

# Kohlenstoff-Extrusion/Cluster-Kontraktion: Synthese des fluorierten Cyano-*closo*-undecaborats $K_2[3\text{-NC-}closo\text{-B}_{11}\text{F}_{10}]^{2-}$

Maik Finze\*

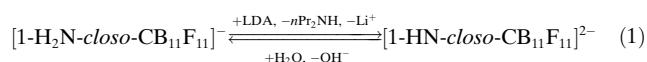
Bereits im Jahr 1966 wurde über das einfachste *closo*-Undecaborat  $[B_{11}H_{11}]^{2-}$  berichtet,<sup>[1]</sup> und in den letzten Jahren wurden verbesserte Synthesen entwickelt.<sup>[2]</sup> Salze mit den perhalogenierten Anionen  $[B_{11}Hal_{11}]^{2-}$  (Hal = Cl, Br, I)<sup>[3]</sup> und einigen teilhalogenierten Anionen wurden hergestellt.<sup>[1,2,4]</sup> Über fluorierte Derivate wurde bislang jedoch nicht berichtet,<sup>[2]</sup> was nicht verwundert, denn  $[B_{11}H_{11}]^{2-}$  und seine Derivate weisen in der Regel eine deutlich geringere chemische Stabilität auf als  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ ,  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  und verwandte Spezies.<sup>[2]</sup> Bereits die Fluorierung von  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  ist schwierig, da HF wegen der Säureempfindlichkeit des Anions als Fluorierungsmittel ausgeschlossen ist.<sup>[5]</sup> Nur vom stabilsten Vertreter der *closo*-Borate  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  sind Salze mit dem entsprechenden perfluorierten Anion  $[B_{12}F_{12}]^{2-}$  bekannt.<sup>[6,7]</sup>

Die Chemie der Monocarpa-*closo*-dodecaborate ist Gegenstand intensiver Forschung, da sie für eine Reihe von Anwendungen von Interesse sind.<sup>[8,9]</sup> Dies ist unter anderem darauf zurückzuführen, dass ihre Eigenschaften durch die Wahl der Substituenten am C-Atom und an den B-Atomen vielseitig variiert werden können.<sup>[9]</sup> Anwendungsbeispiele finden sich in der Medizin,<sup>[10]</sup> bei der Stabilisierung reaktiver Kationen<sup>[9,11–13]</sup> und für ionische Flüssigkeiten.<sup>[9,14]</sup> Wichtige Vertreter sind halogenierte Monocarpa-*closo*-dodecaborate, die wegen ihrer großen chemischen und thermischen Stabilität als schwach koordinierende Anionen genutzt werden.<sup>[11–13,15]</sup>

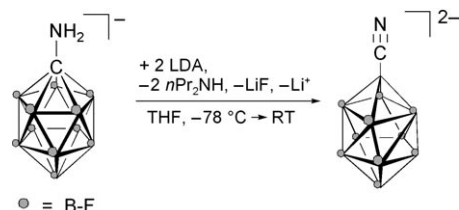
Kürzlich wurde von uns die Synthese des ersten funktionalisierten fluorierten Monocarpa-*closo*-dodecaborats,  $K[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]$ , beschrieben.<sup>[16]</sup> Untersuchungen der Reaktivität haben sowohl Parallelen zu Salzen des  $[1\text{-H-}closo\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^{-}$ -Ions aufgezeigt (in wässriger KOH-Lösung werden zwei Fluorliganden gegen Hydroxygruppen ausgetauscht) als auch gegensätzliches Verhalten deutlich gemacht (in wässrigen Säuren ist das Aminocarborat-Anion instabil).<sup>[16]</sup>

Da eine Derivatisierung von  $[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^{-}$  am Stickstoff in  $H_2O$  unter basischen Bedingungen nicht möglich

ist, wurden andere Reaktionen untersucht. So gelingt die Deprotonierung des Aminocarborat-Anions in Dimethoxyethan oder Tetrahydrofuran mit stöchiometrischen Mengen einer Alkylolithiumverbindung oder mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) [Gl. (1)]. Diese Reaktion ist reversibel:  $[1\text{-HN-}closo\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^{2-}$  reagiert mit Wasser zum entsprechenden Amin.



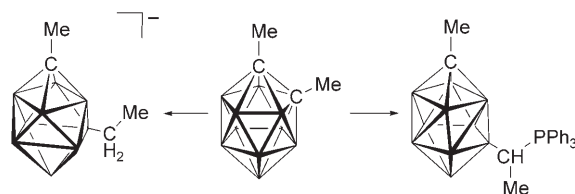
Die Zugabe von zwei Äquivalenten LDA oder einer Alkylolithium-Verbindung resultiert in einer weiteren Deprotonierung. Sofort schließt sich eine unerwartete Reaktion an, in der das nicht beobachtete lithiierte Intermediat unter Abgabe von  $F^{-}$  bzw.  $LiF$  zum Cyanoborat-Dianion  $[NC\text{-}closo\text{-B}_{11}\text{F}_{10}]^{2-}$  umlagert (Schema 1). Im Verlauf dieser Umlagerung



**Schema 1.** Kohlenstoff-Extrusion/Cluster-Kontraktion von  $[1\text{-H}_2\text{N-}closo\text{-CB}_{11}\text{F}_{11}]^{-}$  zu  $[3\text{-NC-}closo\text{-B}_{11}\text{F}_{10}]^{2-}$ .

wird das C-Atom aus dem Ikosaeder extrudiert, und der Cluster wird von einem zwölffatomigen *closo*-Käfig in ein *closo*-Undecaborat-Dianion überführt. Nach unserem Kenntnisstand gibt es bislang keine analoge konzertierte Kohlenstoff-Extrusions-/Cluster-Kontraktions-Reaktion.

Eine entfernte Ähnlichkeit besteht zu den Umwandlungen von 1,2-Me<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> zu  $[1\text{-Me-6-Et-1-}closo\text{-CB}_9\text{H}_9]^{-}$ <sup>[17]</sup> und zu 2-Me-3-{CHMe(PPh<sub>3</sub>)}-2-*closo*-CB<sub>10</sub>H<sub>9</sub> (Schema 2),<sup>[18]</sup> bei denen es sich allerdings um mehrstufige Reaktionen handelt.



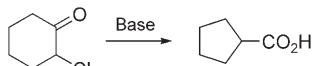
**Schema 2.** Mehrstufige Umwandlung von 1,2-Me<sub>2</sub>-1,2-*closo*-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub> zu  $[1\text{-Me-6-Et-1-}closo\text{-CB}_9\text{H}_9]^{-}$  (links)<sup>[17]</sup> und 2-Me-3-{CHMe(PPh<sub>3</sub>)}-2-*closo*-CB<sub>10</sub>H<sub>9</sub> (rechts).<sup>[18]</sup>

[\*] Dr. M. Finze  
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf  
Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf (Deutschland)  
Fax: (+49) 211-8114146  
E-Mail: maik.finze@uni-duesseldorf.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (FCI) finanziell unterstützt. Der Autor dankt Prof. W. Frank für die großzügige Unterstützung sowie E. Hammes, P. Roloff, Dr. G. J. Reiss und Dr. P. Tommes für technische Hilfe.

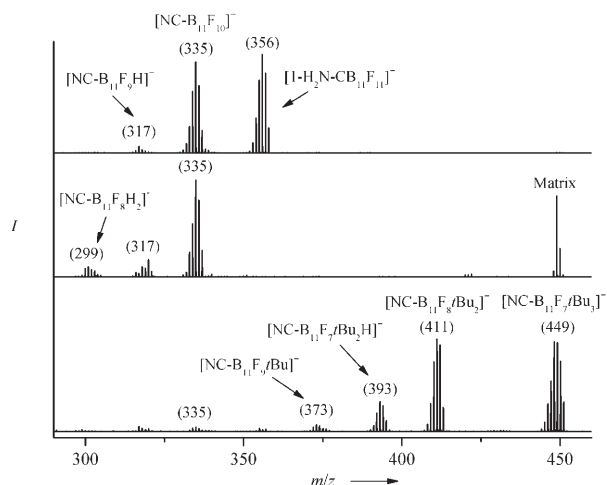
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Auch in der Kohlenstoff-Chemie ist keine analoge Reaktion von primären Aminen bekannt. Verwandt ist die von uns beschriebene Kohlenstoff-Extrusion/Cluster-Kontraktion, wenn auch mechanistisch unterschiedlich, mit der Favorskii-Umlagerung, bei der  $\alpha$ -Halogenketone in Carbonsäuren oder Carbonsäurederivate umgewandelt werden (Schema 3).<sup>[19,20]</sup>



**Schema 3.** Beispiel einer Favorskii-Umlagerung.<sup>[19,20]</sup>

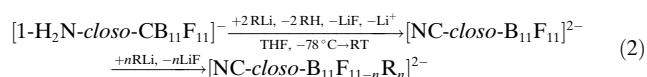
Die in geringen Mengen im Startmaterial vorhandenen Anionen  $[1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{F}_{10}\text{H}]^-$  und  $[1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{F}_9\text{H}_2]^-$  reagieren wie das vollständig fluoriierte Anion. Die Anionen  $[\text{NC-closo-B}_{11}\text{F}_{10-n}\text{H}_n]^{2-}$  ( $n = 1, 2$ ) wurden NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch nachgewiesen (Abbildung 1). Erste Versuche, weitere Aminocarbo-



**Abbildung 1.** MALDI-Massenspektren der Produkte der Umsetzungen von  $\text{K}[1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{F}_{11}]$  mit 1.5 Äquivalenten  $t\text{BuLi}$  (oben), mit 2.7 Äquivalenten LDA (Mitte) und mit 4–5 Äquivalenten  $t\text{BuLi}$  (unten) (die Verunreinigungen mit BH-Gruppen sind auf die Verunreinigungen in  $\text{K}[1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{F}_{11-n}\text{H}_n]$  ( $n = 1, 2$ ) im Startmaterial zurückzuführen).

rate wie  $[1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ ,<sup>[21]</sup>  $[1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{I}_{11}]^-$ <sup>[22]</sup> und  $[1\text{-H}_2\text{N-2-F-closo-CB}_{11}\text{H}_{10}]^-$ <sup>[23]</sup> in die entsprechenden Cyano-closo-undecaborate umzuwandeln, waren erfolglos, was auf eine Sonderstellung hochfluorierter Borcluster hindeutet.

Werden mehr als zwei Äquivalente einer Alkylolithiumverbindung zu einer Lösung von  $\text{K}[1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{F}_{11}]$  gegeben, so bleibt die Reaktion nicht auf der Stufe von  $[\text{NC-closo-B}_{11}\text{F}_{10}]^{2-}$  stehen. Nach und nach werden die Fluorliganden gegen Alkylgruppen ersetzt, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Substitutionsgrad abnimmt [Gl. (2);  $\text{R} = \text{Me}, n\text{Bu}, t\text{Bu}; n = 1\text{--}7$ ].

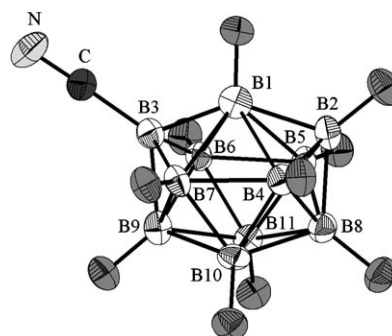


Der Austausch eines Fluorliganden eines *closo*-Borclusters oder Carba-*closo*-borclusters durch Reaktion mit einer Alkylolithiumverbindung wurde bislang nicht beobachtet. Pd-katalysierte Kupplungsreaktionen von iodierten Borclustern mit Grignard-Reagentien und verwandten Spezies sind die einzigen Beispiele von Reaktionen, bei denen ein Halogenligand eines Borclusters durch einen Organylsubstituenten ersetzt werden konnte.<sup>[9,24–27]</sup>

Im Fall eines Überschusses von Methylolithium wurde der Ersatz von bis zu sieben Fluorliganden durch Methylgruppen (d.h. unter Bildung von  $[\text{NC-closo-B}_{11}\text{F}_3\text{Me}_7]^{2-}$ ) durch MALDI-Massenspektrometrie nachgewiesen. In Abbildung 1 ist exemplarisch das Massenspektrum eines Produktgemischs einer Reaktion von  $t\text{BuLi}$  mit  $\text{K}[1\text{-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{F}_{11}]$  dargestellt.

Das Salz  $\text{K}_2[3\text{-NC-closo-B}_{11}\text{F}_{10}]$  wurde als farbloser Feststoff isoliert, der thermisch bis  $137^\circ\text{C}$  stabil ist (DSC-Messung) und an der Luft gehandhabt werden kann. Die Wellenzahl der C-N-Streckschwingung ist mit  $2199\text{ cm}^{-1}$  vergleichbar mit dem Wert von  $\text{Cs}_2[1,12\text{-(NC)}_2\text{-closo-B}_{12}\text{H}_{10}]$  ( $2200\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[28]</sup>

In  $\text{K}_2[3\text{-NC-closo-B}_{11}\text{F}_{10}]$ , das in der monoklinen Raumgruppe  $\text{C}2/c$  kristallisiert,<sup>[29]</sup> ist die CN-Gruppe an das B-Atom in der 3-Position des  $\text{B}_{11}$ -Oktadecaeders gebunden (Abbildung 2). Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung



**Abbildung 2.** Das  $[3\text{-NC-closo-B}_{11}\text{F}_{10}]^{2-}$ -Anion in der Kristallstruktur von  $\text{K}_2[\text{NC-closo-B}_{11}\text{F}_{10}]$  (Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

mit Ergebnissen aus DFT-Rechnungen,<sup>[30]</sup> die zeigen, dass es sich bei diesem Isomer um das stabilste der fünf möglichen handelt (siehe Hintergrundinformationen). Die Abweichung des Anions im Festkörper von der  $\text{C}_s$ -Symmetrie ist gering. Die B-C- und die C-N-Bindungslängen von  $1.55(1)$  bzw.  $1.16(1)\text{ \AA}$  sind vergleichbar mit den entsprechenden Längen in  $[\text{NC-closo-B}_6\text{H}_5]^{2-}$  im  $\text{Cs}^+$ -Salz.<sup>[31]</sup> Die B-B-Abstände variieren zwischen  $1.63(1)$  und  $2.29(1)\text{ \AA}$ , was durch die unterschiedliche Zahl nächster Nachbaratome im Cluster (4 bei B2 und B3 bis 6 bei B1) erklärt wird. Die B-F-Bindungslängen liegen im Bereich von  $1.34(1)$  bis  $1.40(1)\text{ \AA}$ .

Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum wird für das  $[\text{NC-closo-B}_{11}\text{F}_{10}]^{2-}$ -Ion nur ein Signal für alle zehn F-Atome beobachtet, das durch die Kopplung zum  $^{11}\text{B}$ -Kern in ein Quartett aufgespalten ist (siehe Hintergrundinformationen und Tabelle 1). Die Ursache für das Auftreten eines einzigen Signals ist die

**Tabelle 1:** NMR-Daten des  $[\text{NC-closo-B}_{11}\text{F}_{10}]^{2-}$ -Ions und verwandter Borat-Anionen.<sup>[a]</sup>

| $\delta(^{11}\text{B})$ [ppm]                         | $\delta(^{19}\text{F})$ [ppm] | $^1J(^{11}\text{B}, ^{19}\text{F})$ ,<br>$^1J(^{11}\text{B}, ^{19}\text{F})^{[b]}$ [Hz] | Zuordnung |
|---|-------------------------------|---|-----------|
| $[\text{NC-closo-B}_{11}\text{F}_{10}]^{2-}$          |                               |   |           |
| –5.7  | –233.0                        | 63  | B-F       |
| –38.5   |                               |   | B-CN      |
| $[\text{NC-closo-B}_{11}\text{F}_9\text{H}]^{2-}$     |                               |   |           |
| –4.0  | –228.6                        | ≈ 63  | B-F       |
| –25.5   |                               | 142   | B-H       |
| –35.1   |                               |   | B-CN      |
| $[\text{NC-closo-B}_{11}\text{F}_8\text{H}_2]^{2-}$   |                               |   |           |
| –2.4  | –225.0                        | ≈ 63  | B-F       |
| –24.7   |                               | 142   | B-H       |
| –32.9   |                               |   | B-CN      |
| $[\text{1-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{F}_{11}]^-$ |                               |   |           |
| –18.5   | –255.9                        | 44  | B2-B6     |
| –17.3   | –263.3                        | 42  | B7-B11    |
| –10.7   | –252.7                        | 59  | B12       |
| $[\text{1-HN-closo-CB}_{11}\text{F}_{11}]^{2-[c]}$    |                               |   |           |
| –17.8   | –254.5                        | n.b. <sup>[d]</sup>   | B2-B6     |
| –17.8   | –266.2                        | n.b.  | B7-B11    |
| –13.2   | –259.0                        | n.b.  | B12       |

[a] Lösungsmittel:  $\text{CD}_3\text{CN}$ . [b]  $^1J(^{11}\text{B}, ^{19}\text{F})$ :  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum. [c] Lösungsmittel:  $[\text{D}_8]\text{THF}$ . [d] n.b. = nicht beobachtet.

Fluktuation des Clusters in Lösung – ein typisches Verhalten für Undecaborat-Anionen.<sup>[2,32,33]</sup> Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt das  $[\text{NC-closo-B}_{11}\text{F}_{10}]^{2-}$ -Ion zwei Signale bei –5.7 und –38.5 ppm, was durch ein  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -COSY-Experiment bestätigt wurde (Hintergrundinformationen). Das Signal bei –38.5 ppm wird dem  $^{11}\text{B}$ -Kern der B-CN-Gruppe und das bei –5.7 ppm den  $^{11}\text{B}$ -Kernen der B-F-Einheiten zugeordnet. Letzteres ist durch die  $^1J(^{11}\text{B}, ^{19}\text{F})$ -Kopplung in ein Dublett aufgespalten. Das Auftreten eines einzelnen Signals für die zehn  $^{11}\text{B}$ -Kerne der B-F-Gruppen ist ebenfalls auf die Fluktuation des Clustergerüsts zurückzuführen. Als Beispiel für  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren alkylsubstituierter Cyano-closo-undecaborate ist das Spektrum eines Gemischs von  $[\text{NC-closo-B}_{11}\text{F}_{10-n}\text{nBu}_n]^{2-}$  ( $n = 2, 3$ ) in den Hintergrundinformationen mit der Zuordnung der Signale wiedergegeben.

In weiteren Studien an halogenierten und insbesondere fluorierten Aminocarpa-closo-dodecaboraten und Aminocarpa-closo-decaboraten sollen die Grenzen für das Auftreten der hier vorgestellten Kohlenstoff-Extrusion/Cluster-Kontraktion ausgelotet werden. Außerdem sind Salze mit dem  $[\text{NC-closo-B}_{11}\text{F}_{10}]^{2-}$ -Ion vielversprechende Ausgangsstoffe für die Synthese weiterer fluorierter und alkylierter Borcluster.

### Experimentelles

$\text{K}_2[\text{NC-closo-B}_{11}\text{F}_{10}]$ : In einem zylindrischen Reaktionsgefäß (40 mL) mit einem Glasventil und einer PTFE-Spindel (Young, London) wurde eine Lösung von  $\text{K}[\text{1-H}_2\text{N-closo-CB}_{11}\text{F}_{11}]$  (108 mg, 0.27 mmol) in THF (10 mL) vorgelegt und bei –78 °C unter Rühren mit einer

Lösung von LDA (0.4 mL, 0.72 mmol,  $1.8 \text{ mol L}^{-1}$ ) in THF/Heptan/Ethylbenzol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 Stunden gerührt. Anschließend wurden 250 mg eines Gemischs aus gleichen Teilen von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KHCO}_3$  zugegeben. Die Suspension wurde an der Luft filtriert und der Filtrückstand mit 25 mL THF nachgewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels vom Filtrat an einem Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt im Vakuum getrocknet und  $\text{K}_2[\text{NC-closo-B}_{11}\text{F}_{10}]$  (102 mg, 0.25 mmol, 90 %) in Form eines farblosen Feststoffs erhalten.

Eingegangen am 27. Juli 2007

Online veröffentlicht am 12. Oktober 2007

**Stichwörter:** Carborate · Clusterverbindungen · Cyanoborate · NMR-Spektroskopie · Strukturanalyse

- [1] E. L. Klanberg, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1955.
- [2] O. Volkov, P. Paetzold, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 680, 301.
- [3] O. Volkov, P. Paetzold, C. Hu, U. Kölle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1029.
- [4] E. F. Tolpin, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2384.
- [5] S. V. Ivanov, S. M. Ivanova, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6914.
- [6] K. A. Solntsev, A. M. Mebel', N. A. Votina, N. T. Kuznetsov, O. P. Charkin, *Koord. Khim.* **1992**, 18, 340.
- [7] S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4694.
- [8] B. Štíbr, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 225.
- [9] S. Körbe, P. J. Schreiber, J. Michl, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5208.
- [10] M. F. Hawthorne, A. Mader, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3421.
- [11] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 133.
- [12] S. H. Strauss, S. V. Ivanov, A. J. Lupinetti, (Colorado State University Research Foundation), WO 98/43983, **1998**.
- [13] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2066.
- [14] A. S. Larsen, J. D. Holbrey, F. S. Tham, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7264.
- [15] T. Küppers, E. Bernhardt, H. Willner, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6462; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6346.
- [16] M. Finze, G. J. Reiss, M. Zähres, *Inorg. Chem.* im Druck.
- [17] A. Laromaine, F. Teixidor, C. Viñas, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2260; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2220.
- [18] J. Bould, A. Laromaine, C. Viñas, F. Teixidor, L. Barton, N. P. Rath, R. E. K. Winter, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Organometallics* **2004**, 23, 3335.
- [19] A. A. Akhrem, T. K. Ustynyuk, Y. A. Titov, *Russ. Chem. Rev.* **1970**, 39, 732.
- [20] D. Guijarro, M. Yus, *Curr. Org. Chem.* **2005**, 9, 1713.
- [21] T. Jelínek, J. Plešek, S. Heřmánek, B. Štíbr, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1986**, 51, 819.
- [22] R. R. Srivastava, D. K. Hamlin, D. S. Wilbur, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 9041.
- [23] M. Finze, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [24] L. I. Zakharkin, A. I. Kovredov, V. A. Ol'shevskaya, Z. S. Shaugumbekova, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 226, 217.
- [25] T. Peymann, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1544.
- [26] P. Kaszynski, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1999**, 64, 895.
- [27] I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, S. Sjöberg, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2002**, 67, 679.
- [28] W. R. Hertler, W. H. Knoth, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 5434.
- [29] Kristallstrukturanalyse von  $\text{K}_2[\text{NCB}_{11}\text{F}_{10}]$ :  $\text{CB}_{11}\text{F}_{10}\text{K}_2\text{N}$ ,  $M_r = 413.13$ , STOE-IPDS,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ); Mess-temperatur 120 K. Farblose Kristalle ( $0.30 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}^3$ ),

erhalten aus  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , monoklin, Raumgruppe:  $C2/c$  (Nr. 15),  $a = 23.935(8)$ ,  $b = 9.903(2)$ ,  $c = 14.367(6)$  Å,  $\beta = 126.17(3)^\circ$ ,  $V = 2749.1(16)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.996$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0.791$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1568$ , 14 557 gemessene Reflexe ( $5.12 < \theta_{\text{max}} < 25.00^\circ$ ), Strukturlösung mit Direkten Methoden und Kristallstrukturverfeinerung basierend auf  $F^2$  mit 2405 unabhängigen Reflexen (1276 unabhängige Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ), 231 Variablen (SHELXS-97).<sup>[34,35]</sup> Alle Atome wurden anisotrop verfeinert.  $R_1[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)] = 0.062$ ,  $wR_2 = 0.1178$  (alle Daten),  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0214P) + 0.5P]$ , wobei  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ,  $S = 1.063$ ,  $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} = +0.58$  und  $-0.39$  e Å<sup>-3</sup>. CCDC-653913 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich..

- [30] Gaussian03 (Revision D.01): M. J. Frisch et al., siehe Hintergrundinformationen.
- [31] W. Preetz, A. Franken, M. Rath, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48, 598.
- [32] D. A. Kleier, D. A. Dixon, W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 166.
- [33] E. L. Muetterties, E. L. Hoel, C. G. Salentine, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 950.
- [34] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1997**.
- [35] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.