

Die Strukturen der Anionen $[\text{W}(\text{CH}_3)_7]^-$ und $[\text{Re}(\text{CH}_3)_8]^{2-}**$

Valérie Pfennig, Neil Robertson und Konrad Seppelt*

Professor Gottfried Huttner zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Verbindungen $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ und $[\text{Re}(\text{CH}_3)_6]$ wurden erstmals von G. Wilkinson et al. hergestellt.^[1-5] Nach theoretischen Modellen sollten sechsfach koordinierte d^0 -Komplexe mit reinen σ -Liganden keine oktaedrische Struktur haben;^[6-11] für $[\text{Zr}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$ wurde demgemäß eine trigonal-prismatische Struktur gefunden.^[12] Kürzlich gelang nun die Strukturaufklärung von $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ und $[\text{Re}(\text{CH}_3)_6]$:^[13] $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ hat eine sehr stark in Richtung C_{3v} verzerrte trigonal-prismatische Struktur; sie enthält drei eng benachbarte Methylgruppen mit langen W-C-Bindungen und drei Methylgruppen, die einen großen Winkel zueinander und kurze Abstände zum W-Atom haben. In kristallinem $[\text{Re}(\text{CH}_3)_6]$ dagegen ist die trigonal-prismatische Struktur fast ideal verwirklicht.

Neueste theoretische Arbeiten bestätigen die ungewöhnliche Struktur von $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$.^[14] Nachdem mittlerweise außerdem feststeht, daß $[\text{Ta}(\text{CH}_3)_5]$ quadratisch-pyramidal und nicht trigonal-bipyramidal – wie $\text{Sb}(\text{CH}_3)_5$ – aufgebaut ist,^[15, 16] stellen wir uns die Frage, ob Struktur anomalien solcher Komplexe mit reinen σ -Liganden auch für Koordinationszahlen größer als sechs auftreten. Neutralverbindungen dieses Typs, z. B. $[\text{Re}(\text{CH}_3)_7]$, gibt es offensichtlich nicht. So mußten wir uns auf die Suche nach entsprechenden Anionen machen. G. Wilkinson et al. haben die Salze $\text{Li}_2[\text{W}(\text{CH}_3)_8]$ und $\text{Li}_2[\text{Re}(\text{CH}_3)_8]$ hergestellt.^[3-5] Das Anion $[\text{Re}(\text{CH}_3)_8]^{2-}$ hat nach ESR-spektroskopischen Untersuchungen vermutlich eine quadratisch-antiprismatische Struktur.^[17]

Unsere Versuche, eine Verbindung mit dem Anion $[\text{W}(\text{CH}_3)_8]^{2-}$ zu erhalten, waren erfolglos. Wir können jedoch Verbindungen herstellen, die das Anion $[\text{W}(\text{CH}_3)_7]^-$ und verschiedene Kationen enthalten, und diese durch Einkristallstruktur-

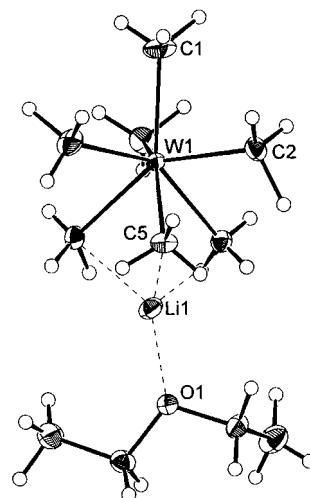


Abb. 1. Struktur von $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]\text{[W}(\text{CH}_3)_7]$ im Kristall bei -153°C (ORTEP, 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Abstände [pm]: W-C1 218.4(6), W-C2 214.7(6), W-C3 215.8(5), W-C4 215.2(6), W-C5 227.8(5), W-C6 228.9(6), W-C7 228.2(5), Li-C5 212.4(11), Li-C6 213.5(11), Li-C7 216.4(11). Winkel [$^\circ$]: C1-W-C2 81.2(3), C1-W-C3 80.9(3), C1-W-C4 80.3(3), C1-W-C5 132.2(3), C1-W-C6 132.5(3), C1-W-C7 131.5(3). – Die Struktur des Anions $[\text{Li}(\text{CH}_3)_3\text{N}]\text{[W}(\text{CH}_3)_7]$ ist praktisch identisch. Abstände [pm]: W-C_{apikal} 216.9(13), W-C_{äquatorial} 215.4(6), W-C_{basal} 228.3(5), Li-C_{basal} 211.8(13). Winkel [$^\circ$]: C_{apikal}-W-C_{basal} 131.5(2), C_{apikal}-W-C_{äquatorial} 80.2(2).

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. V. Pfennig

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin

Telefax: Int. + 30/838 3310

E-mail: seppelt@chemie.fu-berlin.de

Dr. N. Robertson

Department of Chemistry, University College of North Wales
Bangor, Gwynedd LL57ZUW (Großbritannien)

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

turanalyse untersuchen. Die Resultate der Strukturuntersuchungen sind in Abbildung 1 dargestellt. $[\text{W}(\text{CH}_3)_7]^-$ ist überdacht-okaedisch aufgebaut; im Fall des $[\text{Li}(\text{CH}_3)_3\text{N}]\text{[W}(\text{CH}_3)_7]$ gilt die C_{3v} -Anionenstruktur wegen der Kristallsymmetrie streng. Die Verbindungen liegen als Ionenpaare vor, wobei das Lithiumatom an die basalen Methylgruppen des Anions angelagert sind. Demzufolge sind die Bindungen vom Wolframatom zu den basalen Methylgruppen auch deutlich verlängert.

Das überdachte Oktaeder ist für die Koordinationszahl 7 gegenüber der pentagonalen Bipyramide und dem überdachten trigonalen Prisma die Anordnung mit der geringsten Ligandenabstoßung, und diese Geometrie wird auch für $[\text{WF}_7]^-$ und $[\text{MoF}_7]^-$ unabhängig von der Art des Kations gefunden.^[18] Eine Struktur anomalie als Folge der Tatsache, daß es hier nur reine σ -Liganden gibt, wird somit nicht beobachtet. Bei ähnlichen Hauptgruppenverbindungen ist allerdings die pentagonale Bipyramide das vorherrschende Bauprinzip (IF_7 ,^[19, 20] $[\text{TeF}_7]^-$,^[21, 22] $[\text{ROTeF}_6]^-$, $[(\text{RO})_2\text{TeF}_5]^{2-}$, $[\text{IOF}_6]^-$).^[22] Erst das Vorhandensein eines „nichtbindenden“ Elektronenpaars in $[\text{XeF}_7]^-$ führt dort wiederum zu einer überdacht-okaedischen Anordnung der Fluoratome.^[23] $[\text{Th}(\text{CH}_3)_7]^-$, das einzige homoleptische f-Atom-Komplexanion dieser Art, hat ebenfalls eine überdacht-okaedische Struktur.^[24]

Das Bauprinzip des überdachten Oktaeders wird von uns auch in einem gemischt-substituierten Komplex, allerdings mit Wolfram(v), beobachtet. Metallorganische Reaktionen mit WF_6 sind stets schwer zu kontrollieren, obwohl dieses Reagens eine größere Stabilität und eine geringe Oxidationskraft hat als WCl_6 . Die Molekülstruktur von $[\text{WF}(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ist in Abbildung 2 gezeigt. Es nimmt nicht Wunder, daß das Fluor-

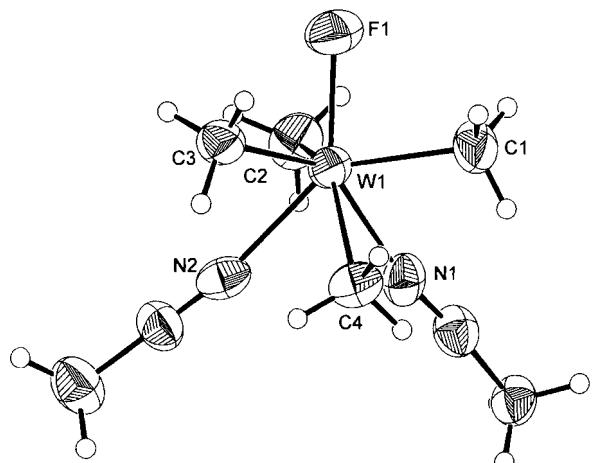


Abb. 2. Struktur von $[\text{WF}(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ im Kristall von $[\text{WF}(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2] \cdot \text{WF}_6$ (ORTEP, 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Abstände [pm]: W1-F1 189.0(10), W1-C1 210.4(19), W1-C2 212.8(19), W1-C3 212.8(18), W1-C4 225.5(16), W1-N1 220.7(16), W1-N2 217.0(16). Winkel [$^\circ$]: F1-W1-C1 78.8/7, F1-W1-C2 86.2(7), F1-W1-C3 79.3(7), F1-W1-C4 130.6(6), F1-W1-N1 137.4(5), F1-W1-N2 138.3(5).

atom und die beiden Acetonitrilliganden Positionen besetzen, die in den Anionen $[\text{WF}_7]^-$ und $[\text{W}(\text{CH}_3)_7]^-$ durch lange Bindungen zum W-Atom charakterisiert sind. Dies ist durch Ligandenabstoßung erklärbar.

Herstellung und Kristallzüchtung einer Verbindung mit dem Anion $[\text{Re}(\text{CH}_3)_8]^{2-}$ gelingt dagegen mühelig. Es ist offenbar sogar so, daß die Herstellung von $[\text{Re}(\text{CH}_3)_6]$ über $[\text{Re}(\text{CH}_3)_8]^{2-}$ erfolgt. Die Struktur der tiefrotbraunen Verbindung $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2\text{[Re}(\text{CH}_3)_8]$ ist in Abbildung 3 und 4 gezeigt.

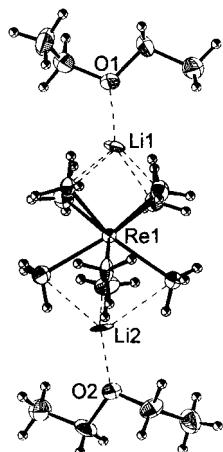


Abb. 3. Struktur von $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})][\text{Re}(\text{CH}_3)_8]$ im Kristall (ORTEP, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Abstände [pm]: Re1-Cl1-8 223.1(14)–225.6(13), Li1-Cl5-8 233.9(24)–245.9(28), Li2-Cl4 233.5(25)–235.9(26).

nung zweier Liganden vermieden, so daß im Fall von $[\text{W}(\text{CH}_3)_7]^-$ das überdachte Oktaeder der pentagonalen Bipyramide vorgezogen wird. Ist die Ligandensphäre weniger stark besetzt, wird die Vermeidung der 180° -Ligandenanordnung strukturbestimmend: $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ und $[\text{Re}(\text{CH}_3)_6]$ haben

Sieht man von den $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]^+$ -Kationen ab, die jeweils vier Methylgruppen überdachen, ist die Struktur des Anions regelmäßig quadratisch-antiprismatisch, wie von G. Wilkinson et al. auf Grund des ESR-Spektrums vorhergesagt.^[17] Diese Struktur wird auch in den entsprechenden Fluoroanionen $[\text{ReF}_8]^{2-}$ ^[25, 26] – ebenfalls unabhängig vom Gegenion – sowie $[\text{WF}_8]^{2-}$, $[\text{IF}_8]^{2-}$ und $[\text{XeF}_8]^{2-}$ gefunden.^[26] Überhaupt scheint das quadratische Antiprisma das Bauprinzip für Komplexe mit der Koordinationszahl 8 zu sein. Auch hier findet man somit keine Struktur anomalie wie bei $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ und $[\text{Re}(\text{CH}_3)_6]$.

Als vorläufiges bindungstheoretisches Fazit kann man ziehen: Die Strukturen der Komplexanionen $[\text{M}(\text{CH}_3)_7]^-$ und $[\text{M}(\text{CH}_3)_8]^{2-}$ werden von der Ligandenabstoßung dominiert. Ferner wird die 180° -Anordnung

vermieden, so daß im Fall von $[\text{W}(\text{CH}_3)_7]^-$ das überdachte Oktaeder der pentagonalen Bipyramide vorgezogen wird. Ist die Ligandensphäre weniger stark besetzt, wird die Vermeidung der 180° -Ligandenanordnung strukturbestimmend: $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ und $[\text{Re}(\text{CH}_3)_6]$ haben

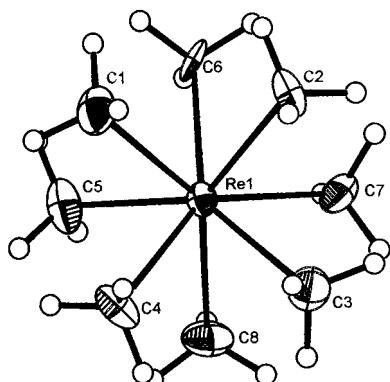


Abb. 4. Struktur des Anions $[\text{Re}(\text{CH}_3)_8]^{2-}$ im Kristall von $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]_2[\text{Re}(\text{CH}_3)_8]$. Blick entlang der fast perfekten achtzähligen Drehspiegelachse (ORTEP, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

eine C_{3v} -Struktur, $\text{Te}(\text{CH}_3)_6$ ^[27] hat eine oktaedrische Struktur; $\text{Ta}(\text{CH}_3)_5$ hat C_{4v} -Struktur, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_5$ D_{3h} -Struktur. Der Ursprung dieses Strukturprinzips – Vermeidung der 180° -Stellung zweier Liganden – sollte durch möglichst genaue ab-initio-Rechnungen ermittelt werden, die für $[\text{W}(\text{CH}_3)_7]^-$ und $[\text{Re}(\text{CH}_3)_8]^{2-}$ noch ausstehen. Anschauliche Modelle gibt es: Durch Ligandeneinfluß wird auf der Rückseite in der leicht polarisierbaren Elektronenhülle der Schweratome W und Re eine Elektronendichte erzeugt, welche es nicht zuläßt, daß sich dort ein weiterer Ligand aufhält.^[28] In der Sprache der Paulingschen Bindungstheorie gesprochen, sind sd-Hybridorbitale nicht zur Bildung von 180° -Ligandenanordnungen geeignet, wohl weil s- und d-Orbitale gerade Funktionen sind.^[11] In der Hauptgruppenchemie herrscht ein gegensätzliches Prinzip vor: Dort werden Koordinationsgeometrien mit 180° -Ligandenanordnung immer bevorzugt (trigonale Bipyramide statt tetragonale Pyramide, Oktaeder statt trigonales Prisma, pentagonale

Bipyramide statt überdachtes Oktaeder). Dies ist leicht mit dem überwiegenden p-Anteil der Zentralatom-Ligand-Bindungen zu erklären.

Experimentelles

Alle Prozeduren werden unter Argon oder im Vakuum durchgeführt, um insbesondere Sauerstoff auszuschließen. Lösungsmittel und Trimethylamin werden nach bekannten Verfahren gut getrocknet.

$[\text{W}(\text{CH}_3)_7]^-$ -Salze: 500 g (1.26 mmol) WCl_6 werden in einem Schlenk-Kolben in 5 mL Isopentan bei -78°C mit 0.75 mL (7.8 mmol) Trimethylaluminium, gelöst in 5 mL Isopentan, umgesetzt. Die rote Lösung wird kurz auf Raumtemperatur erwärmt und dann erneut auf -78°C abgekühlt. Anschließend wird Trimethylamin (Überschub) langsam zugegeben; das voluminöse Addukt $\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ wird bei -77°C abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum bei -78°C eingeengt, woraufhin 10 mL Diethylether einkondensiert werden. 6 mL CH_3Li (9.6 mmol, 1.6 M in Diethylether) werden tropfenweise zugegeben, wobei die Lösung braungelb wird. Einengen der Lösung und Zugabe von Isopentan führt zu $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]\text{W}(\text{CH}_3)_7$ in Form intensiv gelber Plättchen beim Abkühlen auf -95°C . Einengen der Lösung zur Trockene bei -10°C und Rekristallisation aus Isopentan bei -95°C gibt $[\text{Li}(\text{CH}_3)_3\text{N}][\text{W}(\text{CH}_3)_7]$ in Form hellgelber Nadeln. – Kristallstrukturanalysen: $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]\text{W}(\text{CH}_3)_7$: Ein Kristall ($0.2 \times 0.2 \times 0.2$ mm, gelb) wird bei -120°C unter Stickstoff auf ein Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer montiert und bei -153°C vermessen. $a = 690.31(6)$, $b = 1274.92(8)$, $c = 1726.57(22)$ pm, $V = 1519.5(3) \times 10^6$ pm 3 ; Raumgruppe $Pbc2_1$ (Nr. 29), $Z = 4$, $2\theta_{\max} = 70^\circ$, MoK_α , $\lambda = 71.063$ pm, ω -Scan. 3183 gemessene, 3033 unabhängige und zur Rechnung benutzte Reflexe, Lorentz-Polarisations-Korrekturen, Ψ -Scan-Absorptionskorrektur, keine Extinktionskorrektur, $\mu = 7.58$ mm $^{-1}$, min/max-Korr. 0.91/0.99. Strukturlösung mit dem Programm SHELXS 86 [29], Strukturverfeinerung mit SHELXS 93 [30]; 217 Parameter, alle Atome außer Wasserstoff anisotrop verfeinert. $R_1 = 0.022$, $R_{w2} = 0.050$. $[\text{Li}(\text{CH}_3)_3\text{N}][\text{W}(\text{CH}_3)_7]$: Ein Kristall ($0.3 \times 0.3 \times 0.3$ mm, gelb) wird wie oben beschrieben montiert und vermessen. $a = 1147.6(4)$ pm, $V = 1511.4(7) \times 10^6$ pm 3 , -153°C ; Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 198), $Z = 4$, $2\theta_{\max} = 52^\circ$, MoK_α , $\lambda = 71.029$ pm, ω -Scan, 3439 gemessene Reflexe (inkl. Friedel-Paare), 994 unabhängige, 961 zur Rechnung benutzte Reflexe. Lorentz-Polarisationskorrektur, Ψ -Scan-Absorptionskorrektur, $\mu = 7.61$ min $^{-1}$, min/max-Korr. 0.85/0.99. 71 Parameter, alle Atome außer Wasserstoff anisotrop verfeinert, $R_1 = 0.021$, $R_{w2} = 0.044$.

$[\text{WF}(\text{CH}_3)_4(\text{CH}_3\text{CN})_2] \cdot \text{WF}_6$: 100 mg (1.05 mmol) $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ werden in einem Glasrohr in 2 mL CH_3CN gelöst, 400 mg (1.34 mmol) WF_6 werden dazu kondensiert. Die Lösung wird bei Raumtemperatur gehalten, wobei sie in der ersten halben Stunde dunkelrot wird; nach 2 h hat sich viel brauner Niederschlag gebildet, der abzentrifugiert wird. Aus dem Überstand fallen bei -4°C innerhalb von Wochen braungelbe Kristalle aus. $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 144.3$. – Ein Kristall ($0.2 \times 0.2 \times 0.2$ mm) wird wie oben beschrieben montiert und vermessen. $a = 1185.5(5)$, $b = 1133.7(5)$, $c = 1202.0(5)$ pm, $\beta = 99.98(2)$, $V = 1590.9(10) \times 10^6$ pm 3 , -143°C ; Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 4$, $2\theta_{\max} = 50^\circ$, MoK_α , $\lambda = 71.069$ pm, ω -Scan. 2836 gemessene, 2619 unabhängige und zur Rechnung benutzte Reflexe. Lorentz-Polarisationskorrektur, Difabs [31], Absorptionskorrektur, $\mu = 14.53$ mm $^{-1}$, max/min-Korr. = 0.79/0.99. 227 Parameter, alle Atome außer Wasserstoff anisotrop verfeinert. $R_1 = 0.049$, $R_{w2} = 0.137$.

$[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})]_2[\text{Re}(\text{CH}_3)_8]$: In Anlehnung an die publizierte Vorschrift [5] werden 0.342 g ReOCl_4 in 10 mL Et_2O gelöst und bei -78°C mit 6 mL (9.6 mmol) CH_3Li (1.6 M in Et_2O) langsam versetzt. Die anfänglich dunkelrote Lösung wird dabei braunorange. Das Lösungsmittel wird bei -10°C im Vakuum abgepumpt und der Feststoff mit *n*-Pentan bei 0°C extrahiert. Kristallisation aus der dunkelroten Lösung erfolgt bei -18°C . Ein geeigneter Kristall ($0.3 \times 0.3 \times 0.3$ mm, braun) wird wie oben beschrieben vermessen. $a = 1104.0(8)$, $b = 1958.2(8)$, $c = 1100.0(4)$, $\beta = 117.72(3)$, $V = 2105.1(17) \times 10^6$ pm 3 , -153°C ; Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 4$, $2\theta_{\max} = 50^\circ$, MoK_α , $\lambda = 70.069$ pm, ω -Scan. 3245 gemessene, 3040 unabhängige und zur Rechnung benutzte Reflexe. Lorentz-Polarisationskorrektur, Ψ -Scan-Absorptionskorrektur, $\mu = 5.77$ mm $^{-1}$, min/max-Korr. 0.92/0.99. 323 Parameter, alle Atome außer Wasserstoff anisotrop verfeinert, $R_1 = 0.047$, $R_{w2} = 0.113$.

Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100080“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

Einengen am 13. Dezember 1996 [Z 9884]

Stichworte: Methylverbindungen · Rhenium · Strukturbestimmungen · Wolfram

- [1] A. J. Shortland, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 872–876.
 [2] L. Galyer, K. Mertis, G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 85, C37–C38.
 [3] L. Galyer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2235–2238.
 [4] K. Mertis, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1488–1492.

- [5] P. G. Edwards, G. Wilkinson, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2467–2475.
- [6] R. Hoffmann, J. M. Howell, A. G. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2484–2492.
- [7] A. Demolliens, Y. Jean, O. Eisenstein, *Organometallics* **1986**, *5*, 1457–1464.
- [8] S. K. Kang, T. A. Albright, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1611–1613.
- [9] M. Shen, H. F. Schaefer III, H. Partridge, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 508–521.
- [10] S. K. Kang, H. Tang, T. A. Albright, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1971–1981.
- [11] C. R. Landis, T. Cleveland, T. K. Firman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1859–1860.
- [12] P. M. Morse, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4114–4116.
- [13] V. Pfennig, K. Seppelt, *Science* **1996**, *271*, 626–628. $[\text{W}(\text{CH}_3)_6]$ hat im Gaszustand nach Elektronenbeugungsdaten eine trigonal-prismatische Struktur, eine Verzerrung in Richtung C_3v , wie sie im Kristall vorliegt, ist mit den Daten jedoch nicht auszuschließen: A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, H. V. Volden, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4547–4549; A. Haaland, persönliche Mitteilung.
- [14] M. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3018–3024.
- [15] C. Pulham, A. Haaland, A. Hammel, K. Rypdal, H. P. Verne, H. V. Volden, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1534–1537; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1464–1467.
- [16] T. A. Albright, H. Tang, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1532–1534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1462–1464.
- [17] J. F. Gibson, G. Lack, K. Mertis, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 1492–1495.
- [18] S. Giese, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 473–475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 461–463.
- [19] K. O. Christe, E. C. Curtis, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1520–1526.
- [20] R. Marx, A.-R. Mahjoub, K. Seppelt, R. M. Ibberson, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 585–593.
- [21] X. Zhang, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [22] A.-R. Mahjoub, T. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1047–1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *104*, 1036–1038.
- [23] A. Ellern, A. R. Mahjoub, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1198–1200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1123–1125.
- [24] H. Lauke, P. J. Swepston, T. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6841–6843. Die Autoren beschreiben das Anion als verzerrt-überdacht trigonal-prismatisch. Die auffallend regelmäßige überdacht-octaedrische Struktur erhält man, wenn C_7 als überdachendes Atom gewählt wird.
- [25] N. S. Nikolaev, E. G. Ipolitov, *Dokl. Akad. Nauk* **1961**, *136*, 111–113; *ibid.* **1961**, *140*, 129–132.
- [26] S. Adam, A. Ellern, K. Seppelt, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 398–402.
- [27] A. Haaland, H. P. Verne, H. V. Volden, J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7554–7555.
- [28] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 539–560; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 477–494.
- [29] G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1986**.
- [30] G. M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1993**.
- [31] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 158–166.

Hinterlegen von Daten aus Röntgenstrukturanalysen

Um Autoren und Gutachtern das Leben zu erleichtern, haben das Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) und das Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ) ihre Vorgehensweisen für das Hinterlegen von Daten zu Einkristall-Röntgenstrukturanalysen vereinheitlicht.

Bitte hinterlegen Sie deshalb Ihre Daten vor dem Einreichen Ihres Beitrags elektronisch bei der jeweils richtigen Datenbank, d. h. beim CCDC für organische und metallorganische Verbindungen und beim FIZ für anorganische Verbindungen. Beide Datenbanken geben Ihnen hier gerne Hilfestellung (siehe unsere *Hinweise für Autoren* im ersten Heft dieses Jahres). In der Regel wird Ihnen von dort innerhalb von zwei Arbeitstagen eine Hinterlegungsnummer mitgeteilt, die Sie bitte mit dem jeweiligen Standardtext (siehe *Hinweise für Autoren*) in Ihr Manuscript aufnehmen. Dies ermöglicht es Gutachtern, sich schnell und einfach die Strukturdaten zu besorgen, wenn sie Ihnen für die Urteilsfindung wichtig scheinen.

Dieses Verfahren wird einheitlich von den Redaktionen der Zeitschriften *Advanced Materials*, *Angewandte Chemie*, *Chemische Berichte/Recueil*, *Chemistry—A European Journal* und *Liebigs Annalen/Recueil* angewendet.