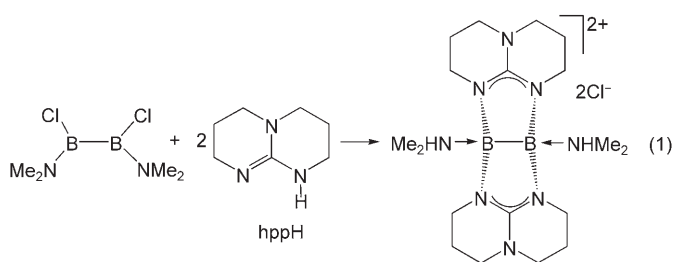


# Synthese und strukturelle Charakterisierung eines stabilen dimeren Bor(II)-Dikations

Rupam Dinda, Oxana Ciobanu, Hubert Wadepohl, Olaf Hübner, Rama Acharyya und Hans-Jörg Himmel\*

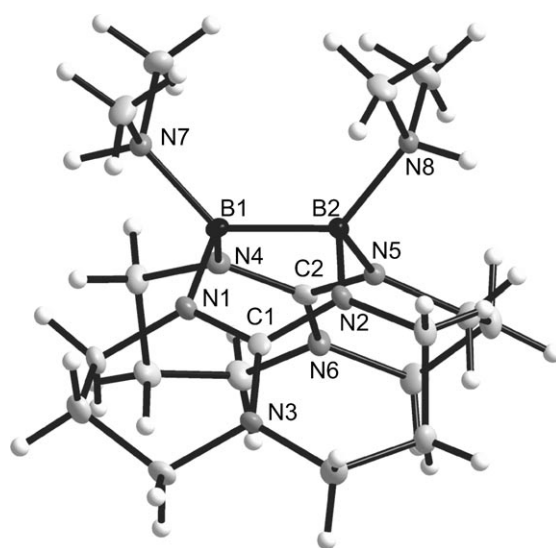
Bislang sind mehrere Boronium-Ionen der allgemeinen Formel  $[R_2BL_2]^+$  (wobei L für einen Donor wie Amin steht), einige Borenium-Ionen  $[R_2BL]^+$  und sogar Borinium-Ionen  $[R_2B]^+$  synthetisiert und strukturell charakterisiert worden.<sup>[1]</sup> In allen diesen Verbindungen liegt das Bor-Atom in der formalen Oxidationsstufe +III vor. Über das rein akademische Interesse an den Bindungseigenschaften hinaus wurden bereits für einige dieser Verbindungen Anwendungen im Bereich der Katalyse (Polymerisationen<sup>[2]</sup> oder Diels-Alder-Reaktion<sup>[3]</sup>) gefunden. Boronium-Kationen wurden zudem kürzlich als effektive Initiatoren für Dehydrierungen von Aminboranen eingesetzt.<sup>[4]</sup> In den Boronium-Ionen werden die Bor-Atome mehr oder weniger tetraedrisch von zwei Substituenten R (z.B. Amido-Gruppen) sowie zwei Donorliganden L (z.B. Pyridin) umgeben. Unkoordinierte Borinium-Verbindungen wie das (Dimethylamido)(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)bor-Kation<sup>[5]</sup> enthalten dagegen eine nahezu lineare N-B-N-Einheit.

Hier berichten wir über die Synthese des Dikations  $[[Me_2(H)N]B(hpp)]_2^{2+}$  (**1**; hpp = 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin), eines ersten Vertreters einer neuen Klasse von Bor-Kationen mit der allgemeinen Formel  $[[R(L)(L')B]_2]^{2+}$  (wobei R eine Amidogruppe ist) mit zwei Bor-Atomen in der formalen Oxidationsstufe +II. Die überraschend einfache Synthese von **1** gelingt durch Reaktion des Diborans(4)  $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ , das aus  $B_2(NMe_2)_4$  nach Literaturangaben zugänglich ist,<sup>[6]</sup> mit zwei Äquivalenten der Base hppH [siehe Gl. (1)].



Vermutlich bildet sich zunächst das Diboran(4)  $[[Me_2NB(hpp)]_2]$ , das sich in einer Folgereaktion mit dem zusätzlich gebildeten HCl zu  $[[Me_2(H)NB(hpp)]_2](Cl)_2$  umsetzt. Die hpp-Liganden stabilisieren das zweikernige Kation und schützen es vor Oxidation oder Disproportionierung.

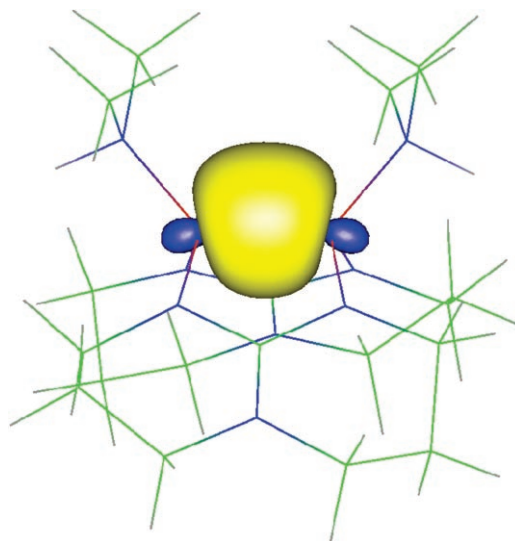
Das Chloridsalz von **1** kann als Dichlormethansolvat aus einer Dichlormethan/Hexan-Mischung kristallisiert werden. Abbildung 1 zeigt die durch Röntgenbeugung ermittelte



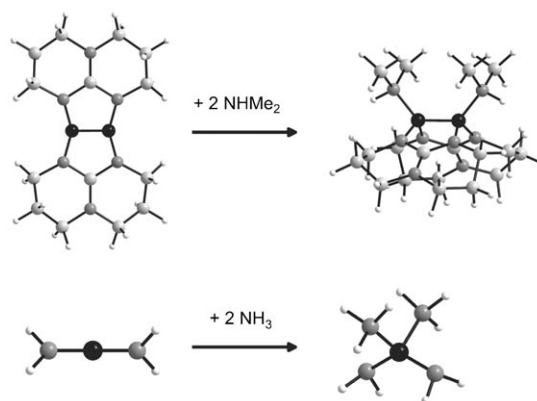
$\text{H}_3\text{BNH}_3$ ,<sup>[9]</sup>  $\text{H}_3\text{BNMe}_3$ <sup>[10]</sup> und  $\text{H}_3\text{B}(\text{Chinuclidin})$ <sup>[11]</sup> B-N-Abstände von 156.4, 161.6 bzw. 160.8 pm in der kristallinen Phase ermittelt. Die beiden Bor-Atome und die vier direkt an Bor gebundenen Stickstoff-Atome der hpp-Liganden in **1** befinden sich auf den Ecken eines trigonalen Prismas mit N-B-N-Winkeln von ca. 112°. In der kristallinen Phase sind die Dikationen so angeordnet, dass sich große Kanäle bilden, die mit Dichlormethan (fünf Moleküle pro Dikation) sowie den Chlorid-Ionen ausgefüllt sind. Die Chlorid-Ionen wechselwirken mit den Wasserstoff-Atomen der beiden  $\text{NHMe}_2$ -Gruppen in **1** [ $d(\text{Cl}\cdots\text{H}) = 210, 225$  pm oder 209, 213 pm bei Verwendung von normalisierten N-H-Abständen (101 pm)]. Weitere schwächere Wasserstoffbrücken bestehen zwischen den Chlorid-Ionen und Wasserstoff-Atomen der Dichlormethan-Einheiten [ $d(\text{Cl}\cdots\text{H}) = 255\text{--}268$  pm oder 246–260 pm bei Verwendung normalisierter C-H-Abstände (108 pm)]. Das Auftreten eines Signals bei der Masse von  $[\mathbf{1} + (\text{Cl}^-)_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)_3]$  im ESI-Spektrum verdeutlicht die Stärke dieser Wechselwirkungen. Die große chemische Verschiebung der Protonen der  $\text{NMe}_2\text{H}$ -Gruppe im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\delta_{\text{H}} = 8.90$  ppm) deutet ebenfalls darauf hin, dass die  $\text{NH}\cdots\text{Cl}$ -Kontakte in Lösung erhalten bleiben. Zum Vergleich wurde für das entsprechende Signal der Verbindung  $\text{H}_3\text{BNMe}_2\text{H}$  ein Wert von  $\delta_{\text{H}} = 5.5$  ppm erhalten.<sup>[12]</sup>

**1**-(Cl)<sub>2</sub> schmilzt bei 226°C, allerdings wird bereits bei niedrigeren Temperaturen ein teilweiser Zerfall beobachtet. Eine thermogravimetrische Untersuchung zeigt, dass **1**-(Cl)<sub>2</sub> (ohne das kokristallisierte  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) in zwei Schritten ungefähr 20% seines Gewichts verliert. Die Stufen erreichen ihren Wendepunkt bei 138 und 197°C (siehe Hintergrundinformationen). Der Massenverlust für die beiden Stufen zusammen entspricht etwa dem erwarteten Massenverlust für die Abspaltung der beiden  $\text{NHMe}_2$ -Gruppen in **1**-(Cl)<sub>2</sub>. Zusätzliche Informationen liefern die nach Heizen der Substanz auf 250°C aufgenommenen NMR-Spektren. Sie bestätigten den Verlust der  $\text{NHMe}_2$ -Gruppen (siehe Hintergrundinformationen). Leider konnte das Zerfallsprodukt bislang aber nicht mit Sicherheit identifiziert werden.

DFT-Rechnungen (BP86/TZVPP)<sup>[13]</sup> ergeben ein  $C_{2v}$ -symmetrisches Energieminimum für **1**. Zwei kanonische Valenzorbitale zeigen starken B-B-Bindungscharakter. Die Lokalisierung der Orbitale bestätigt die Existenz eines reinen B-B-Bindungsorbitals (Abbildung 2). Die Rechnungen lassen auch Rückschlüsse auf die Stärke der B- $\text{NHMe}_2$ -Bindung zu. Für die Abspaltung der beiden  $\text{NHMe}_2$ -Gruppen von **1** unter Bildung des  $[\{\text{B}(\text{hpp})\}_2]^{2+}$ -Dikations (Abbildung 3) wurde eine Energieänderung ohne und mit Nullpunktsenergiekorrekturen von +248 bzw. +227 kJ mol<sup>-1</sup> berechnet.  $\Delta G^0$  (bei 298 K und 1 bar) beträgt +127 kJ mol<sup>-1</sup>. Zum Vergleich ist die  $\text{NH}_3$ -Abspaltung vom einfachen Modell-Boroniumkation  $[\text{B}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)_2]^+$  (**2**) mit Werten von +259, +231 und +153 kJ mol<sup>-1</sup> für  $\Delta E$ ,  $\Delta E_{\text{ZPE}}$  bzw.  $\Delta G^0$  verbunden (Abbildung 3). Die für die Dissoziation der ersten und zweiten  $\text{NH}_3$ -Einheit in **2** benötigten Energien wurden zu 34 und 225 kJ mol<sup>-1</sup> berechnet (zusammen 259 kJ mol<sup>-1</sup>) und sind damit sehr unterschiedlich. In früheren Hartree-Fock(RHF)-Rechnungen<sup>[14]</sup> wurde die entsprechende Dissoziationsenergie von  $[\text{B}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)]^+$  zu 231 kJ mol<sup>-1</sup> abgeschätzt, ein Wert, der in guter Übereinstimmung mit den eigenen Be-



**Abbildung 2.** Visualisierung des lokalisierten Bindungsorbitals in **1**. B rot, N blau, C grün, H grau.



**Abbildung 3.** Berechnete Strukturen von  $[\{\text{B}(\text{hpp})\}_2]^{2+}$  und  $[\text{B}(\text{NH}_2)_2]^+$  sowie der Produkte der Reaktionen mit zwei Äquivalenten einer Amin-Base.

rechnungen ist. Unsere Rechnungen sagen für das  $[\{\text{B}(\text{hpp})\}_2]^{2+}$ -Dikation eine nahezu planare zentrale  $\text{N}_2\text{B}_2\text{N}_2$ -Einheit mit B-B-Abständen von 161.9 pm voraus. Wie Abbildung 3 verdeutlicht, weist das Borinium-Ion  $[\text{B}(\text{NH}_2)_2]^+$  eine  $D_{2d}$ -Grundzustandsgeometrie mit B-N- und N-H-Bindungslängen von 133.7 bzw. 102.2 pm und H-N-H-Bindungswinkeln von 113.8° auf. Frühere quantenchemische Rechnungen<sup>[14]</sup> deuten darauf hin, dass die planare,  $D_{2h}$ -symmetrische Anordnung 75 kJ mol<sup>-1</sup> über der  $D_{2d}$ -symmetrischen Anordnung liegt.

Schließlich wurde die Fluoridionenaffinität (FIA) des  $[\{\text{B}(\text{hpp})\}_2]^{2+}$ -Dikations mit derjenigen des Borinium-Kations  $[\text{B}(\text{NH}_2)_2]^+$  verglichen. Die Energieänderung bei Reaktion von zwei Äquivalenten  $\text{F}^-$  mit  $[\{\text{B}(\text{hpp})\}_2]^{2+}$  wurde zu 1695 kJ mol<sup>-1</sup> berechnet. Im Vergleich dazu ergibt sich für die Reaktion von einem Äquivalent  $\text{F}^-$  mit  $[\text{B}(\text{NH}_2)_2]^+$  zum neutralen und planaren  $\text{B}(\text{NH}_2)_2\text{F}$  eine Energieänderung von 973 kJ mol<sup>-1</sup>, was etwa 57% des für  $[\{\text{B}(\text{hpp})\}_2]^{2+}$  berechneten Wertes entspricht (Reaktion mit zwei  $\text{F}^-$ -Ionen anstelle von

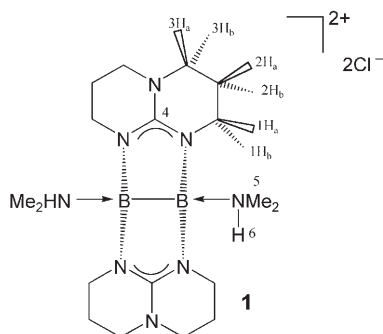
einem). Alle diese Rechnungen weisen darauf hin, dass die chemische Reaktivität von **1** mit der anderer Bor-Kationen vergleichbar ist.<sup>[15]</sup>

Wir haben hier über die erste Synthese und Charakterisierung eines zweikernigen B<sup>II</sup>-Dikations der allgemeinen Formel  $[\{R(L)(L')B\}_2]^{2+}$  berichtet. Die Verbindung wurde mithilfe einer Reihe von spektroskopischen Techniken, Röntgenbeugung und quantenchemischen Rechnungen untersucht.

## Experimentelles

Alle Reaktionen wurden in einer trockenen Ar-Atmosphäre unter Anwendung von Schlenk-Techniken durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung durch übliche Methoden getrocknet und destilliert. B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> wurde nach Literaturangaben hergestellt.<sup>[5]</sup> B<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> und hppH (98%) wurden über Boron Molecular Pty Ltd. bzw. Aldrich bezogen und direkt verwendet.

**1**(Cl<sup>-</sup>)<sub>2</sub>·5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (0.185 g, 1.02 mmol) wird langsam unter Rühren zu einer Lösung von hppH (0.285 g, 2.05 mmol) in



15 mL Toluol gegeben. Danach wird die Reaktionsmischung 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Das farblose feste Reaktionsprodukt wird nach Filtration und mehrmaligem Waschen mit Toluol (5 mL) sowie Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 57% Ausbeute (0.51 g, 0.58 mmol) erhalten. Aus einer Dichlormethan/Hexan-Mischung bei Raumtemperatur wurden Kristalle gezüchtet. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 8.90 (Septett, H6, 2H, <sup>3</sup>J(H6-H5) = 5.5 Hz), 3.67 (dt, H1a, 4H, <sup>2</sup>J(H1a-H1b) = 12.8, <sup>3</sup>J(H1a-H2) = 5.0 Hz), 3.30 (dt, H1b, 4H, <sup>2</sup>J(H1b-H1a) = 12.8, <sup>3</sup>J(H1b-H2) = 6.3 Hz), 3.19 (dt, H3a, 4H, <sup>2</sup>J(H3a-H3b) = 11.9, <sup>3</sup>J(H3a-H2) = 5.0 Hz), 3.12 (dt, H3b, 4H, <sup>2</sup>J(H3b-H3a) = 11.9, <sup>3</sup>J(H3b-H2) = 6.5 Hz), 2.42 (d, H-5, 12H, <sup>3</sup>J(H6-H5) = 5.5 Hz), 1.89 ppm (q, H2, 8H, <sup>3</sup>J(H2-H) = 5.0, 6.5 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (100.56 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 158.36 (C4), 47.79 (C1), 40.39 (C3), 39.86 (C5), 22.18 ppm (C2). <sup>11</sup>B-NMR (128.3 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.43, 423.5 (ESI<sup>+</sup>): m/z: 881.8 [C<sub>23</sub>H<sub>46</sub>B<sub>2</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>+</sup>, 809.7 [C<sub>23</sub>H<sub>45</sub>B<sub>2</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>10</sub>]<sup>+</sup>, 425.5 [C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>B<sub>2</sub>N<sub>8</sub>Cl]<sup>+</sup>, 387.5 [C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>B<sub>2</sub>N<sub>8</sub>]<sup>+</sup>. IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ν̄ = 3945 (w), 3691 (w), 3055 (vs, C-H), 2987 (vs, C-H), 2686 (w), 2522 (w), 2411 (w), 2306 (s), 1590/1562 (s), 1422 (vs), 1326 (w), 1271/1269 cm<sup>-1</sup> (vs, B-N).

Kristalldaten für  $[\{Me_2(H)NB(hpp)\}_2]Cl_2 \cdot 5 CH_2Cl_2$ : C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub>N<sub>8</sub>, M<sub>r</sub> = 883.71, 0.20 × 0.20 × 0.10 mm<sup>3</sup>, triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$ , a = 10.0946(8), b = 10.7605(8), c = 18.2651(14) Å, α = 93.798(2), β = 92.7700(10), γ = 93.593(2)°, V = 1973.0(3) Å<sup>3</sup>, Z = 2, ρ<sub>ber.</sub> = 1.488 Mg m<sup>-3</sup>, MoK<sub>α</sub>-Strahlung (Graphit-Monochromator, λ = 0.71073 Å), T = 100(2) K, θ-Bereich 1.9–26.7°. Reflexe gemessen 37 530, unabhängig 8381, R<sub>int</sub> = 0.070, semiempirische Absorptionskorrektur.<sup>[19]</sup> R-Werte [I > 2σ(I)]: R1 = 0.0454, wR2 = 0.1077. Alle Nichtwasserstoffatome anisotrop. Alle Wasserstoffatome wurden in berechneter Position eingesetzt, außer denen an N7 und N8, deren

Lage aus einer Differenz-Fourier-Analyse entnommen wurden. Verfeinerung der Wasserstoffatome mit einem „riding“-Modell. Eines der fünf Moleküle Dichlormethan ist um seine molekulare C<sub>2</sub>-Achse fehlgeordnet. Strukturlösung mit Direkten Methoden: SHELXS-97,<sup>[20]</sup> Verfeinerung mit kleinsten Fehlerquadraten gegen F<sup>2</sup> (volle Matrix): SHELXL-97.<sup>[21]</sup> CCDC-6500824 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

Eingegangen am 8. August 2007

Online veröffentlicht am 25. Oktober 2007

**Stichwörter:** Bor · Kationen · Niedervalente Verbindungen · Quantenchemische Rechnungen

- [1] W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5142–5163; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5016–5036.
- [2] P. Wie, D. A. Atwood, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4934–4938.
- [3] Y. Hayashi, J. J. Rohde, E. J. Corey, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5502–5503.
- [4] a) F. H. Stephens, R. T. Baker, M. H. Matus, D. J. Grant, D. A. Dixon, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 760–763; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 746–749; b) F. H. Stephens, V. Pons, R. T. Baker, *Dalton Trans.* **2007**, 2613–2626.
- [5] H. Nöth, R. Staudigl, H.-U. Wagner, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 706–716.
- [6] M. J. G. Lesley, N. C. Norman, C. R. Rice, D. W. Norman, R. T. Baker, *Inorg. Synth.* **2004**, *34*, 1–5.
- [7] P. T. Brain, A. J. Downs, P. Maccallum, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, G. A. Forsyth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1195–1200.
- [8] O. Ciobanu, P. Roquette, S. Leingang, H. Wadehoff, J. Mautz, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4530–4534.
- [9] M. Bühl, T. Steinke, P. v. R. Schleyer, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1179–1181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1160–1161.
- [10] A. Bakac, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4319–4322.
- [11] F. Blockhuys, D. A. Wann, C. Van Alsenoy, H. E. Robertson, H.-J. Himmel, C. Y. Tang, A. R. Cowley, A. J. Downs, D. W. H. Rankin, *Dalton Trans.* **2007**, 1687–1696.
- [12] C. W. Heitsch, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1019–1024.
- [13] Alle Rechnungen wurden mit dem Turbomole-Programm unter Verwendung der BP86-Methode (BP steht für Becke-Perdew und ist eine Gradienten-korrigierte DFT-Methode, die die Becke-Austausch- und Perdew-Korrelations-Funktionale verwendet) und dem TZVPP-Basisatz (triple-zeta valence, doubly-polarized) durchgeführt. Zusätzlich wurden die Schwingungsspektren aller Verbindungen berechnet. Die Abwesenheit von imaginären Frequenzen bestätigt, dass die Strukturen echte Minima auf der Potentialfläche sind. Turbomole: a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; b) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660; c) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124; d) F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331–340; e) F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152. TZVPP-Basisatz: A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- [14] W. F. Schneider, C. K. Narula, H. Nöth, B. E. Bursten, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3919–3927. Kürzlich konnte das Dikation [B<sub>2</sub>(porphyrin)]<sup>2+</sup> synthetisiert und durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und FAB-MS charakterisiert werden. B3LYP-Rechnungen sagen eine Struktur mit planarer zentraler B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>-Einheit voraus.

A. Weiss, M. C. Hodgson, P. D. W. Boyd, W. Siebert, P. J. Brothers, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5982–5993.

- [15] Das Dikation **1** ist formal valenzisoelektronisch zu den neutralen Verbindungen  $[\{\text{Me}_2(\text{H})\text{NMg}(\text{hpp})\}_2]$  und  $[\{\text{Me}_2(\text{H})\text{NZn}(\text{hpp})\}_2]$ , die zwei direkt miteinander verbundene  $\text{Mg}^{\text{I}}$ - bzw.  $\text{Zn}^{\text{I}}$ -Atome enthalten. Bislang ist keine stabile Verbindung mit einer Mg-Mg-Einfachbindung bekannt,<sup>[16]</sup> und die Synthese erster zweikerniger Zn-Verbindungen mit einer direkten Zn-Zn-Bindung gelang erst kürzlich.<sup>[17]</sup> Das Hauptproblem sind Disproportionierungsreaktionen, die zu elementarem Magnesium oder Zink und molekularen Metall(II)-Verbindungen führen. Mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen wurde die mögliche Struktur dieser Verbindungen analysiert (siehe Hintergrundinformationen). Die Zn-Zn-Bindung in  $[\{\text{Me}_2(\text{H})\text{NZn}(\text{hpp})\}_2]$  wurde zu 230.2 pm berechnet und liegt damit nahe beim experimentell ermittelten Wert für  $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$  (231 pm,  $\text{Cp}^* = \text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ).<sup>[17]</sup> Die Mg-Mg-Bindung in  $[\{\text{Me}_2(\text{H})\text{NMg}(\text{hpp})\}_2]$  ist 264.2 pm lang. Zum Vergleich wurde der Mg-Mg-Abstand in  $\text{HMgMgH}$  im elektronischen  $^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand zu 286.7 pm berechnet [mit B3LYP/6-311++G-(3df,3pd)].<sup>[18]</sup> Es muss noch untersucht werden, ob die hpp-Liganden für den deutlich kleineren Mg-Mg-Abstand in  $[\{\text{Me}_2(\text{H})\text{NMg}(\text{hpp})\}_2]$  verantwortlich sind. Die hpp-Liganden könnten ideale Eigenschaften haben, um nicht nur zwei Bor-, sondern auch zwei Zink- und Magnesium-Atome zueinanderzuführen, sodass eine direkte Bindung entsteht.
- [16] Siehe die Diskussion in: A. Schnepf, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3066–3068; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3006–3008.
- [17] a) I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, *305*, 1136–1138; b) D. del Río, A. Galindo, I. Resa, E. Carmona, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1270–1273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1244–1247.
- [18] X. Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 11511–11520.
- [19] G. M. Sheldrick, SADABS-2004/1, Bruker AXS, **2004**.
- [20] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Universität Göttingen, **1997**.
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.