

Dilithiumhexaorganozinn(IV)-Verbindungen**

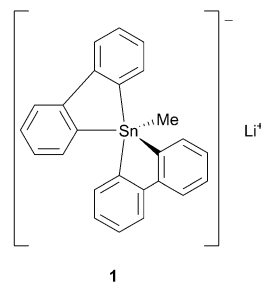
Ireen Schrader, Kornelia Zeckert* und Stefan Zahn*

Abstract: Die Hyperkoordination von Hauptgruppenelementen, wie der schweren Gruppe-14-Elemente Silicium, Germanium, Zinn und Blei, erfordert im Allgemeinen stark elektronegative Liganden oder die Anwesenheit von Donoratomen. Wir berichten über zwei Hexaarylzinn(IV)-Dianionen, die in Form ihrer Dilithiumsalze $[\text{Li}_2(\text{thf})_2\{\text{Sn}(\text{2-py}^{\text{Me}})_6\}]$ ($\text{py}^{\text{Me}} = \text{C}_5\text{H}_3\text{N-5-Me}$) (**2**) und $[\text{Li}_2\{\text{Sn}(\text{2-py}^{\text{OtBu}})_6\}]$ ($\text{py}^{\text{OtBu}} = \text{C}_5\text{H}_3\text{N-6-OtBu}$) (**3**) synthetisiert und charakterisiert wurden. Unter inerten Bedingungen weisen beide Verbindungen sowohl in Lösung als auch in kristalliner Form eine hohe Stabilität auf. Theoretische Rechnungen an Verbindung **2** zeigen die Bildung sechs stark polarisierter, kovalenter Zinn-Kohlenstoff-Bindungen, die auf einen maßgeblichen Beitrag des 5s-Valenzorbitals am Zinnatom zurückzuführen sind.

Hyperkoordination ist die Eigenschaft von Hauptgruppenelementen, in ihren molekularen Verbindungen mehr Liganden zu binden, als es für das Erreichen eines Elektronenoktetts notwendig wäre. Im Unterschied zum Kohlenstoff können die schwereren Elemente der Gruppe 14 sehr leicht ihre Vierfachkoordination überschreiten.^[1] So gibt es eine Vielzahl neutraler wie ionischer Organylverbindungen, insbesondere des Zinns, in denen das zentrale Atom Koordinationszahlen von fünf, sechs oder auch sieben einnehmen kann, wenn wenigstens ein stark elektronegativer Substituent zugegen ist oder wenn im Liganden vorhandene Donoratome intra- oder auch intermolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen erzielen.^[2]

Fünffach koordinierte Zinn(IV)-Verbindungen, die ausschließlich Zinn-Kohlenstoff-Bindungen aufweisen, gelten als Schlüsselintermediate in den weitverbreiteten Zinn-Lithium-Austauschreaktionen.^[3,4] Obwohl mit Tieftemperatur-NMR-spektroskopischen Untersuchungen die Existenz solcher Verbindungen bereits vor einiger Zeit belegt werden konnte,^[5] sind sie nach wie vor wenig erforscht. Zudem scheint eine Isolierung aufgrund ihrer hohen Labilität extrem erschwert. Während für das leichtere Silicium mittlerweile

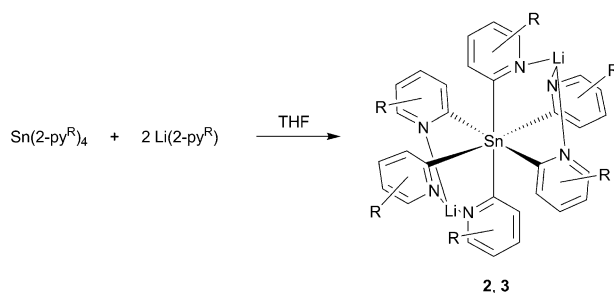
einige Beispielverbindungen bekannt sind,^[6] ist das methylierte Spirobistannafluoren **1** der bisher einzige isolierte Pentaorganozinn(IV)-Komplex.^[7] Darüber hinaus schien die



Existenz von Verbindungen mit mehr als fünf organischen Liganden fraglich.

Uns ist nun die Synthese der thermisch stabilen zwitterionischen Zinn(IV)-Verbindungen $[\text{Li}_2(\text{thf})_n\{\text{Sn}(\text{2-py}^{\text{R}})_6\}]$ ($\text{py}^{\text{R}} = \text{C}_5\text{H}_3\text{N-5-Me}$, $n = 2$ (**2**); $\text{C}_5\text{H}_3\text{N-6-OtBu}$, $n = 0$ (**3**)) gelungen, in denen das zentrale Zinnatom sechs elektronenreiche Aryl-Liganden an sich zu binden vermag unter gleichzeitiger Koordination der Gegenionen durch die Hexaarylzinn(IV)-Dianionen.

Die Komplexe **2** und **3** wurden aus der Reaktion von $\text{Sn}(\text{2-py}^{\text{R}})_4$ ^[8] und zwei Äquivalenten (2-Pyridyl)lithium bei -60°C bzw. Raumtemperatur in 52 % und 76 % Ausbeute isoliert (Schema 1). Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus



Schema 1. Synthese der Hexakis(2-pyridyl)zinn(IV)-Verbindungen ($\text{R} = \text{Me}$ (**2**), OtBu (**3**); ohne THF-Liganden in **2**).

rötlich-braunen, gesättigten Tetrahydrofuranlösungen wurden **2**^[9] und **3** als gelbe bzw. farblose kristalline Verbindungen erhalten. Die luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen schmelzen in unter N_2 -Atmosphäre versiegelten Kapillaren erst bei 137°C (**2**) und 167°C (**3**) mit einhergehender Zersetzung.

Die aus Röntgenbeugung am Einkristall erhaltenen Strukturdaten^[10] liefern einen im Wesentlichen ähnlichen

[*] M. Sc. I. Schrader, Dr. K. Zeckert
Institut für Anorganische Chemie, Universität Leipzig
Johannisallee 29, 04103 Leipzig (Deutschland)
E-Mail: zeckert@uni-leipzig.de

Dr. S. Zahn
Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische
Chemie, Universität Leipzig
Linnéstraße 2, 04103 Leipzig (Deutschland)
E-Mail: stefan.zahn@uni-leipzig.de

[**] Das Projekt wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (I.S., K.Z.) und den Europäischen Sozialfonds (S.Z.) finanziert. Wir danken R. Zäbe und M. Findeisen für die Messung der NMR-Spektren und F. Glasneck für synthetische Arbeiten.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201406260> zu finden.

Aufbau beider Komplexe im Festkörper. Die Molekülstrukturen von **2** und **3** bestehen aus einem zentralen $[\text{Sn}(2\text{-py}^{\text{R}})_6]^{2-}$ -Dianion, in welchem die zwei Li^+ -Kationen symmetrisch über die N-Donoratome von jeweils drei Pyridin-Ringen koordiniert werden. Im Unterschied zu Komplex **3** (siehe die Hintergrundinformationen) werden in **2** die Lithiumatome zusätzlich von einem Molekül THF koordinativ abgesättigt (Abbildung 1). Ein ähnlicher zwitterionischer

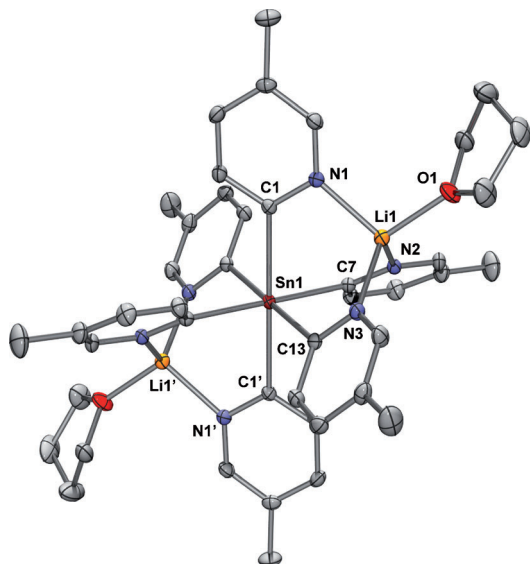


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** (Schwingungsellipsoide mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ohne Wasserstoffatome und solvatisierende THF-Moleküle). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sn1–C1 2.293(2), Sn1–C7 2.291(2), Sn1–C13 2.305(2), Sn1...Li1 3.368(4), Li1–N1 2.027(4), Li1–N2 2.031(4), Li1–N3 2.015(4), Li1–O1 1.967(4); C1–Sn1–C7 91.88(7), C7–Sn1–C13 92.00(7), C1–Sn1–C13 92.04(7), C1–Sn1–C1' 180.0, C7–Sn1–C7' 180.0(1), C13–Sn1–C13' 180.0(1), N1–Li1–N2 106.8(2), N1–Li1–N3 107.4(2), N2–Li1–N3 107.6(2); symmetrieäquivalente Atome erzeugt durch: $-x+2$, $-y$, $-z$.

Aufbau findet sich auch in den Kristallstrukturen der verwandten (2-Pyridyl)zinn(II)-Verbindungen,^[11] wohingegen in **1**^[7a] das Lithiumkation von der anionischen Einheit getrennt vorliegt. In Verbindung **2** befindet sich das Zinnatom in einer nahezu idealen oktaedrischen Koordinationssphäre. Die $\text{Sn}-\text{C}_{\text{ipso}}$ -Bindungslängen unterscheiden sich nur geringfügig voneinander und sind mit 2.291(2)–2.305(2) Å wesentlich länger als gewöhnliche kovalente Zinn-Kohlenstoff-Bindungen (2.14 Å).^[12] Die $\text{C}_{\text{ipso}}-\text{Sn}-\text{C}_{\text{ipso}}$ -Bindungswinkel betragen durchschnittlich 91.97(7)° sowie 180.0(1)°. Für **3** wurden vergleichbare Bindungslängen und Bindungswinkel gefunden.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass die Molekülstruktur beider Komplexe im Festkörper auch in Lösung erhalten bleibt. Entsprechend werden in den $^{119}\text{Sn}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren ausschließlich Signale bei $\delta = -541$ ppm (**2**) sowie $\delta = -555$ ppm (**3**) beobachtet, die eine wesentlich höhere Abschirmung im Vergleich zu Pentaorganozinn(IV)-Verbindungen (–250 bis –350 ppm) anzeigen.^[4,5,7] Für in situ gebildetes $[\text{Sn}(\text{CN})_6]^{2-}$ wurde hingegen eine Hochfeldresonanz von $\delta = -916$ ppm beobachtet.^[12] Die

$^1J_{\text{Sn-C}}$ -Kopplungskonstanten von ca. 430 Hz für **2** und **3** sind deutlich kleiner als die für die Ausgangsverbindungen $\text{Sn}(2\text{-py}^{\text{R}})_4$ ermittelten Werte von ca. 690 Hz. Die ^1H -NMR-Spektren von **2** und **3** zeigen jeweils nur einen Signalsatz für aromatische Protonen, was mit einer idealen Oktaedersymmetrie am Zinnatom im Einklang steht. Darüber hinaus sind **2** und **3** in Lösung stabil und unterliegen in THF auch bei höheren Temperaturen ($\leq 65^\circ\text{C}$) keiner Zinn-Kohlenstoff-Bindungsdissoziation. Zudem konnte eine Bildung entsprechender Pentaorganostannate weder in Mischungsexperimenten von **2** oder **3** mit $\text{Sn}(2\text{-py}^{\text{R}})_4$ noch bei Zugabe eines Äquivalents $\text{Li}(2\text{-py}^{\text{R}})$ zum jeweiligen $\text{Sn}(2\text{-py}^{\text{R}})_4$ nachgewiesen werden.

Einen weiteren Hinweis zur außergewöhnlichen Stabilität der sechsfach koordinierten Komplexe lieferten Dichtefunktionalrechnungen (B3LYP-D2/def2-TZVP//BP86-D2(RI)/def2-TZVP), die ergaben, dass die Freie Reaktionsenthalpie bei der Bildung von **2** aus dem Stannan $\text{Sn}(2\text{-py}^{\text{Me}})_4$ und (2-Pyridyl)lithium in THF -272.9 kJ mol^{–1} beträgt.

Um die Bindungsverhältnisse in den Hexaarylzinn(IV)-Verbindungen aufzuklären, wurde die elektronische Struktur von **2** untersucht (siehe die Hintergrundinformationen). Aus der von Weinhold entwickelten Partialladungsanalyse („natural population analysis“, NPA)^[13] ergibt sich eine Ladung (q^{NPA}) von +1.36 am Zinnatom, wohingegen die Ladung am gebundenen Kohlenstoff unerwartet klein ist (q^{NPA} von –0.09). Die quantenchemische Analyse der Wellenfunktion lässt einen signifikanten kovalenten $\text{Sn}-\text{C}_{\text{ipso}}$ -Bindungsanteil erkennen (Wiberg-Bindungsindex:^[14] 0.54, und SEN („shared electron number“) für zwei Zentren:^[15] 0.66).

Drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindungen konnten in Übereinstimmung zu vergleichbaren hyperkoordinierten Verbindungen der Hauptgruppenelemente der dritten Periode nicht nachgewiesen werden.^[16–18] Die NBO-Populationsanalyse („natural bond orbital“) identifizierte eine Struktur mit sechs stark polarisierten $\sigma\text{-Sn}-\text{C}_{\text{ipso}}$ -Bindungen als die am besten geeignete Lewis-Struktur zur Beschreibung der Wellenfunktion,^[19] wobei das 5s-Valenzorbital der NAO-Analyse („natural atomic orbital“) einen wesentlichen Beitrag erbringt (Abbildung 2). Im Unterschied zu den Verbindungen der Hauptgruppenelemente der dritten Periode ist eine Beteiligung der 5d-Orbitale des Zinns an der Stabilisierung der Hyperkoordination durch Kontraktion der Metall-Ligand-Bindung nahezu vernachlässigbar. Der Gesamtenergieunterschied zwischen der Berechnung mit der TZV-Basis (ohne d-Orbitale) und der TZVPP-Basis (mit d-Orbitalen) beträgt für **2** lediglich 14.6 kJ mol^{–1}. Ferner ist die Besetzung der 5d-NAOs mit $n_e = 0.01$ äußerst gering. Zum Vergleich: In hyperkoordinierten Verbindungen der Hauptgruppenelemente der dritten Periode werden durchschnittlich mehr als 0.2 Elektronen in den 3d-NAOs gefunden, und die über das Variationsprinzip und der Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO) bestimmte Stabilisierungsenergie durch die 3d-Orbitale beträgt mehr als 400 kJ mol^{–1}.^[20]

Zweifellos sorgt die intramolekulare Koordination der Lithiumkationen in beiden Verbindungen **2** und **3** für eine effektive Ladungsseparation zwischen Anion und Kationen und trägt somit zur Bildung und Stabilisierung des Hexaaryldianions bei. In einem ersten Experiment konnte bereits gezeigt werden, dass **3** mit ZnCl_2 unter milden Bedingungen

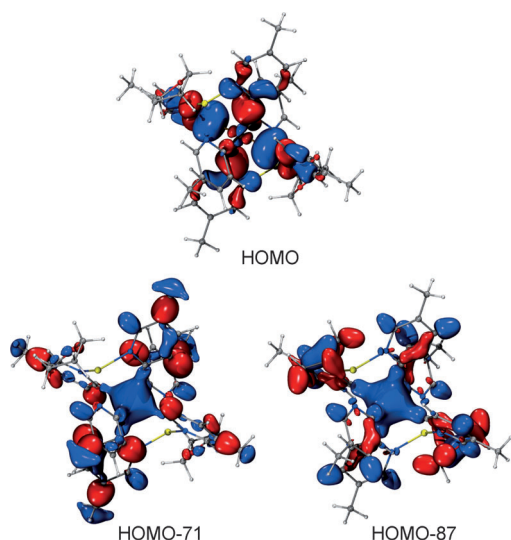


Abbildung 2. Darstellung ausgewählter Molekülorbitale der Verbindung **2** (Isofläche bei 0.03 eÅ^{-3}). HOMO–71 und HOMO–87 spiegeln eine kovalente Wechselwirkung des 5s-Valenzorbitals am Zinnatom mit den 2p-Atomorbitalen der C_{ipso} -Kohlenstoffatome wider.

zu $\text{Sn}(2\text{-py}^{\text{OrBu}})_4$ und dem mit N,N,N',N' -Tetramethylethylen-diamin stabilisierten $\text{ZnCl}(2\text{-py}^{\text{OrBu}})$ (**4**) reagiert.^[21] Weitere Untersuchungen zur Bewertung dieser hyperkoordinierten Verbindungen als milde Arylübertragungsreagentien werden angestrebt.

Experimentelles

Alle Arbeitsschritte wurden unter striktem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in Stickstoff-Schutzgasatmosphäre unter Verwendung der Schlenk-Technik ausgeführt.

2: Zu einer auf -60°C gekühlten Lösung von $\text{Li}(2\text{-py}^{\text{Me}})$ (hergestellt aus 2-Brom-5-methylpyridin (0.59 g, 3.4 mmol) und $n\text{BuLi}$ (2.1 mL, 1.6 M in n -Hexan) in 20 mL Diethylether) wurde eine Suspension von $[\text{Sn}(2\text{-py}^{\text{Me}})_4\text{LiCl}]$ (0.90 g, 1.7 mmol) in 10 mL Diethylether gegeben. Unter Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung etwa 3 Stunden gerührt. Dabei bildete sich ein hellgelber Niederschlag, der durch Filtration gesammelt und in THF aufgenommen wurde. Nach Einengen der Lösung konnten bei Raumtemperatur gelbe Kristalle der Verbindung **2** erhalten werden. Ausbeute: 0.73 g (52 %). Smp.: 137°C (Zersetzung). C,H,N-Analyse (%) berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{N}_6\text{O}_2\text{Li}_2\text{Sn}$: C 63.71, H 6.32, N 10.13; gefunden C 63.63, H 6.46, N 10.25. ^1H -NMR (400.1 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 295 K, TMS): $\delta = 1.69$ (br s, 8H, thf, CH_2), 2.05 (s, 36H, Me), 3.54 (br s, 8H, thf, OCH_2), 6.51 (s, 12H, py), 8.34 ppm (s, 6H, py); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.49 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K, TMS): $\delta = 18.7$ (Me), 26.6 (thf), 68.4 (thf), 126.5 (py), 131.7 ($^3J_{\text{C-Sn}} = 31 \text{ Hz}$, py), 134.6 ($^2J_{\text{C-}^{119}\text{Sn}} = 78 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{C-}^{117}\text{Sn}} = 76 \text{ Hz}$, py), 147.0 ($^3J_{\text{C-Sn}} = 45 \text{ Hz}$, py), 204.1 ppm ($^1J_{\text{C-}^{119}\text{Sn}} = 436 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{C-}^{117}\text{Sn}} = 417 \text{ Hz}$, C_{ipso}); ^7Li -NMR (155.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 295 K, TMS): $\delta = 3.3$ ppm. $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.2 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 295 K, TMS): $\delta = -541$ ppm.

3: $\text{Li}(2\text{-py}^{\text{OrBu}})$ (0.25 g, 1.58 mmol) wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung von $\text{Sn}(2\text{-py}^{\text{OrBu}})_4$ (0.57 g, 0.79 mmol) in THF (15 mL) gegeben. Die dunkelbraune Reaktionsmischung wurde etwa 10 min bei Raumtemperatur gerührt, eingengt und über Nacht bei -18°C gelagert. Verbindung **3** wurde in Form farbloser Kristalle erhalten. Ausbeute: 0.6 g (72 %). Smp.: 163°C . C,H,N-Analyse (%) berechnet für $\text{C}_{55}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_6\text{Li}_2\text{Sn}$: C 62.74, H 7.02, N 8.13; gefunden C 62.42, H 7.02, N 8.09. ^1H -NMR (400.1 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 296 K, TMS): $\delta = 1.47$ (s, 54H, CMe_3), 6.35 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5 \text{ Hz}$, 6H, py), 6.43 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5 \text{ Hz}$,

6H, py), 6.80 ppm (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5 \text{ Hz}$, 6H, py); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K, TMS): $\delta = 30.0$ (CMe_3), 79.3 (CMe_3), 110.8 (py), 130.6 ($^2J_{\text{C-Sn}} = 73 \text{ Hz}$, py), 134.0 ($^2J_{\text{C-Sn}} = 33 \text{ Hz}$, py), 160.9 ($^3J_{\text{C-Sn}} = 45 \text{ Hz}$, py), 206.2 ppm ($^1J_{\text{C-}^{119}\text{Sn}} = 425 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{C-}^{117}\text{Sn}} = 406 \text{ Hz}$, C_{ipso}); ^7Li -NMR (155.5 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 296 K, TMS): $\delta = 4.4$ ppm; $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (149.2 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 297 K, TMS): $\delta = -555$ ppm ($^1J_{\text{Sn-C}} = 434 \text{ Hz}$).

Eingegangen am 16. Juni 2014,
veränderte Fassung am 30. Juli 2014
Online veröffentlicht am 14. Oktober 2014

Stichwörter: Computerchemie · Hyperkoordinierte Verbindungen · Metallat-Komplexe · Pyridyl-Liganden · Zinn

- [1] a) K. Akiba, M. Yamashita, Y. Yamamoto, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10644–10645; b) M. Yamashita, Y. Yamamoto, K. Akiba, D. Hashizume, F. Iwasaki, N. Takagi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4354–4371; c) K. Akiba, Y. Moriyama, M. Mizozoe, H. Inohara, T. Nishii, Y. Yamamoto, M. Minoura, D. Hashizume, F. Iwasaki, N. Takagi, K. Ishimura, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5893–5901; d) T. Yamaguchi, Y. Yamamoto, D. Kinoshita, K. Akiba, Y. Zhang, C. A. Reed, D. Hashizume, F. Iwasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6894–6895.
- [2] Übersichtsartikel: Y. I. Baukov, S. N. Tandura, in *The Chemistry of Organic Germanium, Tin and Lead Compounds*, Vol. 2, Part 1 (Hrsg.: Z. Rappoport), Wiley, Chichester, UK, **2002**, S. 963–1239.
- [3] A. G. Davies in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. II (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, New York, **1995**.
- [4] A. J. Ashe III, L. L. Lohr, S. M. Al-Taweel, *Organometallics* **1991**, *10*, 2424–2431.
- [5] a) H. J. Reich, N. H. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2102–2103; b) H. J. Reich, N. H. Phillips, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 1021–1026; c) H. J. Reich, J. P. Borst, M. B. Coplien, N. H. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6577–6579.
- [6] Übersichtsartikel: E. P. A. Couzijn, J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1273–1278.
- [7] a) M. Saito, S. Imaizumi, T. Tajima, K. Ishimura, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10974–10975; b) M. Saito, S. Imaizumi, T. Tajima, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2153–2157.
- [8] Für $\text{py}^{\text{R}} = \text{C}_5\text{H}_3\text{N-5-Me}$ wurde das Tetrakis(2-pyridyl)stannan in Form des LiCl-koordinierenden Komplexes $[\text{Sn}(2\text{-py}^{\text{R}})_4\text{LiCl}]$ erhalten und ohne weitere Aufarbeitung verwendet.
- [9] Verbindung **2** kristallisiert mit zwei Molekülen THF in der Elementarzelle. Der Solvatkomplex **2·2THF** wurde vor der Bestimmung der Elementaranalyse im Vakuum getrocknet und das solvatisierende THF vollständig entfernt.
- [10] Für Informationen zur Kristallstrukturbestimmung von **2·2THF** und **3** siehe Hintergrundinformationen. CCDC-1002115 (**2·2THF**) und -1002114 (**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] a) K. Zeckert, S. Zahn, B. Kirchner, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2638–2640; b) K. Zeckert, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14101–14106.
- [12] K. B. Dillon, A. Marshall, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 315–317.
- [13] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.
- [14] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083–1096.
- [15] C. Ehrhardt, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1985**, *68*, 231–245.

- [16] M. Häser, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7311–7325.
 - [17] J. Molina Molina, J. A. Dobado, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 328–337.
 - [18] R. Ponec, G. Yuzhakov, D. L. Cooper, *Theor. Chem. Acc.* **2004**, *112*, 419–430.
 - [19] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
 - [20] a) A. E. Reed, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1434–1445; b) A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3586–3593.
 - [21] Für Informationen zur Kristallstrukturbestimmung von **4** siehe die Hintergrundinformationen. CCDC-1006855 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
-