

Bemerkenswerte Stabilisierung von $\text{Ni}^0(\eta^6\text{-Aren})$ -Komplexen durch einen Ylid-artigen Silylenliganden**

Antje Meltzer, Carsten Präsang, Carsten Milsmann und Matthias Driess*

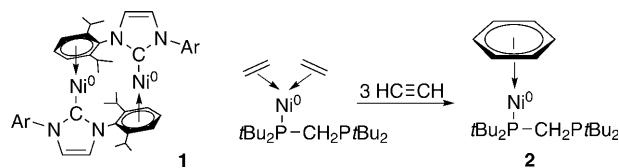
Professor Robert West gewidmet

Starke σ -Donoren mit hohem sterischem Anspruch sind bevorzugte Liganden zur Stabilisierung niedervalenter Metallkomplexe der Elemente der 10. bis 12. Gruppe. Untersuchungen auf diesem Gebiet haben die Entwicklung leistungsfähiger Katalysatoren und neuartiger katalytischer Umsetzungen ermöglicht.^[1] Phosphane und N-heterocyclische Carbene (NHCs) sind wichtige Vertreter derartiger Liganden; letztere wurden kürzlich sogar zur Stabilisierung einiger außergewöhnlicher Hauptgruppenverbindungen eingesetzt.^[2] Obwohl Silylene isolabel zu Phosphanen und NHCs sind und ebenfalls zu den starken σ -Donor-Liganden zählen, unterscheidet sich die Reaktivität ihrer Übergangsmetallkomplexe üblicherweise deutlich von Letzteren. Der Grund liegt in der ausgeprägten Elektrophilie des zweiwertigen Siliciumzentrums, weshalb spezielle Synthesemethoden für isolierbare Silylen-Metall-Komplexe erforderlich sind.

Edelmetalle in katalytischen Systemen durch preiswerte re und besser verfügbare Metalle zu ersetzen (z.B. Pd durch Ni), ist ein reizvolles Ziel. Dies erfordert jedoch in vielen Fällen eine grundlegende Neugestaltung der Ligandensphäre. Von neutralen 6 π -Elektronensystemen ist seit Jahrzehnten bekannt, dass sie in der Lage sind, nützliche Metall(Halb)sandwich-Komplexe von vergleichsweise hoher Stabilität zu bilden, was beispielsweise die Bis(aren)metall-Systeme der Gruppe 6 gezeigt haben.^[3] Überraschenderweise ist nur sehr wenig über d¹⁰-Metall-(η^6 -Aren)-Komplexe, einschließlich solcher mit einer $[\text{Ni}^0(\eta^6\text{-Aren})]$ -Einheit bekannt. Die geringe thermische Stabilität der $[\text{Ni}^0(\eta^6\text{-Aren})]$ -Einheit und speziell der entsprechenden Bis(η^6 -aren)-Sandwichkomplexe weist offensichtlich auf einen unausgewogenen, elektronenreichen Zustand am Ni-Zentrum hin.

Aktuell sind nur zwei Beispiele derartiger Komplexe bekannt, die ausreichend stabil für eine Charakterisierung durch

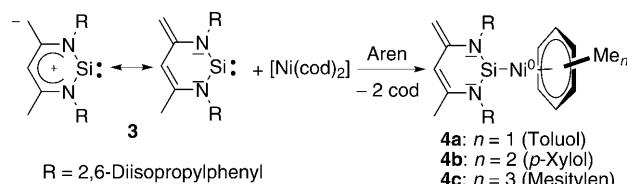
Einkristall-Röntgenstrukturanalyse waren (Schema 1): der dimere NHC-Komplex **1**^[4] und der Phosphan-Ni⁰(η^6 -Benzol)-Komplex **2**, der aus dem entsprechenden Phosphan-Bis(η^2 -



Schema 1. Durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisierte η^6 -Aren-Komplexe **1** und **2**.

ethen)-Ni-Komplex durch Cyclotrimerisierung von Acetylen am Nickelzentrum erhalten wurde.^[5] Analoge Silylen-Nickel-Komplexe sind bisher nicht bekannt. Kürzlich haben wir das elektronisch vielseitige Ylid-artige Silylen **3**^[6] beschrieben, das ein geeigneter Ligand für die Herstellung von elektronisch ausgewogenen Ni⁰(η^6 -Aren)-Komplexen sein könnte. Tatsächlich gelingt mit dem Silylen **3** die Synthese der ersten isolierbaren Silylen-Ni⁰(η^6 -Aren)-Komplexe **4a–c**.

Die Umsetzung des Ylid-artigen Silylens **3** mit $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ ($\text{cod} = \text{Cyclooctadien}$) in Toluol bei -40°C führte zur Bildung des Silylen-Ni⁰-Toluol-Komplexes **4a**, der in Form von roten Kristallen in einer Ausbeute von 66%, bezogen auf $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$, isoliert werden konnte (Schema 2).^[7] Im Unter-



Schema 2. Synthese der Komplexe **4a–c** durch Ligandenaustausch.

schied zu dem von Pörschke et al.^[5] veröffentlichten Phosphanderivat **2** sind die Verbindungen **4a–d** bemerkenswert stabil. Lösungen in C_6D_6 sind bei Raumtemperatur wochenlang haltbar und können auch problemlos über 12 Stunden auf 80°C erwärmt werden. Kristalle von **4a** sind bis 95°C stabil, zersetzen sich jedoch größtenteils beim Schmelzen (Schmp. 145°C), was durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie überprüft wurde. Die Koordination von isolierbaren N-heterocyclischen Silylenen (NHSis) an einem Metallzentrum verursacht normalerweise eine charakteristische Tieffeldverschiebung im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum von $\Delta\delta = 20$ –60 ppm.^[8] Für **4a**

[*] A. Meltzer, Dr. C. Präsang, Prof. Dr. M. Driess
Technische Universität Berlin, Institut für Chemie:
Metallorganik und Anorganische Materialien
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-314-29732
E-Mail: matthias.driess@tu-berlin.de
Homepage: <http://www.driess.tu-berlin.de>

C. Milsmann
Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie
Stiftstraße 34–36, 45470 Mülheim/Ruhr (Deutschland)

[**] Wir danken dem Exzellenzcluster „UniCat“ (finanziert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und verwaltet von der TU Berlin) für die finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200900290> zu finden.

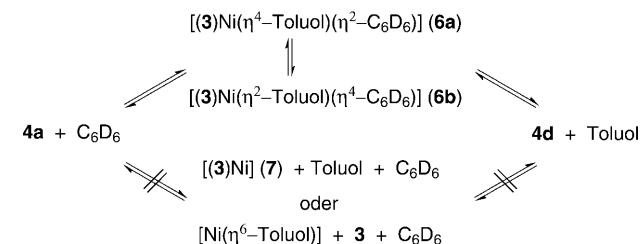
beträgt die Differenz jedoch lediglich 10.8 ppm (**3**: $\delta = 88.4$ ppm, **4a**: $\delta = 99.2$ ppm). Dies kann mit den besonderen Donor-Akzeptor-Eigenschaften des Silylens **3** und dem Einfluss der $\{\text{Ni}^0(\text{Aren})\}$ -Einheit erklärt werden. Die $\{\text{Ni}^0(\text{Aren})\}$ -Einheit ist relativ elektronenreich, d.h., das Ni-Zentrum ist nur ein schwacher σ -Akzeptor (σ -Lewis-Säure), aber ein starker π -Donor, was wiederum die Nickel \rightarrow Ligand- π -Rückbindung erleichtert. Andererseits ist das Silylen **3** aufgrund seiner Ylid-artigen Resonanzstruktur (Schema 2) gleichzeitig sowohl ein starker σ -Donor (σ -Lewis-Base) als auch ein besserer π -Akzeptor als andere NHSis. Anders gesagt führen die sich gegenseitig ergänzenden, „schaltbaren“ Donor-Akzeptor-Eigenschaften von **3** unter anderem zu einer schwächeren π -Bindung vom N zu Si und ermöglichen somit eine erhöhte Nickel \rightarrow Silicium- π -Rückbindung.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der aromatischen Protonen des koordinierten Toluols werden in C_6D_6 bei etwa 5.3 ppm beobachtet, was gut mit der Hochfeldverschiebung von bekannten (η^6 -Aren)-Metallkomplexen übereinstimmt.^[5,9] Auch bei frisch hergestellten Lösungen von kristallinem **4a** in C_6D_6 wurde die Freisetzung geringer Mengen unkoordinierter Toluols beobachtet. Im Laufe der Zeit steigt die relative Intensität der zugehörigen Toluolsignale zeitgleich mit denen einer neuen Verbindung. Aufgrund der auffallenden Ähnlichkeiten der ^1H -, ^{13}C - und $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektren kann angenommen werden, dass es sich bei dieser neuen Spezies um $[(\mathbf{3})\text{Ni}(\text{C}_6\text{D}_6)]$ handelt, das sich mit **4a** im Gleichgewicht befindet. Der Austausch von η^6 -koordinierten Aren-Liganden an Übergangsmetallen ist schon länger etabliert, vor allem für Metalle der 6. und 8. Gruppe.^[10] Letzterer Prozess erfordert normalerweise erhöhte Temperaturen, koordinierende Lösungsmittel, Lewis-Säure-Katalysatoren oder freie Donorfunktionen am Liganden. Die geringe Stabilität analoger d^{10} -Metall- $(\eta^6\text{-Aren})$ -Komplexe hat bislang entsprechende Untersuchungen an Ni-, Pd- und Pt-Systemen verhindert.

Der dimere NHC- Ni^0 -Komplex **1** dissoziert nur langsam in C_6D_6 -Lösungen, wobei das postulierte Produkt, eine entsprechende NHC- Ni^0 (Benzol)-Spezies, bisher noch nicht charakterisiert werden konnte.^[4] Um die Ligandenaustauschreaktion genauer zu untersuchen, wurden die Komplexe $[(\mathbf{3})\text{Ni}(p\text{-Xylol})]$ (**4b**) und $[(\mathbf{3})\text{Ni}(\text{Mesitylen})]$ (**4c**) analog zu **4a** hergestellt. Die relative Stabilität der Komplexe **4a–d** wurde über die Gibbs-Energie aus den molaren Gleichgewichtskonzentrationen der Verbindungen in C_6D_6 -Lösung berechnet, welche bis zu 30 Tage bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt wurden. Es zeigte sich, dass die Stabilität mit der Anzahl der Methylgruppen von C_6D_6 zum Mesitylen hin zunimmt (Tabelle 1). Komplexe

mit elektronenreichereren Aren-Liganden sind also thermodynamisch bevorzugt. Proben mit **4a** erreichen dabei schneller die Gleichgewichtslage als **4b** oder **4c** ($t_{1/2}(\mathbf{4a}) = 18$ min, $t_{1/2}(\mathbf{4b}) = 166$ min, $t_{1/2}(\mathbf{4c}) = 22$ d). Diese Resultate decken sich sehr gut mit Ergebnissen aus Untersuchungen an (η^6 -Aren)metallkomplexen anderer Metalle.^[10]

Dieser Prozess verläuft vermutlich entweder über die Bildung eines freien 12-Elektronen-Silylen-Ni 0 -Komplexes **7** oder über die 18-Elektronen-Komplexe $[(\mathbf{3})\text{Ni}^0(\eta^4\text{-Aren})(\eta^2\text{-Aren}')] (\mathbf{6a,b})$ als Zwischenstufen (Schema 3). Ähnliche Bis-



Schema 3. Reaktionswege für den Austausch der Aren-Liganden zwischen **4a** und **4d**.

(aren)-Zwischenstufen wurden auch für andere Metallkomplexe sowohl aufgrund von Rechnungen als auch durch experimentelle Befunde vorgeschlagen.^[10] Ein anderer möglicher Reaktionsmechanismus beinhaltet die Dissoziation eines Silylen-Liganden **3** vom Metallzentrum (Schema 3, unten). Da der Arenaustausch für das sterisch anspruchsvolle Mesitylen sehr langsam verläuft und außerdem die Anwesenheit von zusätzlichem freiem Silylen **3** nur einen sehr geringen Einfluss auf die Kinetik hat (Tabelle 1), ist das Auftreten der Zwischenstufen **6a,b** wahrscheinlicher. Es wurden keinerlei Hinweise für die Bildung von homoleptischen $\text{Ni}^0(\text{Silylen})_x$ -Komplexen gefunden, die für andere isolierbare NHSis ($x = 3, 4$) und auch entsprechende NHCs ($x = 2$) beobachtet werden konnten.

Lösungen von **4a** mit einem Überschuss an Silylen **3** in C_6D_6 weisen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lediglich Signale von **3**, **4a** und **4d** auf.

Quantenchemische Rechnungen von **4a** bieten eine Erklärung für die ungewöhnliche Stabilität der (η^6 -Aren)nickel-Silylen-Systeme **4**.^[7] Das berechnete HOMO wird hauptsächlich aus der elektronenreichen Butadien-Einheit im Silylenrückenrat reproduziert, neben einem signifikanten Beitrag der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen (Abbildung 1). Das HOMO-1 und das HOMO-2 lassen einen erheblichen zweifachen Ni \rightarrow Si- π -Rückbindungsanteil

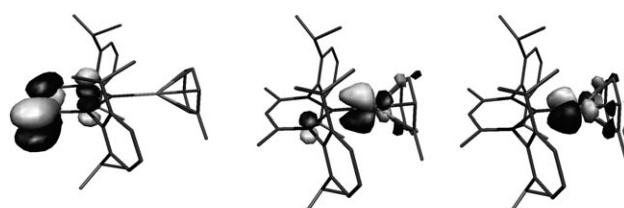


Abbildung 1. Berechnete HOMO- (links), [HOMO-1]- (Mitte) und [HOMO-2]-Orbitale von **4a**.

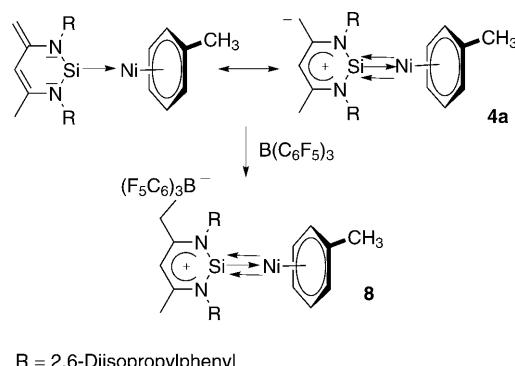
Tabelle 1: Kinetische und thermodynamische Daten des Arenaustausches von **4a–d**.

Komplex ^[a]	Silylen ^[b]	$\Delta G [\text{kJ mol}^{-1}]$ ^[c]	Halbwertszeit ^[d]
4a	–	–1.7	18 min
4a	1 Äquiv.	–1.9	22 min
4a	2 Äquiv.	–1.7	23 min
4b	–	–3.5	166 min
4c	–	–	22 d

[a] $c = 0.14$ M. [b] Überschuss Silylen **3**. [c] Relativ zu **4d**. [d] In C_6D_6 .

erkennen (Abbildung 1), der sich jeweils aus der Überlappung der Ni- $3d_{xz}$ - und Ni- $3d_{yz}$ -Orbitale mit den $3p_x$ - und $3p_y$ -Orbitalen des Si ergibt. Folglich resultiert die unerwartete Stabilität der Silylen-Ni(η^6 -Aren)-Komplexe **4** aus ihrem ausgewogenen σ,π -Säure-Base-Synergismus zwischen dem Ylid-artigen Silylen **3** und der Ni⁰(Aren)-Einheit, der eine starke Si \rightarrow Ni- σ -Bindung durch den starken σ -Donor **3** und eine zweifache Ni \rightarrow Si- π -Rückbindung mit sich bringt. Dieser starke π -Elektronenakzeptorcharakter des Silylenliganden wird auch im HOMO von **4a** sichtbar, der, den Rechnungen zufolge, hauptsächlich aus der elektronenreichen Butadien-Einheit im Silylenrückgrat mit einem signifikanten Anteil der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen besteht.

In Übereinstimmung mit den Rechnungen und analog zur besonderen Reaktivität des Silylens **3**^[11] sollte auch der Komplex **4** Ylid-artige Resonanzstrukturen aufweisen (Schema 2 und 4). Während das Siliciumzentrum – wie in anderen Silylen-Metall-Komplexen auch – nach wie vor elektrophil ist, sollte die terminale, elektronenreiche Methylengruppe ihren nucleophilen Charakter beibehalten. Verbindung **4a** reagiert in der Tat quantitativ mit Tris(pentafluorophenyl)boran zum Ni-Komplex **8** (Schema 4). Erstaun-



Schema 4. Mesomere Grenzstrukturen von **4a** und Synthese von Komplex **8**.

licherweise können hierbei die elektronischen Eigenschaften des Silylens **3** verändert werden, während es an der labilen {Ni(Aren)}-Einheit koordiniert bleibt, ohne dass die Si-Ni-Bindung gebrochen wird. Die C-B-Bindungsknüpfung und die Erzeugung einer formal positiven Ladung innerhalb des Si-Heterocyclus zeigen sich auch in dessen ¹H-NMR-spektroskopischen Daten: Diese ähneln denen des verwandten zwitterionischen Boran-Addukts von **3** mit $B(C_6F_5)_3$.^[11a] Die exocyclischen Methylenprotonen von **8** erscheinen als Singulett ($\delta = 2.98$ ppm, **4a**: $\delta = 3.26$, 3.88 ppm), wobei das Signal des Ringprotons am NHSi-Liganden um 1–2 ppm in den aromatischen Bereich hinein verschoben ist (6.5–7.4 ppm) und von anderen Signalen verdeckt wird.

Wie erwartet ist im ²⁹Si-NMR-Spektrum ein Singulett bei 79.4 ppm zu beobachten, das im Vergleich zu **3** ($\delta = 88.4$ ppm) und **4a** ($\delta = 99.2$ ppm) um 9.0 bzw. 19.8 ppm hochfeldverschoben ist. Dies ist vermutlich auf die zunehmende Ni \rightarrow Si- π -Rückbindung zurückzuführen.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **4a** und **8** wurden in *n*-Hexan bzw. Toluol erhalten (Ab-

bildung 2 und 3). Das Ni-Atom ist in beiden Strukturen nahezu symmetrisch von einem Molekül Toluol η^6 -koordiniert, und der Abstand der Ni-Toluol-Zentroide (**4a**: 159.2 pm, **8**: 162.1 pm) ist dem im Phosphankomplex **2**

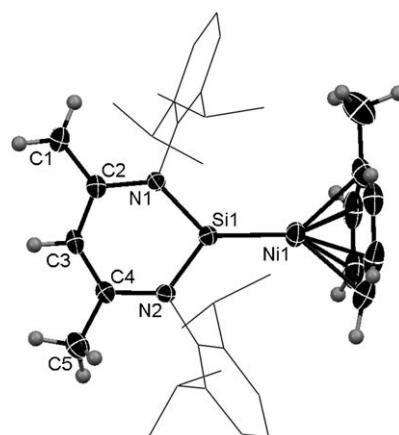


Abbildung 2. Molekülstruktur von **4a**. Die Wasserstoffatome (außer an C1, C3, C5 und von η^6 -Toluol) sind nicht gezeigt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Si1–Ni1 205.97(10), Si1–N (gemittelt) 173.8, Ni1–Toluol(Zentroid) 159.2, Ni1–C 211.3(3)–213.4(3), Ni1–C (gemittelt) 212.0; N1–Si1–N2 99.32(14), N1–Si1–Ni1 129.74(10).

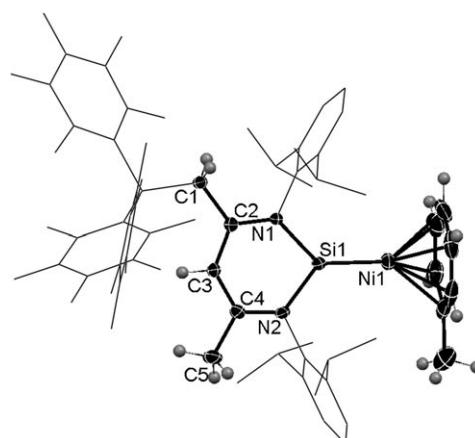


Abbildung 3. Molekülstruktur von **8**. Die Wasserstoffatome (außer an C1, C3, C5 und von η^6 -Toluol) sind nicht dargestellt. Die thermischen Ellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Si1–Ni1 203.69(6), Si1–N (gemittelt) 178.33, Ni1–Toluol(Zentroid) 162.1, Ni1–C 210.1(2)–217.5(2), Ni1–C (gemittelt) 213.5; N1–Si1–N2 96.54(8), N1–Si1–Ni1 133.74(6).

(160.6 pm) ähnlich. Die Addition einer Lewis-Säure an Verbindung **8** erzeugt innerhalb des sechsgliedrigen Si-Heterocyclus eine formale positive Ladung und beeinflusst so dessen elektronische Struktur. Aufgrund der schwächeren Si-Ni- π -Wechselwirkung ist die Si-N-Bindung in **8** etwas länger (Mittelwert: 178.3 ppm, **4a**: 173.8 pm). Dies erhöht im Vergleich zu **4a** die π -Akzeptorfähigkeit des Siliciumzentrums von **8**: Der Ni-Si-Abstand ist wegen der stärkeren π -Rück-

bindung der $\{\text{Ni}^0(\text{Aren})\}$ -Einheit in die $3p_x$ - und $3p_y$ -Orbitale des Siliciums verkürzt (**8**: 203.7 pm, **4a**: 206.0 pm, wodurch die kürzesten bisher bekannten Si-Ni-Abstände resultieren). Der einfache Zugang zu **4a–c** und zu **8** könnte den Weg zu neuartigen Ni-vermittelten katalytischen Reaktionen ebnen.

Eingegangen am 16. Januar 2009
Online veröffentlicht am 25. März 2009

Stichwörter: Arenliganden · Boranliganden · Ligandeneffekte · Nickel · π -Komplexe

- [1] Ausgewählte Beispiele: a) A. Zapf, A. Ehrentraut, M. Beller, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4315–4317; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4153–4155; b) V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851–5855; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709; c) „N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis“: *Topics in Organometallic Chemistry, Vol. 21* (Hrsg.: F. Glorius), Springer, Berlin, **2007**, zit. Lit.
- [2] a) Y. Wang, Y. Xie, P. Wie, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069–1071; b) Y. Wang, Y. Xie, P. Wie, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970–14971.
- [3] a) D. Seyerth, *Organometallics* **2002**, *21*, 2800–2820; b) E. O. Fischer, H.-O. Stahl, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 1805–1808.
- [4] C. H. Hoon, D. S. Laitar, P. Mueller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13802–13803.
- [5] T. Nickel, R. Goddard, C. Krüger, K.-R. Pörschke, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 908–910; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 879–882.
- [6] M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, D. Lentz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9628–9629.
- [7] a) Details zu den Rechnungen sind in den Hintergrundinformationen gegeben; b) F. Neese, Orca—an ab initio, DFT and Semiempirical Electronic Structure Package, Version 2.6, Revision 35; Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Bonn, März **2008**.
- [8] a) E. Neumann, A. Pfaltz, *Organometallics* **2005**, *24*, 2008–2011; b) T. A. Schmedake, M. Haaf, B. J. Paradise, D. Powell, R. West, *Organometallics* **2000**, *19*, 3263–3265; c) B. Gehrhus, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, H. Maciejewski, *Organometallics* **1998**, *17*, 5599–5601; d) T. A. Schmedake, M. Haaf, B. J. Paradise, A. J. Millevolte, D. R. Powell, R. West, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *636*, 17–25.
- [9] V. Graves, J. J. Lagowski, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *120*, 397–405.
- [10] Ausgewählte Beispiele: a) H. Tobita, K. Hasegawa, J. J. G. Minglana, L.-S. Luh, M. Okazaki, H. Ogino, *Organometallics* **1999**, *18*, 2058–2060; b) E. P. Kündig, C.-H. Fabritius, G. Grossheimann, P. Romanens, H. Butenschön, H. G. Wey, *Organometallics* **2004**, *23*, 3741–3744; c) M. F. Semmelhack, A. Chlenov, D. M. Ho, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7759–7773, zit. Lit.
- [11] a) M. Driess, S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6882–6885; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6730–6733; b) S. Yao, Y. Xiong, M. Brym, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7268–7269; c) S. Yao, M. Brym, C. van Wüllen, M. Driess, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4237–4240; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4159–4162; d) S. Yao, C. van Wüllen, X.-Y. Sun, M. Driess, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3294–3297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3250–3253.
- [12] Verbindung **4a**: monoklin, roter Block, Raumgruppe $P21/c$, $a = 13.7834(3)$ Å, $b = 14.3800(3)$ Å, $c = 16.8151(4)$ Å, $\beta = 95.091(2)^\circ$, $V = 3319.69(13)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.192 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 0.646 \text{ mm}^{-1}$, 30533 beobachtete Reflexe, 5827 kristallographisch unabhängige Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.0732$], 3654 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $\theta_{\text{max.}} = 25.00^\circ$, $R(F_o) = 0.0377$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR(F_o^2) = 0.0820$ (alle Daten), 371 verfeinerte Parameter. Verbindung **8**: triklin, rotes Stäbchen, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 12.7437(3)$ Å, $b = 12.9350(5)$ Å, $c = 18.0635(4)$ Å, $\alpha = 84.0140(10)^\circ$, $\beta = 77.879(2)^\circ$, $\gamma = 61.5040(10)^\circ$, $V = 2558.48(13)$ Å 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.438 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 0.496 \text{ mm}^{-1}$, 21375 beobachtete Reflexe, 8964 kristallographisch unabhängige Reflexe [$R_{\text{int.}} = 0.0152$], 7802 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $\theta_{\text{max.}} = 25.00^\circ$, $R(F_o) = 0.0375$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR(F_o^2) = 0.0942$ (alle Daten), 677 verfeinerte Parameter. Die Daten von **4a** und **8** wurden mit einem Oxford Diffraction Xcalibur S Sapphire bei 150(2) K aufgenommen (Mo $K\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å). Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und mit dem SHELLX-97 Softwarepaket gegen F^2 verfeinert. Die H-Atome wurden auf berechneten Positionen mitgeführts und isotrop verfeinert. Absortionskorrekturen wurden mit dem Programm SCALE3 ABSPACK durchgeführt.^[14] CCDC 716094 (**4a**) und 716095 (**8**) 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.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELLX-97 Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, **1997**.
- [14] CrysAlis RED, Oxford Diffraction, Ltd., Version 1.171.29.10.