

Synthese, Kristallstruktur und Reaktivität des starken Methylierungsmittels $\text{Me}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ **

Christoph Bolli, Janis Derendorf, Mathias Keßler, Carsten Knapp,* Harald Scherer, Christoph Schulz und Jonas Warneke

Die Effektivität eines Methylierungsmittels hängt in erster Linie von der Koordinationsfähigkeit des Anions ab. Die Entwicklung des Carboranats $[\text{CHB}_{11}\text{R}_5\text{X}_6]^-$ ($\text{R} = \text{Me, Cl; X} = \text{Cl, Br}$) und des davon abgeleiteten Methylierungsmittels $\text{Me}(\text{CHB}_{11}\text{Me}_5\text{X}_6)$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) durch Reed und Mitarbeiter stellte auf diesem Gebiet einen Durchbruch dar.^[1] Indem sie Triflat-Anionen durch schwächer koordinierende Carboranate $[\text{CHB}_{11}\text{R}_5\text{X}_6]^-$ ($\text{R} = \text{Me, Cl; X} = \text{Cl, Br}$) ersetzten, erhielten sie ein stärkeres Methylierungsmittel.^[2] $\text{Me}(\text{CHB}_{11}\text{Me}_5\text{X}_6)$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) methyliert Benzol und überführt Alkane in die entsprechenden Alkylkationen. Aktuell werden die perhalogenierten Dodecaborate $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F,}^{[3]} \text{Cl}^{[4]}$) als schwach koordinierende Anionen intensiv diskutiert. Dank verbesserter Synthesen sind $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ ^[3b] und $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ ^[4a] nun auch in größeren Mengen leicht zugänglich. Diese Dianionen wurden zur Stabilisierung ungewöhnlicher Dikationen^[4b] sowie zur Synthese der ersten diprotischen Supersäure $\text{H}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ ^[4c] verwendet. Die schwach koordinierenden Dianionen sind sowohl für Methylierungsmittel als auch hinsichtlich der Stabilisierung der resultierenden methylierten Kationen interessant.

In diesem Zusammenhang haben wir versucht, den perchlorierten Dodecaboratcluster $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ zu methylieren. Es ist bekannt, dass Methylfluorid mit der Lewis-Säure AsF_5 in flüssigem Schwefeldioxid unter -30°C zu $[\text{MeOSO}][\text{AsF}_6]$ reagiert [Gl. (1)], das anschließend schwache Donormoleküle methyliert kann.^[5] Die Reaktion von in situ hergestelltem $[\text{MeOSO}][\text{AsF}_6]$ mit $\text{M}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$) in flüssigem Schwefeldioxid bei -70°C lieferte methyliertes $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ [Gl. (2)].



[*] C. Bolli, J. Derendorf, M. Keßler, Dr. C. Knapp, Dr. H. Scherer, C. Schulz

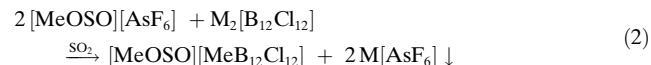
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Albert-Ludwigs Universität Freiburg
Albertstraße 21, 79104 Freiburg i. Br. (Deutschland)
E-Mail: carsten.knapp@ac.uni-freiburg.de

J. Warneke^[4]
Institut für Organische Chemie, Universität Bremen
Leobener Straße, 28334 Bremen (Deutschland)

[†] Massenspektrometrie.

[**] Wir danken der DFG und der Universität Freiburg für die finanzielle Unterstützung sowie Prof. Ingo Krossing für die Unterstützung und Diskussionsbereitschaft.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Experimentelles, quantenchemische Rechnungen, Einkristallstrukturdaten) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200906627> zu finden.



$\text{M}[\text{AsF}_6]$ ist in flüssigem SO_2 nur schlecht löslich und konnte durch Filtration großteils abgetrennt werden. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile wurde eine Substanz der Zusammensetzung $\text{M}[\text{MeB}_{12}\text{Cl}_{12}]$ isoliert, die sich als eine Mischung der gut löslichen Verbindungen $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ und $\text{Me}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ herausstellte. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels und fraktionierte Kristallisation wurden farblose Kristalle erhalten. Die Struktur des neutralen $\text{Me}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ konnte in Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen bestimmt werden (Abbildung 1). $\text{Me}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ ist

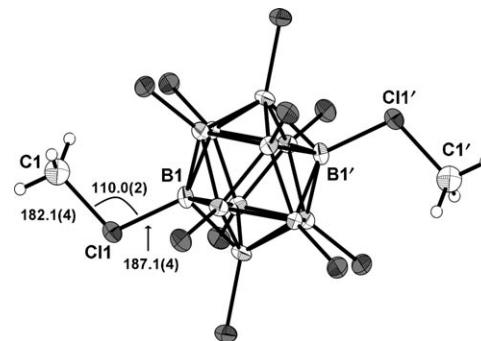


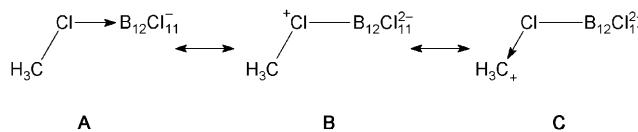
Abbildung 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Me}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ mit ausgewählten Bindungslängen [pm] und Winkeln [°]. Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit.

somit das erste strukturell charakterisierte methylierte Carboranat- oder Dodecaboratanion.^[6] Es gibt nur wenige neutrale Dodecaboratcluster, Beispiele dafür sind $1,12\text{-B}_{12}\text{H}_{10}(\text{CO})_2$ und $1,12\text{-B}_{12}\text{H}_{10}(\text{CO}_2\text{H}_2)_2$.^[7]

Die beiden Methylgruppen in festem $\text{Me}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ sind, ähnlich wie die beiden $[\text{Et}_3\text{Si}]^+$ -Ionen in $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$,^[4c,8] in den Positionen 1 und 12 an das Anion gebunden. Im Unterschied zu dem eher großen Silicium-Chlor-Abstand in festem $(\text{Et}_3\text{Si})_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ (231.75(8) pm, vgl. 208.63(9) pm in Me_3SiCl)^[9] ist der Kohlenstoff-Chlor-Abstand in $\text{Me}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ (C1-Cl1 182.1(4) pm; 180.6 pm berechnet auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau) nur wenig länger als die Kohlenstoff-Chlor-Einfachbindung in Methylchlorid (180.5 pm im Festkörper,^[10a] 178.2 pm in der Gasphase^[10b]). Dimethylchloronium $[\text{Me-Cl-Me}]^+$ ist bereits länger bekannt,^[11] aber erst kürzlich konnten experimentelle Strukturdaten erhalten werden: Die C-Cl-Bindungslänge in $[\text{Me-Cl-Me}]^+$ (berechnet (PBE0/def2-

TZVPP) 180.5 pm; exp. 181.0(2) pm^[12]) stimmt gut mit der in $\text{Me}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ experimentell beobachteten überein. Unlängst wurde die Struktur des disilylierten Chloroniumions $[\text{Me}_3\text{Si}-\text{Cl}-\text{SiMe}_3]^+$ bestimmt.^[13] In diesem Ion ist der Silicium-Chlor-Abstand (223.8(5) pm)^[13] bedeutend größer als der Silicium-Chlor-Abstand in neutralem Me_3SiCl (208.63(9) pm).^[9] Dies zeigt, dass die Kohlenstoff-Chlor-Abstände in $\text{Me}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ und $[\text{Me}-\text{Cl}-\text{Me}]^+$ sehr klein sind und die Beschreibung als kovalente C-Cl-Einfachbindung zutreffender ist. Die Unterschiede zwischen $[\text{H}_3\text{C}]^+$ und $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ sind auf die bessere Stabilisierung des $[\text{Me}_3\text{Si}]^+$ -Ions zurückzuführen. Entsprechend ist der Chlor-Bor-Abstand Cl1-B1 (187.1(4) pm) fast 10 pm größer als der typische Bor-Chlor-Abstand (178.9 pm) in freiem $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ ^[4a] und auch größer als in den Silylium-Verbindungen $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ ($\text{R} = \text{Et}$, $i\text{Pr}$; im Mittel 184.1 pm)^[4c,8], was für eine sehr starke Kohlenstoff-Chlor- und eine schwache Chlor-Bor-Bindung in $\text{Me}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ spricht.

Die Bindungssituation lässt sich am besten durch die mesomeren Grenzstrukturen **A** und **B** beschreiben (Schema 1). Dieses Bild spiegelt sich auch in den berechneten



Schema 1. Mesomere Grenzstrukturen von $[\text{MeB}_{12}\text{Cl}_{12}]^-$.

NPA-Ladungen ($\text{H}_3\text{C} + 0.18$, $\text{Cl}1 + 0.46$, durchschn. $\text{Cl} - 0.08$, $\text{B}1 - 0.09$, durchschn. $\text{B} - 0.07$) für $[\text{MeB}_{12}\text{Cl}_{12}]^-$ auf PBE0/def2-TZVPP-Niveau wider, die eine sehr kleine positive Ladung auf der Methylgruppe, aber eine beachtliche positive Ladung auf dem verbrückenden Chloratom und eine entsprechende negative Ladung auf dem Anion anzeigen (ca. -1.5 gesamt). Die positive Ladung vom Methylkation wird also auf das Anion und dabei hauptsächlich auf das verbrückende Chloratom übertragen.

In Schwefeldioxid-Lösung ist hingegen nur eine Methylgruppe an $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ gebunden. Unabhängig von der Temperatur liegt ein $[\text{MeB}_{12}\text{Cl}_{12}]^-$ -Ion vor, in dem das Methylkation stark an das Anion gebunden ist. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt drei Signale im Intensitätsverhältnis 1:5:6. Die Kreuzsignale im ^{11}B -COSY-NMR-Spektrum (Abbildung 2) beweisen, dass diese Signale zum selben Cluster gehören. Das Signal für das Boratom, das an die $(\text{Me}\cdots\text{Cl})^+$ -Einheit gebunden ist, ist im Vergleich zu freiem $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ um 3.0 ppm tieffeldverschoben.

Das zweite Methylkation liegt in SO_2 solvatisiert vor. Die berechneten Energien für die Bindung des ersten und des zweiten Methylkations an $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ in SO_2 -Lösung bestätigen die experimentellen Befunde (siehe die Hintergrundinformationen). In Lösung wird ein Methylkation an das Anion gebunden, das zweite Methylkation jedoch verbleibt in Lösung und ist deswegen bei weitem reaktiver. Dagegen ist das Methylkation in $\text{Me}(\text{CHB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6)$ in SO_2 -Lösung an das $[\text{CHB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$ -Ion gebunden, wie NMR-spektroskopisch

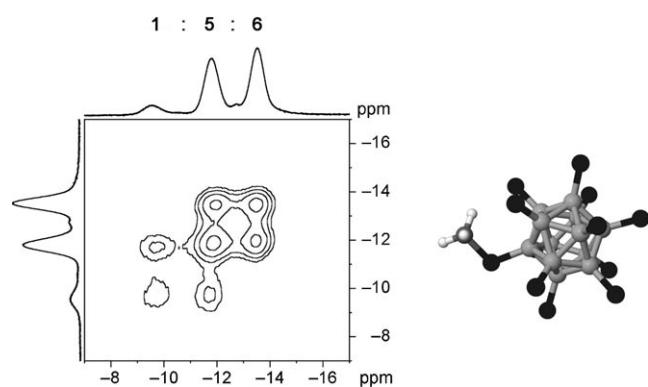


Abbildung 2. $^{11}\text{B},^{11}\text{B}$ -COSY-Spektrum (DQF) von $[\text{MeB}_{12}\text{Cl}_{12}]^-$ in $\text{Na}[\text{MeB}_{12}\text{Cl}_{12}]$ in SO_2 -Lösung bei Raumtemperatur (kalibriert auf $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$) und die berechnete Struktur von $[\text{MeB}_{12}\text{Cl}_{12}]^-$.

gezeigt werden konnte.^[1b] Folglich ist $[\text{MeB}_{12}\text{Cl}_{12}]^-$ ein schwächer koordinierendes Anion als $[\text{CHB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6]^-$ mit der gleichen Gesamtladung von -1 .

Trotz der starken Koordination eines Methylkations an das $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ -Ion in Lösung und einer Struktur im Festkörper, die an die Koordination von nahezu kovalent gebundene Methylchlorid an $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ erinnert, wurde unter Laborbedingungen keine Abspaltung von Methylchlorid beobachtet. In der Gasphase ist die Situation dagegen anders, wie durch Massenspektrometrie gezeigt werden konnte. Isolierung und Fragmentierung (Abbildung 3) der Ionen mit m/z 629 aus der

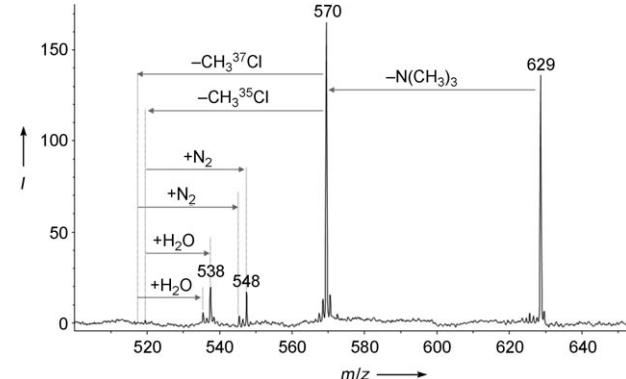
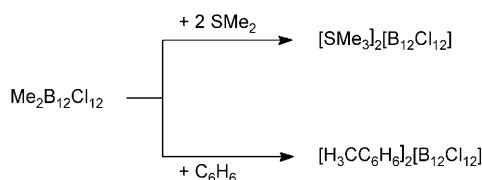


Abbildung 3. Fragmentierung der Ionen mit m/z 629 aus der Isotopenverteilung des anionischen Ionenpaares $[(\text{NMe}_4)(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})]^-$.

Isotopenverteilung des anionischen Ionenpaares $[(\text{NMe}_4)(\text{B}_{12}\text{Cl}_{12})]^-$ zeigten den Verlust von NMe_3 und die Bildung des methylierten Anions $[\text{MeB}_{12}\text{Cl}_{12}]^-$ (m/z 570), das anschließend Methylchlorid abspaltete. Das erwartete $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Ion mit einer vakanten Chloridposition hingegen wurde nicht beobachtet. Stattdessen adsorbierte das äußerst reaktive $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Ion unverzüglich die im Massenspektrometer vorhandenen Verbindungen H_2O und N_2 unter Bildung der Anionen $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{OH}_2)]^-$ (m/z 538) bzw. $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}(\text{N}_2)]^-$ (m/z 548). Dies erinnert an die Reaktivität von „ $\text{CB}_{11}\text{Me}_{11}$ “, das in

Lösung unmittelbar mit Nucleophilen reagiert.^[14] Alle beschriebenen Gasphasenreaktionen im Massenspektrometer wurden durch zahlreiche Experimente verifiziert.^[15]

Die Reaktivität von $\text{Me}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ wurde in folgenden Methylierungsreaktionen untersucht (Schema 2). Die Reaktion mit Dimethylsulfid führte zu dem erwarteten $[\text{SMe}_3]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ -



Schema 2. Reaktionen von $\text{Me}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$.

$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$, das strukturell charakterisiert wurde (siehe die Hintergrundinformationen). Beide Methylkationen in $\text{Me}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ reagieren ähnlich den Carboranreagentien $\text{Me}(\text{CHB}_{11}\text{Me}_5\text{X}_6)$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) mit Benzol zu protoniertem Toluol (NMR-spektroskopisch nachgewiesen, siehe die Hintergrundinformationen). Diese Reaktionen zeigen das Potenzial von $\text{Me}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ für Methylierungsreaktionen, in denen die gebildeten Kationen zusätzlich durch das schwach koordinierende Dianion $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ stabilisiert werden können.

Experimentelles

Feste luft- und feuchtigkeitsempfindliche Stoffe wurden mithilfe von Schlenk-Technik oder in einer Handschuhbox unter Argonatmosphäre (H_2O und $\text{O}_2 < 1 \text{ ppm}$) gehandhabt. Die Reaktionen in flüssigem SO_2 wurden in H-förmigen Glasgefäßen mit J-Young-Teflonhähnen und einer eingebauten G4-Filterfritte durchgeführt. Das Schwefeldioxid wurde über CaH_2 getrocknet und vor der Verwendung destilliert. $\text{M}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ wurde durch die Reaktion von $[\text{NEt}_3\text{H}]_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ mit zwei Äquivalenten MOH in wässriger Lösung erhalten.^[4a] Das Produkt wurde mehrere Tage bei 180°C und 10^{-3} mbar getrocknet und danach mit SOCl_2 in SO_2 behandelt. Methylfluorid^[16] und Arsenpentafluorid^[17] wurden gemäß Literaturvorschriften hergestellt. Ausführliche Informationen zu den Experimenten sowie die Spektren können den Hintergrundinformationen entnommen werden.

$\text{Me}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$: $\text{Li}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ (0.41 g, 0.72 mmol) wurde in ein H-förmiges Schlenk-Gefäß mit G4-Fritte eingebracht. SO_2 (10 mL) wurde bei -196°C auf den Feststoff kondensiert, und die Lösung wurde 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde dieser Schenkel des Glasgefäßes verschlossen, und MeF (0.05 g, 1.55 mmol, 2.2 Äquiv.), AsF_5 (0.32 g, 1.86 mmol, 2.6 Äquiv.) und SO_2 (10 mL) wurden bei -196°C auf die andere Seite kondensiert. Die Mischung wurde auf -70°C erwärmt und bei dieser Temperatur 0.5 h gerührt. Daraufhin wurde bei der gleichen Temperatur dieses Gemisch auf die Lösung von $\text{Li}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ in SO_2 gegossen. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 2.5 h bei -70°C gerührt. Die Lösung färbte sich dabei orange, und ein weißer Feststoff ($\text{Li}[\text{AsF}_6]$) fiel aus. Die Lösung wurde durch Filtration vom Feststoff abgetrennt, und alle flüchtigen Bestandteile wurden anschließend im Vakuum entfernt. Eine Mischung von $\text{Li}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$ und $\text{Me}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ blieb als leicht brauner Feststoff zurück (Zusammensetzung $\text{Li}[\text{MeB}_{12}\text{Cl}_{12}]$; 0.35 g, 0.60 mmol, 83%).

$^1\text{H-NMR}$ (SO_2 (kalibriert auf $\text{MeCl} \delta = 3.01 \text{ ppm}$), 298 K): $\delta = 4.56 \text{ ppm}$ (s, $[\text{MeB}_{12}\text{Cl}_{12}]^-$). $^7\text{Li-NMR}$ (SO_2 (nicht referenziert),

298 K): $\delta = -0.1 \text{ ppm}$ (Li^+). $^{11}\text{B-NMR}$ (SO_2 (kalibriert auf $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ $\delta = -12.7$), 298 K): $\delta = -13.5$ (br, 5 + 1 B), -11.8 (br, 5 B), -9.6 ppm (br, 1 B). $^{13}\text{C-NMR}$ (SO_2 (kalibriert auf $\text{MeCl} \delta = 25.6 \text{ ppm}$), 298 K): $\delta = 45.8$ ($[\text{MeB}_{12}\text{Cl}_{12}]^-$). IR: $\tilde{\nu} = 3067$ (vw), 1407 (w), 1332 (w), 1027 (vs), 709 (m), 594 (m), 532 cm^{-1} (vs). Raman: $\tilde{\nu} = 2961$ (10), 304 (100), 127 cm^{-1} (80). Durch fraktionierte Kristallisation aus flüssigem Schwefeldioxid wurden für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle von $\text{Me}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ erhalten.

Eingegangen am 24. November 2009

Online veröffentlicht am 6. April 2010

Stichwörter: Bor · Halogenierte Boranate · Haloniumionen · Massenspektrometrie · Methylierung

- [1] a) D. Stasko, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1148–1149; b) T. Kato, E. Stoyanov, J. Geier, H. Grützmacher, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12451–12457; c) T. Kato, C. A. Reed, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2968–2971; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2908–2911.
- [2] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 121–128.
- [3] a) S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Stauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4694–4695; b) D. V. Peryshkov, A. A. Popov, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18393–18403.
- [4] a) V. Geis, K. Guttsche, C. Knapp, H. Scherer, R. Uzun, *Dalton Trans.* **2009**, 2687–2694; b) C. Knapp, C. Schulz, *Chem. Commun.* **2009**, 4991–4993; c) A. Avelar, F. S. Tham, C. A. Reed, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3543–3545; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3491–3493; d) M. Nieuwenhuyzen, K. R. Seddon, F. Teixidor, A. V. Puga, C. Viñas, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 889–901.
- [5] a) E. Lork, B. Görtler, C. Knapp, R. Mews, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1403–1411; b) R. Minkwitz, D. Bernstein, H. Preut, W. Sadwodny, H. Härtner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *606*, 157–167.
- [6] Einkristallstrukturuntersuchungen wurden an einem Rigaku R-AXIS Spider Image-Plate-Diffraktometer mit $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung (0.71073 \AA) durchgeführt. Die Kristalle wurden bei -30°C ausgewählt, auf einem Kryoloop mit Perfluoretheröl montiert und im kalten Stickstoffstrom auf dem Goniometerkopf eingefroren. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden. Anschließende Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlquadrate lieferte die Positionen der verbleibenden Atome in der Elektronendichtekarte. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden nach einem Reitermodell ermittelt und in Gruppen isotrop verfeinert. (G. M. Sheldrick, SHELX-97 Programs for Crystal Structure Analysis, Universität Göttingen, **1997**). Die Daten wurden absorptionskorrigiert (semiempirisch). $\text{C}_2\text{H}_6\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$: $M = 585.19$, orthorhombisch, $Pbca$, $a = 1244.3(3)$, $b = 1193.0(2)$, $c = 1354.6(3) \text{ pm}$, $V = 2.0108(7) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\mu = 1.640 \text{ mm}^{-1}$, $T = 100(2) \text{ K}$, 29985 gemessene Reflexe, 1768 davon unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.1176$), $R_1 = 0.0393$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.0797$ (für alle Daten). $\text{C}_9\text{H}_{24}\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}\text{S}_2$: $M = 751.54$, trigonal, $R\bar{3}m$, $a = b = 1082.9(3)$, $c = 2486.0(5) \text{ pm}$, $V = 2.5247(11) \text{ nm}^3$, $Z = 3$, $\mu = 1.117 \text{ mm}^{-1}$, $T = 120(2) \text{ K}$, 16043 gemessene Reflexe, 754 davon unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.0460$), $R_1 = 0.0299$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.1073$ (für alle Daten). CCDC-755209 und -755210 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.
- [7] M. A. Fox, J. A. K. Howard, J. M. Moloney, K. Wade, *Chem. Commun.* **1998**, 2487–2488.
- [8] M. Keßler, C. Knapp, V. Sagawe, H. Scherer, R. Uzun, unveröffentlichte Ergebnisse.

- [9] J. Buschmann, D. Lentz, P. Luger, M. Röttger, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2000**, *56*, 121–122.
- [10] a) R. D. Burbank, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 1211–1214; b) S. L. Miller, L. C. Aamodt, G. Dousmanis, C. H. Townes, J. Kraitchman, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 1112–1114.
- [11] R. Minkwitz, V. Gerhard, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 561–565.
- [12] E. S. Stoyanov, I. V. Stoyanova, F. S. Tham, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, DOI: 10.1021/ja100297b.
- [13] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7580–7583; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7444–7447.
- [14] I. Zharov, Z. Havlas, A. M. Orendt, D. H. Barich, D. M. Grant, M. G. Fete, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6089–6100.
- [15] J. Warneke, T. Dülcks, D. Gabel, C. Knapp, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] I. Cohen, J. Shulman, A. Popowicz, T. Ishida, *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **1982**, *19*, 631–637.
- [17] D. R. Aris, C. Knapp, J. Passmore, X. Wang, *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 1368–1372.