

Ein kleiner Klavierstuhl-Komplex, geformt durch starke intermolekulare Wechselwirkungen**

Jakob Hey, Diego M. Andrada, Reent Michel, Ricardo A. Mata* und Dietmar Stalke*

Professor Bernt Krebs zum 75. Geburtstag gewidmet

Natriumcyclopentadienid ist eine wichtige Ausgangsverbindung in der Synthese von s- und d-Block-Metallocenen und deren verwandter Sandwich- und Halbsandwichkomplexe durch Transmetallierungs- und Salzeliminierungsreaktionen.^[1] Natriumcyclopentadienid (NaCp), das im Labormaßstab gut aus Dicyclopentadien und Natriummetall herstellbar ist,^[2] ist außer in Tetrahydrofuran (THF) fast gänzlich unlöslich in gängigen organischen Lösungsmitteln. Seine Kristallstruktur aus Koordinationspolymerketten der Summenformel $[\eta^5\text{-CpNa}]_\infty$ ist erst bestimmt worden,^[3] als die Substanzklasse bereits hundert Jahre bekannt war.^[4]

Es gibt zahlreiche Berichte über Kristallstrukturen, die CpNa-Einheiten enthalten. Solche Bausteine können letztlich als ligandterminierte Fragmente des polymeren Ausgangsstoffes aufgefasst werden. Nur wenige Strukturen enthalten jedoch monomeres Sodocen^[6] $[\text{NaCp}_2]^-$, inverse Sandwichkomplexe^[7] $[\text{L}_n\text{NaCpNaL}_n]^+$ oder Heterodimetall-Sandwichkomplexe^[8] (mit n donierenden Basen L als Liganden). Es gibt jedoch nur zwei veröffentlichte Kristallstrukturen von Klavierstuhl-Komplexen des Typs $[\text{L}_n\text{NaCp}]$.^[9] Diese Verbindungen enthalten jeweils sperrige mehrzählige Liganden L und zeigen folglich ganz anderen Festkörperstrukturen als die archetypischen kleinen Cyclopentadienyl-Carbonyl-Komplexe der d-Block-Metalle.

Die Cp-Metall-Wechselwirkung in Organoalkalimetallverbindungen wird durch Coulomb-Anziehung zwischen Anion und Kation dominiert.^[10] Folglich bestimmen die Eigenschaften des koordinierenden Lösungsmittels, wie Dipolmoment, Haptizität und sterischer Anspruch, die Bildung und Gestalt eines Komplexes.^[11] Bei unseren Arbeiten zur Synthese reaktiver Intermediate der Organoalkalimetallverbindungen^[12] konnten wir jetzt zeigen, dass Ammoniak als Lösungsmittel es ermöglicht, die bislang fehlende Brücke zwis-

schen dem solvensseparierten Ionenpaar $[\text{L}_n\text{Na}]^+[\text{Cp}]^-$ und Sandwich- oder inversem Sandwichkomplex zu synthetisieren. Der Komplex $[\text{CpNa}(\text{NH}_3)_3]$ (**1**) mit der Form eines dreifüßigen Klavierstuhls, über den wir hier berichten, konnte nur durch Kristallisation aus einer THF-Ammoniak-Lösung bei -40°C erhalten werden.

Wir konnten einen hochauflösten Röntgenbeugungsdatensatz am Einkristall der Verbindung **1** aufnehmen (Abbildung 1). Eine XD2006-Multipolverfeinerung und eine topologische Analyse nach Baders „Quantum Theory of Atoms in Molecules“ (QTAIM) wurden durchgeführt.^[13] Da die grundlegende Struktur von **1** nicht durch geometrische Restriktionen sperriger Donorbasen festgelegt ist, kann sie zum Studium von intra- und intermolekularen Wechselwirkungen im Festkörper herangezogen werden.

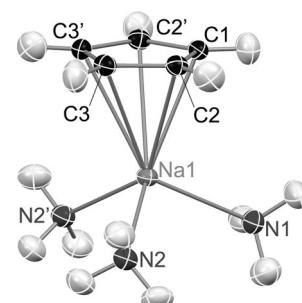


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** im Festkörper.^[5] Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma*, und die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül. Die Auslenkungsparameter zeigen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Fehlgeordnete Wasserstoffatome an N1 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Zunächst fällt ein Versatz des Natriumatoms relativ zum geometrischen Mittelpunkt des Cp-Ringes von 0.172 \AA auf. Die Statistik der Cambridge Structural Database (CSD) ergab, dass diese Verschiebung bemerkenswert groß ist. Der Median der Verteilung von Metall-Cp-Ringmittelpunkt-Verschiebungen aller bislang bekannter Verbindungen ist nur 0.035 \AA .^[14] Basierend auf verschiedenen Strukturmotiven in Amminkomplexen der Alkalimetallcyclopentadienylverbindungen von sigmaartiger η^1 - bis hin zu Halbsandwich- η^5 -Koordination und solvensseparierten Ionenpaaren^[12b,c] könnte man die Geometrie von **1** zwischen einer η^3 - und einer η^5 -Koordination einstufen.

Des Weiteren zeigen die Wasserstoffatome in **1** in Richtung des Natriumatoms und nicht erwartungsgemäß in die

[*] Dipl.-Chem. J. Hey, Dipl.-Chem. R. Michel, Prof. Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)
E-Mail: dstalke@chemie.uni-goettingen.de
Homepage: <http://www.stalke.chemie.uni-goettingen.de>

Dr. D. M. Andrada, Prof. Dr. R. A. Mata
Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen
Tammannstraße 6, 37077 Göttingen (Deutschland)

[**] Wir danken dem von der Danish National Research Foundation (DNRF93) geförderten Center for Materials Crystallography (CMC) für Unterstützung und dem Land Niedersachsen für ein Stipendium im Promotionsprogramm Catalysis for Sustainable Synthesis (CaSuS).

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201304498> zu finden.

entgegengesetzte Richtung. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden, anders als ihre Auslenkungsparameter, frei verfeinert. In diesem Zusammenhang muss erwähnt werden, dass große Sorgfalt bei der Verfeinerung der Wasserstoffatompositionen aus Röntgenbeugungsdaten und Vorsicht bei deren Diskussion geboten ist. Eine qualitative Diskussion scheint hier jedoch angesichts der Tatsache angemessen, dass Tieftemperaturdaten hoher Auflösung und asphärische Streufaktoren zur Verfeinerung benutzt wurden, bei denen die Bindungselektronendichte das Modell nicht solcherart beeinflusst wie in konventionellen Verfeinerungen.^[15]

Das Abweichen der Wasserstoffatompositionen aus der Ringebene in Lithiumcyclopentadien ist seit Mitte der siebziger Jahre Gegenstand computerchemischer Untersuchungen.^[16] Unsere experimentellen Ergebnisse widersprechen jedoch deren Vorhersagen für die Gasphase: das entgegengesetzte Abweichen aus der Planarität hin zum Metallatom wird beobachtet. Wir haben theoretische Rechnungen unter Berücksichtigung lokaler Korrelation durchgeführt mit dem Ziel, Hinweise auf die Ursache der beschriebenen Effekte zu erhalten. Die Struktur von **1** in der Gasphase wurde in einer Rechnung auf dem DF-LMP2/VTZ-Niveau (cc-pCVTZ für Na und cc-pVTZ für die restlichen Atome) optimiert (Abbildung 2).^[17] Unsere theoretischen Ergebnisse

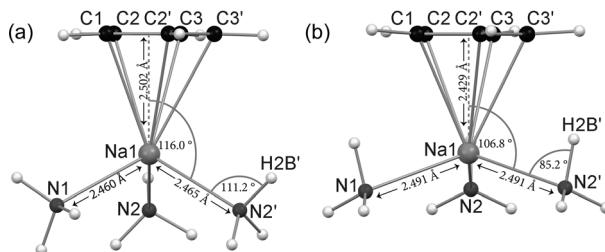


Abbildung 2. Vergleich von a) experimentell erhaltener und b) DF-LMP2/VTZ-optimierter Struktur von **1**. Beide Darstellungen sind auf derselben Größen- und Winkelmaßstab.

bestätigen im Wesentlichen die Ergebnisse von Streitwieser et al. für Lithiumcyclopentadien, jedoch stimmen beide überhaupt nicht mit der experimentell erhaltenen Geometrie für **1** überein. Die Wasserstoffatome zeigen in einem Winkel von etwa 5.0° weg vom Natriumatom, das seinerseits in einem Abstand von 2.429 Å recht genau über dem Ringmittelpunkt und damit 0.07 Å näher am Zentrum liegt als in der experimentell bestimmten Struktur. Als weiterer Unterschied wird ein Kippen der Ammoniakmoleküle hin zum Cyclopentadienyrring beobachtet. Der flachere $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$ -Schirm in der berechneten Struktur ermöglicht stärkere N-H \cdots π -Wechselwirkungen.

Die Abwinklung der C-H-Bindungen in $[\text{LiCp}]$ weg vom Metall wurde von Streitwieser et al. durch eine Coulomb-Anziehung erklärt, die durch Ladungskonzentration auf der dem Kation zugewandten Seite des Cp-Ringes maximiert wird.^[16b] Diese Erklärung schließt kovalente Anteile an der Alkalimetall-Cp-Bindung aus, die zu einer Abwinklung in Richtung Metallatom führen würde.

Unsere Ergebnisse aus der QTAIM-Analyse unterstreichen das Bild einer rein ionischen Bindung zwischen $[\text{Na}^+]$ und $[\text{Cp}^-]$. Die Integration der Ladungsdichte innerhalb der Grenzen jedes Atombassins liefert die Baderschen Atomladungen. Gruppenladungen^[18] als Summe der Ladungen von chemisch sinnvollen Atomgruppen wurden berechnet. Danach ist der C_5H_5 -Ring stark negativ geladen (-1.30 e), während die Amminliganden fast neutral sind (Mittelwert: 0.11 e) und das Natriumatom eine positive Ladung trägt (0.92 e). Die Ladungsdichteverteilung wurde auf kritische Punkte und Bindungspfade in der Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r})$ hin untersucht. Nur einer der erwarteten bindungskritischen Punkte (BCPs) zwischen Natriumatom und Cp-Ring-Kohlenstoffatomen wurde gefunden. Die entsprechenden Bindungspfade und ringkritischen Punkte (RCPs) sowie der käfigkritische Punkt (CCP) konnten folglich ebenfalls nicht identifiziert werden. Eine ähnliche Situation wurde von einem versetzten Indenylliganden berichtet,^[19] wobei die Bindungssituation eindeutig als Intermediat zwischen η^1 und η^2 beschrieben wurde. Es ist bekannt, dass die Lokalisierung kritischer Punkte in der sehr niedrigen Ladungsdichte zwischen Metallionen und π -Liganden schwierig ist.^[20] Die Tatsache, dass es sich bei den wechselwirkenden Partnern, Cyclopentadienid und Natriumion, um geschlossenschalige Spezies handelt, macht die Abwesenheit von Bindungspfaden plausibler, und man sollte beachten, dass die An- oder Abwesenheit von Bindungspfaden kein Indikator für eine Zu- oder Abnahme der Bindungsenergie ist.^[21]

Vorhandene oder fehlende intermolekulare Wechselwirkungen, wie sie die Hirshfeld-Oberflächenanalyse^[22] zeigt (Abbildung 3), sind die wahrscheinlichste Ursache für die beobachtete Diskrepanz zwischen experimenteller und berechneter Struktur. Wie in Abbildung 3 gezeigt, deuten sehr kurze Abstände zwischen Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen auf starke N-H \cdots π -Wechselwirkungen hin. Drei Ammoniak-Wasserstoffatome sind an den kürzesten intermolekularen Kontakten beteiligt (H1B, H2A, H2B'; siehe Abbildung 4). Wie theoretisch vorhergesagt, zeigen diese

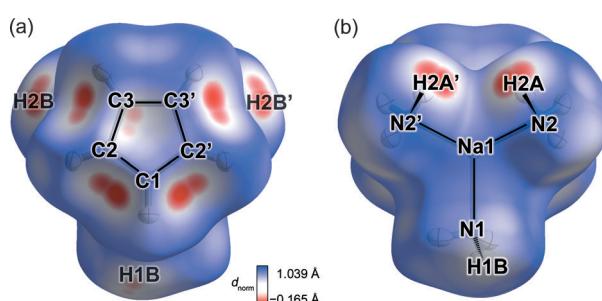


Abbildung 3. Die normalisierte Kontaktentfernung d_{norm} ^[23] projiziert auf die Hirshfeld-Oberfläche; ein rotes oder blaues Pixel auf der Oberfläche bedeutet, dass die normalisierte Kontaktentfernung kürzer bzw. länger als die Summe der Van-der-Waals-Radien der beiden beteiligten Atome ist, die im Innern und Äußeren des Volumens dem Pixel am nächsten sind. a) Blickrichtung von oben auf das Sitzkissen des Klavierstuhls ungefähr entlang des $\text{Cp}_{\text{Zentrum}}\text{-Na}$ -Vektors. b) Blickrichtung von unten auf die Stuhlbeine des Klavierstuhls ungefähr entlang des $\text{Cp}_{\text{Zentrum}}\text{-Na}$ -Vektors. Die Abbildungen wurden mit dem Programmpaket CrystalExplorer 3.0^[24] angefertigt.

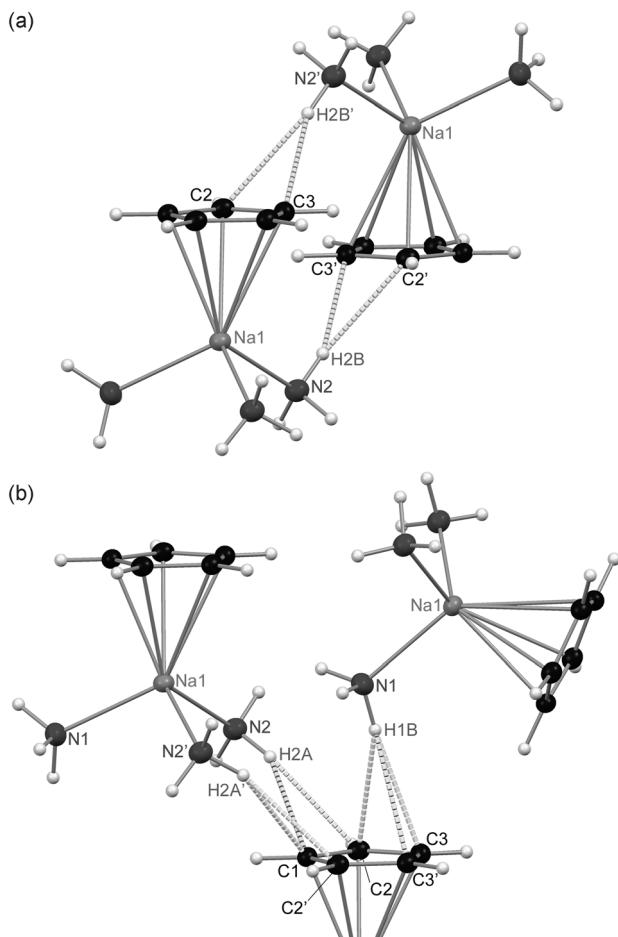


Abbildung 4. Detail aus dem Packungsbild der Festkörperstruktur von **1**. Kurze intermolekulare Abstände sind mit gestrichelten Linien hervorgehoben. Nur die Atome H2A, H2B und H1B sind an N-H- \cdots π -Kontakten beteiligt. Abstände [\AA]: H2A-C1 2.56(2), H2A-C2 2.62(2), H2B-C2 2.66(2), H2B-C3 2.57(2), H1B-C1 2.91(2), H1B-C2 2.75(2), H1B-C3 2.72(2).

Wasserstoffatome eher in Richtung des Cp-Ringzentrums als in Richtung einzelner Kohlenstoffatome,^[25] aber nur H1B liegt direkt über dem Ring. Die beobachteten N-H-Zentroid-Winkel sind 153° (H1B), 170° (H2A) und 173° (H2B). Es wurden keine intermolekularen Bindungspfade zwischen Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen gefunden, obwohl die kleinen Abstände und die Verzerrung der experimentellen gegenüber der theoretischen Struktur von **1** nahelegen, dass intermolekulare Wechselwirkungen die strukturbestimmenden Faktoren sind. Karten der Deformationsdichte^[26] und der Laplace-Verteilung illustrieren den polarisierenden Einfluss der intermolekularen Kontakte auf die Ladungsdichte des Cp-Rings (siehe Abbildungen S5–S12 in den Hintergrundinformationen). Dies ist besonders auffällig an C1, das den kleinsten Abstand zu zwei N-H- \cdots π -Bindungsdonoren aus Richtung der Oberseite des Cp-Rings hat. Eine starke Verschiebung der Elektronendichte weg vom Metallatom, die man unter anderem in der Topologie des Laplace-Operators um C1 feststellen kann, ist verantwortlich dafür, dass die C-H-Bindungen eher in Richtung Metallion ausgelenkt werden.

Um ein weiteres Maß für die Bedeutung der einzelnen N-H- \cdots π -Wechselwirkungen zu bekommen, haben wir die „Source Function“ (SF) genutzt, die eine Darstellung der Ladungsdichte $\rho(\mathbf{r})$ an jedem Punkt \mathbf{r} als die Summe von Beiträgen der Atombassins im Kristall ermöglicht.^[27] Eine Beschreibung von $\rho(\mathbf{r})$ mit der SF kann daher als ein Maß der relativen Beiträge einzelner Atombassins zu definierten Referenzpunkten (RPs), beispielsweise BCPs, dienen. Die SF-Beiträge der Wasserstoffatome in N-H- \cdots π -Bindungen zu den Referenzpunkten auf den RCPs der adressierten Cp-Ringe sind signifikant (H1B: -2.9%; H2A: -2.8%; H2B: -2.4%). Die relativen Beiträge der übernächsten Kohlenstoffatome im Cp-Ring zu den C-C-BCPs als Referenzpunkten liegen in derselben Größenordnung (siehe die Hintergrundinformationen), was angesichts des aromatischen Charakters des Cp-Rings bemerkenswert ist.

Deshalb haben wir diese signifikanten Wechselwirkungen mit berücksichtigt, indem die Umgebung in der Festkörperphase mit Punktladungen simuliert wurde. Die Optimierung wurde dann unter ausschließlicher Relaxation der Wasserstoffatome in einer Matrix von 13, 57, 153, 345 oder 587 umgebenden Einheiten wiederholt (Abbildung S14). Die dabei erhaltenen Strukturen zeigen in guter Übereinstimmung mit der experimentell erhaltenen Struktur eine C-H-Abwinklung hin zum Natriumatom. Der entsprechende Winkel ist abhängig von der Zahl der umgebenden Einheiten und konvergiert gegen 1.5° wenn mindestens 300 Nachbar-einheiten berücksichtigt werden (Abbildung S15). Dieser Wert ist ausgesprochen nah an den experimentell beobachteten Winkeln und belegt, dass diese entgegengesetzte Abwinklung durch elektrostatische Wechselwirkungen mit benachbarten Einheiten hervorgerufen wird.

Um die Unterschiede zwischen der Gasphasen- und der Kristallstruktur erklären zu können, wurde die Ladungsdichte auf dem DF-LMP2/VTZ-Niveau berechnet und durch Natural Population Analysis (NPA) ergänzt.^[28] Für diese Rechnung haben wir eine Modellgeometrie des Klavierstuhl-Komplexes erstellt, in der das Cyclopentadienid-Anion durch eine vorher in D_{5h} -Geometrie optimierte Einheit ersetzt wurde. Die bereits bekannte Dichte des Komplexes wurde dann von der Summe der unabhängigen Bausteine subtrahiert. Zum Vergleich haben wir diese Art Rechnung für zwei Systeme durchgeführt; zum ersten mit dem bloßen Komplex und zum zweiten mit dem Komplex und allen umgebenden Molekülen im Abstand von 3 Å vom Ring, was effektiv die nächste Umgebung simuliert (Abbildung 5).

In der Gasphase wird für den isolierten Komplex gleichzeitig eine Ladungsdichtekonzentration oberhalb des Rings und eine Ladungsdichteverarmung unterhalb des Rings beobachtet. Diese Situation würde eindeutig zum Abwinkeln der Wasserstoffatome weg vom Metallatom führen, um die günstigen elektrostatischen Wechselwirkungen zu unterstützen. Wenn hingegen die umgebenden Ammoniakmoleküle einbezogen werden, wird immer noch eine Dichtekonzentration oberhalb des Rings beobachtet, nur entfällt dann die Dichteverarmung unterhalb des Rings. Stattdessen stammt die Dichte nun von den Wasserstoffatomen der interagierenden Ammoniakmoleküle. Effektiv stoßen sie dadurch die Ringwasserstoffatome ab, da die Wechselwirkung nicht ab-

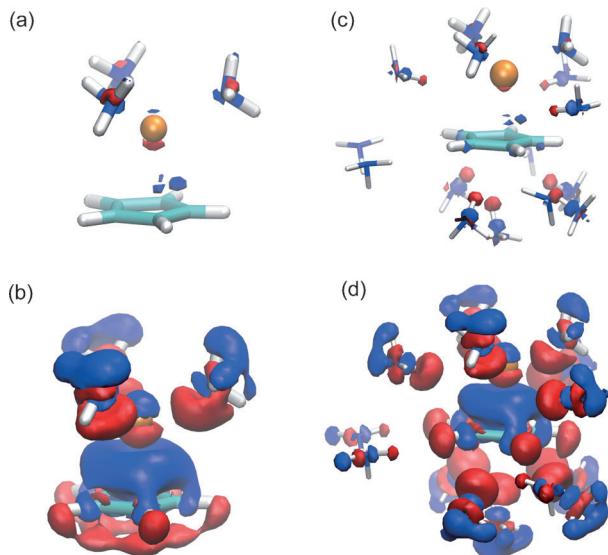


Abbildung 5. Isoflächen der DF-LMP2/VTZ-Differenzdichten zwischen dem Komplex **1** und der Summe der Dichten der einzelnen Fragmente, $\text{Na}(\text{NH}_3)_3$ und Cp . a,b) Isoflächen für den Komplex ohne explizite umgebende Ammoniakmoleküle. c,d) Isoflächen für den Komplex mit neun explizit berechneten Ammoniakmolekülen in der Umgebung. Die Werte der Isoflächen sind 0.0038 a.u. für (a) und (c) sowie 0.001 a.u. für (b) und (d). Blaue/rote Isoflächen umschließen positive/negative Differenzdichte.

geschirmt ist (wie im Fall des Natriumatoms) und die Abstände recht klein sind. Nichtsdestotrotz kann der volle Effekt nur reproduziert werden, wenn man mehrere Einheiten bis zu einem Abstand von 25 Å einbezieht. Nur dann beträgt auch der optimierte Cp -Na-Abstand 2.511 Å, was exzellent mit dem experimentell bestimmten Abstand von 2.502 Å übereinstimmt.

Zusammenfassend kann die experimentelle Ladungsdichteverteilung in $[\text{CpNa}(\text{NH}_3)_3]$ (**1**) als beeindruckende Illustration der Stärke intermolekularer Wechselwirkungen aufgefasst werden. Die $\text{N}-\text{H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen sind stark genug, um mit dem polarisierenden Effekt des Natriumkations auf die Elektronendichtevertteilung des Cyclopentadienidrings zu konkurrieren. Dies wird bestätigt durch unsere aufwändigen theoretischen Rechnungen, die sogar das experimentell beobachtete entgegengesetzte Abwinkeln der Wasserstoffatome reproduzieren konnten. Man kann die Struktur wohl als kristallisierten Metazustand auffassen, der sich auf dem Weg zum Übergangszustand vom Kontaktionspaar zum solvensseparierten Ionenpaar befindet. Sowohl die Geometrie mit dem versetzten Cp -Ring weg von der $[(\text{H}_3\text{N})_3\text{Na}]^+$ -Einheit als auch die Na-C-Bindungspfade, von denen vier von fünf fehlen, können als Zeichen für die Metastabilität der Struktur gewertet werden.

Eingegangen am 24. Mai 2013
Online veröffentlicht am 8. August 2013

Stichwörter: Alkalimetalle · Bindungstheorie · Ladungsdichte · Metallocene · Sandwichkomplexe

- [1] a) A. Raith, P. Altmann, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 608–634; b) M. Schlosser in *Organometallics in Synthesis: A Manual*, 2. Aufl. (Hrsg.: M. Schlosser), Wiley, Chichester, **2004**; c) N. J. Long, *Metallocenes: An Introduction to Sandwich Complexes*, Blackwell Science Oxford, London, **1998**; d) D. Stalke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2256–2259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2168–2171; e) C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 169–278.
- [2] T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2003**, *22*, 877–878.
- [3] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, *16*, 3855–3858.
- [4] a) K. Ziegler, H. Froitzheim-Kühlhorn, K. Hafner, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 434–443; b) E. O. Fischer, W. Hafner, H. O. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *10b*, 47–62; c) E. O. Fischer, R. Jira, K. Hafner, *Z. Naturforsch. Sect. B* **1953**, *8*, 327; d) J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 68–71.
- [5] Die Fehlordnung der Wasserstoffatome an N1, die durch die kristallographische SpiegelEbene hervorgerufen wird, ist hier nicht gezeigt. Das Cp -Anion zeigt keinerlei Fehlordnung. Für die Details der Datensammlung und -reduktion siehe die Hintergrundinformationen.
- [6] a) J. Wessel, E. Lork, R. Mews, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2565–2567; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2376–2378; b) S. Harder, M. H. Prosenc, U. Rief, *Organometallics* **1996**, *15*, 118–122; c) T. Kähler, F. Olbrich, private Mitteilung an die Cambridge Structural Database, **2002** (CCDC-184336).
- [7] a) W. J. Evans, M. S. Sollberger, J. L. Shreeve, J. M. Olofson, J. H. Hain Jr., J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2492–2501; b) B. Wilde, F. Olbrich, private Mitteilung an die Cambridge Structural Database, **2004** (CCDC-230435); c) E. Y. Njua, A. Steiner, L. Stahl, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3301–3306.
- [8] a) M. G. Davidson, D. Stalke, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1265–1267; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1226–1227; b) D. R. Armstrong, M. J. Duer, M. G. Davidson, D. Moncrieff, C. A. Russel, C. Stourton, A. Steiner, D. Stalke, D. S. Wright, *Organometallics* **1997**, *16*, 3340–3351; c) M. A. Beswick, H. Gornitzka, J. Kärcher, M. E. G. Mosquera, J. S. Palmer, P. R. Raithby, C. A. Russel, D. Stalke, A. Steiner, D. S. Wright, *Organometallics* **1999**, *18*, 1148–1153; d) D. R. Armstrong, S. C. Ball, D. Barr, W. Clegg, D. J. Linton, L. C. Kerr, D. Moncrieff, P. R. Raithby, R. J. Singer, R. Snaith, D. Stalke, A. E. H. Wheatley, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2505–2511.
- [9] a) T. Kähler, U. Behrens, S. Neander, F. Olbrich, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *649*, 50–54; b) M. L. Cole, C. Jones, P. C. Junk, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 896–905; c) M. García-Castro, A. Martín, M. Mena, Y. Carlos, *Organometallics* **2004**, *23*, 1469–1500.
- [10] V. Rayón, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4693–4707.
- [11] a) S. Harder, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 17–66; b) P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 969–990; c) O. Kwon, M. L. McKee, *Computational Organometallic Chemistry* (Hrsg.: T. R. Cundari), Marcel Dekker, New York, **2001**, S. 403; d) T. Stey, D. Stalke, *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, Chichester, **2004**, S. 47–120.
- [12] a) R. Michel, T. Nack, R. Neufeld, J. M. Dieterich, R. A. Mata, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 762–766; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 734–738; b) R. Michel, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Organometallics* **2011**, *30*, 4379–4386; c) R. Michel, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Organometallics* **2010**, *29*, 6169–6171.
- [13] a) 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 Ex-*

perimental or Theoretical Structure Factors, **2006**; b) R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules – A Quantum Theory*, Oxford University Press, New York, **1990**; siehe die Hintergrundinformationen für die Details der Verfeinerung und die QTAIM-Ergebnisse.

[14] Die Suche umfasste alle Strukturen des Typs L_3MCp (mit der einzigen Einschränkung, dass Cp die Formel C_5H_5 hat und L ein beliebiger C-, N- oder O-zentrierter Ligand ist).

[15] R. I. Cooper, A. L. Thompson, D. J. Watkin, *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, *43*, 1100–1107.

[16] a) S. Alexandratos, A. Streitwieser, Jr., H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7959–7962; b) K. C. Waterman, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3138–3140.

[17] a) H. J. Werner, F. R. Manby, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8149–8160; b) T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023; c) B. P. Prascher, D. E. Woon, K. A. Peterson, T. H. Dunning, Jr., A. K. Wilson, *Theor. Chim. Acta* **2011**, *128*, 69–82; d) H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, *MOLPRO, Version 2012.1, a package of ab initio programs*, **2012**; <http://www.molpro.net>.

[18] A. Jana, D. Leusser, I. Objartel, H. W. Roesky, D. Stalke, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5458–5463.

[19] A. I. Stash, K. Tanaka, K. Shiozawa, H. Makino, V. G. Tsirelson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2005**, *61*, 418–428.

[20] a) L. J. Farrugia, C. Evans, D. Lentz, M. Roemer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1251–1268; b) A. O. Borissova, M. Y. Antipin, K. A. Lyssenko, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10845–10851; c) H. A. Sparkes, A. B. Chaplin, A. S. Wellerb, J. A. K. Howard, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2010**, *66*, 503–514; d) A. M. Makal, D. Plażuk, J. Zakrzewski, B. Misterkiewicz, K. Woźniak, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4046–4059.

[21] A. M. Pendás, E. Francisco, M. A. Blanco, C. Gatti, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9362–9371.

[22] a) F. L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129–138; b) M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19–32.

[23] J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Chem. Commun.* **2007**, 3814–3816.

[24] S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *CrystalExplorer 3.0*, Perth, Australien, **2005–2009**.

[25] S. Harder, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1852–1861.

[26] Die Deformationsdichte ist die Differenz zwischen der Dichte des sphärischen Atommodells und des nichtsphärischen Atommodells, das aus dem Multipolmodell erhalten wurde. Diese kann also als Näherung der ValenzdichteVerteilung im Modell aufgefasst werden.

[27] a) C. Gatti in *Structure and Bonding* (Hrsg.: D. Stalke), Springer, Berlin, **2012**, S. 193–286; b) R. F. W. Bader, C. Gatti, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *287*, 233–238.

[28] a) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746; b) J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211–7218; c) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736–1740.