

# Elektronendichteuntersuchung der Metall-Metall-Bindung im zweikernigen „Borylen“-Komplex $[\{Cp(CO)_2Mn\}_2(\mu-BtBu)]^{**}$

Ulrike Flierler, Michael Burzler, Dirk Leusser, Julian Henn, Holger Ott, Holger Braunschweig und Dietmar Stalke\*

Professor Peter Luger zum 65. Geburtstag gewidmet

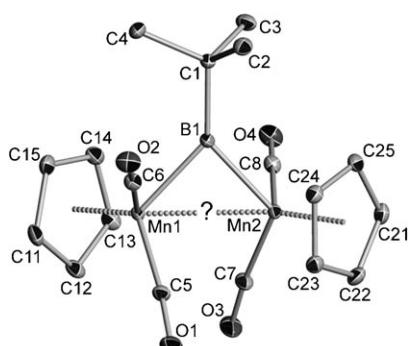
In den letzten Jahrzehnten wurde an zahlreichen Beispielen gezeigt, dass die zum allgegenwärtigen Carbonylliganden isolobalen BR-Einheiten nützliche Alternativen in der Organometallchemie sein können.<sup>[1]</sup> Quantenmechanische Rechnungen belegen, dass diese Liganden im Hinblick auf eine erschwerende homolytische Spaltung der Metall-Element-Bindung sogar stabilere Übergangsmetallkomplexe bilden.<sup>[2]</sup> Außerdem weisen die mehrkernigen Komplexe sehr variable Koordinationsmodi auf, die von endständig über eine  $\mu_2$ - bis zu einer  $\mu_3$ -Verbrückung reichen.

Wir wählten  $[\{Cp(CO)_2Mn\}_2(\mu-BtBu)]^{[3]}$  (**1**, Abbildung 1) als Modellverbindung, um die Natur der Metall-Metall-Bin-

dung in verbrückten und nichtverbrückten organometallischen Mehrkernkomplexen zu diskutieren. Bei der Formulierung der Lewis-Struktur von **1** erscheint es notwendig, einen Bindungsstrich zwischen den beiden Manganatomen zu zeichnen, um die 18-Elektronen-Regel zu erfüllen.<sup>[4]</sup> Diese Annahme wird durch den kurzen Mangan-Mangan-Abstand (2.78 Å) und den spitzen Mn-B-Mn-Winkel (87°) gestützt. Weiterhin findet man bei **1** experimentell keine Hinweise auf ungepaarte Elektronen.<sup>[5]</sup> Die Bindungssituation wurde deshalb in Analogie zu den carbonylverbrückten Übergangsmetallkomplexen als borylenisch beschrieben. Folglich würde man erwarten, dass eine Drei-Zentren-zwei-Elektronen-(3c2e)-Bindung vorliegt, bei der sich das Elektronenpaar des Boratoms in Richtung des Mittelpunkts der Mn-Mn-Verbindungsachse orientiert und die Bindung bildet.<sup>[3,6]</sup>

Die Bestimmung exakter Elektronendichtevertteilungen (EDs) durch Röntgenbeugungsexperimente hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einer weit verbreiteten Methode für die Strukturbeschreibung entwickelt.<sup>[7]</sup> Dies ist inzwischen für Übergangsmetallkomplexe genauso möglich wie für andere molekulare Verbindungen, obwohl sie einen weit niedrigeren Eignungsfaktor<sup>[6]</sup> aufweisen. Durch eine Kombination der topologischen Analyse nach Baders Quantentheorie der Atome in Molekülen (QTAM)<sup>[8]</sup> mit einem Röntgenbeugungsexperiment lassen sich dichteabgeleitete Eigenschaften wie Bindungspfade (Bond Paths, BPs) und bindungskritische Punkte (Bond Critical Points, BCPs) exakt bestimmen. Somit können Röntgenbeugungsexperimente Informationen über das Vorhandensein von Bindungen liefern.

Die elektronische Struktur von **1** wurde anhand eines hochauflösenden Tieftemperatur-Röntgenbeugungsexperiments und einer anschließenden Multipolverfeinerung untersucht. Die topologische Analyse der erhaltenen ED-Verteilung liefert ein vollkommen anderes Bild der Bindungssituation als eine rein geometrische Betrachtung. Überraschenderweise wurde weder im Experiment noch in quantenchemischen Rechnungen auf dem bp/TZVP-Niveau<sup>[9]</sup> ein BP (und entsprechend auch kein zugehöriger BCP) zwischen den beiden Manganatomen gefunden. Hierin ist die Verbindung ihren carbonylverbrückten Analoga sehr ähnlich. Das Fehlen von BPs in verbrückten zwei- oder mehrkernigen Übergangsmetallkomplexen war bereits Thema zahlreicher Studien.<sup>[6]</sup> In jüngerer Zeit gab es einige Diskussionen darüber, ob das Fehlen eines Bindungspfads bedeuten muss, dass keinerlei Bindung vorliegt.<sup>[10]</sup> Schon geringe Änderungen in der Struktur halbverbrückter Eisencarbonylkomplexe führen zu einem schlagartigen Verschwinden des BPs, während sich



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **1** (ohne Wasserstoffatome; anisotrope Auslenkungsellipsiide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% gezeigt).

[\*] U. Flierler, Dr. D. Leusser, Dr. J. Henn, H. Ott, Prof. Dr. D. Stalke  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen  
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)  
Fax: (+49) 551-39-3459  
E-Mail: dstalke@chemie.uni-goettingen.de  
Homepage: <http://www.stalke.chemie.uni-goettingen.de>  
Dr. M. Burzler, Prof. Dr. H. Braunschweig  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg  
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft innerhalb des Schwerpunktprogramms 1178 („Experimentelle Elektronendichte als Schlüssel zum Verständnis chemischer Wechselwirkungen“) und der Volkswagenstiftung unterstützt. Wir danken Dr. A. C. Stückl, Dr. M. John und Dr. S. Demeshko für ESR-, SQUID- und NMR-Messungen.

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

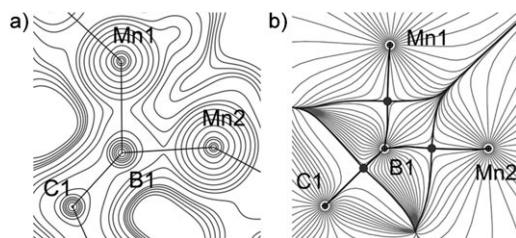
andere Bindungsdeskriptoren in physikalisch sinnvoller Weise ändern.<sup>[11]</sup> Offensichtlich kann die Bildung eines BPs auch durch eine generelle Anhebung des Dichteniveaus in der Bindungsregion von dreigliedrigen Ringen verhindert werden.<sup>[12]</sup>

Bereits bei der Untersuchung der Gesamtelektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  (Abbildung 2a) zeigt sich eine Einschnürung in der Mn-Mn-Region. Die Darstellung der orthogonalen Gra-

schalenladungskonzentrationen auf (Valence Shell Charge Concentrations, VSCCs; Abbildung 3a und g). Diese liegen in der Nähe der Verbindungslinien benachbarter Atome. Dagegen zeigt die Laplace-Verteilung des symmetrischen,  $\mu$ -verbrückten  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  (**2**) nur zwei VSCCs. Eines der beiden VSCCs deutet zum Carbonylsauerstoffatom, während das andere in Richtung des Mittelpunkts der Co-Co-Verbindungsachse weist und stark verbreitert ist (Abbildung 3b).

Um jedes Manganatom herum findet man in **1** sechs Ladungsdichtekonzentrationen (Charge Concentrations, CCs), die verzerrt oktaedrisch angeordnet sind. Je eine dieser CCs steht einem VSCC des Boratoms gegenüber (Abbildung 3a), was kovalente Bindungsanteile belegt. Ligandeninduzierte Ladungsdichtekonzentrationen (Ligand-Induced Charge Concentrations, LICCs) wurden sowohl in *trans*- als auch in *cis*-Stellung zur bindenden Ladungsdichtekonzentration gefunden.<sup>[13]</sup> Die VSCCs der Carbonylkohlenstoffatome liegen den Ladungsdichteeverarmungen an den Manganatomen gegenüber (Abbildung 3c). Die Koordination der Cp-Ringe erfolgt über ein CC des jeweiligen Manganatoms, das in Richtung des Ringmittelpunkts zeigt. Die VSCCs der Ringkohlenstoffatome liegen jedoch außerhalb der direkten Mn-C-Bindungspfade (Abbildung 3d). Die Strukturierung der Mangan-Außenschale in deutlich gegliederte Ladungsdichtekonzentrationen und -verarmungen (Abbildung 3e) ist ein Zeichen für die ausgezeichnete Datenqualität.

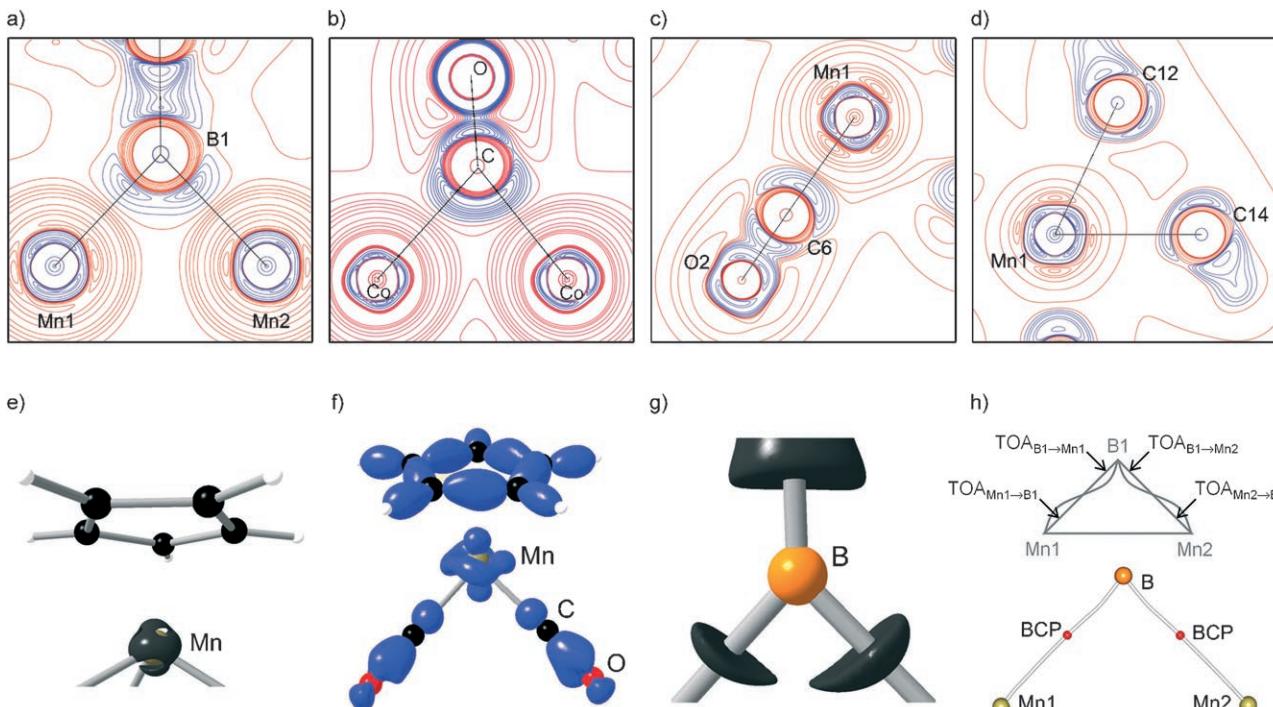
Die Anordnung und Werte der CCs korrelieren mit den berechneten d-Orbital-Populationen aus den Multipolparametern.<sup>[14]</sup> Eine Analyse der Populationen liefert Ladungen



**Abbildung 2.** a) Gesamtelektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  und b) Gradientenvektorfeld in der  $\text{Mn}_2\text{B}$ -Ebene von **1** (BPs: schwarze Linien, Gradientenvektorfeldlinien: graue Linien, BCPs: schwarze Punkte).

dientenvektorfeldlinien erklärt, wodurch die Ausbildung eines Mn-Mn-Bindungspfads unterbunden wird (Abbildung 2b): Das Bassin des Boratoms erstreckt sich zwischen die Bassins der beiden Manganatome und verhindert so die Entstehung eines Sattelpunkts in  $\rho(\mathbf{r})$ .

Die Laplace-Verteilung macht einen Unterschied zu den carbonylverbrückten Spezies deutlich. Sie weist drei Valenz-



**Abbildung 3.**  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  in der  $\text{Mn}_2\text{B}$ -Ebene (a), zum Vergleich in der  $\text{Co}_2\text{CO}$ -Ebene von **2** (b) (Wiedergabe mit Erlaubnis nach Lit. [6]), in der  $\text{Mn}_1\text{C}_6\text{O}_2$ - (c) und in der  $\text{Mn}_1\text{C}_{12}\text{C}_{14}$ -Ebene (d). Blaue Linien zeigen negative Werte von  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  an, während rote Linien für positive Werte stehen. Isoflächendarstellung von  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  (e) und statische Deformationsdichte (f) um ein Manganatom. Isoflächendarstellung von  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  am Boratom (g) und Darstellung des  $\text{Mn}_2\text{B}$ -Dreiecks zur Definition der „Take-Off“-Winkel (h, oben) und zur Verdeutlichung der BPs und BCPs (h, unten). Die Graphiken des Mangankomplexes wurden auf der Grundlage von experimentellen Daten erstellt.

von  $-0.73$  und  $-0.76\text{ e}$  an den beiden Manganatomen. Die höchste d-Orbital-Population des  $d_{z^2}$ -Orbitals belegt dessen großen Beitrag zur Mn-Cp-Bindung (Tabelle 1); deshalb erinnert die statische Deformationsdichte an die Form dieses Orbitals (Abbildung 3 f).<sup>[15]</sup>

**Tabelle 1:** d-Orbital-Populationen in [e] aus den Multipolparametern.<sup>[14]</sup>

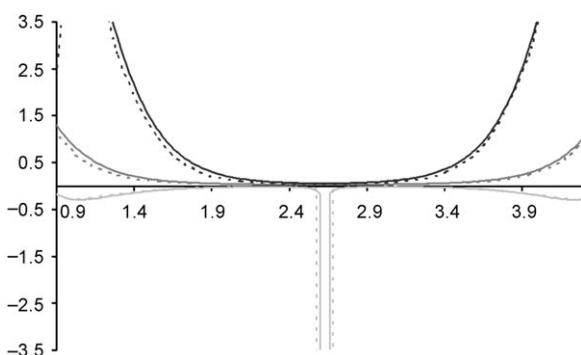
	$z^2$	$xz$	$yz$	$x^2-y^2$	$xy$
Mn1	1.51	0.91	0.79	1.33	1.19
Mn2	1.43	0.81	0.88	1.24	1.37

Bei der Betrachtung von Metall-Metall-Wechselwirkungen ist die Ursprungsfunktion<sup>[16]</sup> (Source Function, SF) sehr effizient bei der Analyse von ED-Verteilungen. Sie ist geeignet, die Beiträge von funktionellen Gruppen zur Elektronendichte an definierten Punkten, z. B. an BCPs, zu bestimmen, und erlaubt die Quantifizierung von schwachen Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrücken<sup>[17]</sup> oder Metall-Metall-Bindungen.<sup>[18]</sup> Hier sind topologische Indikatoren nicht so aussagekräftig wie bei klassischen 2c2e-Bindungen.

Wegen des fehlenden BCPs wurde die lokale SF der experimentell wie auch der theoretisch bestimmten Elektronendichteveilungen entlang der Mn-Mn-Verbindungsachse (Abbildung 4) mit dem Mittelpunkt<sup>[18]</sup> (MP) als Bezugs punkt bestimmt. Die Elektronendichte am MP beträgt  $0.2\text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Die Eigenschaftsprofile aus Experiment und Theorie zeigen sehr gute Übereinstimmung. Die Laplace Funktion bleibt über weite Strecken um den Mittelpunkt positiv, und entsprechend ist die SF im selben Bereich negativ.

Zusätzlich wurde die integrierte SF berechnet, um die Dichtebeiträge am MP zu untersuchen. Mehr als 50% der Dichte am MP liefern die Carbonylgruppen, während das verbrückende Boratom Dichte vom MP abzieht ( $S(B) = -11.69\%$ ).

Der Argumentation von Gatti und Lasi zufolge zeigt die SF von **1**, dass die Mn-Mn-Bindung als nicht lokalisierte<sup>[19]</sup> Bindung zu interpretieren ist, da die Metallatome für den Abfluss von Elektronendichte sorgen ( $S(\text{Mn}1) = -9.27\%$  und  $S(\text{Mn}2) = -7.93\%$ ) und nicht als Quelle der Bindungsdichte dienen.<sup>[18]</sup> Entsprechend der Bindungsdeskriptoren in Tabelle 2 sind der Mn-Mn-Abstand in **1** kleiner und die Dichte am Mittelpunkt höher als in  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ , (**3**), für das allgemein eine Mn-Mn-Bindung postuliert wird. Das  $|V|/G$ - Verhältnis, das Bindungen im Rahmen von Energiedichtebetrachtungen klassifiziert, ist jedoch das kleinste in der Reihe  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]^{[20]}$  (**3**),  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]^{[18,21]}$  (**2**) und  $[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn})_2(\mu\text{-BtBu})]$  (**1**).



**Abbildung 4:** Eigenschaftsprofile entlang der Metall-Metall-Verbindungsachse (waagrechte Achse: Bindungslänge; schwarz:  $\nabla^2\rho(r)$ ; dunkelgrau:  $\rho(r)$ ; hellgrau: lokale SF jeweils in [a.u.]; die gestrichelten Linien entsprechen den Ergebnissen der Rechnungen).

Da der fehlende Bindungspfad dem Vorliegen einer klassischen 2c2e-Mn-Mn-Bindung widerspricht, nimmt die Bedeutung der Mn-B-Wechselwirkung weiter zu. Abgesehen vom spitzen Mn-B-Mn-Winkel zeigt die Umgebung der Nachbarn des Boratoms keine Besonderheiten. Die B-C-Bindungslänge ( $1.61\text{ \AA}$ ) liegt im Rahmen der Werte für bekannte *tert*-Butylborane,<sup>[3]</sup> und die beiden Mn-B-Bindungen sind gleich lang ( $2.02\text{ \AA}$ ). Die dichtebasierter Eigenschaften an den BCPs sind mit Dichtewerten von  $0.61$  und  $0.65\text{ e}\text{\AA}^{-3}$  und Werten für die Laplace-Funktion von  $1.22$  und  $1.19\text{ e}\text{\AA}^{-5}$  unauffällig. Die BCPs sind um  $0.08\text{ \AA}$  vom geometrischen Mittelpunkt<sup>[6]</sup> in Richtung des Boratoms verschoben, was der Elektronegativitätsdifferenz widerspricht. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf die Dichtepolarisierung hin zu den beiden Manganatomen.

**Tabelle 2:** Experimentelle und berechnete topologische Eigenschaften von **1** und den verwandten Metallcarbyonen **2**<sup>[18,21]</sup> und **3**<sup>[20]</sup> (am M-M-Mittelpunkt für **1** und **2** und am BCP für **3**).

Komplex	$d(\text{M-M}) [\text{\AA}]$	$\rho(r) [\text{e}\text{\AA}^{-3}]$	$\nabla^2\rho(r) [\text{e}\text{\AA}^{-5}]$	$G$	$ V $	$ V /G$
 <b>1</b>	2.782 2.807	0.217 0.263	1.428 0.952	0.019 0.020	0.014 0.024	0.737 1.200
 <b>2</b>	2.538 2.548	— <sup>[a]</sup> 0.311	— 2.101	— 0.035	— 0.048	— 1.371
 <b>3</b>	2.903 2.906	0.144 0.200	0.720 -0.071	0.014 0.009	0.012 0.017	0.857 1.889

[a] Für **2** sind keine weiteren experimentellen Daten verfügbar, da die Elektronendichteuntersuchung in Lit. [21] keine QTAM-Analyse enthält.

Das Vorhandensein einer positiven Ladung am Boratom, wie in DFT-Rechnungen<sup>[3]</sup> vorhergesagt, wird durch die integrierte Ladung (+1.04e) der QTAM-Analyse aus der experimentellen ED-Verteilung bestätigt. Dies impliziert eine kinetische Labilität der Mn-B-Bindung, deren nucleophile Spaltung nur durch die sperrigen *t*Bu-Gruppen verhindert wird.<sup>[2]</sup>

Die integrierten Ladungen der Manganatome sind nahe null, -0.43e für das zentrale Kohlenstoffatom C1 und noch -0.35e für die gesamte *t*Bu-Gruppe. Insgesamt werden sie durch die positive Ladung des Boratoms übertroffen, weshalb die BtBu-Einheit zu +0.69e aufaddiert. Die Betrachtung der Gruppenladungen der beiden Cp-Ringe (-0.09 und +0.24e) zeigt eine Asymmetrie im Molekül. Die positiven Ladungen müssen überwiegend von den Carbonylgruppen ausgeglichen werden. Interessanterweise variieren die CO-Gruppenladungen von ca. Null (C5-O1 und C7-O3) zu -0.24 und -0.27e (C6-O2 bzw. C8-O4). Diese Asymmetrie führt zu mehreren Banden für die Cp- und CO-Liganden im berechneten IR-Spektrum ( $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]: Cp<sub>rot.</sub> 28.0 und 54.7; CO<sub>Streck.</sub> 1900.6, 1916.0 (asym.) und 1937.1, 1968.9 (sym.)).

Die Mn-B-Bindungspfade sind gekrümmt (Abbildung 3 h). Interessanterweise sind die Abweichungen vom geraden Pfad, quantifiziert durch die „Take-Off“-Winkel (Take-Off Angle, TOA), am Boratom in derselben Größenordnung (TOA<sub>B1-Mn1</sub>=5.81°, TOA<sub>B1-Mn2</sub>=4.97°), aber nicht gleich groß für die beiden Manganatome (TOA<sub>Mn1-B1</sub>=7.37°, TOA<sub>Mn2-B1</sub>=12.11°). In diesen Winkeln zeigt sich die relative Beteiligung von direkter B→Mn-Hinbindung und B←Mn-Rückbindung.<sup>[6,15]</sup> Die Summe der TOAs am Boratom ist mit 10.78° nur etwa halb so groß wie der Wert, den man an den beiden Manganatomen findet (19.48°). Dies deutet auf einen viel größeren Anteil der direkten, symmetrischen B→Mn-Hinbindung und eine weniger ausgeprägte, unsymmetrische B←Mn-Rückbindung hin.

Im Rahmen von Baders QTAM zeigt die Interpretation der experimentellen und der berechneten Elektronendichte für **1** übereinstimmend, dass keine Bindung zwischen den beiden Manganatomen vorliegt. Dieses Ergebnis kann jedoch nicht eindeutig aus den anderen betrachteten Bindungsdeskriptoren erhalten werden. Wie in anderen Beispielen könnte die Elektronendichteverteilung im Dreieckmotiv die Bildung eines Bindungspfads verhindern. In diesem Komplex zeigt die Situation für die Mn-B-Bindung jedoch, dass eine Spinpaarung über das Boratom stattfindet und die Bindung somit delokalisiert ist. Die Bindungspfade zum Borliganden sind bevorzugte Austauschkanäle<sup>[22]</sup> und machen die Formulierung eines Diradikals unnötig. Deshalb sind die Ergebnisse in Einklang mit dem diamagnetischen Verhalten des Komplexes.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die vordergründig einfache Frage nach der Bindung zwischen Metallatomen mit den vorhandenen Bindungsdeskriptoren immer noch nicht abschließend beantwortet werden kann. Weitere Experimente zur komplexen Metall-Metall-Bindung werden jedoch zweifellos noch zweckmäßiger Bindungsdeskriptoren liefern und den Weg zu tragfähigen Konzepten weisen. Die Laplace-Verteilung um das Boratom mit seinen drei VSACs zeigt deutlich den Unterschied zwischen dem Borylenliganden und

dem Carbonylliganden. Folglich sollte **1** besser als Dimetalaboran denn als Borylenkomplex klassifiziert werden.

## Experimentelles

Die Beugungsdaten wurden bei 100 K<sup>[23]</sup> auf einer Bruker-TXS-Mo-Drehanode mit einer INCOATEC-Helios-Spiegeloptik und einem APEX-II-Detektor gesammelt. Ein hochauflöster Datensatz wurde erhalten ( $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 1.19 \text{ \AA}^{-1}$ ; Redundanz: 7.67 bei 95.4 % Vollständigkeit bis zu  $(\sin\theta/\lambda)_{\max} = 1.19 \text{ \AA}^{-1}$ ). Die Datensammlung erfolgte mit dem APEX2-Paket<sup>[24]</sup> und die Integration wurde mit SAINT<sup>[25]</sup> ausgeführt. Die Daten wurden mit SADABS 2006/4,<sup>[26]</sup> das für Elektronendichtezwecke modifiziert wurde, absorptionskorrigiert, skaliert und symmetriegemittelt (insgesamt 183988 und 23866 symmetrieeunabhängige Reflexe;  $R_{\text{int}} = 0.0312$ ).

Die Strukturlösung erfolgte mit SHELXS<sup>[27]</sup> und eine konventionelle Verfeinerung mit allen Daten wurde mit SHELXL-97<sup>[28]</sup> durchgeführt. Der Verfeinerung mit dem „Independent Atom Model“ (IAM) wurde eine Multipolverfeinerung gegen  $F^2$  angegeschlossen, der das atomzentrierte Multipolmodell von Hansen und Coppens<sup>[29]</sup> zugrundelag. Diese wurde nach dem Vollmatrix-Kleinsteehlerquadrat-Verfahren mit dem Verfeinerungsprogramm XDLSM aus dem XD2006-Programmpaket<sup>[30]</sup> vorgenommen. Verschiedene Modelle, die sich in der Zahl der angewendeten chemischen Randbedingungen und der lokalen nichtkristallographischen Symmetrierestriktionen unterschieden, wurden verfeinert und verglichen. Das Modell, das zu den niedrigsten  $R$ -Werten ( $R_{\text{alt}}[F^2] = 0.0182$ ;  $N_{\text{ref}}/N_{\text{para}} = 24.12$ ) und einer flachen und gleichmäßigen Restdichteverteilung bei minimalen Korrelationen führte, wurde für die Diskussion ausgewählt. Eine vollständige Optimierung für die Gasphase wurde mit Turbomole<sup>[31]</sup> durchgeführt, wobei ein bp-Austauschkorrelationsfunktional und ein TZVP-Basisatz verwendet wurden. Die Optimierung lieferte einen verlängerten Mn-Mn-Abstand, der eine flache Potentialfläche in Bezug auf kleine Änderungen in der Mn-Mn-Bindungslänge und Schwachpunkte im Dichtefunktional widerstellt. Zur topologischen Analyse wurde AIM2000<sup>[32]</sup> verwendet.

Weitere Informationen zur experimentellen Datensammlung, Datenprozessierung und Strukturverfeinerung können den Hintergrundinformationen im WWW unter <http://www.angewandte.de> entnommen oder vom Autor angefordert werden.

Eingegangen am 15. November 2007,  
veränderte Fassung am 21. Dezember 2007  
Online veröffentlicht am 2. Mai 2008

**Stichwörter:** Bor · Elektronendichtebestimmung · Mangan · Metall-Metall-Bindungen · Übergangsmetallkomplexe

- [1] a) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786; b) H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 1; c) H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254; d) H. Braunschweig, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *51*, 163; e) H. Braunschweig, M. Colling, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 393; f) S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535.
- [2] a) A. W. Ehlers, E. J. Baerends, M. F. Bickelhaupt, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 210; b) C. Boehme, J. Uddin, G. Frenking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 249; c) M. Blank, C. Colling, C. Kollann, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, G. R. Whittell, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4770.
- [3] a) H. Braunschweig, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 825; b) H. Braunschweig, C. Burschka, M. Burzler, S. Metz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4458; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4352.

- [4] a) N. V. Sidgwick, *Electronic Theory of Valency*, Oxford University Press, Oxford, **1927**; b) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics—A Concise Introduction*, VCH, Weinheim, **1992**.
- [5] Weder die ESR-Spektroskopie bei Flüssigstickstoff-Temperaturen  $T=77\text{ K}$  noch SQUID-Messungen zwischen Raumtemperatur und 4 K deuten auf Paramagnetismus aufgrund von ungepaarten Elektronen im Rohprodukt hin.
- [6] P. Macchi, A. Sironi, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238–239, 383.
- [7] a) P. Coppens, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6970; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6810; b) H. Ott, D. Stalke, *Nachr. Chem.* **2008**, 56, 131.
- [8] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules—A Quantum Theory*, Oxford University Press, New York, **1990**.
- [9] a) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822; c) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [10] L. J. Farrugia, C. Evans, M. Tegel, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 7952.
- [11] P. Macchi, L. Garlaschelli, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14173.
- [12] J. Henn, D. Leusser, D. Stalke, *J. Comput. Chem.* **2007**, 28, 2317.
- [13] W. Scherer, P. Sirsch, D. Shorokhov, M. Tafipolsky, G. S. McGrady, E. Gullo, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 6057.
- [14] A. Holladay, P. Leung, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 377.
- [15] W. Scherer, G. Eickerling, D. Shorokhov, E. Gullo, G. S. McGrady, P. Sirsch, *New J. Chem.* **2006**, 30, 309.
- [16] R. F. W. Bader, C. Gatti, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 287, 233.
- [17] a) C. Gatti, L. Bertini, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2004**, 60, 438; b) C. Gatti, F. Cargnoni, L. Bertini, *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 422; c) J. Overgaard, B. Schiøtt, F. K. Larsen, B. B. Iversen, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3756; d) J. Sørensen, H. F. Clausen, R. D. Poulsen, J. Overgaard, B. Schiøtt, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 345.
- [18] C. Gatti, D. Lasi, *Faraday Discuss.* **2007**, 135, 55.
- [19] J. D. Dunitz, A. Gavezzotti, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1796; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1766.
- [20] a) R. Bianchi, G. Gervasio, D. Marabollo, *Chem. Commun.* **1998**, 1535; b) R. Bianchi, G. Gervasio, D. Marabollo, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2360; c) L. J. Farrugia, P. R. Mallinson, B. Stewart, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2003**, 59, 234.
- [21] a) P. C. Leung, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1983**, 39, 535; b) G. Gardner Sumner, H. P. Klug, L. E. Alexander, *Acta Crystallogr.* **1963**, 17, 732.
- [22] a) A. M. Pendás, E. Francisco, M. A. Blanco, C. Gatti, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 9362; b) J. Reinhold, O. Kluge, C. Mealli, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 7142.
- [23] a) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615; b) D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171.
- [24] Bruker APEX v2.1-0, Bruker AXS Inst. Inc., Madison WI, USA, **2007**.
- [25] SAINT v7.23A in Bruker APEX v2.1-0, Bruker AXS Inst. Inc., Madison, WI, USA, **2005**.
- [26] G. M. Sheldrick, SADABS 2006/4, Göttingen, **2006**.
- [27] G. M. Sheldrick, SHELXS in SHELXTL v6.12, Bruker AXS Inst. Inc., Madison, WI, USA, **2000**.
- [28] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112.
- [29] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, 34, 909.
- [30] A. Volkov, P. Macchi, L. J. Farrugia, C. Gatti, P. R. Mallinson, T. Richter, T. Koritsanszky, XD2006, A Computer Program Package for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental or Theoretical Structure Factors, **2006**.
- [31] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 165.
- [32] F. Biegler-König, J. Schönbohm, D. Bayles, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 545.