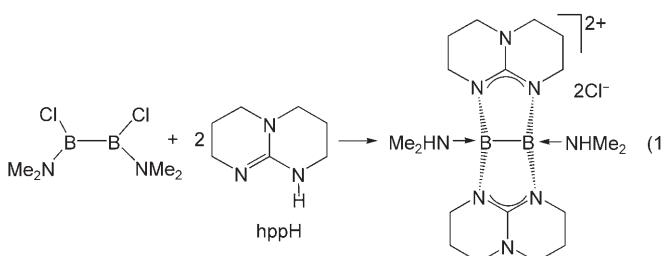


Synthese und strukturelle Charakterisierung eines stabilen dimeren Bor(II)-Dikations

Rupam Dinda, Oxana Ciobanu, Hubert Wadebold, 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.^[1] 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^[2] oder Diels-Alder-Reaktion^[3]) gefunden. Boronium-Kationen wurden zudem kürzlich als effektive Initiatoren für Dehydrierungen von Aminboranen eingesetzt.^[4] 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^[5] enthalten dagegen eine nahezu lineare N-B-N-Einheit.

Hier berichten wir über die Synthese des Dikations $\{[(Me_2H)N]B(hpp)\}_2^{2+}$ (**1**; hpp = 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidat), 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,^[6] mit zwei Äquivalenten der Base hppH [siehe Gl. (1)].



[*] Dr. R. Dinda, O. Ciobanu, Prof. Dr. H. Wadebold, Dr. O. Hübner, Dr. R. Acharyya, Prof. Dr. H.-J. Himmel
Anorganisch-Chemisches Institut
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)

Fax: (+49) 6221-54-5707
E-Mail: hans-jorg.himmel@aci.uni-heidelberg.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

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

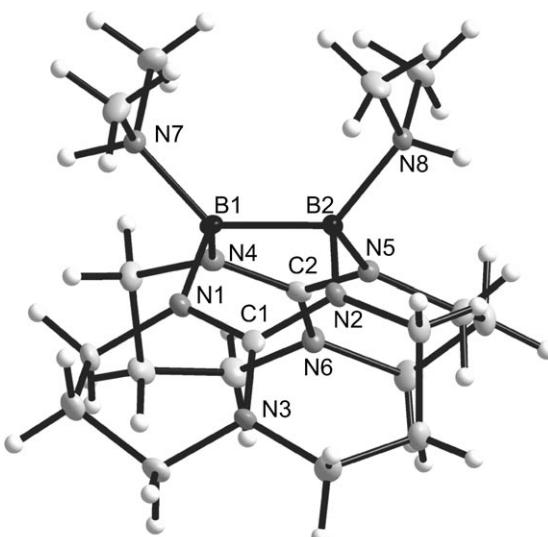


Abbildung 1. Durch Röntgenbeugung ermittelte Molekülstruktur des Dikations von **1**. Bindungslängen (in pm) und Winkel (in Grad): B1-B2 174.6(2), B1-N1 155.2 (4), B2-N2 154.3 (4), B1-N4 155.1(4), B2-N5 153.9(4), N1-C1 134.5(4), N2-C1 134.9(4), C1-N3 133.8(4), N4-C2 134.4(4), N5-C2 133.9(4), C2-N6 134.5(4), B1-N7 160.1(4), B2-N8 160.6(4); N1-B1-N4 111.8(2), N2-B2-N5 112.2(2), N1-C1-N2 115.0(2), N4-C2-N5 115.2(2), N7-B1-B2 130.7(2), N8-B2-B1 130.1(2).

Struktur von **1**. Der B-B-Abstand liegt mit 174.6 pm in einem für B-B-Einfachbindungen typischen Bereich. So wurden durch Gasphasen-Elektronenbeugung für die beiden Verbindungen $B_2(NMe_2)_4$ und $B_2(OMe)_4$ B-B-Bindungslängen von 176.2(1.1) bzw. 172.0(6) pm ermittelt.^[7] Kürzlich berichteten wir über die Synthese von $[HB(hpp)]_2$ ^[8] mit einer etwas längeren B-B-Einfachbindung von 177.2(3) pm. Die B-N-Bindungen zu den hpp-Liganden von **1** sind 153.9–155.2 pm lang, und die B-N-Bindungen zu den beiden NMe₂H-Liganden betragen 160.1 und 160.6 pm. Zum Vergleich liegen die B-N-Bindungen zu den hpp-Liganden in $[HB(hpp)]_2$ im Bereich 156.3(3)–158.2(3) pm.^[8] Die B-NHMe₂-Abstände sind vergleichbar mit denen in BH₃-Addukten. So wurden für

H_3BNH_3 ,^[9] H_3BNMe_3 ,^[10] und $\text{H}_3\text{B}(\text{Chinuclidin})$ ^[11] 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 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 $[\mathbf{1} + (\text{Cl}^-)_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]$ im ESI-Spektrum verdeutlicht die Stärke dieser Wechselwirkungen. Die große chemische Verschiebung der Protonen der NMe_2 -Gruppe im ^1H -NMR-Spektrum ($\delta_{\text{H}} = 8.90$ ppm) deutet ebenfalls darauf hin, dass die NH···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.^[12]

1-(Cl)₂ schmilzt bei 226°C, allerdings wird bereits bei niedrigeren Temperaturen ein teilweiser Zerfall beobachtet. Eine thermogravimetrische Untersuchung zeigt, dass **1**-(Cl)₂ (ohne das cokristallisierte CH_2Cl_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 NHMe_2 -Gruppen in **1**-(Cl)₂. Zusätzliche Informationen liefern die nach Heizen der Substanz auf 250°C aufgenommenen NMR-Spektren. Sie bestätigten den Verlust der NHMe_2 -Gruppen (siehe Hintergrundinformationen). Leider konnte das Zerfallsprodukt bislang aber nicht mit Sicherheit identifiziert werden.

DFT-Rechnungen (BP86/TZVPP)^[13] ergeben ein C_2 -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-NHMe₂-Bindung zu. Für die Abspaltung der beiden NMe_2 -Gruppen von **1** unter Bildung des $[\{\text{B}(\text{hpp})\}_2]^{2+}$ -Dikations (Abbildung 3) wurde eine Energieänderung ohne und mit Nullpunktenergiekorrektur von +248 bzw. +227 kJ mol⁻¹ berechnet. ΔG^0 (bei 298 K und 1 bar) beträgt +127 kJ mol⁻¹. Zum Vergleich ist die NH₃-Abspaltung vom einfachen Modell-Boroniumkation $[\text{B}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)]^+$ (**2**) mit Werten von +259, +231 und +153 kJ mol⁻¹ für ΔE , ΔE_{ZPE} bzw. ΔG^0 verbunden (Abbildung 3). Die für die Dissoziation der ersten und zweiten NH₃-Einheit in **2** benötigten Energien wurden zu 34 und 225 kJ mol⁻¹ berechnet (zusammen 259 kJ mol⁻¹) und sind damit sehr unterschiedlich. In früheren Hartree-Fock(RHF)-Rechnungen^[14] wurde die entsprechende Dissoziationsenergie von $[\text{B}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)]^+$ zu 231 kJ mol⁻¹ abgeschätzt, ein Wert, der in guter Übereinstimmung mit den eigenen Be-

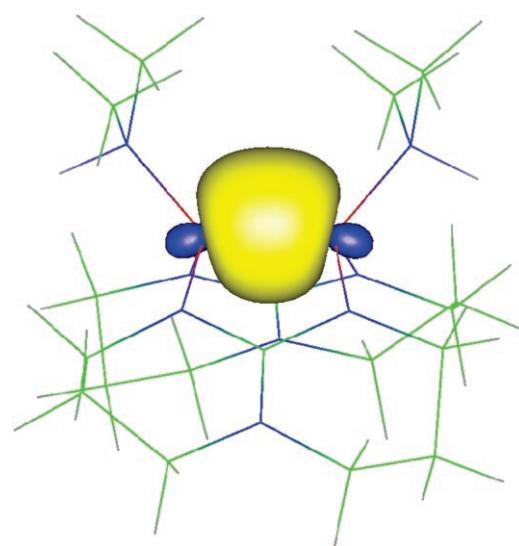


Abbildung 2. Visualisierung des lokализierten Bindungsorbitals in **1**. B rot, N blau, C grün, H grau.

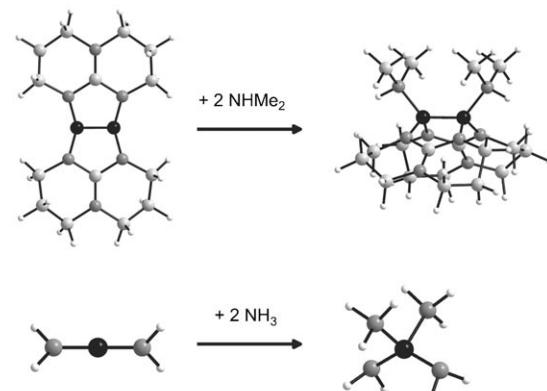


Abbildung 3. Berechnete Strukturen von $[\{\text{B}(\text{hpp})\}_2]^{2+}$ und $[\text{B}(\text{NH}_2)_2]^+$ sowie der Produkte der Reaktionen mit zwei Äquivalenten einer Amin-Basis.

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^[14] deuten darauf hin, dass die planare, D_{2h} -symmetrische Anordnung 75 kJ mol⁻¹ 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 F⁻ mit $[\{\text{B}(\text{hpp})\}_2]^{2+}$ wurde zu 1695 kJ mol⁻¹ berechnet. Im Vergleich dazu ergibt sich für die Reaktion von einem Äquivalent 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⁻¹, was etwa 57% des für $[\{\text{B}(\text{hpp})\}_2]^{2+}$ berechneten Wertes entspricht (Reaktion mit zwei F⁻-Ionen anstelle von

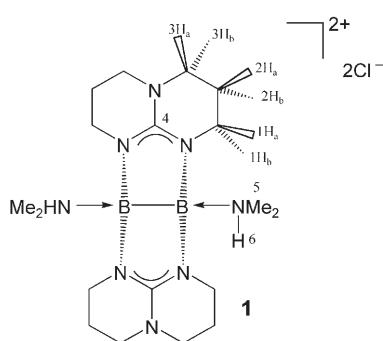
einem). Alle diese Rechnungen weisen darauf hin, dass die chemische Reaktivität von **1** mit der anderer Bor-Kationen vergleichbar ist.^[15]

Wir haben hier über die erste Synthese und Charakterisierung eines zweikernigen B^{II} -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. $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ wurde nach Literaturangaben hergestellt.^[5] $B_2(NMe_2)_4$ und hppH (98%) wurden über Boron Molecular Pty Ltd. bzw. Aldrich bezogen und direkt verwendet.

$1(Cl^-)_2 \cdot 5CH_2Cl_2$: $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ (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_2Cl_2 in 57% Ausbeute (0.51 g, 0.58 mmol) erhalten. Aus einer Dichlormethan/Hexan-Mischung bei Raumtemperatur wurden Kristalle gezüchtet. 1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.90 (Septett, H6, 2H, $^3J(H_6-H_5)$ = 5.5 Hz), 3.67 (dt, H1a, 4H, $^2J(H_1a-H_1b)$ = 12.8, $^3J(H_1a-H_2)$ = 5.0 Hz), 3.30 (dt, H1b, 4H, $^2J(H_1b-H_1a)$ = 12.8, $^3J(H_1b-H_2)$ = 6.3 Hz), 3.19 (dt, H3a, 4H, $^2J(H_3a-H_3b)$ = 11.9, $^3J(H_3a-H_2)$ = 5.0 Hz), 3.12 (dt, H3b, 4H, $^2J(H_3b-H_3a)$ = 11.9, $^3J(H_3b-H_2)$ = 6.5 Hz), 2.42 (d, H-5, 12H, $^3J(H_6-H_5)$ = 5.5 Hz), 1.89 ppm (q, H2, 8H, $^3J(H_2-H)$ = 5.0, 6.5 Hz). ^{13}C -NMR (100.56 MHz, CD_2Cl_2): δ = 158.36 (C4), 47.79 (C1), 40.39 (C3), 39.86 (C5), 22.18 ppm (C2). ^{11}B -NMR (128.3 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.43. MS (ESI $^+$): m/z : 881.8 [$C_{23}H_{46}B_2N_8Cl_{12}$] $^+$, 809.7 [$C_{23}H_{45}B_2N_8Cl_{10}$] $^+$, 423.5 [$C_{18}H_{38}B_2N_8Cl$] $^+$, 387.5 [$C_{18}H_{38}B_2N_8$] $^+$. IR (CH_2Cl_2): ν = 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^{-1} (vs, B-N).

Kristalldaten für $[(Me_2H)NB(hpp)]_2Cl_2 \cdot 5CH_2Cl_2$: $C_{25}H_{48}B_2Cl_{12}N_8$, M_r = 883.71, $0.20 \times 0.20 \times 0.10$ mm 3 , 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 3 , Z = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.488 Mg m $^{-3}$, Mo $K\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator, λ = 0.71073 Å), T = 100(2) K, θ -Bereich 1.9–26.7°. Reflexe gemessen 37530, unabhängig 8381, R_{int} = 0.070, semiempirische Absorptionskorrektur.^[19] R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]: R_1 = 0.0454, wR_2 = 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_2 -Achse fehlgeordnet. Strukturlösung mit Direkten Methoden: SHELXS-97,^[20] Verfeinerung mit kleinsten Fehlerquadraten gegen F^2 (volle Matrix): SHELXL-97.^[21] 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 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. Wadeppohl, 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 $[B_2(\text{porphin})]^{2+}$ synthetisiert und durch 1H -NMR-Spektroskopie und FAB-MS charakterisiert werden. B3LYP-Rechnungen sagen eine Struktur mit planarer zentraler B_2N_4 -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 $\left[\left\{Me_2(H)NMg(hpp)\right\}_2\right]$ und $\left[\left\{Me_2(H)NZn(hpp)\right\}_2\right]$, die zwei direkt miteinander verbundene Mg^{1+} -bzw. Zn^{1+} -Atome enthalten. Bislang ist keine stabile Verbindung mit einer Mg-Mg-Einfachbindung bekannt,^[16] und die Synthese erster zweikerniger Zn-Verbindungen mit einer direkten Zn-Zn-Bindung gelang erst kürzlich.^[17] 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 $\left\{Me_2(H)NZn(hpp)\right\}_2$ wurde zu 230.2 pm berechnet und liegt damit nahe beim experimentell ermittelten Wert für $[Zn_2Cp^*]$ (231 pm, $Cp^* = C_5(CH_3)_5$).^[17] Die Mg-Mg-Bindung in $\left[\left\{Me_2(H)NMg(hpp)\right\}_2\right]$ ist 264.2 pm lang. Zum Vergleich wurde der Mg-Mg-Abstand in $HMgMgH$ im elektronischen $^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand zu 286.7 pm berechnet [mit B3LYP/6-311 + + G-(3df,3pd)].^[18] Es muss noch untersucht werden, ob die hpp-Liganden für den deutlich kleineren Mg-Mg-Abstand in $\left[\left\{Me_2(H)NMg(hpp)\right\}_2\right]$ 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**.