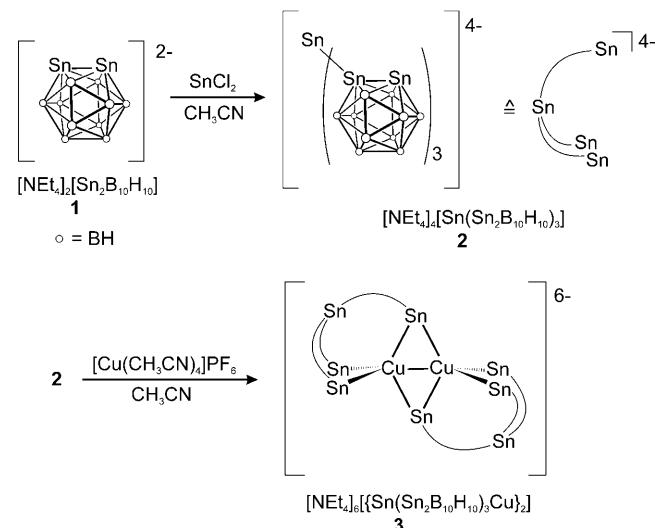


1,1,1-Tris(distanna-closo-dodecaborat)stannat – ein tripodaler Zinnligand**

Claudia Nickl, Klaus Eichele, Dominik Joosten, Thorsten Langer, Falko M. Schappacher, Rainer Pöttgen, Ulli Englert und Lars Wesemann*

Das höhere Homologe von *ortho*-Carboran, das 1,2-Distanna-closo-dodecaborat, wurde 2006 synthetisiert.^[1] Seither forschen wir an diesem vielversprechenden zweizähnigen Zinnliganden. Während Sn^{II}- und Sn^{IV}-Liganden in der Übergangsmetallchemie weit verbreitet sind,^[2] kennt man nur wenige mehrzähnige Zinnliganden.^[3–5] Ähnliche mehrkernige Zinnsysteme sind eher in der Clusterchemie zu finden: Die Zintl-Anionen Sn₅²⁻, Sn₉³⁻ und Sn₉⁴⁻ verfügen über delokalisierte Elektronen und koordinieren ebenfalls an Übergangsmetalle, z.B. zu [Sn₉Pt₂(PPh₃)₂]²⁻, [Sn₉Ir(cod)]³⁻ (cod = 1,5-Cyclooctadien) und [Sn₉Zn(C₆H₅)₃]³⁻.^[6] Tris(pyrazolyl)hydroborate und die entsprechenden -methane und -methanide sind die bekanntesten flächenüberbrückenden tripodalen Liganden.^[7] Diese wurden 1967 von Trofimenko eingeführt und werden seither vielseitig verwendet.^[8] Wir stellen ein schwereres Strukturanalagon dieser Verbindungen vor, das aus sieben Zinnatomen aufgebaut ist. Diese „faciale Triade“ von Sn^{II}-Einheiten ist wegen des starken σ -Donorcharakters eine bisher einzigartige und außergewöhnliche Koordinationseinheit. Wir präsentieren zudem eine Koordinationsverbindung dieses neuartigen Liganden mit Kupfer.

Bei der Reaktion des dianionischen Clusters 1,2-Distanna-closo-dodecaborat (**1**) mit Zinn(II)-chlorid werden zwei Chloridionen von drei Äquivalenten des Clusters substituiert. Da das zentrale Zinnatom in der Oxidationsstufe +II verbleibt, entsteht [NEt₄]₄[Sn(Sn₂B₁₀H₁₀)₃] (**2**) mit dem tetraanionischen [Sn(Sn₂B₁₀H₁₀)₃]⁴⁻ mit Sn₇-Gerüst (Schema 1). Dieses SnX₃²⁺³ⁿ-artige Moleköl (n = Ladung von X), das drei [Sn₂B₁₀H₁₀]²⁻-Cluster bindet, bildet mit den freien Elektronenpaaren der drei Sn^{II}-Ecken eine tripodale Koordinationstasche (Schema 1). An Luft entstehen innerhalb weniger



Schema 1. Ausgehend von 1,2-Distanna-closo-dodecaborat (**1**) bildet sich mit Zinn(II)-chlorid der Zinnligand **2** und daraus mit Tetrakis(acetonitril)kupfer(I) der Komplex **3**.

Stunden der *clos*-[B₁₀H₁₀]²⁻-Cluster und Zinnoxid. Dieses elektronenreiche Clusteraggregat **2** reagiert innerhalb einer Stunde mit Tetrakis(acetonitril)kupfer(I) zum Clusterkomplex **3**, der ein Hexaanion enthält (Schema 1). Es bildet sich eine typische Dikupfereinheit mit einer Cu^I-Cu^I-Bindung,^[9] die von zwei Äquivalenten des Zinnliganden [Sn(Sn₂B₁₀H₁₀)₃]⁴⁻ umgeben ist. Dabei entsteht eine verzerrt oktaedrische Sn₆-Koordinationstasche. Die drei freien Zinnatome von [Sn(Sn₂B₁₀H₁₀)₃]⁴⁻ greifen zangenartig jeweils ein Cu^I-Zentrum. Zwei der drei Zinndonoratome koordinieren in einer terminalen chelatisierenden η^1 -Weise, während das dritte Zinnatom die beiden Kupferzentren μ_2 -verbrückt. Diese Dikupfereinheit wird von zwei verzerrten, seitenverknüpften Sn₄-Tetraedern koordiniert.

Der Kupferkomplex **3** kann als roter, luftröhriger Feststoff isoliert werden und löst sich schlecht in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in Acetonitrillösungen von **2** und **3** konnten Kristalle erhalten werden, die für Kristallstrukturanalysen geeignet waren.^[10] Ein Konformer der fehlgeordneten Struktur des Tetraanions ist in Abbildung 1 gezeigt.^[11]

Die Abstände zwischen Sn1 und den Cluster-Zinnatomen Sn2, Sn4 und Sn6 variieren von 2.887(2) bis 2.915(2) Å. Diese Abstände sind etwas größer als jene der Sn-Sn-Kontakte in elementarem Zinn (2.81 Å in α -Zinn).^[12] Die Sn-Sn-Bindungen im Cluster betragen zwischen 2.797(2) und 2.817(2) Å.

[*] C. Nickl, Dr. K. Eichele, Dr. D. Joosten, Prof. Dr. L. Wesemann
Institut für Anorganische Chemie, Universität Tübingen
Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen (Deutschland)

Fax: (+49) 7071-29-2436

E-Mail: lars.wesemann@uni-tuebingen.de

Homepage: <http://anorganik.uni-tuebingen.de/akwesemann/>

Prof. Dr. U. Englert

Institut für Anorganische Chemie

RWTH Aachen

Landoltweg 1, 52074 Aachen (Deutschland)

T. Langer, Dr. F. M. Schappacher, Prof. Dr. R. Pöttgen

Institut für Anorganische und Analytische Chemie

Universität Münster

Corrensstraße 30, 48149 Münster (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201100936> zu finden.

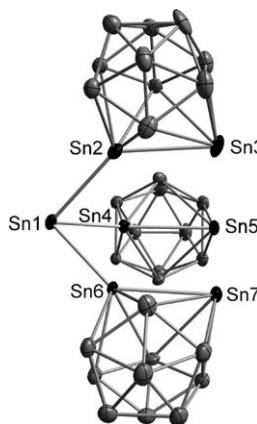


Abbildung 1. Molekülstruktur von $[\text{NEt}_4]_4[\text{Sn}(\text{Sn}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})_3]$ (**2**) als Diamond-Darstellung; Wasserstoffatome und Kationen sind nicht dargestellt, Schwingungsellipsoide bei 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Sn1–Sn2 2.915(2), Sn1–Sn4 2.898(2), Sn1–Sn6 2.887(2), Sn2–Sn3 2.797(2), Sn4–Sn5 2.807(2), Sn6–Sn7 2.817(2); Sn2–Sn1–Sn6 81.20(5), Sn2–Sn1–Sn4 80.95(5), Sn4–Sn1–Sn6 81.69(4), Sn1–Sn2–Sn3 134.73(7), Sn1–Sn4–Sn5 134.17(6), Sn1–Sn6–Sn7 133.95(6).

und liegen damit in der Größenordnung von $[\text{NEt}_3\text{H}]_2[(\text{Sn}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})_2]$ (2.795(1) und 2.794(1) \AA).^[11] Das zentrale Zinnatom Sn1 hat eine pseudotetraedrische Umgebung, mit einem durchschnittlichen Winkel von 81° .

Die Molekülstruktur der Koordinationsverbindung **3** ist in Abbildung 2 dargestellt.^[11] Der Cu–Cu-Abstand beträgt 2.457(2) \AA und liegt damit im typischen Bereich für Cu–Cu-Bindungen.^[13] Der bis dato kleinste Cu–Cu-Abstand wurde in einem hydridverbrückten Kupferdimer mit Carbenliganden gemessen (2.3059(11) \AA).^[14] Zum Vergleich: Metallisches Kupfer hat einen Atomabstand von 2.56 \AA in der kubisch-dichten Packung.^[15] Die Bindungen zwischen den μ -ver-

brückenden Zinnatomen (Sn3 und Sn3') und den jeweiligen Kupferionen sind 2.632(2) und 2.620(1) \AA lang und sind damit ungefähr 0.08 \AA länger als die terminalen Cu–Sn-Bindungen mit 2.547(2) \AA (Cu1–Sn5) und 2.545(2) \AA (Cu1–Sn7). Es gibt sehr wenige Cu–Sn-Koordinationsverbindungen, allerdings sind im Bereich intermetallischer Verbindungen viele ternäre Kupferstannide bekannt. Die Sn–Sn-Abstände in den Clustereinheiten werden durch die Koordination an die Kupferzentren etwas kleiner und betragen 2.766(1)–2.779(1) \AA in **3**. In ähnlicher Weise werden die Bindungen von Sn1 zu den Cluster-Zinnatomen Sn2, Sn4 und Sn6 im Kupferkomplex kürzer (2.861(1)–2.882(1) \AA). Die Sn–Cu–Sn-Tetraederwinkel liegen zwischen 101.48(5) ($\text{Sn}_3\text{-Cu}_1\text{-Sn}_5$) und 122.45(5) $^\circ$ ($\text{Sn}_3\text{-Cu}_1\text{-Sn}_3'$). Der $\text{Cu}_1\text{-Sn}_3\text{-Cu}_1'$ -Winkel von 55.78(5) $^\circ$ ist in einer ähnlichen Größenordnung wie die M–E–M-Winkel von Münzmetall-Koordinationsverbindungen mit verbrückendem Stanna-, Carbastanna- und Germa-*clos*o-dodecaborat.^[16]

Der C_{2v} -Symmetrie von **1** entsprechend, zeigt das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 1,2-Distanna-*clos*o-dodecaborat vier Signale zwischen $\delta = 1.6$ und -11.7 ppm im Verhältnis von 2:2:4:2. Der asymmetrisch substituierte Cluster in **2** sollte demnach sechs diskrete Signale zeigen; stattdessen werden jedoch nur drei Signale im Verhältnis von 4:4:2 beobachtet. Die Signale sind im Vergleich zu jenen der Ausgangsverbindung zu höherem Feld verschoben ($\delta = -1.7$, -7.8 und -13.7 ppm) und zeigen auch bei Temperatur- und Lösungsmitteländerungen keine weitere Aufspaltung. In einem ^1H - ^{11}B -HSQC-Experiment konnten ebenfalls nur drei Gruppen von Clusterprotonen identifiziert werden.

Das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt bei -30°C drei Signale, die den drei homotopen Zinngruppen zugeordnet werden können (Abbildung 3). Das Signal bei $\delta = -273$ ppm kann den Zinnatomen Sn2, Sn4 und Sn6 zugeordnet werden, da hier sowohl die ^1J -Kopplung zum zentralen Zinnatom Sn1 (7600 Hz) als auch die ^1J -Kopplung zu den zweiten Cluster-Zinnatomen Sn3, Sn5 und Sn7 (3300 Hz) in Form von $^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten beobachtet werden kann. Die anderen Signale zeigen folglich nur eine der beiden Kopplungen. Das Signal bei $\delta = -471$ ppm entspricht den Cluster-Zinnatomen Sn3, Sn5 und Sn7 mit der kleinen Kopplung. Das dritte Signal bei $\delta = -770$ ppm hat nur ein Drittel der Intensität der anderen

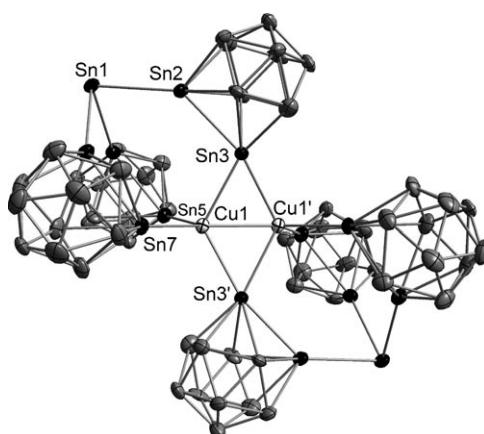


Abbildung 2. Molekülstruktur von $[\text{NEt}_4]_6\{[\text{Sn}(\text{Sn}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})_3\text{Cu}]_2\}$ (**3**) als Diamond-Darstellung; Wasserstoffatome und Kationen sind nicht dargestellt, Schwingungsellipsoide bei 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Cu1–Cu1' 2.457(2), Cu1–Sn3 2.632(2), Cu1–Sn5 2.547(2), Cu1–Sn7 2.545(2), Sn1–Sn2 2.882(1), Sn2–Sn3 2.766(1); Sn2–Sn1–Sn4 82.24(3), Sn1–Sn2–Sn3 137.42(4), Sn2–Sn3–Cu1 107.42(4), Sn3–Cu1–Sn5 101.48(5), Sn3–Cu1–Sn3' 122.45(5), Cu1–Sn3–Cu1' 55.78(5).

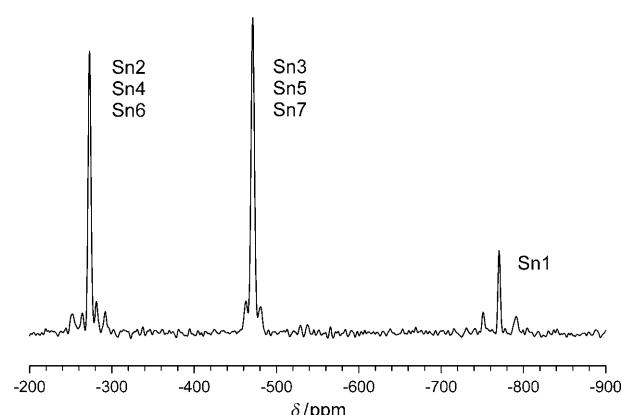


Abbildung 3. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** bei 243 K.

Signale und zeigt ausschließlich die größere Kopplung von 7600 Hz. Die chemische Verschiebung der Signale ist stark temperaturabhängig. Das Signal bei $\delta = -770$ ppm (-30°C) zeigt bei Raumtemperatur ein um ca. 60 ppm verschobenes Signal. Kleinsten Verunreinigungen des Zinnaggregats **2** mit 1,2-Distanna-*clos*-dodecaborat führen zu einer signifikanten Verbreiterung der beiden Clustersignale bei $\delta = -273$ und -471 ppm, und das $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt nur noch das Signal bei $\delta = -770$ ppm. Nach Zugabe von weiterem 1,2-Distanna-*clos*-dodecaborat entsteht ein breites Signal bei ungefähr $\delta = -350$ ppm. Aus den spektralen Informationen lässt sich das Vorliegen eines schnellen dynamischen Prozesses ableiten, der die Symmetrie im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erklärt, jedoch auf der Zeitskala des $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums nicht beobachtet werden kann. Sichtbar wird hier jedoch der assoziativ-dissoziative Austauschprozess nach Zugabe von 1,2-Distanna-*clos*-dodecaborat.

Vom Kupferkomplex **3** konnte wegen dessen schlechter Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln nur ein $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen werden. Dieses besteht aus drei Signalen bei chemischen Verschiebungen von $\delta = -4.1$, -11.1 und -13.4 ppm im Verhältnis 4:4:2.

Das ^{119}Sn -Mößbauer-Spektrum von **2** ist in Abbildung 4 zusammen mit der integralen Anpassung der Transmission gezeigt.^[11] Die zugehörigen Anpassungsparameter sind in Tabelle 1 aufgelistet. Das komplexe Spektrum von **2** konnte mit drei überlagerten Signalen, die jeweils erhebliche Quadrupolaufspaltung aufweisen, gut reproduziert werden. Der Molekülstruktur entsprechend wurden die Intensitäten der Signale auf 1:3:3 festgelegt. Die Isomerieverschiebung, experimentelle Linienbreite und Parameter der Quadrupol-

aufspaltung konnten nach dieser Datenanpassung unabhängig voneinander bestimmt werden (Tabelle 1). Die drei Signale konnten dann eindeutig den einzelnen Zinngruppen zugeordnet werden. Die schwarze Kurve (Abbildung 4) mit der kleinsten Intensität entspricht dem zentralen Zinnatom des Sn_7 -Clusters. Ähnlich wie in $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ zeigt $\text{Sn}1$ infolge des freien Elektronenpaares eine starke Quadrupolaufspaltung. Die Zinnatome $\text{Sn}2,4,6$ und $\text{Sn}3,5,7$ weisen zwar eine ähnliche Quadrupolaufspaltung auf, die Isomerieverschiebung ist jedoch deutlich verschieden (Tabelle 1). Die Zinnatome $\text{Sn}2,4,6$ verlieren durch die Bindung an das zentrale Zinnatom $\text{Sn}1$ Elektronendichte, was mit der kleineren gemessenen Isomerieverschiebung von 1.91 mm s^{-1} übereinstimmt (dunkelgraue Kurve in Abbildung 4). Die hellgraue Kurve kann den Zinnatomen $\text{Sn}3,5,7$ zugeordnet werden. Die höhere Isomerieverschiebung von 2.82 mm s^{-1} entspricht einer höheren Elektronendichte an den $\text{Sn}3,5,7$ -Kernen, die sogar höher ist als in der Ausgangsverbindung.^[17] Demnach ist das Sn_7 -Anion nukleophiler als **1**.

Hier wurde die Synthese und vollständige Charakterisierung des ersten tripodalen Zinnliganden gezeigt. Sein Vermögen zur dreizähnigen Koordination wurde anhand der Reaktion mit einem Cu^1 -Elektrophil illustriert. Dabei bildet sich ein einzigartiger, zweikerner Kupferkomplex mit zwei Sn_7 -Liganden. Die beiden verbleibenden zentralen Sn_7 -Ecken bieten Spielraum für mögliche ausgedehnte Netzwerkstrukturen, die durch Koordination an unterschiedlichen Übergangsmetallionen entstehen können. Derartige homometallische Komplexe werden derzeit noch untersucht. Über solche neuartigen zinnbasierten Ligandsysteme verknüpft, könnten diese Komplexe ungewöhnliche Metall-Metall-Wechselwirkungen aufweisen, aus denen sich weitere Anwendungen dieser Systeme ergeben.

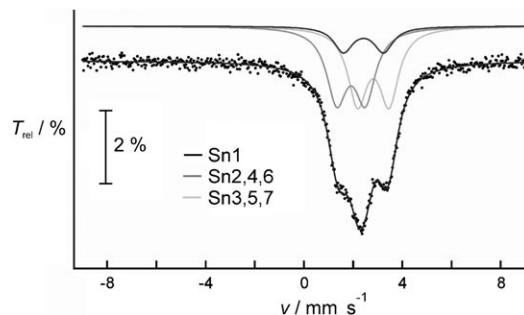


Abbildung 4. Experimentelles (●) und simuliertes ^{119}Sn -Mößbauer-Spektrum (—) von $[\text{NEt}_4]_4[\text{Sn}(\text{Sn}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})_3]$ (2) bei 77 K.

Tabelle 1: Anpassungsparameter der ^{119}Sn -Mößbauer-Spektroskopischen Messungen für $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ und $[\text{NEt}_4]_4[\text{Sn}(\text{Sn}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})_3]$.^[a]

Sn-Zentrum	δ [mm s ⁻¹]	ΔE_Q [mm s ⁻¹]	Γ [mm s ⁻¹]
$\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{[11]}$	2.50(1)	1.53(1)	0.87(1)
$\text{Sn}1$ (schwarz) ^[b]	2.42(4)	1.63(5)	0.93(9)
$\text{Sn}2,4,6$ (dunkelgrau) ^[b]	1.91(1)	1.16(2)	1.00(2)
$\text{Sn}3,5,7$ (hellgrau) ^[b]	2.82(1)	1.28(2)	0.95(2)

[a] Die Zahlen in den Klammern zeigen den statistischen Fehler der letzten Nachkommastelle. δ : Isomerieverschiebung, ΔE_Q : elektrische Quadrupolaufspaltung, Γ : experimentelle Linienbreite. Die Intensitäten von $\text{Sn}1/\text{Sn}2,4,6/\text{Sn}3,5,7$ wurden auf 1:3:3 gesetzt. [b] Siehe Abbildung 4.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Argon (Schlenk-Technik) durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren absolutiert und gereinigt und unter Argon aufbewahrt. NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance II + 500 aufgenommen. Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen mit einem Vario MICRO EL der Firma Elementar Co. im CHNS-Modus durchgeführt.

2: Eine Lösung von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Sn}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (216.6 mg, 0.352 mmol) in 20 mL Acetonitril wird mit einer Lösung von SnCl_2 (22.2 mg, 0.117 mmol) in 5 mL THF versetzt. Die resultierende Reaktionsmischung färbt sich intensiv gelb. Nach 30 min Röhren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der orangefarbene Feststoff wird mit Wasser (3×5 mL) und Diethylether (3×5 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Rote, würfelförmige, für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von $[\text{NEt}_4]_4[\text{Sn}(\text{Sn}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})_3]$ (171.7 mg, 86 %) können durch langsame Eindiffundieren von Diethylether in eine Acetonitrillösung von **2** erhalten werden. $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (500 MHz, CD_3CN): $\delta = 3.8$ (s, 12H; BH), 3.2 (q, $J = 7.3$ Hz, 32H; NCH_2), 2.4 (s, 12H; BH), 2.1 (s, 6H; BH), 1.2 ppm (t, $J = 7.3$ Hz, 48H; NCH_2CH_3); $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (160 MHz, CD_3CN): $\delta = -1.7$ (4B), -7.8 (4B), -13.7 ppm (2B); $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (186 MHz, CD_3CN , -30°C): $\delta = -273$ (s, $^1\text{J}^{119}\text{Sn}$ (2,4,6), $^{117/119}\text{Sn}(1) = 7600$ Hz, $^1\text{J}^{119}\text{Sn}$ (2,4,6), $^{117/119}\text{Sn}$ (3,5,7)) = 3300 Hz, 3Sn; $\text{Sn}2,4,6$), -471 (s, $^1\text{J}^{119}\text{Sn}$ (3,5,7), $^{117/119}\text{Sn}$ (2,4,6)) = 3300 Hz, 3Sn; $\text{Sn}3,5,7$), -770 ppm (s, $^1\text{J}^{119}\text{Sn}$ (1), $^{117/119}\text{Sn}$ (2,4,6)) = 7600 Hz, 1Sn, $\text{Sn}1$); C,H,N-Analyse (%): ber. für $2\cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$

(C₄₀H₁₂₂B₃₀N₈Sn₇; 1870.76 g mol⁻¹): C 25.68, H 6.57, N 5.99; gef.: C 25.64, H 6.45, N 5.92; ber. für **2** (C₃₂H₁₁₀B₃₀N₄Sn₇; 1706.55 g mol⁻¹): C 22.52, H 6.50, N 3.28; gef.: C 22.45, H 6.58, N 3.62.

3: Eine Lösung von **2** (43.5 mg, 0.025 mmol) in 10 mL Acetonitril wird zu einer Lösung von [Cu(CH₃CN)₄]PF₆ (9.5 mg, 0.025 mmol) in 5 mL Acetonitril gegeben. Die gelbe Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine Acetonitrillösung können für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von [NEt₄]₆[{Sn(Sn₂B₁₀H₁₀)₃Cu]₂] (38.9 mg, 95 %) erhalten werden. ¹¹B{¹H}-NMR (160 MHz, CD₃CN): δ = -4.1 (4B), -11.1 (4B), -13.4 ppm (2B); C,H,N-Analyse (%): ber. für **3** (C₄₈H₁₈₀B₆₀Cu₂N₆Sn₁₄; 3279.69 g mol⁻¹): C 17.58, H 5.53, N 2.56; gef.: C 17.43, H 5.48, N 2.74.

Eingegangen am 7. Februar 2011
Online veröffentlicht am 12. Mai 2011

Stichwörter: Clusterverbindungen · Heteroborate · Kupfer · Tripodale Liganden · Zinn

- [1] a) D. Joosten, I. Pantenburg, L. Wesemann, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1103–1105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1085–1087; b) C. Nickl, D. Joosten, K. Eichele, C. Maichle-Mössmer, K. W. Törnroos, L. Wesemann, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8061–8065; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7920–7923; c) N. Withers, *Nat. Chem.* **2009**, DOI: 10.1038/nchem.413.
- [2] a) M. S. Holt, W. L. Wilson, J. H. Nelson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 11–49; b) M. Kilian, H. Wadeppohl, L. H. Gade, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1892–1900; c) M. Veith, A. Müller, L. Stahl, M. Nötzel, M. Jarczyk, V. Huch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3848–3855; d) J. Martinčová, R. Dostál, L. Dostál, A. Růžička, R. Jambor, *Organometallics* **2009**, *28*, 4823–4828; e) M. F. Lappert, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 51–57; f) R. D. Adams, E. Trufan, *Organometallics* **2008**, *27*, 4108–4115; g) T. Gädt, L. Wesemann, *Organometallics* **2007**, *26*, 2474–2481; h) M. Kirchmann, K. Eichele, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, L. Wesemann, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 977–980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 963–966; i) T. Marx, B. Mosel, I. Pantenburg, S. Hagen, H. Schulze, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4472–4478; j) T. Gädt, B. Grau, K. Eichele, I. Pantenburg, L. Wesemann, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1036–1045.
- [3] a) A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp, F. M. Schappacher, U. C. Rodewald, R. Pöttgen, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5648–5649; b) A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp, F. E. Hahn, *Organometallics* **2008**, *27*, 2756–2760; c) A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2008**, 5886–5890; d) F. E. Hahn, A. V. Zabula, T. Pape, A. Hepp, R. Tonner, R. Haunschild, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10716–10721.
- [4] M. Henn, M. Schürmann, B. Mahieu, P. Zanello, A. Cinquantini, K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1560–1572.
- [5] a) H. Braunschweig, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1243–1245; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1156–1158; b) H. Braunschweig, C. Drost, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, L. J.-M. Pierssens, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 285–288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 261–263; c) H. Schumann, Y. Aksu, B. C. Wassermann, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 1703–1712.
- [6] a) B. Kesanli, J. Fettinger, D. R. Gardner, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4779–4786; b) J.-Q. Wang, S. Stegmaier, B. Wahl, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1793–1798; c) D. O. Downing, P. Zavalij, B. W. Eichhorn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 890–894; d) J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Organometallics* **2006**, *25*, 4530–4536.
- [7] a) S. Trofimenko, *Scorpionates: the Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, London, **1998**; b) H. R. Bigmore, S. C. Lawrence, P. Mountford, C. S. Tredget, *Dalton Trans.* **2005**, 635–651; c) I. Krummenacher, H. Rüegger, F. Breher, *Dalton Trans.* **2006**, 1073–1081.
- [8] S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3170–3177.
- [9] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1136–1149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1098–1110.
- [10] CCDC-811135 (2) und -811136 (3) enthalten 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.
- [11] Details sind in den Hintergrundinformationen gegeben.
- [12] A. F. Wells in *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford, **1984**, S. 1279.
- [13] Cambridge Structural Database (CSD), Version 5.32, November 2010; ConQuest, Version 1.13; F. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2002**, *58*, 380–388.
- [14] N. P. Mankad, D. S. Litar, J. P. Sadighi, *Organometallics* **2004**, *23*, 3369–3371.
- [15] N. N. Greenwood, A. Earnshaw in *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, New York **1984**, Kap. 28.2.3, S. 1368.
- [16] a) S. Hagen, I. Pantenburg, F. Weigend, C. Wickleder, L. Wesemann, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1539–1543; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1501–1505; b) S. Hagen, L. Wesemann, I. Pantenburg, *Chem. Commun.* **2005**, 1013–1015; c) S. Hagen, H. Schubert, C. Maichle-Mössmer, I. Pantenburg, F. Weigend, L. Wesemann, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6775–6784; d) H. Schubert, L. Wesemann, *Organometallics* **2010**, *29*, 4906–4913; e) H. Schubert, F.-R. Küchle, L. Wesemann, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2010**, *75*, 963–970; f) D. Joosten, I. Weissinger, M. Kirchmann, C. Maichle-Mössmer, F. M. Schappacher, R. Pöttgen, L. Wesemann, *Organometallics* **2007**, *26*, 5696–5701.
- [17] P. E. Lippens, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 4576–4586.