

komplexierungsgeschwindigkeit erhöht wird.^[10, 11] Daher erhitzen wir eine äquimolare Mischung aus NiCl_2 und **L** in Ethylenglykol in Gegenwart von HCl auf 190°C . Nach der anfänglichen Bildung von $[\text{3}^3\text{H-Ni}^{\text{II}}]$ ließen ES-Massenspektren Signale für das Ringhelicat $[\text{5}^2\text{cH-Ni}^{\text{II}}]$ erkennen, das wie $[\text{5}^2\text{cH-Fe}^{\text{II}}]$ ein Chloridion enthält. Man kann daher vermuten, daß beide Komplexe eine analoge Struktur haben. Nach einer Reaktionszeit von 4 Tagen wurde eine 2:1-Mischung aus $[\text{5}^2\text{cH-Ni}^{\text{II}}]$ und $[\text{3}^3\text{H-Ni}^{\text{II}}]$ erhalten, wie durch ES-MS bestimmt wurde. Eine weitere Umwandlung konnte wegen der langsamen Zersetzung des Liganden bei den hohen Reaktionstemperaturen nicht nachgewiesen werden.

Wir haben hiermit gezeigt, daß beide Architekturen, $[\text{3}^3\text{H}]$ und $[\text{5}^2\text{cH}]$, sowohl mit Eisen(II)- als auch Nickel(II)-Ionen erhalten werden können. Zuerst wird das Dreifachhelicat gebildet, reversibel und unter kinetischer Kontrolle. Es zersetzt sich anschließend, und schrittweise bildet sich das Ringhelicat. Obwohl $[\text{3}^3\text{H}]$ und $[\text{5}^2\text{cH}]$ nacheinander gebildet werden, muß das Dreifachhelicat nicht notwendigerweise ein Zwischenprodukt auf dem Weg von FeCl_2 und **L** zu $[\text{5}^2\text{cH}]$ sein.^[12] Erste kinetische Studien ergaben, daß die Konzentration von $[\text{3}^3\text{H-Fe}^{\text{II}}]$ doppelt exponentiell abnimmt. Dies deutet darauf hin, daß möglicherweise mehr als ein mechanistischer Pfad von $[\text{3}^3\text{H}]$ zu $[\text{5}^2\text{cH}]$ führt.

Bei der Selbstorganisation komplexer Architekturen kann sicherlich eine Reihe von Produkten unter kinetischer Kontrolle gebildet werden, bevor eines oder mehrere thermodynamisch stabilere Produkte entstehen. Selbstorganisationsprozesse finden auf Energiehyperflächen mit globalen und lokalen Minima statt, die den thermodynamisch bzw. kinetisch kontrolliert gebildeten Produkten entsprechen. Abhängig von der Höhe der Energiebarrieren kann ein Prozeß kinetische und/oder thermodynamische Kontrolle aufweisen. Wegen der langsamen Umwandlung können in dem hier besprochenen System sowohl die kinetisch als auch die thermodynamisch kontrolliert gebildeten Produkte direkt beobachtet werden. Weitere Untersuchungen sind nötig, um die mechanistischen Pfade und die Faktoren aufzuklären, die diese Selbstorganisationsprozesse beeinflussen. Schließlich ist das Vorhandensein der kinetischen Kontrolle richtungsweisend für weiterführende Studien zur Rolle von Nichtgleichgewichtsbedingungen in Selbstorganisationsprozessen.^[13]

Eingegangen am 1. Juli 1998 [Z12084]

Stichwörter: Helicale Strukturen • Metallkomplexe • N-Liganden • Selbstorganisation

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**, Kap. 9.
- [2] C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2005.
- [3] A. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 15.
- [4] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, G. Baum, B. O. Kneisel, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1838.
- [5] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, B. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10956.
- [6] O. Mamula, A. von Zelewsky, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 301; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 289; C. Provent, S. Hewage,

- G. Brand, G. Bernardinelli, L. J. Charbonnière, A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1346; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1287.
- [7] R. Krämer, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 764; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 703.
- [8] $[\text{n}]^m\text{H}$ wird als Abkürzung für Helicate (**H**) und ringförmige Helicate (**cH**) verwendet. $[\text{n}]$ ist die Zahl der Metallionen und m die Helizität ($m=2$ bei einer Doppelhelix, $m=3$ bei einer Dreifachhelix).
- [9] F. W. Cagle, Jr., G. F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1860.
- [10] J. H. Baxendale, P. George, *Trans. Faraday Soc.* **1950**, 46, 736.
- [11] F. Basolo, J. C. Hayes, H. M. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 5102.
- [12] Interessant ist eine neuere Studie über die Umwandlung von Glucan-Polymeren zwischen linearen Dreifachhelix- und makrocyclischen Formen: T. M. McIntire, D. A. Brant, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6909.
- [13] *Self-Organization. The Emergence of Order* (Hrsg.: F. E. Yates), Plenum, New York, **1987**.

Ein μ -1,1,1,3,3,3-verbrückendes Azidion in einem trigonalen Prisma aus Silberzentren**

Guo-Cong Guo und Thomas C. W. Mak*

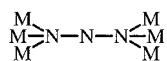
Professor George A. Jeffrey zum 83. Geburtstag gewidmet

Azidverbindungen sind seit mehr als einem Jahrhundert bekannt und auch heute noch sehr interessant.^[1] In den letzten zehn Jahren sind hauptsächlich aus drei Gründen beachtliche Fortschritte in der Azidforschung gemacht worden: 1) Kovalente anorganische Azide sind potentiell bessere Explosivstoffe als Bleiazide, die in Zündern verwendet werden.^[2] 2) Der verbrückende μ -Azidoligand ist zweifellos einer der am vielseitigsten verwendbaren Liganden zur Herstellung neuartiger Materialien mit unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften, so daß sowohl bei Komplexverbindungen als auch bei polymeren ein-, zwei- und dreidimensionalen Verbindungen die Korrelation von magnetischen und strukturellen Eigenschaften untersucht wurde.^[3] 3) Azidokomplexe können in der präparativen Materialchemie als Vorstufen verwendet werden, die als Quellen für Stickstoffatome dienen.^[4] Nach unseren Untersuchungen der bindenden Wechselwirkungen zwischen Silber(I)-Ionen und Acetylendiid-Ionen C_2^{2-} ^[5] haben wir uns dem isoelektronischen Cyanidion CN^- ^[6] sowie dem Azidion N_3^- zugewandt, da diese ebenso wie N_2 in vergleichenden Bindungsstudien mit dem FeMo-Cofaktor von Nitrogenase eingehend untersucht wurden.^[7]

Zu den bekannten Koordinationsweisen von Azidoliganden in Übergangsmetallkomplexen zählten bisher terminal einfach und verbrückend zwei- (μ -1,1; μ -1,3), drei- (μ -1,1,1; μ -1,1,3) sowie vierfach koordinierend (μ -1,1,3,3; μ -1,1,1,3).^[8]

[*] Prof. T. C. W. Mak, G.-C. Guo
Department of Chemistry, The Chinese University of Hong Kong
Shatin, New Territories, Hong Kong (China)
Fax: (+86)852-260-35057
E-mail: tcwmak@cuhk.edu.hk

[**] Diese Arbeit wurde vom Hong Kong Research Grants Council (Earmarked Grant CUHK 4179/97P) und von der Chinese University of Hong Kong (Direkt Grant A/C2060129) unterstützt.



Schema 1. Schematische Darstellung der μ -1,1,1,3,3,3-Koordinationsweise des Azidoliganden in den Ag_6 -Prismen von $\text{AgN}_3 \cdot 2\text{AgNO}_3$.

Hier berichten wir über die neuartige Verbindung $\text{AgN}_3 \cdot 2\text{AgNO}_3$, in der die Azideinheit unerwartet verbrückend sechsfach koordinierend (μ -1,1,1,3,3,3) und in einem trigonalen Prisma eingeschlossen ist (Schema 1).

Das schichtartige Gerüst von $\text{AgN}_3 \cdot 2\text{AgNO}_3$ kann als aus übereinandergestapelten schiefen trigonalen Prismen aus Silberatomen angesehen

werden, von denen die Hälfte Azidionen enthält (Abb. 1). Die gefüllten und die leeren Prismen sind über die Dreiecksflächen entlang der c -Richtung zu Zickzack-Säulen

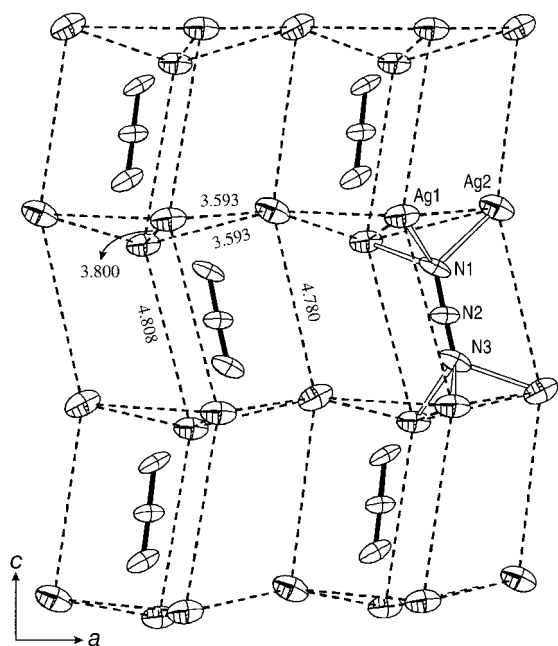


Abb. 1. Ansicht des schichtartigen Gerüsts von $\text{AgN}_3 \cdot 2\text{AgNO}_3$ entlang der b -Richtung, das aus gefüllten und leeren trigonalen Silberprismen besteht. Die Kantenlängen der Prismen [Å] sind aufgeführt, die Nitrat-Ionen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen, und die Ag-N-Bindungen sind nur für eines der eingeschlossenen Azidionen angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ag1-N3ⁱ 2.409(1), Ag1-N1 2.503(1), Ag2-N1 2.278(2), Ag2-N3ⁱⁱ 2.351(2), N1-N2 1.239(2), N2-N3 1.174(2); N2-N1-Ag2 122.09(15), N2-N1-Ag1 118.21(8), N3-N2-N1 179.4(2), N2-N3-Ag2ⁱⁱⁱ 120.0(2), N2-N3-Ag1^{iv} 119.80(7). Symmetrieeoperationen: i: $-x, -y, z + 1/2$; ii: $-x - 1, -y, z + 1/2$; iii: $-x - 1, -y, z - 1/2$; iv: $-x, y, z - 1/2$.

gestapelt. Diese Prismensäulen weisen entlang der a -Richtung alternierend gemeinsame Flächen und Kanten auf, so daß eine geriffelte Platte entsteht, an der auf beiden Seiten an die Ag1-Zentren gebundene Nitrat-Ionen hängen (Abb. 2). In allen gefüllten trigonalen Prismen liegen die Ag2-Zentren und die eingeschlossenen Azideinheiten auf der gleichen Spiegelebene. Die Azideinheit ist linear und asymmetrisch (N1-N2 1.239(2), N2-N3 1.174(2) Å), was mit dem Raman-Spektrum von $\text{AgN}_3 \cdot 2\text{AgNO}_3$ in Einklang ist. Die terminalen N-Atome der Azidoliganden sind asymmetrisch an zwei Ag1-sowie an ein Ag2-Zentrum gebunden (Ag1-N1 2.503(1), Ag2-N1 2.278(2), Ag1-N3 2.409(1), Ag2-N3 2.351(2) Å), und die

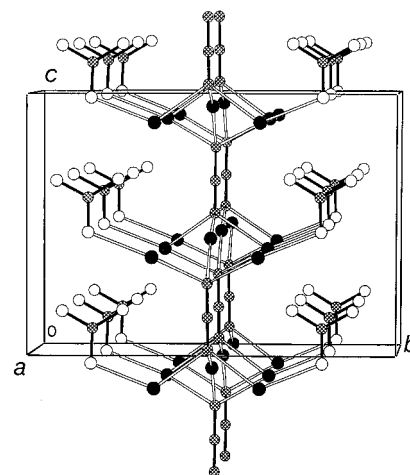


Abb. 2. Ansicht der Struktur von $\text{AgN}_3 \cdot 2\text{AgNO}_3$ entlang der a -Richtung. Die schwarzen, schraffierten und weißen Kreise sind Ag-, N- bzw. O-Atome.

Ag-N2-N2- und Ag-N3-N2-Bindungswinkel liegen zwischen 118.2 und 122.1°. Bemerkenswert ist, daß die Ag-N-Abstände, vor allem die zu Ag2-Zentren, signifikant kürzer sind, als die, die bei einer vor längerer Zeit durchgeführten Strukturuntersuchung von AgN_3 (2.56 Å) erhalten wurden.^[9] Der vollständige Einschluß von Azidionen in ein Ag_6 -Polyeder könnte in Analogie zu $\text{C}_2^{2-}@\text{Ag}_6$,^[5a] $\text{C}_2^{2-}@\text{Ag}_7$,^[5c] $\text{C}_2^{2-}@\text{Ag}_8$,^[10] und $\text{C}_2^{2-}@\text{Ag}_9$,^[5b] die in einigen Komplexen von Silberacetylid mit löslichen Silbersalzen vorkommen, als N_3^-Ag_6 bezeichnet werden. Die Koordinationsweise dieses N_3^- -Ions unterscheidet sich von denen anderer isoelektronischer dreiatomiger Einheiten wie CN_2^{2-} , C_3^{4-} , BN_3^{2-} und CBN^{4-} , die in festen Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen vorkommen.^[11]

Der Vergleich der Raman-Spektren von NaN_3 , AgN_3 und $\text{AgN}_3 \cdot 2\text{AgNO}_3$ ist interessant.^[12] Die Azideinheit von $\text{AgN}_3 \cdot 2\text{AgNO}_3$ führt sowohl zu ν_s - als auch zu ν_{as} -Streckschwingungsbanden, die für die lineare und asymmetrische Struktur charakteristisch sind. Wie erwartet ist die $\nu_{as}(\text{N}_3)$ -Bande in $\text{AgN}_3 \cdot 2\text{AgNO}_3$ verglichen mit der von AgN_3 zu höheren Wellenzahlen verschoben, während die abnehmenden Wellenzahlen der $\nu_s(\text{N}_3)$ -Banden in der Reihe $\text{NaN}_3 > \text{AgN}_3 > \text{AgN}_3 \cdot 2\text{AgNO}_3$ plausibel mit der zunehmenden π -Rückbindung vom Metallzentrum zum Ligand erklärt werden kann.

Zwei Strukturmodelle sind für die Bindung von Distickstoff an den FeMo-Cofaktor von Nitrogenase vorgeschlagen worden.^[13] Das Substrat bindet entweder extern an die Fläche eines Fe_4 -Rhombus einer verdrehten Form des zentralen, trigonalen Fe_6 -Prismas,^[14] oder es befindet sich vollständig innerhalb des Hohlraums.^[15] Die μ_6 -Koordinationsweise von Distickstoff im zuletzt genannten Modell, die als $\text{N}_2@\text{Fe}_6$ bezeichnet wird, ist strukturell analog zu der der N_3^-Ag_6 -Einheit in $\text{AgN}_3 \cdot 2\text{AgNO}_3$ und ähnelt auch den $\text{C}_2^{2-}@\text{Ag}_n$ -Systemen ($n=6-9$), die in Doppelsalzen von Silberacetyliden mit löslichen Silbersalzen vorkommen.^[5, 10] Eines der am längsten als Nitrogenase-Substrat bekannten Verbindungen ist Acetylen. Dies, sowie die Tatsache, daß C_2^{2-} , das denselben Satz von Molekülorbitalen wie N_2 aufweist, stark dazu neigt,

in einem Silberpolyeder eingeschlossen zu werden, könnte für das Verständnis der Bindung und der Bindungsschwächung von N_2 im Hohlraum des FeMo-Cofaktors von Bedeutung sein.

Experimentelles

AgN_3 wurde durch Mischen wäßriger Lösungen von Natriumazid und Silbernitrat bei Raumtemperatur hergestellt.^[16] Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert, mehrmals mit deionisiertem Wasser gewaschen und kurzzeitig feucht im Dunkeln aufbewahrt. Vorsicht: AgN_3 sollte nicht getrocknet oder über einen längeren Zeitraum aufbewahrt werden. Auch sollten bei chemischen Umsetzungen nur kleine Mengen verwendet werden.

$AgN_3 \cdot 2AgNO_3$: Feuchtes AgN_3 wurde unter Rühren zu 2 mL einer konzentrierten wäßrigen $AgNO_3$ -Lösung (ca. 40 %) gegeben, bis die Lösung gesättigt war. Überschüssiges AgN_3 wurde abfiltriert und die Lösung in einem Exsikkator über P_2O_5 aufbewahrt. In zwei Tagen bildeten sich in nahezu quantitativer Ausbeute farblose Kristalle von $AgN_3 \cdot 2AgNO_3$. Die Verbindung ist in der Mutterlauge stabil; sie ist hygroskopisch, zersetzt sich langsam an Luft und explodiert heftig, wenn sie erwärmt wird.

Kristallstrukturanalyse: Ein farbloser Kristall mit den Abmessungen $0.15 \times 0.20 \times 0.10 \text{ mm}^3$ wurde in einer Lindemann-Glaskapillare (Durchmesser 0.3 mm) montiert und auf einem Rigaku-RAXIS-IIC-Image-Plate-Diffraktometer unter Verwendung graphitmonochromatisierter MoK_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, rotierende Anode, 50 kV, 90 mA) geröntgt. Es wurden 31 Bilder im Bereich $\theta = 0-180^\circ$ mit $\Delta\theta = 5.0^\circ$ und 8 min Belichtungszeit pro Bild aufgenommen. Strukturdaten: $M_r = 489.66$, orthorhombisch, Raumgruppe $Ccm2_1$ (Nr. 36), $a = 5.871(1)$, $b = 13.351(3)$, $c = 9.397(2) \text{ \AA}$, $V = 736.6(3) \text{ \AA}^3$, $T = 293 \text{ K}$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 4.416 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 896$, $\mu(MoK_{\alpha}) = 79.14 \text{ cm}^{-1}$. Es wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt (ABSCOR), die relativen Transmissionsfaktoren lagen zwischen 0.445 und 1.0. Insgesamt wurden 1178 Reflexe im 2θ -Bereich von 4.0 bis 52.0° ($0 \leq h \leq 6$, $-15 \leq k \leq 16$, $-11 \leq l \leq 11$) aufgenommen, von denen 653 unabhängig waren ($R_{\text{int}} = 0.0911$) und 570 mit $I > 2\sigma(I)$ als beobachtet galten. Die Verfeinerung von 71 Parametern ergab $R(F^2) = 0.0733$, $R_w(F^2) = 0.1908$ und $GOF(F^2) = 1.155$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-86) und mit Volle-Matrix-kleinsten-Quadrate-Methoden gegen F^2 verfeinert (SHELXTL-93, PC-Version). Mit an einem anderen ausgewählten Kristall erhaltenen Daten konnte die Genauigkeit der Strukturbestimmung nicht erhöht werden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-408802 angefordert werden.

Eingegangen am 15. Juni 1998 [Z11988]

Stichwörter: Azide • Cluster • Koordinationschemie • N-Liganden • Silber

Lombardi, G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, A. Caneschi, J. M. Clemente-Juan, *Chem. Commun.* **1997**, 1195–1196; d) F. A. Mautner, R. Cortés, L. Lezama, T. Rojo, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 96–98; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 78–80; e) R. Cortés, L. Lezama, F. A. Mautner, T. Rojo in *Molecule-Based Materials: Theory, Techniques, and Applications* (Hrsg.: M. M. Turnbull, T. Sugimoto, L. K. Thompson), American Chemical Society, Washington, DC, **1996**, S. 187–200; f) P. D. Beer, M. G. B. Drew, P. B. Lesson, K. Lyssenko, M. I. Ogden, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 929–930; g) M. A. Halcrow, J. S. Sun, J. C. Huffman, G. Christou, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4167–4177.

- [4] a) D. Sellman, T. Gottschalk-Gaudig, F. W. Heinemann, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 269, 63–72; b) D. A. Neumayer, A. H. Cowley, A. Decken, R. A. Jones, V. Lakhota, J. G. Ekerdt, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5893–5894; c) R. A. Fischer, H. Sussek, A. Miehr, H. Pritzkow, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 548, 73–82; d) J. Kouvetakis, J. McMurran, P. Matsunaga, M. O'Keefe, J. L. Hubbard, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1792–1797.
- [5] a) G.-C. Guo, Q.-G. Wang, G.-D. Zhou, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **1998**, 339–340; b) G.-C. Guo, Q.-G. Wang, G.-D. Zhou, T. C. W. Mak, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 652–654; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 630–632; c) G.-C. Guo, Q.-G. Wang, G.-D. Zhou, T. C. W. Mak, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] G.-C. Guo, T. C. W. Mak, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3296–3299, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3183–3186.
- [7] a) B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2983–3011; b) G. N. Schrauzer, G. W. Kiefer, P. A. Doemeny, H. Kirsh, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5582–5592.
- [8] M. A. S. Goher, F. A. Nautner, *Polyhedron*, **1995**, 14, 1439–1446, zit. Lit.
- [9] a) J. I. Bryant, R. L. Brooks, *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 5315–5323; b) C. D. West, *Z. Kristallogr.* **1936**, 85, 421–425.
- [10] a) G.-D. Zhou, *Acta Sinica Peking Univ.* **1963**, 9, 389 (chinesisch); b) X.-L. Jin, G.-D. Zhou, N.-Z. Wu, Y.-Q. Tang, H.-C. Huang, *Acta Chemica Sinica* **1990**, 48, 232–236 (chinesisch).
- [11] H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 594, 113–118, zit. Lit.
- [12] Raman-Spektren fester Proben wurden an einem Renishaw-Raman-Image-Microscope-System-2000 erhalten: NaN_3 : $\bar{\nu}_s(N_3) = 1361 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_{as}(N_3)$ inaktiv; AgN_3 : $\bar{\nu}_s(N_3) = 1338$, $\bar{\nu}_{as}(N_3) = 2070 \text{ cm}^{-1}$; $AgN_3 \cdot 2AgNO_3$: $\bar{\nu}_{as}(N_3) = 2079$, $\bar{\nu}_s(N_3) = 1330 \text{ cm}^{-1}$. Das Raman-Spektrum von NaN_3 ist in Einklang mit $D_{\infty h}$ -Symmetrie der Azideinheit. Allerdings ist die in der Literatur getroffene Zuordnung zu einer linearen symmetrischen Struktur der Azideinheit in AgN_3 ^[9] nicht in Einklang mit den vorliegenden Daten, die eindeutig auf eine lineare asymmetrische Struktur in AgN_3 und in $AgN_3 \cdot 2AgNO_3$ hinweisen.
- [13] J. B. Howard, D. C. Rees, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2965–2982.
- [14] a) I. G. Dance, *Aust. J. Chem.* **1994**, 47, 979–990; b) I. G. Dance, *Chem. Commun.* **1998**, 523–530.
- [15] a) M. K. Chan, J. Kim, D. C. Rees, *Science (Washington)* **1993**, 260, 792–794; b) K. K. Stavrev, M. C. Zerner, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 83–87.
- [16] N. R. Thompson in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson), Pergamon, Oxford, **1973**, Kap. 2, Abschnitt 2.10, S. 101.

- [1] A. M. Golub, H. Kohler, V. V. Skopenko in *Chemistry of Pseudohalides* (Hrsg.: R. J. H. Clark), Elsevier, New York, **1986**, S. 28–64, zit. Lit.
- [2] a) I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 559–568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 511–520, zit. Lit.; b) K. O. Christe, W. W. Wilson, R. Bau, S. W. Bunte, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3411–3416; c) T. M. Klapötke, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 443–451; d) V. V. Zhdankin, A. P. Krasutsky, C. J. Kuehl, A. J. Simonsen, J. K. Woodward, B. Mismash, J. T. Bolz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5192–5197.
- [3] a) J. Ribas, M. Monfort, I. Resino, X. Solans, P. Rabu, F. Maingot, M. Drillon, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2671–2673; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2520–2522; b) A. Escuer, R. Vicente, M. A. S. Goher, F. A. Mautner, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 782–787; c) G. Viau, M. G.