

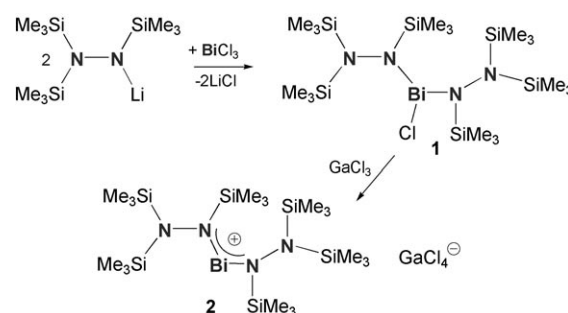
Ein blaues homoleptisches Bismut-Stickstoff-Kation**

Wolfgang Baumann, Axel Schulz* und Alexander Villingner

Bereits 1834 berichteten Rose und Liebig über die ersten Stickstoff-Phosphor-Verbindungen.^[1] Seitdem ist das Interesse an der Stickstoff-Pniktogen-Chemie, insbesondere der schweren Homologen, deutlich gewachsen und führte beispielsweise dazu, dass niedrig koordinierte P-N-, As-N- und Sb-N-Verbindungen isoliert und vollständig charakterisiert wurden.^[2–4] Im Zusammenhang mit der Struktur und Reaktivität von Verbindungen der schweren Elemente der 15. Gruppe sind besonders Kationen mit niedrigen Koordinationszahlen von Interesse.^[4] Allerdings sind nur wenige neutrale homoleptische Bi^{III}-N-Verbindungen^[5] und unseres Wissens nur eine kationische zweifach koordinierte cyclische Bi-N-Spezies^[6] – (CH₃)₂Si(NrBu)₂Bi⁺AlCl₄[–] (**A**) – bekannt. Gängige Ansätze, um niedrige Koordinationszahlen (Doppelbindungen) und positive Ladungen bei Verbindungen der schweren Elementen zu stabilisieren, sind der Einsatz von sperrigen Resten, von Delokalisierung und von Basen (Ladungstransfer) wie dmap (4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin).^[2b,h,3,7,8]

Im Folgenden berichten wir über die Verwendung silylierter Hydrazineinheiten zur Stabilisierung des ersten acyclischen homoleptischen, zweifach koordinierten Bismut-Stickstoff-Kations mit einer Bi-N-Doppelbindung (siehe Schema 1). Formal kann dieses Kation auch als ein 3-Bis-2-pentazeniumkation [R₂N–N(R)–Bi=N(R)–NR₂]⁺ (R = (CH₃)₃Si) betrachtet werden und repräsentiert somit ein neues Mitglied der Klasse stickstoffreicher Pentapniktogeniumkationen des Typs R₆E₅⁺ (E = Pniktogen).

Unsere Zweistufensynthese begann mit Lithium-*N,N'*,*N'*-tris(trimethylsilyl)hydrazid (Schema 1), von dem wir annahmen, dass es eine leicht zugängliche Quelle zum Aufbau einer N-N-Bi-Einheit sei. Eine Lösung des Hydrazids (5.5 mmol) wurde in Toluol bei –50 °C zu einer Suspension von BiCl₃ (5.0 mmol) in Toluol getropft. Nach dem Einengen des Lösungsmittels bei –10 °C verblieb ein schwarzer Rückstand, der mit *n*-Hexan extrahiert wurde. Die orangefarbene Hexanphase wurde bei –40 °C 20 h gelagert, wobei sich orangefarbene Kristalle abschieden (Ausbeute 40 %). Eine Einkristallröntgenstrukturanalyse der Kristalle (siehe Abbildung 1) in Kombination mit einer Elementaranalyse sowie

Schema 1. Synthese von **1** und **2**.

¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Experimenten ergab zweifelsfrei, dass Chlorbis[*N,N'*,*N'*-tris(trimethylsilyl)hydrazino]bismutan (**1**) anstelle von Dichlor[*N,N'*,*N'*-tris(trimethylsilyl)hydrazino]bismutan entstanden war. Es war nicht möglich, das Monosubstitutionsprodukt in Toluol zu isolieren, sogar dann nicht, wenn die Reaktion mit einem großen Überschuss an BiCl₃ durchgeführt wurde. Offensichtlich führt die geringe Löslichkeit von BiCl₃ in Toluol zu einem Überschuss an Lithiumhydrazid in Lösung und daher immer zur Doppelsubstitution.

Reines, trockenes Chlordihydrazinobismutan **1** ist für kurze Zeit bei Raumtemperatur stabil (*T*_{zers.} = 74 °C), zersetzt sich jedoch innerhalb von 5 min in polaren Lösungsmitteln (unter Bildung von elementarem Bismut), wie in ¹H- und ²⁹Si-NMR-Experimenten gezeigt werden konnte. Daher muss **1** in einer Argonatmosphäre bei *T* < –30 °C aufbewahrt werden. Überdies wurde bei **1** thermochromes Verhalten beobachtet: Bei –196 °C ist die Verbindung hellgelb, bei 25 °C tieforange.

Als Nächstes interessierte uns, ob der Chlorsubstituent aus **1** mithilfe einer Lewis-Säure abgespalten werden konnte. Deshalb gaben wir eine Lösung von GaCl₃ (1.1 mmol) in CH₂Cl₂ bei –60 °C zu einer Lösung von **1** (1.0 mmol), wobei sich diese sofort dunkelblau färbte. Durch langsames Entfernen des CH₂Cl₂ bei –10 °C konnten dunkelblaue Kristalle (schwarzes Erscheinungsbild, Ausbeute 95 %) von **2** (siehe Schema 1 und Abbildung 1) erhalten werden. Interessanterweise kann **1** zurückgewonnen werden, wenn **2** mit THF versetzt wird, wobei sich ein THF·GaCl₃-Addukt bildet.

Das blaue Salz **2** ist wie die Ausgangsverbindung **1** luft- und feuchtigkeitsempfindlich, jedoch in einer Argonatmosphäre bei tiefer Temperatur (*T* < –60 °C) sowohl in Substanz als auch gelöst in CH₂Cl₂ lange Zeit stabil. Die dunkelblaue Farbe von **2** verschwindet, sobald Spuren an Wasser zugegen sind. Die Verbindungen **1** und **2** lassen sich leicht in größeren Mengen synthetisieren und können in einer abgeschmolzenen Glasampulle unter Lichtausschluss bei –80 °C unbegrenzt aufbewahrt werden. Das Bismutsalz **2** ist thermisch deutlich instabiler als **1**: Es zersetzt sich bereits bei Raumtemperatur extrem schnell.

[*] Dr. W. Baumann, Prof. Dr. A. Schulz, A. Villingner
Universität Rostock, Institut für Chemie
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)
und
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
Fax: (+49) 381-4986382
E-Mail: axel.schulz@uni-rostock.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-rostock.de/ac/schulz>

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung (SCHU 1170/4-1).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200803987> zu finden.

Besonders die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren können zur Unterscheidung von **1** und **2** eingesetzt werden. Sie enthalten jeweils drei Signale für **1** (da die drei Silylgruppen der Hydrazinsubstituenten chemisch nicht äquivalent sind) und zwei Signale für **2** (da die Silylgruppen der terminalen N-Atome chemisch äquivalent sind). Die größte Tieffeldverschiebung als Folge der Chloridabstraktion findet man im ^{29}Si -NMR-Spektrum (**1**: $\delta = 9.8, 11.1$ und 27.2 ppm gegenüber **2**: $\delta = 15.8$ und 43.8 ppm).

1 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ und **2** in der triklinen Raumgruppe $P1$; ihre Strukturen sind in Abbildung 1 zu sehen. Das Bi-Zentrum in **1** ist trigonal-pyramidal koordiniert (Winkelsumme am Bi = 312.4° ; vgl. $296\text{--}297^\circ$ in $\text{Bi}(\text{NPh}_2)_3$ ^[5d]). Es konnten keine signifikant kurzen

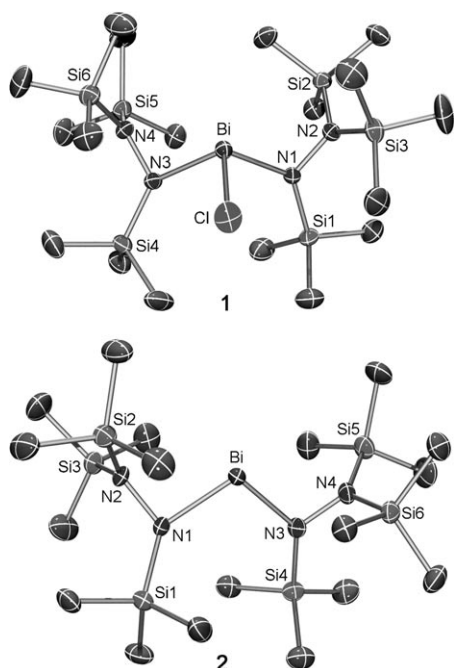


Abbildung 1. ORTEP-Darstellungen der Molekülstrukturen von **1** und **2** im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K (H-Atome weggelassen). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: **1**: Bi-N1 2.164(2), Bi-N2 2.949(2), Bi-N3 2.160(2), Bi-Cl 2.5252(9), N1-N2 1.473(3); N3-Bi-N1 112.45(9), N3-Bi-Cl 99.00(7), N2-N1-Bi 106.8(2); **2**: Bi-N1 2.150(3), Bi-N2 2.794(4), Bi-N3 2.115(3), N1-N2 1.481(5), N3-N4 1.467(5); N1-Bi-N3 111.9(1), N2-N1-Bi 99.0(2), N1-Bi-N2 31.6(1).

intermolekulare Kontakte gefunden werden. Das bestimmende Strukturmotiv in **1**, eine W-förmige Anordnung der NNBiNN-Einheit, ist nicht planar; der Torsionswinkel zwischen beiden NNBi-Ebenen beträgt 150.0° . Darüber hinaus ist diese Anordnung leicht verzerrt mit zwei kurzen Bi-N-Bindungen (Bi-N1 = $2.164(2)$ und Bi-N3 = $2.160(2)$; vgl. $\text{Bi}(\text{NPh}_2)_3$: $2.1\text{--}2.2$ Å^[5d] und $\Sigma r_{\text{kov}} = 2.2$ Å^[9]) und zwei ziemlich kurzen $\text{Bi}\cdots\text{N}_{\text{terminal}}$ -Abständen (Bi-N2 = $2.949(2)$ und Bi-N4 = $2.856(2)$ Å). Diese beiden Abstände sind deutlich kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien von N und Bi (4.0 Å^[9]) und können daher als starke intramolekulare $\text{Bi}\cdots\text{N}_{\text{terminal}}$ -Kontakte aufgefasst werden.

Die Röntgenstrukturanalyse von **2** offenbarte ähnliche Strukturmerkmale wie die von **1**: 1) Die NNBiNN-Einheit ist ebenfalls W-förmig, wobei der Torsionswinkel zwischen den beiden NNBi-Ebenen 154.2° beträgt. 2) Erwartungsgemäß sind alle Bi-N-Abstände mit $2.150(3)/2.115(3)$ bzw. $2.794(4)/2.817(4)$ Å geringfügig kürzer als in **1** (vgl. $2.08\text{--}2.09$ Å im cyclischen Kation des Salzes **A**^[6]), allerdings ist die Differenz zwischen den beiden kurzen Bi-N-Bindungen bei **2** deutlich größer als bei **1** (0.035 gegenüber 0.004 Å), was auf einen stärkeren π -Bindungscharakter von Bi-N3 als von Bi-N1 hinweist. Der N-Bi-N-Winkel ist in **2** deutlich größer als in **A** ($111.9(1)$ gegenüber $72.9(4)^\circ$ ^[6]). Die N-N- und Si-N-Bindungslängen und alle Winkel innerhalb der Hydrazinfragmente verändern sich bei der Chloridabstraktion kaum.

Nach NBO-Analysen^[10] sind in **1** drei σ -Bindungen und ein freies Elektronenpaar am Bi-Atom lokalisiert, während für **2** zwei σ -Bindungen, ein freies Elektronenpaar und eine Bi-N-Doppelbindung berechnet werden. Im VB-Bild lässt sich die π -Bindung in **2** am besten als Resonanz der beiden in Schema 2 gezeigten Lewis-Formeln beschreiben.^[10e] Die π -Bindung kann demnach als Vier-Elektronen-drei-Zentren-Bindung aufgefasst werden.



Schema 2. NBO-Lewis-Darstellung von **2**.

Alle Bi-N/Bi-Cl-Bindungen sind stark polarisiert.^[10] Zum Beispiel ist die Bi=N-Bindung in **2** nur zu 15% am Bismut lokalisiert. Die σ - und π -Bindungen in **1** und **2** werden hauptsächlich aus p-Atomorbitalen (AOs) gebildet ($< 5\%$ s-AO-Anteil), während das freie Elektronenpaar am Bi-Zentrum 89% (**1**) bzw. 92% (**2**) s-Charakter hat. Die Chloridabstraktion hat laut den Rechnungen nur geringfügige Veränderungen in den beteiligten Bindungshybridorbitalen zur Folge. In Verbindung **1** stehen die Bi-Cl-Bindung und die freien p-AO-Elektronenpaare (p-LPs) der benachbarten N-Atome nahezu parallel zueinander, was zu einer intramolekularen Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem freien N-p-AO-Elektronenpaar und dem antibindenden Bi-Cl- σ^* -Orbital führt (Hyperkonjugation; $\Delta E_{\text{ao}^*}^{(2)} = 10.3$ und 5.5 kcal mol $^{-1}$ für N1 bzw. N3).^[10] Diese Wechselwirkung beschreibt einen schwachen Bi-N- π -Bindungsanteil und schwächt die Bi-Cl- σ -Bindung (Abbildung S5 in den Hintergrundinformationen).^[10e]

Eines der wesentlichen Merkmale der Chloridabstraktion ist der intramolekulare Gesamtladungstransfer Q_{CT} . Interessanterweise wird das Bi-Atom durch die Chloridabstraktion sogar geringfügig weniger positiv ($\Delta Q_{\text{Bi}} = q(\text{Bi}(\mathbf{2})) - q(\text{Bi}(\mathbf{1})) = -0.03$ e); das Gleiche gilt für die Si-Atome. Die positive Ladung in **2** wird durch Bi-N-Doppelbindungsbildung stabilisiert, die auch als stark polarisierte intramolekulare Donor-Akzeptor-Bindung aufgefasst werden kann. Darüber hinaus ist die Tatsache interessant, dass ein erheblicher Teil des intramolekularen Ladungstransfers von

den 18 Methylgruppen der 6 Silylgruppen erbracht wird ($\Delta Q_{\text{Methyl}} = 0.42 \text{ e}$, Tabelle S6).^[10e]

Nach TD-B3LYP-Rechnungen (Abbildung S4, Tabelle S5)^[10e] entsteht die blaue Farbe durch $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge im Kation ($\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$ und $\text{HOMO}-1 \rightarrow \text{LUMO}$). Die beiden besetzten MOs beschreiben hauptsächlich freie Elektronenpaare, die an den vier N-Atomen lokalisiert sind (Abbildung S4).^[10e] Die genaue Analyse der Orbitalkoeffizienten (Abbildung 2) ergibt einen ziemlich großen Koeffizienten für das Bi-Atom im LUMO (einem Bi-N- π^* -Orbital), während das HOMO-3 eine über die N-Bi-N-Einheit delokalisierte Bi-N- π -Bindung beschreibt.

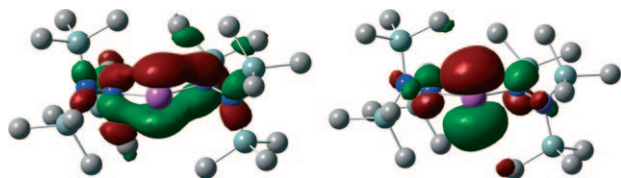


Abbildung 2. Molekülorbitale von **2**: links HOMO-3, rechts LUMO. Farbcode: Bi violett, N blau, Si hellblau, C grau (H-Atome weggelassen).

Wir haben hier das erste homoleptische, acyclische, zweifach koordinierte Bismut-Stickstoff-Kation mit einem interessanten W-förmigen N-N-Bi-N-N-Strukturmotiv vorgestellt. Zwei kurze Bi-N-Bindungen und zwei $\text{Bi} \cdots \text{N}_{\text{terminal}}$ -Wechselwirkungen wurden in diesem hochlabilen, stickstoffreichen Pentapniktogeniumkation gefunden. Nach NBO-Rechnungen trägt Bi zu den Bi-X-Bindungen ($\text{X} = \text{N}, \text{Cl}$) fast ausschließlich p-AOs bei, während sein freies Elektronenpaar vorwiegend durch ein s-AO beschrieben wird.

Experimentelles

Synthese von 1: Zu einer Suspension von BiCl_3 (1.734 g, 5.0 mmol) in Toluol (40 mL) wurde unter Rühren eine Lösung von Lithium- N,N',N' -tris(trimethylsilyl)hydrazid (1.273 g, 5.5 mmol) in Toluol (20 mL) bei -50°C über einen Zeitraum von 15 min getropft. Die erhaltene braune Suspension wurde weitere 10 min bei -40°C gerührt und danach langsam innerhalb von 30 min auf -10°C erwärmt, wobei eine schwarze Suspension entstand. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum, Extrahieren des schwarzen Rückstands mit n -Hexan (25 mL) und Filtrieren (F4) verblieb eine klare, orangefarbene Lösung. Aufkonzentrieren dieser Lösung führte bei -20°C zur Kristallisation. Durch Lagerung bei -40°C über einen Zeitraum von 20 h ließ sich weiteres **1** gewinnen. Nach dem Abtrennen des Restlösungsmittels und kurzem Trocknen im Vakuum blieben 0.743 g (1.0 mmol, 40 %) orangefarbene Kristalle von **1**. Lagerung bei -30°C . Schmp. 74°C (Zers.). $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Bi}$ -Analyse ber. (gef.): C 29.23 (28.83), H 7.36 (7.12), N 7.58 % (7.50). ^{29}Si -NMR (25 $^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 59.6 MHz): $\delta = 9.8$ (m, $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2$), 11.1 (m, $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2$), 27.2 ppm (m, $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$). ^1H -NMR (25 $^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 300.13 MHz): $\delta = 0.28$ (s, 18H), 0.35 (s, 18H), 0.37 ppm (s, 18H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25 $^\circ\text{C}$, CD_2Cl_2 , 75.5 MHz): $\delta = 4.24$ (s, $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2$), 4.56 (s, $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2$), 5.43 ppm (s, $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$). IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2976$ (w), 2953 (w), 2898 (w), 1403 (w), 1296 (w), 1243 (s), 989 (m), 922 (s), 901 (m), 830 (s), 815 (s), 778 (s), 752 (s), 672 (m), 649 (m), 620 cm^{-1} (m). Raman (25 mW, 25 $^\circ\text{C}$, 42 Durchgänge): $\tilde{\nu} = 2961$ (5), 2904 (10), 2828 (2), 2756 (2), 1405 (1), 1011 (1), 835 (1), 799 (1), 760 (1), 685 (1), 653 (2), 521 (2), 370 (1), 260 (2), 181 cm^{-1} (1). MS (EI, positiv, 70 eV, > 10 %): m/z : 43 (10), 45

(18), 73 (100) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$, 77 (20), 118 (13), 130 (47), 132 (87), 145 (55) $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{N}=\text{Si}(\text{CH}_3)_2]^+$, 160 (16), 204 (13), 217 (19), 232 (10), 233 (35), 247 (43) $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{N}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$, 248 (94) $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{N}=\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3]^+$.

Synthese von 2: Zu einer Lösung von **1** (2.184 g, 1.0 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) wurde unter Rühren GaCl_3 (0.634 g, 1.1 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) langsam bei -60°C innerhalb von 10 min zugetropft. Die erhaltene dunkelblaue Lösung wurde bei -50°C weitere 30 min gerührt und anschließend filtriert (F4). Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum bei -10°C verbliebene schwarze, kristalline Produkt wurde mit kaltem (-50°C) n -Hexan (10 mL) gewaschen und nochmals im Vakuum bei -10°C getrocknet. Ausbeute: 0.870 g (0.95 mmol, 95 %) schwarze Kristalle von **2**. Lagerung bei -80°C . Schmp. 59°C (Zers.). $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Bi}$ -Analyse ber. (gef.): C 23.61 (21.82), H 5.94 (4.85), N 6.12 % (4.35). ^{29}Si -NMR (-75°C , CD_2Cl_2 , 79.5 MHz): $\delta = 15.8$ (m, $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2$), 43.8 ppm (m, br, $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$). ^1H -NMR (-75°C , CD_2Cl_2 , 400.13 MHz): $\delta = 0.25$ (s, 36H, $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2$), 0.39 ppm (s, 18H, $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (-75°C , CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): $\delta = 4.38$ (s, $\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2$), 5.24 ppm (s, $\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$). IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2957$ (w), 2902 (w), 1574 (w), 1498 (w), 1407 (w), 1252 (s), 1060 (m), 1001 (m), 964 (m), 900 (s), 812 (s), 758 (s), 730 (s), 683 cm^{-1} (s). MS (FAB $^+$, Cs, 20 keV, p -NBA-Matrix): m/z : 247 $[(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\text{N}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$, 703 $[M]^+$.

Eingegangen am 12. August 2008

Online veröffentlicht am 31. Oktober 2008

Stichwörter: Bismut · Hydrazine · Kationen · NBO-Analyse · Strukturaufklärung

- [1] a) H. Rose, *Ann. Pharm. (Lemgo, Ger.)* **1834**, 11, 129–139; b) J. Liebig, *Ann. Pharm. (Lemgo, Ger.)* **1834**, 11, 139–150.
- [2] Zum Beispiel: a) M. Regitz, O. J. Scherer, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart, Deutschland, **1990**, zit. Lit.; b) E. Rivard, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10047–10064; c) L. Weber, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1839–1906; d) P. P. Power, *Chem. Commun.* **2003**, 2091–2101; e) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3463–3503; f) N. C. Norman, *Polyhedron* **1993**, 12, 2431–2446; g) E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1781–1782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1715–1716; h) E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 251–270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 217–237.
- [3] a) P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2839–2842; b) S. Herler, A. Villinger, J. Weigand, P. Mayer, A. Schulz, J. Schmedt auf der Gönne, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7968–7971; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7790–7793; c) P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2006**, 1236–1238; d) A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 614–617; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 603–606; e) N. Burford, J. C. Landry, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5897–5902; f) N. Burford, K. D. Conroy, J. C. Landry, P. J. Ragogna, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 8245–8251; g) N. Burford, T. S. Cameron, K. D. Conroy, B. Ellis, M. D. Lumsden, C. L. B. McDonald, R. McDonald, A. D. Phillips, P. J. Ragogna, R. W. Schurko, D. Walsh, R. E. Wasylshen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14012–14013; h) N. Burford, J. A. C. Clyburne, M. S. W. Chan, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3204–3206.
- [4] C. J. Carmalt, L. J. Farrugia, N. C. Norman, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 443–454.
- [5] a) F. Ando, T. Hayashi, K. Ohashi, J. Koketsu, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, 37, 2011–2013; b) M. Veith, B. Bertsch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 557, 7–22; c) W. Clegg, N. A. Compton, J. Errington, N. C. Norman, N. Wishart, *Polyhedron* **1989**, 8, 1579–1580; d) U. Wieringa, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4607–4608.

- [6] M. Veith, B. Bertsch, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 559, 73–88.
- [7] a) B. Twamley, S. T. Haubrich, P. P. Power, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, 44, 1–65; b) J. A. C. Clyburne, N. McMullen, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 210, 73–99; c) R. J. Wright, J. Steiner, S. Beaini, P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1939–1946; d) T. Sasamori, N. Tokitoh, *Dalton Trans.* **2008**, 1395–1408.
- [8] Zum Beispiel: a) P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3463–3503; b) R. Wolf, C. Ni, T. Nguyen, M. Brynda, G. J. Long, A. D. Sutton, R. C. Fischer, J. C. Fetting, M. Hellman, L. Pu, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 11277–11290, zit. Lit.
- [9] Holleman Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, Anhang IV.
- [10] a) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *NBO Version 3.1*; b) J. E. Carpenter, F. Weinhold, *THEOCHEM* **1988**, 169, 41–62; c) F. Weinhold, J. E. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum, New York **1988**, S. 227; d) F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor–Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, **2005**, zit. Lit.; e) Details zu den Rechnungen, MOs und eine Zusammenfassung der NBO-Ergebnisse finden sich in den Hintergrundinformationen.