

schen Platzwechsel der axialen und basisständigen Imidofunktionen. Selbst bei 190 K läßt sich die in den ^1H - oder ^{13}C -NMR-Spektren beobachtete Äquivalenz beider Liganden nicht aufheben.

Ein plausibler Mechanismus für die Bildung von **2a-c** scheint der nucleophile Angriff des α -C-Atoms in **1a-c** am Keten und Umlagerung der betainartigen Oxallyl-Zwischenstufe **A** in eine zwitterionische Enolatspezies **C** zu sein, wenn auch keine der Zwischenstufen isoliert oder spektroskopisch nachgewiesen werden konnte (Schema 4). Entscheidend für die erneute M-C-Bindungsknüpfung unter Reorganisation des 2-Metallaioxetan-Ringgerüsts ist die Bildung der exocyclischen planaren α -Phosphoniomethylen-Einheit. Das hier präsentierte Reaktivitätsmuster läßt sich nicht nur mit dem reaktiven Keten, sondern mit fast allen CO_2 -Derivaten, auch der reaktionsträgen Stammverbindung CO_2 selbst, realisieren^[10].

Experimentelles

1a: Eine Lösung von 1.00 g (3.8 mmol) $[\text{Cr}(=\text{NtBu})_2\text{Cl}_2]$ [7] in 50 mL Toluol wird unter Argon bei -78°C mit 2.08 g (7.5 mmol) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ versetzt. Nach langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur (2 h) wird die tiefviolettfarbene Suspension noch weitere 2 h gerührt und anschließend über eine Glasfritte mit ausgeheiztem Celite® filtriert. Nach Waschen des ausgefallenen $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{CH}_3)]\text{Cl}$ mit Toluol wird das Filtrat unter vermindertem Druck auf 10 mL eingengt und mit 30 mL *n*-Hexan überschichtet. Bei -30°C fällt das dunkelviolette, feinkristalline Produkt aus. Es wird mit 20 mL *n*-Pentan gewaschen und im Hochvakuum ($<10^{-3}$ mbar) von Lösungsmittelresten befreit. Ausbeute: 1.67 g (93%), $\text{Fp} = 64^\circ\text{C}$ (Zers.).

2a-c: 1 mmol von **1a**, **1b** oder **1c** werden in 20 mL THF gelöst und bei -90°C mit 190 μL (1.1 mmol) Diphenylketen versetzt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur (1 h) wird noch weitere 60 min gerührt, anschließend über eine Glasfritte mit ausgeheiztem Celite® filtriert und unter vermindertem Druck auf 5 mL eingengt. Nach Überschichten mit 20 mL *n*-Pentan fallen die Produkte **2a-c** kristallin an. Geeignete Einkristalle von **2b** wurden aus Methylcyclohexan/THF erhalten. **2a:** orangefarbene Kristalle, 75%, Zers. $>75^\circ\text{C}$; **2b:** beigefarbene Kristalle, 90%, Zers. $>119^\circ\text{C}$; **2c:** hellbeigefarbene Kristalle, 95%, Zers. $>151^\circ\text{C}$.

Eingegangen am 10. Dezember 1992 [Z 5740]

- [1] $[\text{Cr}(=\text{NtBu})_2(\text{mesityl})_2]$ und Folgechemie: M. B. Hursthouse, M. Motevalli, A. C. Sullivan, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1398–1399; A. C. Sullivan, G. Wilkinson, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 53–60; $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(=\text{NtBu})_2\text{Br}]$ und Folgechemie: N. Meijboom, C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Organometallics* **1990**, 9, 774–782; $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(=\text{O})_2\text{Me}]$: S.-K. Noh, R. A. Heintz, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1892–1893.
- [2] K. B. Sharpless, A. Y. Teranishi, J.-E. Bäckvall, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3120–3128; Übersichten: K. A. Jørgensen, B. Schiøtt, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 1483–1506; B. Meunier, *ibid.* **1992**, 92, 1411–1456.
- [3] A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5115–5117; A. K. Rappé, W. A. Goddard III, *ibid.* **1982**, 104, 3287–3294.
- [4] S. C. Ho, S. Hentges, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1988**, 7, 780–782.
- [5] G. C. Bazan, R. R. Schrock, M. B. O'Regan, *Organometallics* **1991**, 10, 1062–1067.
- [6] J. Sundermeyer, K. Weber, O. Nürnberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1631–1633.
- [7] A. Danopoulos, W.-H. Leung, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1990**, 9, 2625–2634.
- [8] Ausgewählte spektroskopische Daten von **1a**: ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 1.05$ (s, 9H, NCMe_3), 1.59 (s, 9H, NCMe_3), 7.02–7.15, 7.59–7.64 (m, 15H, PPh_3), 11.84 (d, 1H, $^2J(\text{PH}) = 7.6$ Hz, $\text{Cr}=\text{CH-P}$); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 31.70$ (s, NCMe_3), 31.86 (s, NCMe_3), 72.26 (s, NCMe_3), 73.03 (s, NCMe_3), 128.75 (d, $^3J(\text{PC}) = 11.9$ Hz, $m\text{-C}_{\text{Ph}}$), 129.64 (d, $^1J(\text{PC}) = 87.5$ Hz, $i\text{-C}_{\text{Ph}}$), 132.09 (d, $^4J(\text{PC}) = 2.7$ Hz, $p\text{-C}_{\text{Ph}}$), 134.04 (d, $^2J(\text{PC}) = 9.9$ Hz, $o\text{-C}_{\text{Ph}}$), 200.14 (d, $^1J(\text{PC}) = 35.7$ Hz, $\text{Cr}=\text{CH-P}$); ^{31}P -NMR (161.9 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 20.8$; IR(KBr): $\tilde{\nu} = 3056$ w (C-H_2), 2964, 2916 vs (C-H), 1480 m, 1436 vs, 1352 m ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1235 s, 1215 vs, 1204 vs ($\text{Cr}=\text{N-C}$), 1100 vs, 1020 m, 996 m, 904 vs (P-C), 804 m, 752 s, 716 s, 688 vs, 512 vs, 460 w, 432 w, 382 w, 348 w cm^{-1} . Korrekte Elementaranalyse für **1a** und **2a-c**.
- [9] Übersicht: R. R. Schrock, W. E. Crowe, G. C. Bazan, M. DiMare, M. B. O'Regan, M. H. Schofield, *Organometallics* **1991**, 10, 1832–1843.
- [10] J. Sundermeyer, K. Weber, H. Pritzkow, unveröffentlicht; J. Sundermeyer, K. Weber, Poster P8, 3rd International Conference on the Chemistry of the Early Transition Metals, Brighton, **1992**.

- [11] J. Sundermeyer, K. Weber, H. Werner, N. Mahr, G. Bringmann, O. Schupp, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 444, C37–C40.
- [12] Kristallstrukturanalyse von **2b**: $\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{ClMoN}_2\text{OP}$, $M = 743.18$ g mol $^{-1}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 12.295(2)$, $b = 12.610(2)$, $c = 15.415(3)$ Å, $\alpha = 97.74(1)$, $\beta = 103.17(1)$, $\gamma = 117.62(1)^\circ$, $Z = 2$, $V = 1980.2(6)$ Å 3 , $\rho_{\text{ber.}} = 1.25$ g cm $^{-3}$, Kristallgröße $0.3 \times 0.3 \times 0.2$ mm, $\mu = 4.1$ cm $^{-1}$. Intensitätsmessung: Synthes-R3-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, ω -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, 6956 Reflexe gemessen, davon 5449 beobachtet ($I > 2\sigma_I$), empirische Absorptionskorrektur. Strukturbestimmung: Lösung mit Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen. Nicht-H-Atome wurden anisotrop, H-Atome isotrop verfeinert, Methyl-H-Atome wurden als Teil einer starren Gruppe eingegeben. $R = 0.040$, $R_w = 0.042$ ($w = 1/\sigma_F^2$), 548 Parameter, Restelektronendichte 0.3 e Å $^{-3}$. Alle Rechnungen wurden mit den Programmen SHELX76 und SHELXS86 [13] durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56950, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELX76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, **1976**; SHELXS86, Universität Göttingen, **1986**.

Eine ab-initio-MO-Untersuchung über stabilisierende Wechselwirkungen in zweikernigen Zr/Al-Komplexen mit planar tetrakoordiniertem Kohlenstoffzentrum **

Von Rolf Gleiter*, Isabella Hyla-Kryspin, Shuqiang Niu und Gerhard Erker

Hoffmann et al. haben in einer wegweisenden Arbeit die Möglichkeit der Stabilisierung von planarem Methan betrachtet^[1]. Ausgehend von tetraedrischem Methan folgerten sie, daß bei einer Verzerrung zum planar-quadratischen CH_4 -Isomer nur sechs Elektronen zur Verfügung stehen, um vier C-H-Bindungen zu bilden, während ein doppelt besetztes $2p$ -Orbital am Kohlenstoffzentrum verbleibt (Schema 1).



Schema 1.

Diese sehr energiereiche Struktur kann durch σ -Donor- und π -Acceptorsubstituenten X stabilisiert werden, was von Schleyer et al. durch ab-initio-Rechnungen bestätigt wurde^[2]. Nur wenige Strukturen wurden bisher bestimmt, in denen ein Kohlenstoffatom von vier in einer Ebene liegenden Substituenten umgeben ist^[3].

Angeregt durch experimentelle Arbeiten von Erker et al.^[4] über Zirconocene wie **1** soll hier ein theoretisches Modell vorgestellt werden, das von Ethylen ausgeht. Das Verbiegen einer $=\text{CH}_2$ -Einheit des Ethylens zu einem „T“ (Abb. 1) stabilisiert das C-C- σ -Orbital, destabilisiert aber zwei C-H- σ -Orbitale (als p^+ und p^- bezeichnet). Es resultiert eine verzerrte Ethylenstruktur, die um 2 eV energiereicher ist als die normale. Bietet man ein geeignetes σ -Acceptororbital an (z.B. das $1s$ -Orbital eines Protons, Abb. 1), wird das höchste

[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. I. Hyla-Kryspin, S. Niu
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg
Telefax: Int. + 6221/56-4205

Prof. Dr. G. Erker
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, W-4400 Münster

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert.

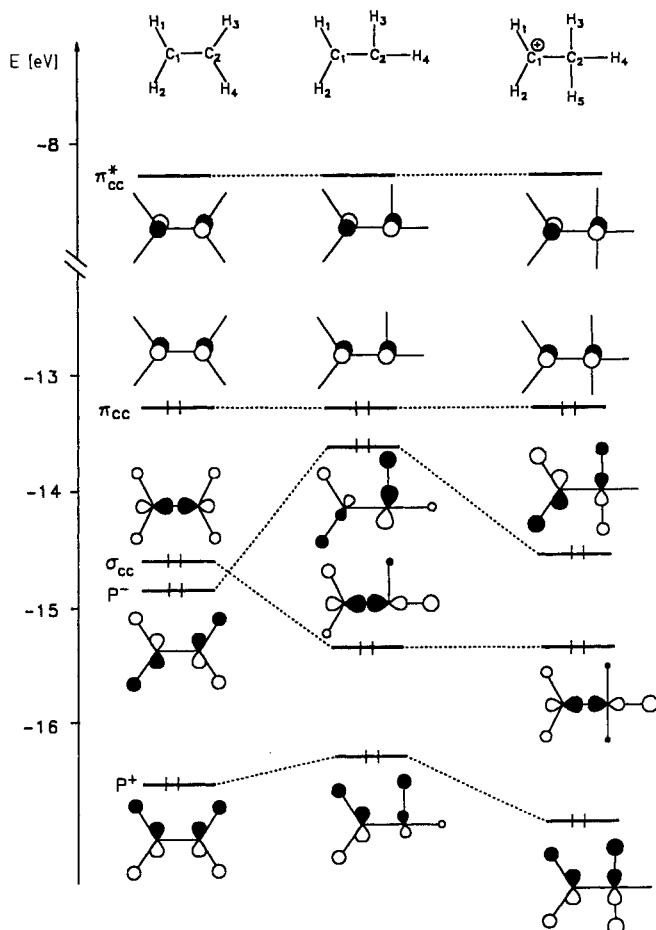
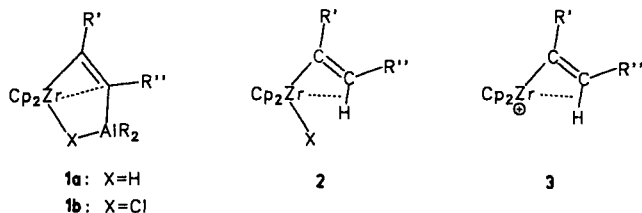


Abb. 1. Korrelationsdiagramm der Protonierung eines T-förmig verzerrten Ethylens.

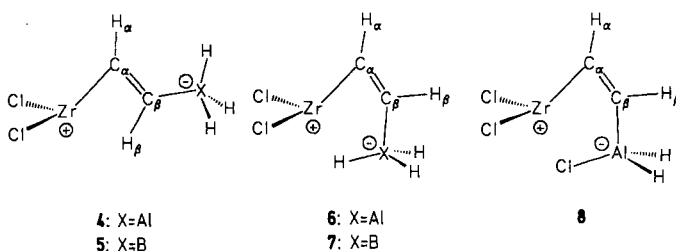
besetzte σ -MO beträchtlich stabilisiert. Eine weitere Stabilisierung dürfte durch die Einführung eines zusätzlichen π -Acceptorsubstituenten erreicht werden. Eine Gruppe, die beide Bedingungen erfüllt, ist ein d^0 -Zirconocen-Fragment, da es sowohl über leere σ - als auch leere π -Energieniveaus verfügt^[5].

Unsere früheren Untersuchungen über die Natur der agostischen Wechselwirkungen von Alkenylgruppen, die an eine $\text{Cp}_2\text{ZrX}^-(2)$ oder eine Cp_2Zr^+ -Einheit (3) gebunden sind, haben gezeigt, daß im Falle von 2 für eine agostische Wechselwirkung eine spezifische Kombination von sterischen und elektronischen Effekten zueinander passen muß^[6], während im Falle von 3 elektronische Faktoren stark dominieren^[7].



Um unsere qualitativen Argumente, die wir für ein verzerrtes Ethylenmolekül als Modell zur Konstruktion von Komplexen mit planar tetrakoordiniertem Kohlenstoff ins Feld geführt haben, zu überprüfen und um die Acceptor- und Donorfähigkeiten einer ZrCp_2 -Einheit zu untersuchen, haben wir Modellrechnungen an den neutralen zweikernigen Komplexen 4–8 durchgeführt.

Die Rechnungen wurden mit dem Gaussian-86-Programm^[8] unter Verwendung einer STO-3G-Basis für alle Atome und im Falle von 8 mit einer Split-Valence-Basis für $\text{Zr}^{[10]}$ ausgeführt. Außerdem führten wir Extended-Hückel (EH)-Rechnungen^[11] an diesen Systemen durch unter Verwendung von Standardparametern für alle Atome^[12]. In unseren Modellrechnungen haben wir die Cp-Gruppen der realen Moleküle durch Chloroliganden ersetzt und gelangten so zu Komplexen, die in theoretischen Studien ein guter Ersatz für das reale gewinkelte Metallocen sind^[13].



Die vollständig optimierten Geometrien von 4–8 sind in Abbildung 2 gezeigt. Man findet, daß die „Inside“-Strukturen 6 und 7 jeweils 91 bzw. 68 kcal mol^{-1} stabiler sind als die entsprechenden „Outside“-Strukturen 4 und 5. Die für 6–8 berechneten geometrischen Parameter kommen denen, die aus Röntgenstrukturuntersuchungen an 1 erhalten wurden^[4], recht nahe.

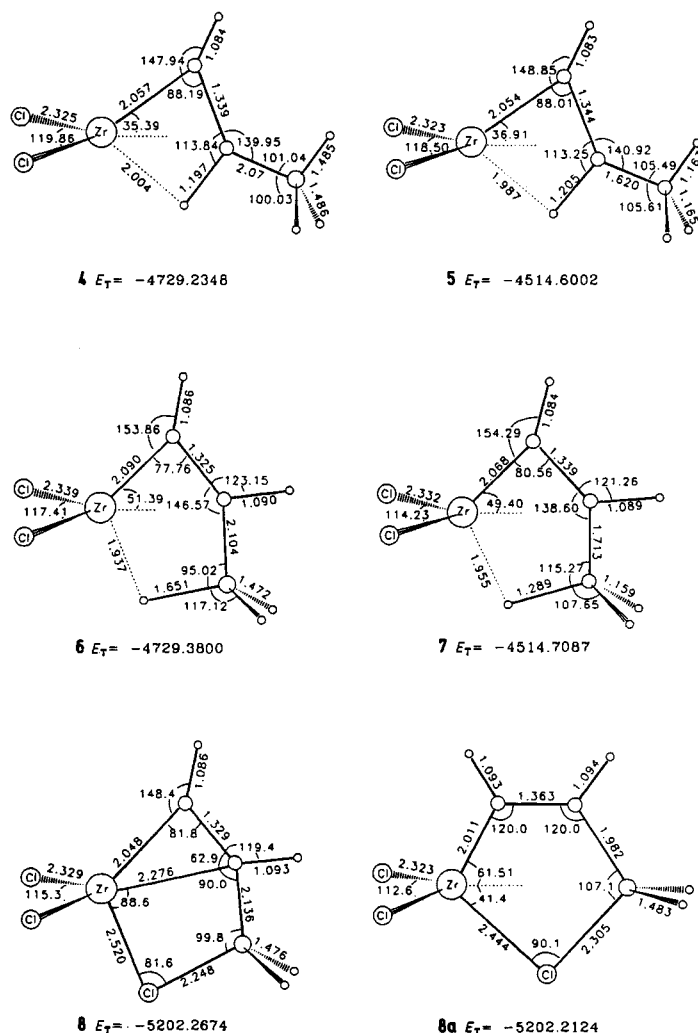


Abb. 2. Geometrische Parameter und Gesamtenergien [Hartree] von 4–8.

Die Geometrieoptimierung mit der Einschränkung, daß beide olefinische Kohlenstoffatome ihre normale sp^2 -Hybridisierung beibehalten, aber alle anderen Parameter variabel bleiben, führt zu den „Standardstrukturen“ **6a–8a**. Als Beispiel zeigen wir im unteren Teil von Abbildung 2 die unter den zuvor genannten Bedingungen optimierte Struktur **8a**. Die Standardstrukturen sind um 46.4 (**6a**), 47.5 (**7a**) und 34.0 (**8a**) kcal mol⁻¹ weniger stabil als **6–8**. Um herauszufinden, warum die Geometrie der Strukturen **6–8** die jeweils bevorzugte ist, haben wir den Unterschied der Überlappungspopulationen ΔOP und der Elektronendichte Δq zwischen **6–8** und **6a–8a** berechnet (Tabelle 1). Eine Analyse

Tabelle 1. Unterschiede der Überlappungspopulationen (ΔOP) und der Elektronendichten (Δq) zwischen vollständig optimierten (**6–8**) und Standardstrukturen (**6a–8a**).

Struktur	Zr- C_β	ΔOP			Zr-Al/B
		$C_\beta-H_\beta$	$C_\beta-Al/B$		
6–6a	0.2129	– 0.0002	– 0.1549		0.0585
7–7a	0.1332	– 0.0023	– 0.1235		0.0901
8–8a	0.1981	0.0022	– 0.1459		0.0597

Struktur	Zr	$\Delta q^* [a]$				Al/B
		C_α	C_β	H_β		
6–6a	+0.17	– 0.10	+0.03	– 0.04		– 0.01
7–7a	+0.10	– 0.07	+0.10	– 0.05		– 0.10
8–8a	+0.49	– 0.06	+0.04	– 0.01		– 0.15

[a] Positives Vorzeichen von Δq bedeutet Zunahme der Elektronendichte.

der Daten zeigt, daß die Strukturen mit planar-quadratisch koordiniertem Kohlenstoff (**6–8**) durch eine starke bindende Zr- C_β -Wechselwirkung und in geringerem Ausmaß durch Zr-Al/B-Wechselwirkungen stabilisiert werden. Dies wird auch durch einen Vergleich der Höhenliniendiagramme des HOMO-1 von **8** und des HOMOs der entsprechenden Struktur **8a** deutlich (Abb. 3). Diese Diagramme stützen sich auf EH-Rechnungen an **8** unter Verwendung experimenteller Röntgenstrukturdaten und Rechnungen an **8a** mit sp^2 -hybridisiertem C_α und C_β [14].

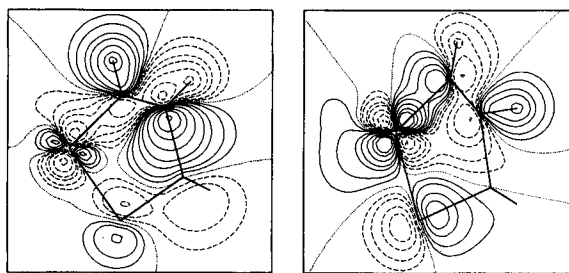


Abb. 3. Höhenliniendiagramme des HOMOs von **8a** (Standardstruktur, links) und des HOMO-1 von **8** (planare Struktur, rechts). Die Werte der Höhenlinien betragen: ± 0.01 , ± 0.02 , ± 0.04 , ± 0.06 , ± 0.10 , ± 0.22 , ± 0.30 .

Es zeigt sich, daß eine starke σ -Bindungswechselwirkung zwischen dem Zr-4d-Orbital und dem C_β -2p-Orbital in **8** vorhanden ist. Diese Wechselwirkung fehlt in **8a**. Unsere Analyse zeigt weiterhin, daß jede direkte $\pi(C_\beta)-d_\pi(Zr)$ -Wechselwirkung unbedeutend ist, obwohl etwas Zr- C_α - π -Wechselwirkung vorhanden sein könnte [3, 4]. Zusammenfassend können wir sagen, daß sich die planare Geometrie am tetrakoordinierten Kohlenstoff C_β von **1** auf elektronische Effekte gründet. Sie wird nicht durch zusätzliche (C_β -Zr)-Delokalisierung der olefinischen π -Elektronen oder durch die guten Donoreigenschaften der beiden *cis*-ständigen Metall-Substituenten

stabilisiert. Die wichtigsten Faktoren, die zu ihrer Stabilisierung beitragen, sind die „In-plane“- σ -Acceptoreigenschaften des Zr-Zentrums, das die hochliegenden p^- -MOs des verzerrten Ethylens stabilisiert, und die guten Donoreigenschaften von C_α , Al und R’.

Eingegangen am 11. Dezember 1992 [Z 5744]

- [1] R. Hoffmann, R. W. Alder, C. F. Wilcox, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4992; R. Hoffmann, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *28*, 181.
- [2] J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Apeloig, P. von R. Schleyer, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5419.
- [3] Übersichtsartikel: G. Erker, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 1099; G. Erker, *Comments Inorg. Chem.* **1992**, *13*, 111.
- [4] G. Erker, R. Zwitter, C. Krüger, R. Noe, S. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9620; G. Erker, M. Albrecht, S. Werner, M. Nolte, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1953; G. Erker, M. Albrecht, C. Krüger, S. Werner, *Organometallics* **1991**, *10*, 3791; G. Erker, M. Albrecht, C. Krüger, S. Werner, P. Binger, F. Langhauser, *ibid.* **1992**, *11*, 3517; M. Albrecht, G. Erker, M. Nolte, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, C1; G. Erker, M. Albrecht, C. Krüger, S. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8531; A. D. Horton, A. G. Orpen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 876.
- [5] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729.
- [6] G. Erker, R. Zwitter, C. Krüger, R. Schlund, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, C15; G. Erker, R. Zwitter, C. Krüger, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *Organometallics* **1990**, *9*, 524; I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, C. Krüger, R. Zwitter, G. Erker, *ibid.* **1990**, *9*, 517.
- [7] R. Gleiter, I. Hyla-Kryspin, S. Niu, G. Erker, unveröffentlicht.
- [8] M. J. Frisch, J. S. Binkley, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, C. F. Melius, R. L. Martin, J. J. P. Stewart, F. W. Bobrowicz, C. M. Rohlfing, L. R. Kahn, D. J. Defrees, R. Seeger, R. A. Whiteside, J. D. Fox, E. M. Fleuder, J. A. Pople, *Gaussian 86*, Carnegie Mellon Quantum Chemistry Publishing Unit, Pittsburgh, PA, **1984**.
- [9] W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**; S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, H. Tatewaki, *Gaussian Basis Sets For Molecular Calculations*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [10] K. D. Dobbs, W. J. Hehre, *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 880.
- [11] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 2179; **1962**, *37*, 2872; R. Hoffmann, *ibid.* **1963**, *39*, 1397.
- [12] R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7240; K. Tatsumi, A. Nakamura, P. Hofmann, P. Stauffert, R. Hoffmann, *ibid.* **1985**, *107*, 4440.
- [13] N. Koga, K. Morokuma, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 823, zit. Lit.; H. Kawamura-Kuribayashi, N. Koga, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2359; L. A. Castonguay, A. K. Rappé, *ibid.* **1992**, *114*, 5832.
- [14] EH-Rechnungen sagen voraus, daß **8** um 13.9 kcal mol⁻¹ stabiler ist als **8a**.

Bildung verwobener zweidimensionaler Netzwerke durch spontane und strikte Selbstorganisation von $[M(CO)_3(\mu_3-OH)]_4$ ($M = Mn, Re$) und komplexierten gewinkelten Spacer-Molekülen**

Von Steven B. Copp, S. Subramanian und Michael J. Zaworotko*

Vorhersagbare Selbstorganisation supramolekularer Spezies durch gerichtete kovalente oder nichtkovalente Bindungen ist eine der großen Herausforderungen und Chancen der modernen Chemie [1]. Die Natur bietet mit ihren sehr beschränkten Mitteln eine Vielfalt einfacher und doch eleganter Beispiele für Selbstorganisation. Die präparative Chemie hat dagegen trotz der vielfältigen Methoden, die uns heute

[*] Dr. M. J. Zaworotko, S. B. Copp, Dr. S. Subramanian
Department of Chemistry
Saint Mary's University
Halifax, Nova Scotia, B3H 3C3 (Kanada)
Telefax: Int. + 902/420-5261

[**] Manifestations of Noncovalent Bonding in the Solid State, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom NSERC, Kanada, gefördert. – 3. Mitteilung: S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Can. J. Chem.*, im Druck.