

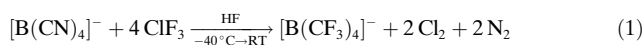
DOI: 10.1002/ange.200601870

[B(CO₂H)₄][−] und [B(CNCH₃)₄]³⁺ – homoleptische Borkomplexe mit Carboxy- und Methylisocyanid-Liganden**

Eduard Bernhardt,* David J. Brauer, Maik Finze und Helge Willner*

Seit der Synthese des ersten Carboxyborans, Me₃NBH₂CO₂H,^[1] ist das Interesse an Borverbindungen mit einem oder mehreren Carboxy-Liganden stetig gestiegen, weil diese Verbindungen für eine Reihe von medizinischen Anwendungen^[2–4] von Interesse sind. Ausgangsverbindungen für die Herstellung von Carboxyboranen sind die entsprechenden Cyano-Derivate, die ethyliert und anschließend unter sauren Bedingungen hydrolysiert werden.^[1,4–10] Ein weiterer Zugang zu Carboxy-Bor-Komplexen wie [(CF₃)₃BCO₂H][−]^[11,12] und [1,12-(HO₂C)₂B₁₂H₁₀]^{2−}^[13,14] besteht in der Addition von Wasser an Borcarbonyle. Das einfachste Carboxyboratanion, [H₃BCO₂H][−], konnte bisher nicht erhalten werden; Salze mit dem Dianion, [H₃BCO₂]^{2−}, sind aber bekannt und stabil.^[15] Borkomplexe mit mehr als zwei Carboxy-Liganden sind nach unserer Kenntnis nicht bekannt.

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit der Chemie von Boraten mit vier Bor-Kohlenstoff-Bindungen und konnten unter anderem erstmals Tetracyanoborate synthetisieren.^[16–18] Anders als organische Nitrile^[19–21] und Cyano-Komplexe von Übergangsmetallen^[22,23] sind Cyanoborane und -borate chemisch ungewöhnlich inert: Während organische Nitrile unter basischen Bedingungen mit H₂O₂ verseift werden, reagiert das [B(CN)₄][−]-Ion unter diesen Bedingungen nicht.^[18] Der Grund ist darin zu suchen, dass das Kohlenstoffatom der Cyanogruppen eine geringere positive Ladung trägt als in organischen Nitrilen, sodass ein nucleophiler Angriff am Kohlenstoffatom verhindert wird. Die Herstellung des Tetrakis(trifluormethyl)borat-Anions [Gl. (1)] in wasserfreier Flusssäure war das erste Beispiel einer gezielten Ligandentransformation im [B(CN)₄][−]-Ion.^[24]

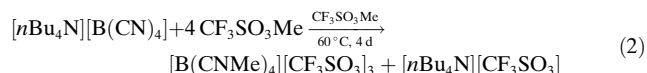


[*] Dr. E. Bernhardt, Prof. Dr. D. J. Brauer, Prof. Dr. H. Willner
Fachbereich C – Anorganische Chemie
Bergische Universität Wuppertal
Gaußstraße 20, 42097 Wuppertal (Deutschland)
Fax: (+49) 202-439-3052
E-Mail: edbern@uni-wuppertal.de
willner@uni-wuppertal.de

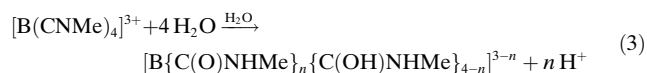
Dr. M. Finze
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Firma Merck KGaA, Darmstadt, finanziell unterstützt.

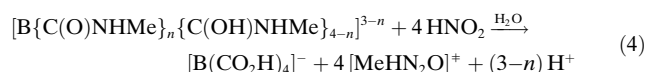
In der Reihe der homoleptischen Borat-Ionen [B(CN)₄][−], [B(CO₂H)₄][−] und [B(CF₃)₄][−], in denen elektronenarme Liganden an das Boratom koordiniert sind, fehlte bisher das Tetrakis(carboxy)borat-Ion. In einer dreistufigen Synthese ist uns nun die Herstellung von Salzen mit dem [B(CO₂H)₄][−]-Ion gelungen. Im ersten Schritt werden die vier Cyano-Liganden des [B(CN)₄][−]-Ions durch Alkylierung aktiviert. Bei der Reaktion von [nBu₄N][B(CN)₄] mit [Et₃O][BF₄] in Dichlormethan bei 40 °C fällt [B(CN)(CNEt)₃][BF₄]₂ aus dem homogenen Reaktionsgemisch aus, sodass die weitere Ethylierung unterbleibt. Dagegen gelingt mit CF₃SO₃Me die Synthese des homoleptischen [B(CNMe)₄]³⁺-Ions in Form des im Reaktionsmedium schwerlöslichen Triflat-Salzes [Gl. (2)] in guten Ausbeuten (70–90 %).



Durch Waschen mit CH₂Cl₂ wird das Produkt, [B(CNMe)₄][CF₃SO₃]₃, aus dem Reaktionsgemisch isoliert. [B(CNMe)₄][CF₃SO₃]₃ löst sich ohne Zersetzung in CH₃CN (ca. 10 g/100 mL), ist aber in CH₂Cl₂, Diethylether, Monoglyme und Pentan unlöslich. Unter Feuchtigkeitsausschluss ist [B(CNMe)₄][CF₃SO₃]₃ bei Raumtemperatur unbegrenzt stabil. Mit Wasser hydrolysiert das [B(CNMe)₄]³⁺-Ion unter sauren Bedingungen zu [B{C(O)NHMe}_n{C(OH)NHMe}_{4−n}]^{3−n} (n = 0–4) [Gl. (3)].



Erst wenn über der wässrigen Lösung eine NO/NO₂-Atmosphäre eingestellt wird, erfolgt die Umsetzung zum [B(CO₂H)₄][−]-Ion [Gl. (4)]. Auch die Zugabe von NaNO₂ führt zu stufenweiser Ligandentransformation von -C(O)NHMe bzw. -C(OH)NHMe zu -CO₂H. Der komplexe Reaktionsverlauf entsprechend der vermuteten Gleichung (4) mit dem im Gleichgewicht befindlichen HNO₂ ist noch nicht aufgeklärt.



Nach vollständiger Umsetzung und Neutralisation mit Na₂CO₃ und Zugabe von Ethanol fällt Na₃[B(CO₂)₂(CO₂H)₂].2H₂O aus. Das Salz ist thermisch bis 100 °C stabil. In einer Metathesereaktion wird [Co(NH₃)₆][B(CO₂)₂(CO₂H)₂].2H₂O aus einer wässrigen Lösung des Natriumborates erhalten.

Einkristalle von [Co(NH₃)₆][B(CO₂)₂(CO₂H)₂].2H₂O, erhalten aus einer schwach essigsäuren wässrigen Lösung, liegen in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle vor.^[25] Im Festkörper weisen die kristallographisch unabhängigen [Co(NH₃)₆]³⁺-Ionen C_i-Symmetrie mit geringer Verzerrung von D_{3d} auf. Die Borat-Ionen haben C₁-Symmetrie, die Verzerrung aus der C₂-Symmetrie ist jedoch gering (Abbildung 1). Beide Wasserstoffatome im Anion wurden empirisch lokalisiert, und ihre isotropen Strukturparameter wurden getrennt verfeinert. Die

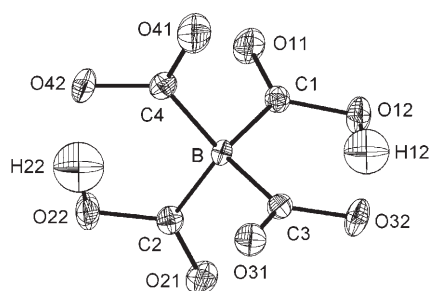
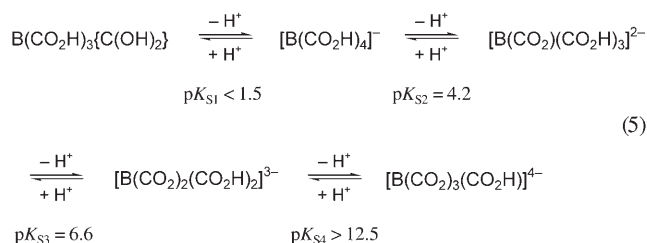


Abbildung 1. Struktur des $[B(CO_2)_2(CO_2H)_2]^{3-}$ -Ions in $[Co(NH_3)_6][B(CO_2)_2(CO_2H)_2] \cdot 2H_2O$ (Schwingungsellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Abstände [Å]: B-C1 1.635(3), B-C2 1.630(3), B-C3 1.631(3), B-C4 1.631(3), C1-O11 1.227(2), C1-O12 1.332(2), C2-O21 1.231(3), C2-O22 1.332(3), C3-O31 1.262(2), C3-O32 1.290(2), C4-O41 1.251(3), C4-O42 1.296(2), O12-H12 0.86(4), O22-H22 0.91(4), H12...O32 1.63(4), H22...O42 1.60(4), O12...O32 2.470(2), O22...O42 2.497(2).

Protonen in den Anionen bilden unsymmetrische Wasserstoffbrücken zwischen je zwei Carboxygruppen. Zwischen den Protonen der Kationen und der Solvatmoleküle und den Sauerstoffatomen der Anionen bestehen schwächere Wasserstoffbrückenbindungen. Direkte Wechselwirkungen zwischen den Anionen gibt es nicht. Die Kristallstrukturen von $Na_3[B(CO_2)_2(CO_2H)_2] \cdot 2H_2O$ und $[Co(NH_3)_6][B(CO_2)(CO_2H)_3][B(CO_2H)_4]$, das als Nebenprodukt bei der Herstellung der Einkristalle von $[Co(NH_3)_6][B(CO_2)_2(CO_2H)_2] \cdot 2H_2O$ entstand, werden an anderer Stelle diskutiert.

Bei der Titration der wässrigen Lösung des $[B(CO_2)_2(CO_2H)_2]^{3-}$ -Ions mit Säuren und Basen werden drei pH-Sprünge beobachtet [Gl. (5)].



Aus dem Verlauf wurden die Werte für pK_{S2} und pK_{S3} ermittelt. Die Protonierung des Anions $[B(CO_2H)_4]^-$ zu $B(CO_2H)_3C(OH)_2$ lässt sich ebenso wie die weitere Deprotonierung des Trianions $[B(CO_2)_2(CO_2H)_2]^{3-}$ nicht beobachten, und die entsprechenden pK_S -Werte wurden zu < 1.5 bzw. > 12.5 abgeschätzt. Die Differenz zwischen pK_{S2} und pK_{S3} (2.4) ist deutlich kleiner als zwischen pK_{S3} und pK_{S4} (> 5.9), vermutlich aufgrund der Stabilisierung von $[B(CO_2)_2(CO_2H)_2]^{3-}$ durch die beiden intramolekularen Wasserstoffbrücken (Abbildung 1). Das $[B(CO_2H)_4]^-$ -Ion ist die stärkste Carboxyborat-Säure, die bisher bekannt ist ($pK_{S2} = 4.2$).^[26] Ihre Säurestärke ist größer als die der bisher beschriebenen neutralen Carboxyborane, und sie ist vergleichbar mit der des $[(CH_2NMe_2)_2BrB(CO_2H)]^+$ -Ions ($pK_s = 4.17$), der bisher

stärksten Carboxyboran-Säure.^[26] Der pK_{S3} -Wert für die Deprotonierung von $[B(CO_2)(CO_2H)_3]^{2-}$ ähnelt dem pK_S -Wert des $[(CF_3)_3BCO_2H]^-$ -Ions ($pK_s = 7.0$).^[12]

In Tabelle 1 sind die NMR-Daten von $[B(CNCH_3)_4]^{3+}$, der Zwischenstufe $[B(CN)(CNCH_3)_3]^{2+}$ und $[B(CN)_4]^-$ ^[16,17] zusammengefasst. Mit zunehmender Methylierung steigt die

Tabelle 1: NMR-Daten^[a,b] von $[B(CNCH_3)_4]^{3+}$, $[B(CN)(CNCH_3)_3]^{2+}$ und $[B(CN)_4]^-$.^[16,17]

Parameter ^[b]	$[B(CNCH_3)_4]^{3+}$	$[B(CN)(CNCH_3)_3]^{2+}$	$[B(CN)_4]^-$
$\delta(^{11}B)$	−30.6	−32.9	−38.5
$\sigma(^{11}B)$	1.5	33	0.2
$\delta(^1H)$	3.88	3.83	
$^1J(^{11}B, ^{13}C)$	94.6	n.b. ^[c]	70.9
$^1J(^1H, ^{13}C)$	152.0	151.9	
$^4J(^{11}B, ^1H)$	1.2	n.b.	
$\delta(^{13}C, CN)$	104.5	n.b.	122.3
$\delta(^{13}C, CH_3)$	32.8	n.b.	
$^1\Delta^{11}B(^{12/13}C)$	3.9	n.b.	4.9
$^1\Delta^1H(^{12/13}C)$	2.6	2.7	

[a] Gemessen in CD_3CN bei Raumtemperatur. [b] δ in ppm, σ und J in Hz, Δ in ppb. [c] n.b. = nicht bestimmt.

Resonanzfrequenz der ^{11}B -Kerne, und $\delta(^{13}C)$ nimmt ab. Die Linienbreite des ^{11}B -NMR-Signals des $[B(CN)_4]^-$ -Ions ist mit 0.2 Hz sehr gering, was auf den fehlenden Einfluss des Quadrupolmoments durch den geringen elektrischen Feldgradienten am ^{11}B -Kern zurückzuführen ist.^[27–29] Ein ähnlich scharfes ^{11}B -NMR-Signal wird auch für das $[B(CNCH_3)_4]^{3+}$ -Ion beobachtet, während die Linienbreite im Fall von $[B(CN)(CNCH_3)_3]^{2+}$ groß ist.

Das $[B(CO_2H)_4]^-$ -Ion wurde ^{11}B - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch bei unterschiedlichen pH-Werten in D_2O analysiert (Tabelle 2). Sowohl $\delta(^{11}B)$ als auch $\delta(^{13}C)$ sind stark abhängig vom pH-Wert, was auf den unterschiedlichen Grad der Pro-

Tabelle 2: NMR-Daten^[a] von $[B(CO_2H)_4]^-$ in D_2O bei unterschiedlichen pH-Werten.

Parameter ^[a]	pH < 0	0 < pH < 3	pH \approx 10 ^[b]	pH > 14
$\delta(^{11}B)$	−20.2	−19.3	−19.1	−14.0
$\sigma(^{11}B)$	2	0.5	5	8
$^1J(^{11}B, ^{13}C)$	63.4	63.5	60.7	60.7
$^1\Delta^{11}B(^{12/13}C)$	5.2	5.4	5.2	5
$\delta(^{13}C)$	193.7	n.b. ^[c]	201.4	208.1
$\sigma(^{13}C)$	2.4	n.b.	2.8	6
$^1\Delta^{13}C(^{10/11}B)$	n.b.	n.b.	3.7	n.b.

[a] δ in ppm, σ und J in Hz, Δ in ppb. [b] $Na_3[B(CO_2)_2(CO_2H)_2] \cdot 2H_2O$ (0.1 M). [c] n.b. = nicht bestimmt.

tonierung zurückzuführen ist. Die chemische Verschiebung des ^{11}B -Kerns steigt mit zunehmender Basizität der Lösung von −20.2 ppm im stark sauren Medium bis zu −14.0 ppm im stark alkalischen Milieu. Ein umgekehrter Trend wurde für $\delta(^{13}C)$ gefunden. Die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Kerne liegen im Bereich von Carbonsäuren.^[30] Auch die Linienbreiten der ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Signale zeigen eine starke pH-Abhängigkeit.

Mit der Herstellung von Tetrakis(carboxy)boraten, $M[B(CO_2H)_4]$, und eines Tetrakis(methylisocyanid)-Komplexes des Bors, $[B(CNCH_3)_4][CF_3SO_3]_3$, ausgehend von $[nBu_4N][B(CN)_4]$ konnte erneut das Synthesepotenzial des Tetracyanoborat-Anions demonstriert werden. Zudem ist es gelungen, die Lücke in der Serie $[B(CN)_4]^-$, $[B(CO_2H)_4]^-$ und $[B(CF_3)_4]^-$ zu schließen. Salze des $[B(CO_2H)_4]^-$ -Ions sind vielversprechende Ausgangsmaterialien für die Synthese weiterer homoleptischer Bor-Komplexe mit vier über Kohlenstoff an Bor gebundenen Liganden.

Experimentelles

Synthese von $[B(CNCH_3)_4][CF_3SO_3]_3$: 12.3 g (34.4 mmol) $Bu_4N[B(CN)_4]$ und 106.6 g (650 mmol) $CF_3SO_3CH_3$ werden in einem 250-mL-Rundkolben mit PTFE-Ventil unter Rühren vier Tage auf 60 °C erwärmt. Nach zwei Tagen wird das Reaktionsgemisch 5 h und nach drei Tagen 1 h im Ultraschallbad behandelt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit wasserfreiem CH_2Cl_2 (200 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Ausb.: 19.8 g (31.8 mmol, 92 %). Das im Überschuss eingesetzte $CF_3SO_3CH_3$ (64.0 g, 390 mmol) wurde zurückgewonnen.

Synthese von $Na_3[B(CO_2)_2(CO_2H)_2] \cdot 2H_2O$: 0.52 g (0.84 mmol) $[B(CNCH_3)_4][CF_3SO_3]_3$ werden in 20 mL Wasser gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Ein aus 30 g (435 mmol) $NaNO_2$, 60 mL (1.1 mol) H_2SO_4 und 80 mL (4.4 mol) Wasser hergestelltes Gemisch aus NO und NO_2 wird im Verlauf von 4 h in das Reaktionsgemisch eingeleitet und anschließend 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 3.2 g (30 mmol) Na_2CO_3 und 300 mL Ethanol wird das Rohprodukt aus dem Reaktionsgemisch ausgefällt und filtriert. Das mit Na_2CO_3 verunreinigte Rohprodukt wird in 15 mL Wasser gelöst, die Lösung mit CO_2 gesättigt und mit 200 mL Ethanol versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Ethanol (20 mL) und Diethylether (20 mL) gewaschen. Ausb.: 0.25 g (0.84 mmol, 100 %).

Synthese von $[Co(NH_3)_6][B(CO_2)_2(CO_2H)_2] \cdot 2H_2O$: 0.15 g (0.5 mmol) $Na_3[B(CO_2)_2(CO_2H)_2] \cdot 2H_2O$ werden in 25 mL Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0.25 g (1 mmol) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ in 25 mL Wasser umgesetzt. Es fällt sofort ein orangefarbener Niederschlag aus, der nach 2–3 h zu orangefarbenen nadelförmigen Kristallen von $[Co(NH_3)_6][B(CO_2)_2(CO_2H)_2] \cdot 2H_2O$ rekristallisiert. Die Kristalle werden abfiltriert, mit Wasser (10 mL), Ethanol (10 mL) und Diethylether (10 mL) gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausb.: 0.18 g (0.45 mmol, 90 %).

Eingegangen am 11. Mai 2006

Online veröffentlicht am 29. August 2006

Stichwörter: Bor · Isocyanid · Ligandentransformation · NMR-Spektroskopie · Strukturaufklärung

- [1] B. F. Spielvogel, L. Wojnowich, M. K. Das, A. T. McPhail, K. D. Hargrave, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5702.
- [2] B. F. Spielvogel, A. Sood, I. H. Hall, WO 9309,123, **1993**.
- [3] I. H. Hall, E. S. Hall, M. C. I. Miller, A. Sood, B. F. Spielvogel, *Amino Acids* **1993**, 4, 287.
- [4] B. Györi, Z. Berente, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1770.
- [5] J. H. Hall, C. O. Starnes, B. F. Spielvogel, P. Wisian-Neilson, M. K. Das, L. Wojnowich, *J. Pharm. Sci.* **1979**, 68, 685.
- [6] B. F. Spielvogel, F. U. Ahmed, A. T. McPhail, *Inorg. Synth.* **1989**, 25, 79.
- [7] M. Mittakanti, K. W. Morse, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 554.
- [8] A. Sood, B. F. Spielvogel, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2654.
- [9] C. H. Sutton, M. W. Baize, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4221.

- [10] Z. Berente, B. Györi, *Chem. Commun.* **1997**, 1799.
- [11] A. Terheiden, E. Bernhardt, H. Willner, F. Aubke, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 823; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 799.
- [12] M. Finze, E. Bernhardt, A. Terheiden, M. Berkei, H. Willner, D. Christen, H. Oberhammer, F. Aubke, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15385.
- [13] W. H. Knoth, J. C. Sauer, J. H. Balthis, H. C. Miller, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 4842.
- [14] M. A. Fox, J. A. K. Howard, J. M. Moloney, K. Wade, *Chem. Commun.* **1998**, 2487.
- [15] L. J. Malone, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 817.
- [16] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 560.
- [17] E. Bernhardt, M. Berkei, H. Willner, M. Schürmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 677.
- [18] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1229.
- [19] E. Müller, *Sauerstoff-Verbindungen III, Methoden der organischen Chemie (Houben-Weil)*, Vol. 8, Georg Thieme, Stuttgart, **1952**.
- [20] J. Falbe, *Carbonsäuren und Carbonsäure-Derivate, Methoden der organischen Chemie (Houben-Weil)*, Vol. E5, Georg Thieme, Stuttgart, **1985**.
- [21] U. Bergsträßer, S. J. Collier, Y. Ito, S. Kanemasa, P. Langer, S.-I. Murahashi, M. North, J. Podlech, A. Schmidt, L. R. Subramanian, M. Suginome, *Science of Synthesis, Three Carbon-Heteroatom Bonds: Nitriles, Isocyanides, and Derivatives*, Vol. 19, Georg Thieme, Stuttgart, **2004**.
- [22] *Topics in Inorganic and General Chemistry, Chemistry of Pseudohalides*, Vol. 21 (Hrsg.: A. M. Holub, H. Köhler, V. V. Skopenko), Elsevier, Amsterdam, **1986**, S. 77.
- [23] Y. N. Kukushkin, *Reactivity of Coordination Compounds (Reaktionssnaya Sposobnost' Koordinatsionnykh Soedinenii)*, Khimiya, Leningrad, **1987**.
- [24] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4696.
- [25] Kristallstrukturanalyse der Verbindung $[Co(NH_3)_6][B(CO_2)_2(CO_2H)_2] \cdot 2H_2O$: $C_4H_{24}BCoN_6O_{10}$, Bruker AXS P4-Smart 1K; $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator; Messtemperatur 20 °C. Orangefarbene Kristalle ($0.4 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$), erhalten aus Wasser, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 7.0039(4)$, $b = 7.2994(4)$, $c = 15.1293(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 77.359(1)^\circ$, $\beta = 79.466(1)^\circ$, $\gamma = 77.000(1)^\circ$, $V = 728.09(13) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.761 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(Mo_{K\alpha}) = 1.24 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 404$, 5332 gemessene Reflexe ($2.2 < \theta < 28.28^\circ$), Integration mit SAINT (V6.45A, 1997-9 Bruker Analytical X-ray Systems), Strukturlösung mit Direkten Methoden und Kristallstrukturverfeinerung auf F^2 basierend mit 3362 unabhängigen Reflexen (3147 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$), 298 Variablen und 0 Restraints (SHELXS-97).^[31] Alle Atome (außer Wasserstoffatome) wurden anisotrop verfeinert. $R_1 = 0.0340(I > 2\sigma(I))$,^[32] CCDC-600354 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.
- [26] B. Györi, Z. Berente, Z. Kovacs, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5131.
- [27] P. S. Hubbard, *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 985.
- [28] T. K. Halstead, P. A. Osment, B. C. Sanctuary, J. Tagenfeldt, I. J. Lowe, *J. Magn. Reson.* **1986**, 67, 267.
- [29] B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1988**, 20, 61.
- [30] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme, Stuttgart, **1984**.
- [31] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1997**.
- [32] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1997**.