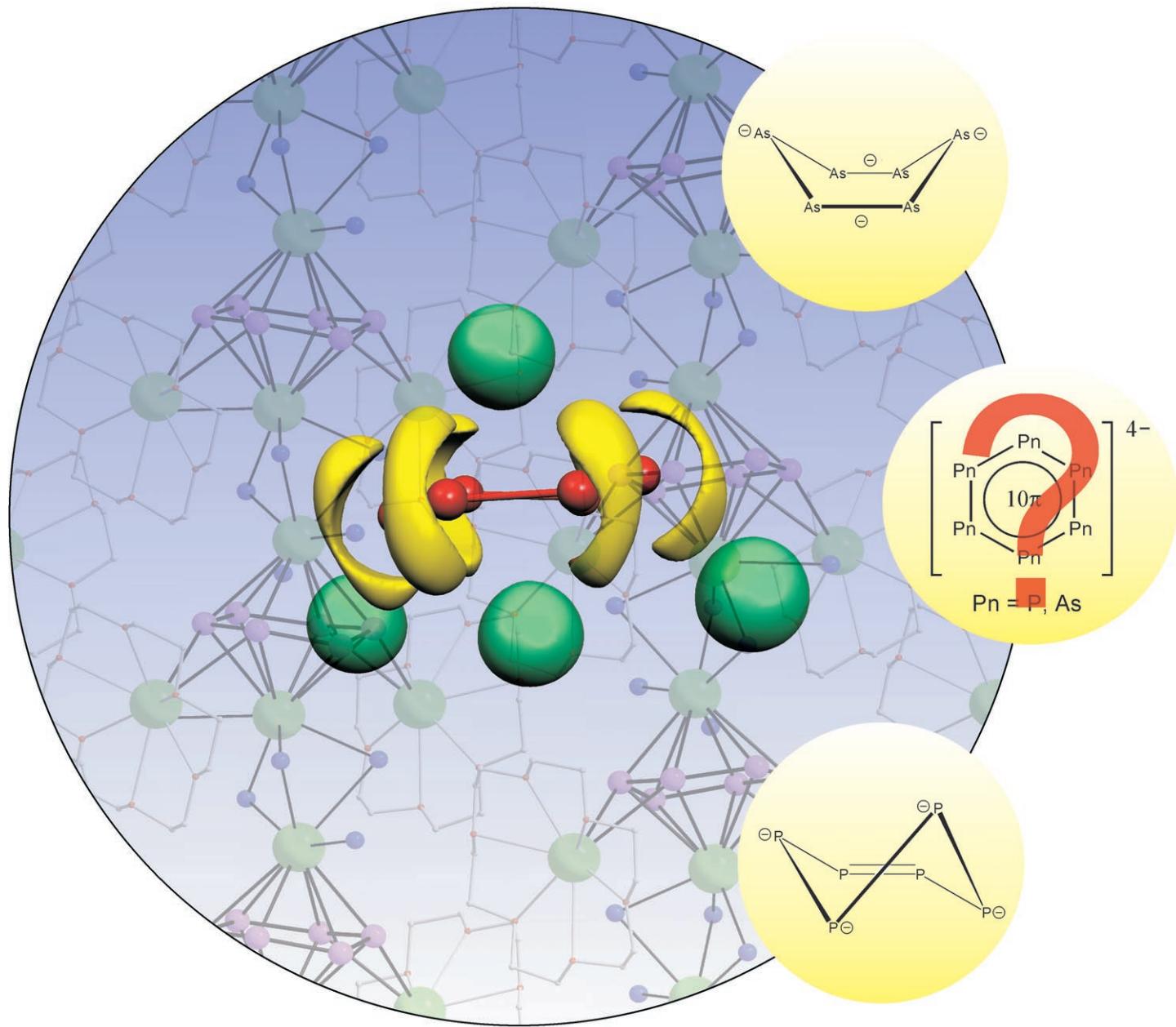


Zuschriften



Die Bindungseigenschaften des As_6^{4-} -Ions wurden in der niedrigen Koordinationsumgebung des Komplexes $\{\text{Rb}([\text{18}]\text{Krone-6})\}_2\text{Rb}_2\text{As}_6\cdot 6\text{NH}_3$ untersucht. Eine theoretische Analyse des verwandten P_6^{4-} -Ions weist auf eine ungewöhnliche $\text{P}=\text{P}$ -Bindung mit bedeutenden Beiträgen der einsamen Elektronenpaare hin. Außerhalb einer hoch koordinierenden Umgebung scheinen diese Pn_6^{4-} -Spezies ($\text{Pn}=\text{P, As}$) weder planar noch 10π -aromatisch zu sein, und auch eine Aromatizität der freien Elektronenpaare liegt nicht vor. Einzelheiten erfahren Sie in der Zuschrift von N. Korber et al. auf den folgenden Seiten.

Chemische Bindung in den cyclischen Anionen P_6^{4-} und As_6^{4-} : Synthese, Kristallstruktur und Elektronenlokalisierungsfunktion von $\{Rb([18]Krone-6)\}_2Rb_2As_6 \cdot 6NH_3$ **

Florian Kraus, Tobias Hanauer und Nikolaus Korber*

Professor Henri Brunner zum 70. Geburtstag gewidmet

Das Cyclohexaphosphid-Anion P_6^{4-} ist bisher nur in den sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen binären Festkörperverbindungen M_4P_6 ($M = K, Rb, Cs$)^[1-3] oder als Ligand in metallorganischen Komplexen bekannt. In beiden Fällen weist das P_6^{4-} -Anion näherungsweise D_{6h} -Symmetrie auf.^[4-8] Löst man die binären Verbindungen M_4P_6 in Ethyldiamin oder in flüssigem Ammoniak, so enthalten die Lösungen NMR-spektroskopischen Experimenten zufolge kein P_6^{4-} , da dieses in eine breite Palette von Polyphosphiden disproportioniert. Hierzu gehören das Cyclotetraphosphid-Anion P_4^{2-} ^[9] sowie das Cyclopentaphosphid-Anion P_5^{2-} ,^[10] die beide Aromatizität der freien Elektronenpaare zeigen,^[11] das Hepta-phosphanortricyclan-Anion P_7^{3-} und sogar das Undecaphosphatrishomocuban-Anion P_{11}^{3-} .^[11] Bisher gelang es deshalb nicht, das P_6^{4-} -Anion in Solvatkristallen oder in Kristallen zu isolieren, die es als isoliertes Anion ohne direkten Metallkationenkontakt oder als Ionenkomplex enthalten. Versuche, es in flüssigem Ammoniak gelöst nachzuweisen, haben ebenfalls nicht zum Erfolg geführt. Ein früherer Bericht über die Existenz von P_6^{4-} in Ethyldiamin erwies sich als falsch, da ein Singulett im ^{31}P -NMR-Spektrum dem P_6^{4-} statt dem P_4^{2-} zugewiesen worden war.^[2,9]

Arsen, das höhere Homologe des Phosphors, bildet die zu den Hexaphosphiden isotypen Verbindungen M_4As_6 ($M = Rb, Cs$).^[12] Löst man diese in flüssigem Ammoniak, so entstehen nach einer Weile kristalline Produkte, welche das Heptaarsenid As_7^{3-} ,^[13] das Tetradecaarsenid $[(As_7)_2]^{4-}$ ^[14] und das Cyclotetraarsenid As_4^{2-} enthalten; letzteres zeigt ebenfalls Aromatizität der freien Elektronenpaare.^[15,16] Im Unterschied zum Hexaphosphid-Anion scheint das Hexaarsenid-Anion in flüssigem Ammoniak jedoch lediglich stabil zu sein, da es uns gelungen ist, Rb_4As_6 kongruent zu lösen. Dabei wird das As_6^{4-} -Anion in einem Ionenkomplex von nur vier Kationen koordiniert (statt 14 im Festkörper).

Wir berichten hier über die Struktur des Ammoniakats $\{Rb([18]Krone-6)\}_2Rb_2As_6 \cdot 6NH_3$ (**1**), das einkristallin erhalten wurde. Da die Verbindung in der polaren Raumgruppe $P2_1$ kristallisiert, sind alle sechs Arsenatome des Cyclohexa-arsenidanions kristallographisch nicht äquivalent. Der As_6^{4-} -Ring liegt in einer Sesselkonformation vor, bei der die As-As-Bindungslängen zwischen 2.399(4) und 2.415(3) Å und die Bindungswinkel beinahe 120° betragen (Abbildung 1a). Die

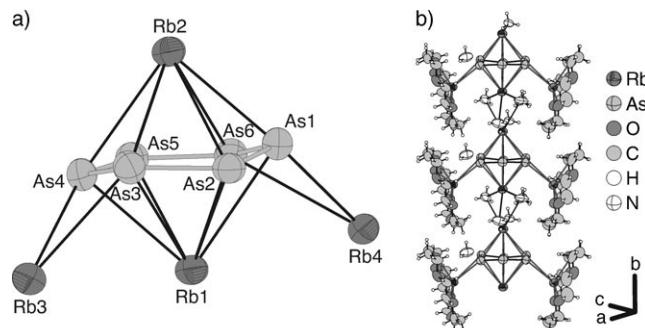


Abbildung 1. Struktur von **1** im Festkörper: a) Koordination des As_6^{4-} -Anions durch die Rubidiumkationen. b) Ausschnitt des $[\{Rb_2(NH_3)_5\}(As_6)\{Rb([18]Krone-6)\}_2]$ -Strangs. Thermische Auslenkungsparameter sind mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1-As2 2.399(4), As1-As6 2.415(3), As2-As3 2.420(4), As3-As4 2.414(4), As4-As5 2.407(4), As5-As6 2.395(4); As2-As1-As6 118.4(1), As1-As2-As3 118.4(1), As4-As3-As2 119.2(1), As5-As4-As3 119.4(1), As6-As5-As4 119.1(1), As5-As6-As1 119.8(1).

Arsenatome As1 und As4 befinden sich 0.421(3) Å über und 0.266(3) Å unter einer Ausgleichsebene, die durch die Arsenatome As2, As3, As5 und As6 definiert wird (Torsionswinkel As2-As3-As5-As6 2.4(2)°). Das Anion wird von den Rubidiumkationen Rb1 und Rb2 koordiniert, die sich 2.624(3) über bzw. 2.693(3) Å unter der Ausgleichsebene befinden, wobei die Rb-As-Bindungslängen zwischen 3.434(3) und 3.718(3) Å liegen. Zudem koordinieren die Rubidiumkationen Rb3 und Rb4 im η^2 -Modus an As3 und As4 bzw. As1 und As6 des As_6^{4-} -Anions mit Abständen von 3.638(3) und 3.659(3) Å bzw. 3.581(3) und 3.687(3) Å. Beide Rubidiumkationen, Rb3 und Rb4, werden außerdem von je einem Molekül [18]Krone-6 gebunden, was zur Koordinationszahl acht führt. Die Rubidiumionen Rb1 und Rb2 binden auf einer Seite den As_6^{4-} -Ring einer $\{[Rb([18]Krone-6)]_2As_6\}^{2-}$ -Einheit in η^6 -Koordination, auf der anderen Seite werden sie von jeweils vier Ammoniakmolekülen umgeben. Drei dieser Ammoniakmoleküle verbrücken zwei Rubidiumkationen ober- und unterhalb benachbarter As_6^{4-} -Ringe zu einer dicationischen $[NH_3Rb(\mu-NH_3)_3RbNH_3]^{2+}$ -Einheit. Wegen der η^6 -Koordination der $\{[Rb([18]Krone-6)]_2As_6\}^{2-}$ -Anionen an diese symmetrieequivalenten, dicationischen $[Rb_2(NH_3)_5]^{2+}$ -Komplexe resultieren unendliche Stränge $[\{Rb_2(NH_3)_5\}(As_6)\{Rb([18]Krone-6)\}_2]$, die parallel zur kristallographischen *b*-Achse verlaufen (Abbildung 1b).

Mit Ab-initio-Rechnungen und einer topologischen Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)^[17-23] haben wir Bindungen und freie Elektronenpaare der Arsenatome von As_6^{4-} -Spezies untersucht. Mehrere verschiedene

[*] F. Kraus, T. Hanauer, Prof. Dr. N. Korber

Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg
Universitätsstraße 31, 93053 Regensburg (Deutschland)
Fax: (+49) 941-943-1812
E-mail: nikolaus.korber@chemie.uni-regensburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. F.K. dankt der Studienstiftung des deutschen Volkes und dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium.

Energieminimierungen des freien As_6^{4-} -Anions wiesen die Bootkonformation (C_{2v}) als Grundzustand aus, während in den Punktgruppen D_{3d} , D_{6h} und C_2 lediglich Übergangszustände und bisher keine anderen Grundzustände aufgetreten. Die berechneten As-As-Bindungslängen im Rumpf des Bootkonformers sind mit 2.258 Å für As-As-Bindungen recht kurz (Abbildung 2a). Die Bindungen der vier Arsenatome

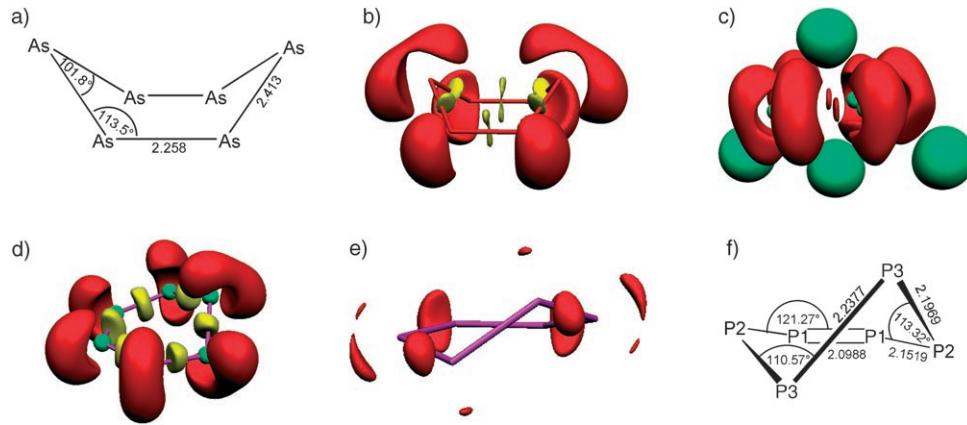


Abbildung 2. Berechnete Strukturen und Elektronenlokalisierungsfunktionen von As_6^{4-} und P_6^{4-} : a) berechnete Struktur des freien As_6^{4-} -Anions. b) ELF des Bootkonformers von As_6^{4-} mit $\eta(r) = 0.81$. c) ELF der $\{\text{Rb}_4\text{As}_6\}$ -Einheit in der Kristallstruktur von 1 mit $\eta(r) = 0.70$. d,e) ELF von P_6^{4-} in C_2 -Symmetrie mit $\eta(r) = 0.82$ (d) und $\eta(r) = 0.948$ (e); bei diesem hohen Wert der ELF zeigt sich die Lokalisation negativer Formalladungen, da die P-Atome P2 und P3 je zwei monosynaptische Valenzbassins tragen. f) Berechnete Struktur des freien P_6^{4-} -Anions. Farbcodierung: Grün entspricht den Kernbassins, Rot den monosynaptischen Valenzbassins und Gelb den disynaptischen Valenzbassins.

des Rumpfes zu den beiden As-Atomen am Bug (As_{Bug}) sind 2.413 Å lang. Dieser Befund deutet schon auf eine Lokalisierung von Doppelbindungen hin, die durch die Berechnung der ELF bestätigt wurde. Abbildung 2b zeigt, dass die kurzen As-As-Bindungen des Rumpfes aus jeweils zwei Lokalisationsdomänen bestehen; die Summe ihrer Populationen ergibt jedoch nicht vier Elektronen (Tabelle 1). Die Varianz dieser Bassins ist recht groß, was auf eine Elektronendelokalisation hindeutet. Betrachtet man die freien Elektronenpaare, das heißt die monosynaptischen Valenzbassins dieser Arsenatome, so findet man, dass in jedem drei Elektronen mit einer sehr hohen Varianz enthalten sind, was wiederum die Delokalisation in diesem System zeigt. Eine Berechnung der

Covarianz für eines dieser monosynaptischen Valenzbassins macht die Delokalisation klarer: Das Kernbassin des Arsenatoms C(As) trägt 18.2%, das disynaptische Valenzbassin V(As-As_{Bug}) 6.9% und das disynaptische Valenzbassin V(As-As) 5.6% zur Population bei. Das benachbarte V(As) beteiligt sich mit 4.3%, das V(As_{Bug}) dagegen nur mit 2.4%. Infolgedessen können diese As-As-Doppelbindungen nicht hinreichend mit dem Lewis-Modell beschrieben werden, da ein großer Beitrag zur Doppelbindung durch die freien Elektronenpaare zustande kommt. Es könnte möglich sein, dieses Konformer zu isolieren, falls nur nicht- oder schwachkoordinierende Gegenionen vorhanden sind.

Die topologische Analyse der im Kristall vorliegenden $\{\text{Rb}_4\text{As}_6\}$ -Einheit (Abbildung 2c, Tabelle 1) zeigt, dass alle As-As-Bindungen eine ähnliche Population von etwa 1.45 Elektronen mit einer niedrigen Varianz von 1.00 aufweisen. Es liegen zwölf monosynaptische Valenzbassins vor, das heißt, jedes Arsenatom trägt zwei freie Elektronenpaare mit einer Population von 2.31 Elektronen und einer Varianz von 1.32. Zudem zeigt die Auswertung der Covarianzmatrix keine besonderen Beiträge benachbarter Elektronenpaare zur Delokalisation. Deswegen wird die As-As-

Bindung im $\{\text{Rb}_4\text{As}_6\}$ -Ionenkomplex treffender als depopulierte Einfachbindung beschrieben. Im Unterschied zu As_4^{2-} ^[15] scheint in As_6^{4-} keine Aromatizität der freien Elektronenpaare vorzuliegen, weshalb dieses Anion auch nicht 10π -aromatisch sein sollte.

Die Isolierung eines deutlich niedriger als im binären Festkörper koordinierten As_6^{4-} -Anions suggeriert die Möglichkeit, auch ein P_6^{4-} -Anion in einem ähnlichen Solvatkristall zu erhalten. Da wir keine experimentellen Anhaltspunkte für die Existenz des P_6^{4-} -Anions außerhalb der oben erwähnten Bedingungen hatten, suchten wir mit Ab-initio-Rechnungen nach Grundzuständen des freien Cyclohexaphosphid-Anions. Ausgangssymmetrien wie D_{6h} , D_{3d} , D_{3h} und C_{2v} ergaben nur Übergangszustände, deren Geometrien ähnlich zum D_{6h} -Fall waren. Das D_{2h} -symmetrische P_6^{4-} -Anion, das in den Kristallstrukturen von $\alpha\text{-K}_4\text{P}_6$, Rb_4P_6 und Cs_4P_6 (Raumgruppen $Fmmm$) vorliegt, war kein Grundzustand des freien Anions, jedoch erwies sich eine Struktur der Punktgruppe C_2 als Grundzustand (Abbildung 2d-f). Dies überrascht, da der P_6^{4-} -Ring einst aufgrund von Hückel- und HF-Rechnungen für ein im Grundzustand 10π -aromatisches System gehalten wurde.^[2, 24, 25]

Diese Auffassung wird nicht von Ab-initio-Rechnungen auf HF-^[15, 26] oder B3LYP-Niveau^[15] gestützt, welche die Aus-

Tabelle 1: Bassinpopulationen von As_6^{4-} , $\{\text{Rb}_4\text{As}_6\}$ in 1 und P_6^{4-} und deren Varianz.

As_6^{4-} (Bootkonformer)	$\{\text{Rb}_4\text{As}_6\}$ -Kristallgeometrie		P_6^{4-} (C_2 -Symmetrie)		
Bassin	Population [e] (Varianz)	Bassin	Population [e] (Varianz)	Bassin	Population [e] (Varianz)
V(As_{Bug})	1.93 (1.13)	V(As) ^[a]	2.31 (1.32)	V(P1)	3.04 (1.31)
	2.51 (1.34)			V(P2)	1.98 (1.02)
V(As)	3.03 (1.53)			V(P3)	1.70 (0.98)
V($\text{As-As}_{\text{Bug}}$)	2.00 (1.22)	V(As-As) ^[a]	1.45 (1.00)	V(P1, P1)	2.09 (1.01)
V(As-As)	1.45 (1.00)			V(P1, P2)	2.46 (1.27)
	1.45 (1.00)			V(P2, P3)	2.19 (1.17)
				V(P3, P3)	1.99 (1.09)
					1.81 (1.04)

[a] Mittelwerte.

wertung der Hesse-Matrix einschließen. Die topologische Analyse der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF)^[17–23] des Cyclohexaphosphid-Anions P_6^{4-} deutet auf eine lokalisierte P-P-Doppelbindung hin (Abbildung 2 d,e). Aus Abbildung 2 d-f und Tabelle 1 kann entnommen werden, dass vier negative Formalladungen an den Phosphoratomen P2 und P3 lokalisiert sind, da diese Atome je zwei monosynaptische Valenzbassins (zwei freie Elektronenpaare) tragen, die jeweils eine Population von fast zwei Elektronen aufweisen. Für die Phosphoratom P1 findet man je nur ein monosynaptisches Valenzbassin mit einer hohen Population von 3.04 Elektronen und einer sehr hohen Varianz von 1.31, was eine sehr starke Elektronendelokalisation anzeigt. Die errechnete Bindungslänge nimmt von P3-P3 (2.2377 Å) über P2-P3 zu P1-P1 (2.0988 Å) ab. Die Population der langen Bindung beträgt 1.81 Elektronen mit einer Varianz von 1.04, wohingegen die Population der kurzen Bindung mit 2.46 Elektronen und einer sehr hohen Varianz von 1.27 deutlich erhöht ist, was wiederum auf Delokalisation hindeutet. Die Covarianzmatrix zeigt Werte von –0.13 (4.3%) für den Austausch zwischen den monosynaptischen Valenzbassins an den beiden P1-Atomen, aber nur –0.06 (2%) für die Delokalisation zwischen den monosynaptischen Valenzbassins von P1 nach P2. Die Covarianz ist sogar noch niedriger für den Austausch von P2 nach P3 oder von P3 nach P3. Zusätzlich liegt eine hohe Covarianz von –0.34 (11.2%) zwischen V(P1) und V(P1,P1) vor. Auch zwischen V(P1) und V(P1,P2) tritt ein wenig Delokalisation auf, was die höhere Population von V(P1,P2) erklärt. Folglich ist die Bindung zwischen den beiden P1-Atomen nicht mit einer C-C-Doppelbindung zu vergleichen, da die freien Elektronenpaare der Phosphoratom P1 einen großen Beitrag zur Bindung leisten. Zudem erscheint auch dieses System weder als 10π-aromatisch, noch tritt Aromatizität der freien Elektronenpaare auf.

Das ELF-Modell stimmt erfreulich gut mit der leicht zu erstellenden Valenzstrichformel von P_6^{4-} überein; selbst die C_2 -Symmetrie lässt sich durch einfache VSEPR-Überlegungen vorhersagen. Andererseits zeigen unsere Ergebnisse, dass Pn-Pn-Doppelbindungen (Pn = P, As) deutlich vom traditionellen Hybridisierungsmodell abweichen, da große Beiträge zur Doppelbindung von den freien Elektronenpaaren geliefert werden. Ein anderes Modell zur Beschreibung solcher Doppelbindungen im Rahmen des Hybridisierungsdefektkonzepts hat Kutzelnigg ausführlich diskutiert.^[27] Wir konnten durch die Charakterisierung von **1** und die unterstützten Ab-initio-Rechnungen nachweisen, dass Pn_6^{4-} -Anionen außerhalb einer stark koordinierenden Umgebung nicht planar sind und keine 10π-Aromatizität oder Aromatizität der freien Elektronenpaare zeigen.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer gereinigten Argonatmosphäre durchgeführt. Flüssiger Ammoniak wurde über Natrium getrocknet und aufbewahrt. [18]Krone-6 wurde durch Sublimation gereinigt. Rb_4As_6 wurde aus den Elementen synthetisiert.^[12] $AsPh_3$ (97%) wurde von Aldrich bezogen. Die Kristallstruktur wurde an einem Imaging Plate Diffraction System I (Stoe & Cie GmbH) mit graphitmonochromatisierter $Mo_{K\alpha}$ -Strahl-

lung ($\lambda = 0.71073$ Å) bei 123 K gemessen; dazu wurde der Kristall mit perfluoriertem Polyetheröl in einer Nylonschlaufe befestigt.

1: Bei –78°C wurde flüssiger Ammoniak (20 mL) zu einer Mischung aus Rb_4As_6 (134 mg, 0.17 mmol), $AsPh_3$ (77 mg, 0.51 mmol) und [18]Krone-6 (89 mg, 0.34 mmol) gegeben. (Ohne Zugabe von $AsPh_3$ bilden sich Verbindungen des As_3^{3-} -Anions als Hauptprodukte.) Nach einmonatiger Lagerung bei –40°C wurde **1** in Form grüner nadelförmiger Kristalle erhalten.

Einkristallstrukturanalyse von **1**: $C_{24}H_{66}As_6N_6O_{12}Rb_4$, $M_r = 1422.23$ g mol^{–1}, Kristallgröße $0.3 \times 0.02 \times 0.02$ mm³, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 11.492(1)$, $b = 9.2227(7)$, $c = 23.888(2)$ Å, $\beta = 99.03(1)$ °, $V = 2500.4(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{ber.} = 1.889$ Mg m^{–3}, $F(000) = 1387$, $\mu(Mo_{K\alpha}) = 7.882$ mm^{–1}, $\theta = 2.11\text{--}21.49$ °, gemessene/unabhängige/beobachtete ($I > 2\sigma(I)$) Reflexe 9169/5720/3908, $R_{int} = 0.1107$, hkl -Bereich –11 bis 11, –9 bis 9, –24 bis 23, $R(F)$ (alle Daten) = 0.0781, $wR(F^2)$ (alle Daten) = 0.1388, S (alle Daten) = 0.886, Daten/Parameter/Restraints 5720/501/1, Flack-Parameter $x = –0.07(2)$, $(\Delta/\sigma)_{max} = 0.001$, max./min. Restelektronendichte $0.834\text{--}0.713$ e Å^{–3}. Die Struktur wurde in der Raumgruppe $P2_1$ mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97).^[28] Nachdem alle Nichtwasserstoffatome gefunden und anisotrop verfeinert worden waren (SHELXL-97),^[29] wurde eine Absorptionskorrektur mit DELrefABS des PLATON-Programms vorgenommen.^[30] Die Wasserstoffatome wurden entweder durch wiederholte Differenz-Fourier-Synthesen oder mit einem Reitermodell lokalisiert und isotrop verfeinert. CCDC-276490 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Theoretische Verfahren: Alle Energieminimierungen wurden mit dem Gaussian 03-Programmpaket^[31] auf HF-Niveau ausgeführt. Der 6-311G++G(3df)-Basissatz^[32–35] wurde für Phosphor und 6-311G^[36] für Arsen verwendet. Für Rubidium wurde die 3-21G-Basis^[37–39] benutzt. Um Grundzustandsgeometrien in allen folgenden Rechnungen sicherzustellen, wurde die Hesse-Matrix auf die Abwesenheit imaginärer Einträge hin geprüft. Die Elektronenlokalisierungsfunktion und die Bassinpopulationen wurden mit dem ToPMoD-Paket ausgehend von den HF-Wellenfunktionen berechnet, wobei durchgängig eine Auflösung von 0.1 Å oder besser angewandt wurde.^[40,41] Zur Darstellung wurden Moleköl 4.0^[42] und Molden^[43] verwendet.

Eingegangen am 20. Juli 2005

Stichwörter: Arsen · Clusterverbindungen · Elektronenlokalisierungsfunktion · Rubidium · Strukturaufklärung

- [1] W. Schmettow, A. Lipka, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 379–380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 345.
- [2] H. G. von Schnering, T. Meyer, W. Höhne, W. Schmettow, U. Hinze, W. Bauhofer, G. Kliche, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 553, 261–279.
- [3] H. P. Abicht, W. Höhne, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 519, 7–23.
- [4] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 358–359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 351–353.
- [5] O. J. Scherer, J. Schwalb, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Groß, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 443–449.
- [6] P. Jutzi, R. Kroos, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1399–1401.
- [7] O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 751–762.
- [8] O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1069–1071; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1029–1030.
- [9] F. Kraus, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4162–4165; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4030–4033.

- [10] M. Baudler, S. Akpapoglou, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 288–289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 280–281.
- [11] F. Kraus, N. Korber, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5945–5959.
- [12] W. Hönle, G. Krogull, K. Peters, H. G. von Schnerring, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **1999**, *214*, 17–18.
- [13] T. Hanauer, M. Grothe, M. Reil, N. Korber, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 950–961.
- [14] T. Hanauer, N. Korber, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] T. Hanauer, F. Kraus, N. Korber, *Monatsh. Chem.* **2005**, im Druck.
- [17] A. D. Becke, K. E. J. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403.
- [18] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 421–424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 409–412.
- [19] B. Silvi, A. Savin, *Nature* **1994**, *371*, 683–686.
- [20] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T. Fässler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1892–1918; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1808–1832.
- [21] D. B. Chesnut, L. J. Bartolotti, *Chem. Phys.* **2000**, *253*, 1–11.
- [22] B. Silvi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 256–260.
- [23] B. Silvi, I. Fourré, M. E. Alikhani, *Monatsh. Chem.* **2005**, *136*, 855–879.
- [24] R. C. Burns, R. J. Gillespie, J. A. Barnes, M. J. McGlinchey, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 799–807.
- [25] J. Li, C.-W. Liu, J.-X. Lu, *THEOCHEM* **1993**, *280*, 223–231.
- [26] M. Ystenes, *THEOCHEM* **1996**, *369*, 23–28.
- [27] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262–286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272–295.
- [28] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Universität Göttingen, **1997**.
- [29] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Universität Göttingen, **1997**.
- [30] A. L. Spek, *PLATON—A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Niederlande, **2003**.
- [31] Gaussian03 (Revision C.02), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2004**.
- [32] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- [33] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648.
- [34] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. von R. Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294–301.
- [35] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265–3269.
- [36] L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J.-P. Blandeau, N. E. Davis, R. C. Binning, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104–6113.
- [37] K. D. Dobbs, W. J. Hehre, *J. Comput. Chem.* **1986**, *7*, 359–378.
- [38] K. D. Dobbs, W. J. Hehre, *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 880–893.
- [39] E. D. Glenning, D. Feller, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3060–3067.
- [40] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, *ToPMoD*, Laboratoire de Chimie Théorique (UMR-CNRS 7616) Université Pierre et Marie Curie, 75252 Paris cédex, France, **1997**.
- [41] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, *Comput. Chem.* **1999**, *23*, 597–604.
- [42] P. Flükinger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *MOLEKEL 4.0*, Swiss Center for Scientific Computing, Manno, Schweiz, **2000**.
- [43] G. Schaftenaar, J. H. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Des.* **2000**, *14*, 123–134.