoxyäthan-Addukten [1, 12–14] ist das Vorliegen eines planaren fünfgliedrigen Ringes auszuschließen; die Kohlenstoffatome der Methyl- und Methylengruppen liegen vielmehr um 15 bis 70 bzw. 15 bis 40 pm außerhalb der durch die beiden Sauerstoffatome und das Metallatom festgelegten Ringebene. Die mit Hilfe dieser Vorgaben aus einer Differenz-Fouriersynthese ermittelten Werte konnten bei einem Besetzungsfaktor von 0,5 für die Kohlenstoffatome C4 bis C7 verfeinert werden. Allerdings mußten wir dabei den isotropen Temperaturfaktor von C5 und den Abstand C5—C6 mit 147 pm [1] invariant halten.

Bei den genannten Berechnungen minimalisierten wir nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Funktion $\sum \{w \cdot (|F_0| - |F_c|)^2\}$; die eingesetzte Gewichtsfunktion lautet: $w = 2,87 / \{[\sigma(F_0)]^2 + 0,001 \cdot F_0^2\}$. Die Verfeinerungen mit anisotropen Temperaturfaktoren für Arsen und die Atome der Trimethylsilyl-Gruppe sowie isotropen Werten für Lithium und die Atome des 1,2-Di-

methoxyäthan-Liganden konvergierten bei einem R-Wert von 0,090. Eine zum Abschluß gerechnete Differenz-Fouriersynthese zeigte eine maximale Restelektronendichte von $2,2 \cdot 10^{30} \text{ e/m}^3$. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in Tab. 4 und 5 zusammengestellt, die Positionen der Wasserstoffatome konnten nicht ermittelt werden. Den Berechnungen liegen diese Daten sowie die in das Programmsystem SHELX [10] eingegebenen Atomformfaktorkurven der neutralen Atome von CROMER und MANN [16] zugrunde.

Tabelle 3 Angaben zur Konformation von Chelatringen des 1,2-Dimethoxyäthans (DME). Entfernung der Atome C1 bis C4 von der durch $\text{O}^*-\text{M}^*-\text{O}^*$ definierten Ebene.



M = Li, Ni, Mg

1 Lithium-bis(trimethylsilyl)arsenid · DME

2 Lithium-bis(trimethylsilyl)antimonid · DME [1]

3 Lithium-dibenzoylphosphid · DME [12]

4 Nickel-bis[bis(2,2-dimethylpropionyl)phosphid] · DME [13]

5 Bis(trimethylsilyl)magnesium · DME [14]

Verb.	C1*	C2*	C3*	C4*	Verb.	C1*	C2*	C3*	C4*
1 ^{a)}	-55,3	-42,3	+57,7	+53,6					
2	-61,9	-36,2	+36,2	+61,9	4	-62,4	-34,1	+37,3	+71,9
3	-21,0	-28,3	+14,8	+14,3	5 ^{b)}	-49,3	-34,5	+34,5	+49,3

^{a)} Die Kohlenstoffatome C1* bis C4* entsprechen den Atomen C4 bis C7 von Tab. 4.

^{b)} Die Werte wurden aus den publizierten Atomkoordinaten berechnet.

Tabelle 4 Ortskoordinaten und Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die anisotropen Temperaturfaktoren der Atome As, Si, C1, C2 und C3 (Tab. 5) wurden nach HAMILTON [15] in die isotropen B-Werte (10^{-20} m^2) umgerechnet.

	x	y	z	B		x	y	z	B
As	0,0	0,1487(2)	0,0	8,5(3)	O1	0,2234(14)	0,0	0,1914(31)	13,0(6)
Si	0,0534(4)	0,2567(6)	0,2140(8)	11,6(7)	O2	0,1539(17)	0,0	-0,1278(34)	14,9(7)
C1	0,0962(19)	0,1819(26)	0,3998(25)	18(5)	C4	0,2585(29)	-0,0417(42)	0,3295(63)	16(2)
C2	-0,0270(20)	0,3368(27)	0,2270(32)	22(4)	C5	0,2728(27)	-0,0319(41)	0,1230(54)	15 ^{a)}
C3	0,1444(18)	0,3362(24)	0,2294(30)	19(3)	C6	0,2412(33)	0,0435(40)	-0,0055(59)	15(2)
Li	0,0980(21)	0,0	0,0229(43)	6,8(9)	C7	0,1137(26)	0,0404(38)	-0,2769(58)	15(2)

^{a)} Dieser Wert wurde bei den Verfeinerungen invariant gehalten (s. Text).

Verfeinerungen in den nichtzentrosymmetrischen Raumgruppen Cm und C2 wurden abgebrochen, da zum einen die Positionen von zuvor symmetrieäquivalenten Atomen sehr stark miteinander korrelierten, und zum anderen in der Raumgruppe Cm eines der beiden Siliciumatome bzw. in C2 eines der beiden Arsenatome mit einem unverhältnismäßig hohen isotropen Temperaturfaktor behaftet war.

Tabelle 5 Daten zur Anisotropie der thermischen Schwingung des Arsenatoms und der Atome der Trimethylsilylgruppe. Vom Parameter U_{ij} (m^2) des Temperaturfaktors $\exp[-2\pi^2(U_{11} \cdot h^2 \cdot a^{*2} + U_{22} \cdot k^2 \cdot b^{*2} + \dots + 2 \cdot U_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*)]$ sind die 10^{+22} -fachen Werte aufgeführt.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
As	11,3(2)	7,6(2)	14,9(3)	0,0	7,5(2)	0,0
Si	15,6(5)	14,5(6)	13,7(6)	0,8(5)	7,0(5)	-1,1(5)
C1	26(3)	29(4)	10(2)	4(3)	6(2)	4(2)
C2	30(3)	30(4)	23(3)	15(3)	12(2)	-7(3)
C3	26	25(3)	20(2)	-16(3)	10(2)	-7(3)

Molekülstruktur

Im Unterschied zum homologen Antimonid [1] und Bismutid [2] liegt Lithium-bis(trimethylsilyl)arsenid · DME **1** nicht nur in Lösung, sondern auch im Kristall als Dimeres mit Bis(trimethylsilyl)arsano-Gruppen und DME-koodinierten Lithiumatomen in alternierender Abfolge vor. Abb. 1 zeigt das Molekül in stereoskopischer Darstellung. Die Kohlenstoffatome C4 bis C7 des fehlgeordneten Chelatrings sind nur einmal wiedergegeben; zur besseren Übersicht wurde der dem Betrachter zugewandte DME-Ligand nicht eingezeichnet.

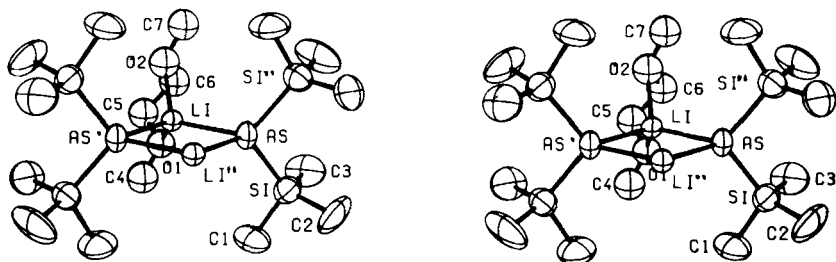


Abb. 1 Stereoskopische Darstellung eines dimeren Lithium-bis(trimethylsilyl)arsenid · DME-Moleküls.

Die Zeichnung wurde mit dem Programm ORTEP [17] erstellt; die Schwingungsellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25% wieder. Die a-Achse des in Abb. 2 eingezeichneten rechtshändigen Koordinatensystems weist von Li'' nach Li , die b-Achse von As' nach As . Die Kennzeichnung der Atome ist in Tab. 7a angegeben; weitere Erläuterungen finden sich im Text.

Bindungslängen und -winkel finden sich in Tab. 6. Gründe für die großen Standardabweichungen, die sich besonders bei den mit Koordinaten leichterer Atome berechneten Werten zeigen und die durch den recht hohen R-Wert noch verschlechtert werden, sind bereits genannt worden. Der As—Si-Bindungsabstand ist etwas kürzer als die mit 240 pm angegebene Summe der Kovalenzradien [5] und ordnet sich mit 230,7 pm am unteren Ende eines an anderer Stelle [18] mit 233 bis 240 pm angegebenen Bereiches ein. Überraschenderweise beobachtet man auch beim entsprechenden Antimonid [1] eine ähnliche Verkürzung. Der As—Li Abstand hingegen gleicht mit 259 pm der Summe der Kovalenzradien von 256 pm [5]. Ein mit 103° ähnlicher Si—As—Si' Winkel findet sich auch beim Tetrakis(trimethylsilyl)diarsan [19]. Die mittlere Si—C Bindungslänge weicht mit 187 pm nur geringfügig vom Standardwert ab [20].

Tabelle 6 Bindungslängen (pm) und -winkel (°)
Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen nur die Koordinatengenauigkeit (Tab. 4).

As-Si	230,7(7)	Si-C1	186(3)	Li-O1	205(4)	O1-C4	129(5)	O1-C5	141(4)
As-Li	259(2)	Si-C2	186(3)	Li-O2	215(4)	O2-C7	137(4)	O2-C6	155(4) ^{a)}
		Si-C3	190(3)						
As-Li-As'	99(1)	As-Si-C1	109(1)	O1-Li-O2	80(2)	C4-O1-C5	105(3)		
Li-As-Li'	81(1)	As-Si-C2	115(1)	Li-O1-C4	128(3)	C7-O2-C6	119(3)		
Si-As-Si'	103,2(4)	As-Si-C3	112(1)	Li-O2-C7	122(2)	O1-C5-C6	97(4)		
Li-As-Si	115(1)	C1-Si-C2	102(1)	Li-O1-C5	110(3)	O2-C6-C5	103(4)		
As-Li-O1	121(1)	C1-Si-C3	107(1)	Li-O2-C6	97(2)				
As-Li-O2	118(1)	C2-Si-C3	111(2)						

^{a)} Der Abstand (C5-C6 147 pm) wurde bei den Verfeinerungen invariant gehalten (s. Text).

Die Inversionszentren der Raumgruppe bedingen das Vorliegen planarer Ringe. Setzt man auch hier das allgemein gültige Prinzip einer möglichst dichten Packung voraus, so sollten sich im Ring gegenüberliegende Atome zumindest auf Kontaktabstand nähern. In Übereinstimmung mit dieser Annahme weichen die entsprechenden intramolekularen Werte mit 336 und 396 pm (Tab. 7a) nur geringfügig von den für Lithium und Arsen angegebenen doppelten van-der-Waals-Radien (Tab. 1) ab. Die unterschiedliche Größe dieser Atome führt deshalb zu einer Verzerrung des viergliedrigen Ringes vom Quadrat zum Rhombus, so daß die As—Li—As und Li—As—Li Winkel mit 99° und 81° stark voneinander abweichen. Diese geometrischen Gegebenheiten kommen der unterschiedlichen Tendenz des jeweiligen Elements aus der zweiten und vierten Periode entgegen, Winkel auszubilden, die größer bzw. kleiner als 90° sind.

Tabelle 7 Charakteristische intra- und intermolekulare Kontaktabstände (pm).

Die Tabelle enthält nur Abstände, die kleiner als die um 20 pm erhöhten Summen der van-der-Waals-Radien sind.

a) intramolekular. Die Koordinaten der mit (') und (") gekennzeichneten Atome werden durch die Symmetrieoperationen $(x - y z)$ und $(-x y -z)$ aus den Werten von Tab. 4 erzeugt.

As—As'	395	Si—Si''	361	Li—C5	286	C1—C4'	381
Li—Li''	336	Si—C2''	416	Li—C6	280	C1—C7''	387
As—C1	341	Si—C3''	419	Li—C4	302	O1—C6	216
As—C2	351	C2—C3''	385	Li—C7	302	O2—C5	237
As—C3	351	O1—O2	271				

b) intermolekular. Das zuerst genannte Atom gehört zur asymmetrischen Einheit; die Koordinaten des zweiten werden durch die angegebene Symmetrieoperation erzeugt.

$x y z + 1$		$x - y z + 1$		$x - 1/2 y + 1/2 z$	
C1—C7	353	C1—C7	420	C2—C5	369
$x - 1/2 - y + 1/2 z$		$-x + 1/2 y + 1/2 - z + 1$		$-x + 1/2 - y + 1/2 - z$	
C2—C6	400	C3—C4	407	C3—C6	399
C2—C5	416				

c) van-der-Waals-Radien: Tab. 1; CH₃ [5] und CH₂ 200 pm.

Kristallstruktur

Die dimeren Lithium-bis(trimethylsilyl)arsenid · DME Moleküle ordnen sich mit ihren Ringebenen zu Schichten parallel (0 0 1) an (Abb. 2). Innerhalb einer solchen Schicht bedingt die C-Zentrierung das Auftreten eines hexagonalen Musters. Da die Lagen der Wasserstoffatome röntgenographisch nicht ermittelt werden konnten, muß sich die Analyse der intermolekularen Wechselwirkungen auf Kontakte mit Methyl- und Methylengruppen beschränken. Diese schirmen das Molekül in gleicher Weise nach außen ab, so daß der mit 200 pm für den Methylsubstituenten angegebene van-der-Waals Radius [5] auch für die Methylengruppe übernommen werden kann. Die geringe Anzahl intermolekularer Kontakte (Tab. 7b) innerhalb einer Schicht, die sich zudem auf die Trimethylsilylgruppen und die DME-Liganden beschränken, sowie die mit Ausnahme des

C2—C5 Kontaktes von 369 pm nur geringfügigen Abweichungen vom doppelten van-der-Waals-Radius deutet auf eine nur schwache gegenseitige Verzahnung und ein lockeres Gefüge hin, das wahrscheinlich die Fehlordnung der DME-Liganden ermöglicht.

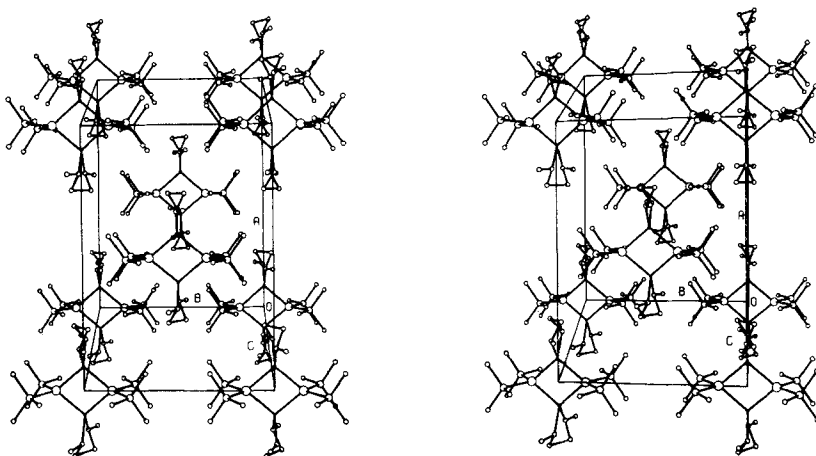


Abb. 2 Anordnung der dimeren Moleküle in der Elementarzelle.

Da die der Raumgruppe $C2/m$ eigenen Spiegelebenen und gegebenenfalls auch die Inversionszentren nur mit fehlgeordneten DME-Liganden beobachtet werden können, weisen die hier eingezeichneten dimeren Moleküle als kristallographische Symmetrieelemente lediglich zweizählige Drehachsen auf.

Die in z -Richtung translatorisch identische Schicht ist gegenüber der ursprünglichen um die halbe Molekülhöhe von ungefähr 480 pm ($\approx a/4$) abgesenkt (Abb. 2). Damit ergibt sich annähernd die Abfolge ABCDA ... Die nun neu hinzukommenen Methylgruppen der Kohlenstoffatome C7 aus dem DME-Liganden weisen auf die Zentren der ursprünglichen Ringe hin. Wie der kurze C1—C7 Kontakt von 353 pm zeigt, können sie sich den beiden Methylsubstituenten aus zwei flankierenden Trimethylsilylgruppen stark annähern, während die analogen Methylgruppen von C4'' (Tab. 7a) der unteren Molekülhälften in den intermolekularen Hohlräumen der ursprünglichen Schicht ihren Platz finden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Bereitstellung von Sachmitteln, Herrn Dr. W. MASSA vom Fachbereich Chemie der Universität Marburg für seine Hilfe bei der Messung und der Metallgesellschaft Langelsheim für Chemikalienspenden.

Literatur

- [1] IV. Mitteilung: G. BECKER, A. MÜNCH u. C. WITTHAUER, *Z. anorg. allg. Chem.* **492**, 15 (1982).
- [2] O. MUNDT, G. BECKER, M. RÖSSLER, C. WITTHAUER u. W. MASSA, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- [3] G. BECKER, G. GUTEKUNST u. H. J. WESSELY, *Z. anorg. allg. Chem.* **462**, 113 (1980).
- [4] A. I. KITAIGORODSKII, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York 1961.
- [5] J. E. HUEBEEY, *Inorganic Chemistry*, 2. Aufl., S. 184, Harper and Row Publ., New York 1975.
- [6] L. PAULING, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., S. 249, Verlag Chemie, Weinheim 1973.

- [7] A. F. HOLLEMAN u. E. WIBERG, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 90. Aufl., S. 309, de Gruyter Verlag, Berlin 1976.
- [8] U. MÜLLER, R. SCHMIDT u. W. MASSA, CADLP, Programm zur Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg 1979.
- [9] U. MÜLLER, Acta Crystallogr. **B 34**, 1044 (1978).
- [10] G. M. SHELDRIK, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- [11] P. MAIN, MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-RAY Diffraction Data, York 1980.
- [12] G. BECKER, M. BIRKHAHN, W. MASSA u. W. UHL, Angew. Chem. **92**, 756 (1980).
- [13] G. BECKER, O. MUNDT u. M. RÖSSLER, unveröffentlicht.
- [14] A. R. CLAGGETT, W. H. ILSLEY, T. J. ANDERSON, M. D. GLICK u. J. P. OLIVER, J. Amer. Chem. Soc. **99**, 1797 (1977); s. auch: J. HOOZ, S. AKIYAMA, F. J. CEDAR, M. J. BENNETT u. R. M. TUGGLE, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 274 (1974).
- [15] W. C. HAMILTON, Acta Crystallogr. **12**, 609 (1959).
- [16] D. T. CROMER u. J. B. MANN, Acta Crystallogr. **A 24**, 321 (1968).
- [17] C. K. JOHNSON, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.
- [18] W. HÖNLE u. H. G. v. SCHNERING, Z. Naturforsch. **35b**, 789 (1980).
- [19] G. BECKER, G. GUTEKUNST u. C. WITTHAUER, Z. anorg. allg. Chem. **486**, 90 (1982).
- [20] The Chemical Society, London (Hrsg.), Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Supplement 1956—1959, London 1965.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. November 1981.

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