

Anionische 1,2-(O → N)- und neutrale 1,2-(N → O, O → N)-Silylgruppen-Wanderung — Synthese isomerer Tris(silyl)hydroxylamine und eines Silylaminodisiloxans

Friedhelm Diedrich, Uwe Klingebiel *, Martina Schäfer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstrasse 4, D-37077 Göttingen, Germany

Eingegangen am 5 Mai 1999; eingegangen in revidierter Form am 18 Juni 1999

Abstract

The lithium derivative of *N,O*-bis(*tert*-butyldimethylsilyl)hydroxylamine, $\text{Me}_3\text{CSiMe}_2\text{NH-OSiMe}_2\text{CMe}_3$ (**1**), is isolated as the first dimeric *O*-lithium-*N,N*-bis(silyl)hydroxylamide, $[(\text{THF})\text{Li-O-N}(\text{SiMe}_2\text{CMe}_3)_2]_2$ (**2**). The tendency of the hard Lewis-acid lithium to bind the hard Lewis-base oxygen explains the O → N-silyl group migration. **2** reacts with *tert*-butyltrifluorosilane to give the tris(silyl)hydroxylamine $\text{Me}_3\text{CSiF}_2\text{-O-N}(\text{SiMe}_2\text{CMe}_3)_2$ (**3**). An irreversible rearrangement involving positional exchange between the fluorosilicon group on oxygen and one organosilicon group on nitrogen in **3** leads to the formation of the isomeric tris(silyl)hydroxylamine $\text{Me}_3\text{CSiMe}_2\text{-O-N}(\text{SiMe}_2\text{CMe}_3)\text{-SiF}_2\text{CMe}_3$ (**4**). The rearrangement proceeds via a dyotropic transition state. **4** undergoes an intramolecular thermal rearrangement involving the insertion of a silyl moiety into the N–O bond and the transfer of a methyl group from silicon to nitrogen. The silylaminodisiloxane $\text{Me}_3\text{CSiMe}_2\text{-O-SiMe}(\text{CMe}_3)\text{-NMe-SiF}_2\text{CMe}_3$ (**5**) is obtained. The influence of the effects of the substituents of the product formation is discussed and the crystal structure of **2** is reported.

Zusammenfassung

Das Lithiumderivat des *N,O*-Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)hydroxylamins, $\text{Me}_3\text{CSiMe}_2\text{NH-OSiMe}_2\text{CMe}_3$ (**1**), ist das erste, isolierte, dimere *O*-Lithium-*N,N*-bis(silyl)hydroxylamid, $[(\text{THF})\text{Li-O-N}(\text{SiMe}_2\text{CMe}_3)_2]_2$ (**2**). Die Tendenz der harten Lewis-Säure Lithium, die harte Lewis-Base Sauerstoff zu binden, erklärt die O → N-Silylgruppenwanderung. **2** reagiert mit *tert*-Butyltrifluorsilan zum Tris(silyl)hydroxylamin, $\text{Me}_3\text{CSiF}_2\text{-O-N}(\text{SiMe}_2\text{CMe}_3)_2$ (**3**). Eine irreversible Umlagerung von **3** unter Positionswechsel der Fluorsilylgruppe am Sauerstoff und einer Tri(organo)silylgruppe am Stickstoff führt zur Bildung des isomeren Tri(silyl)hydroxylamins $\text{Me}_3\text{CSiMe}_2\text{-O-N}(\text{SiMe}_2\text{CMe}_3)\text{-SiF}_2\text{CMe}_3$ (**4**). Die Isomerisierung erfolgt über einen dyotropen Übergangszustand. **4** unterliegt einer intramolekularen, thermischen Umlagerung, die die Insertion einer Di(organo)silylgruppe in die N–O-Bindung und den Wechsel einer Methylgruppe vom Silicium zum Stickstoff beinhaltet. Das Silylaminodisiloxan, $\text{Me}_3\text{CSiMe}_2\text{-O-SiMeCMe}_3\text{-NMe-SiF}_2\text{CMe}_3$ (**5**) wird erhalten. Der Einfluß der Substituenteneffekte auf die Produktbildung wird diskutiert und die Kristallstruktur von **2** mitgeteilt. © 1999 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: *O*-Lithium-*N,N*-bis(silyl)hydroxylamide; Tris(silyl)hydroxylamine; Isomers; Thermal rearrangement; Insertion reaction; Silylaminodisiloxane

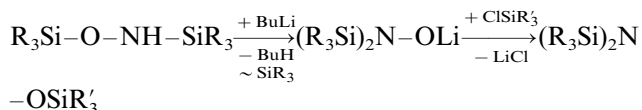
1. Einleitung

Die ersten Tris(silyl)hydroxylamine wurden 1969 von Wannagat et al. in der Reaktion metallierter Bis(silyl)hydroxylamine mit Chlorsilanen erhalten [1]. Später zeigten West und Mitarbeiter durch Verwendung ver-

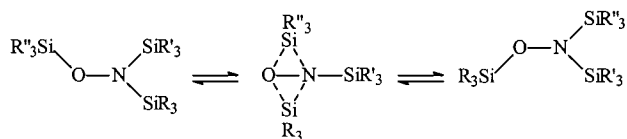
* Corresponding author. Tel.: +49-551-393052; fax: +49-551-393373.

E-mail address: uklinge@gwdg.de (U. Klingebiel)

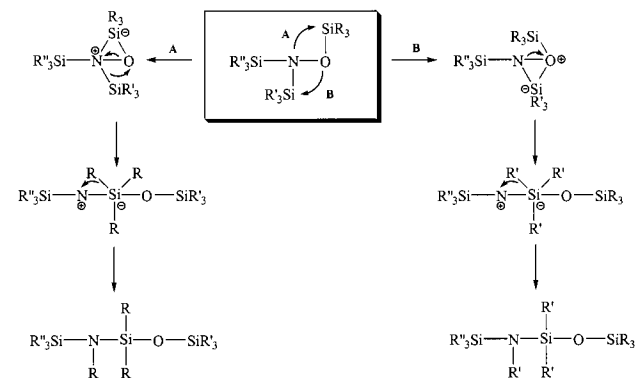
schiedener Silylgruppen, daß die dritte Silylgruppe ausschließlich am Sauerstoffatom gebunden wird [2,3]. Dies setzte die anionische 1,2-Silylverschiebung vom O-Atom zum N-Atom voraus.



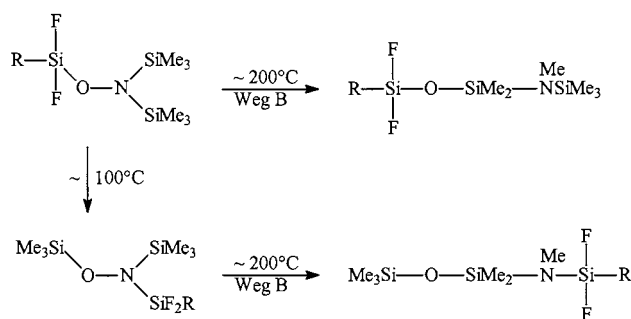
Den Austausch von Organosilylgruppen im Molekül entdeckten Frainnet und Mitarbeiter 1973 [4]. Dieser Silylgruppenaustausch wird thermisch angeregt, ist reversibel und erfolgt über einen dyotropen Übergangszustand [3,5].



Eine weitere Temperaturerhöhung auf ca. 200°C führt schließlich zur Bildung von Silylaminodisiloxanen [6]. Diese Umlagerung ist das erste Beispiel für die Insertion einer Silylgruppe in die Sauerstoff-Stickstoff-Bindung und den Transfer einer Organylgruppe vom Silicium zum Stickstoffatom. Da bei unsymmetrisch substituierten Tris(triorganosilyl)hydroxylaminen keine cross-over Produkte beobachtet wurden, haben Boudjouk und West für die thermische Umlagerung einen intramolekularen Mechanismus postuliert, der über pentakoordiniertes Silicium verläuft [3,6]. Es wurden die Wege A und B vorgeschlagen.



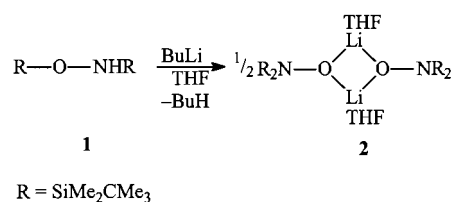
Wir untersuchten kürzlich *O*-Fluorsilyl-*N,N*-bis(trimethylsilyl)hydroxylamine und fanden erstmals einen irreversiblen Silylgruppenaustausch am neutralen Molekül unter Bildung von *O*-Trimethylsilyl-*N,N*-(fluorsilyl-trimethylsilyl)hydroxylaminen [7,8]. Die anschließende thermische Umlagerung zu Silylaminodisiloxanen erfolgte bei dieser Substanzklasse ausschließlich nach Weg B [9], d.h. nur am N-Atom gebundene Silylgruppen inserierten in die N–O-Bindung unter Wanderung einer Organylgruppe vom Si-Atom zum N-Atom. Der vorgeschaltete irreversible Silylgruppenaustausch kann durch spontanes Erhitzen auf 200°C übersprungen werden [9].



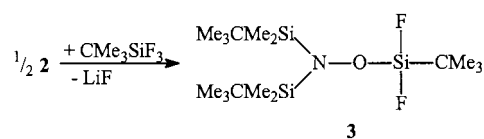
In dieser Arbeit stellen wir die erste Kristallstrukturuntersuchung eines *O*-Lithium-*N,N*-bis(silyl)hydroxylamids vor und berichten über dessen Substitution mit *tert*-Butyltrifluorsilan, dem irreversiblen Silylgruppenaustausch sowie der thermischen Umlagerung zum Silylaminodisiloxan. Für unsere Untersuchungen wählten wir als Ausgangsmolekül das *N,O*-Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)hydroxylamin. Wir erwarteten aufgrund der voluminösen *tert*-Butylgruppen eine leichtere Kristallisation des Lithiumderivates und ein langsames, besser kontrollierbares Umlagerungsverhalten des Reaktionsproduktes mit CMe_3SiF_3 . Der Einsatz von Fluorsilanen führt zudem aufgrund der hohen Si–F-Bindungsenergie zu stabilen Verbindungen, deren Bildung gut ^{19}F -NMR-spektroskopisch verfolgt werden kann.

2. Ergebnisse und Diskussion

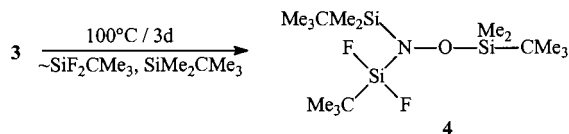
Durch Umsetzen von *N,O*-Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)hydroxylamin (**1**) mit Butyllithium entsteht das *O*-Lithium-*N,N*-bis(silyl)hydroxylamid (**2**).



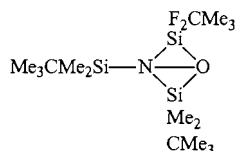
2 kristallisiert aus einem Hexan/THF Gemisch in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit einem Dimer in der asymmetrischen Einheit. Bei 0°C reagiert **2** mit *tert*-Butyltrifluorsilan unter Bildung des *O*-Fluorsilyl-*N,N*-bis(silyl)hydroxylamins **3**.



3 wird rein durch Destillation erhalten. Durch mehrtägiges Tempern von **3** bei ca. 100°C entsteht quantitativ das Isomer **4**.

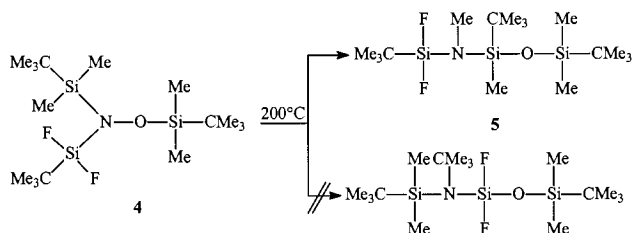


Die Umlagerung von **3** nach **4** ist irreversibel und erfolgt intramolekular über einen dyotropen Übergangszustand [7,8].



Dies wird durch ab initio- und Dichtefunktions-Rechnungen an Modellverbindungen bestätigt [8]. Der Reaktionsfortschritt kann gut ^{19}F -NMR-spektroskopisch kontrolliert werden. ^{29}Si -NMR-Messungen erlauben qualitativ eine Vorhersage der Isomerisierung. Die Silylgruppe, normalerweise die Fluorsilylgruppe, mit der größeren ^{29}Si -Hochfeld-Verschiebung wird nach einer Isomerisierung am N-Atom gebunden sein. In Tabelle 1 werden die ^{29}Si -Verschiebungen von **3**, **4** und **5** verglichen.

Wird **4** bei 200°C getempert, tritt eine weitere Isomerisierung ein. Durch Einschub einer *tert*-Butylmethylsilyl-Gruppe in die N–O-Bindung entsteht das Silylaminoisiloxan **5**.



Somit wird ebenfalls der eingangs formulierte Mechanismus für die thermische Silylaminoisiloxan-Bildung, Weg B, beim *O*-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-*N,N*-(*tert*-butyldimethylsilyl)-*tert*-butyldifluorsilyl)hydroxylamin bestätigt. In die N–O-Bindung insertiert eine Silyleinheit, die N-gebunden war. Eine Si–Methylgruppe wandert zum Stickstoffatom. Die Triebkraft der Reaktion ist die Bildung einer zweiten Si–O-Bindung. Die Umlagerung erfolgt einheitlich, d.h. es entsteht jeweils nur ein Silylaminoisiloxan. Eine Vorhersage, welches der möglichen Isomere gebildet wird, kann aufgrund zu

Tabelle 1
 ^{29}Si -NMR-Verschiebungen der Verbindungen **3**, **4** und **5**

Verbindungen	SiF_2CMe_3	$\text{SiMe}_2\text{CMe}_3$	SiMeCMe_3
3	–55.07	14.53	–
4	–62.81	15.47, 24.55	–
5	–62.90	10.22	3.93

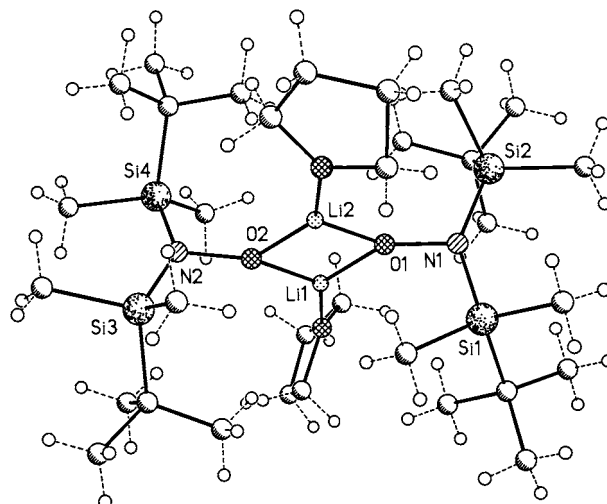


Abb. 1. Kristallstruktur der Verbindung **2**, ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Li(1)–O(1) 182.6(5), Li(1)–O(2) 183.3(5), Li(1)–O(1T) 195.7(5), O(1T)–C(1T) 142.8(4), C(1T)–C(2T) 148.1(5), C(3T)–C(4T) 147.7(9), Li(2)–O(1) 184.6(5), O(1)–N(1) 147.4(3), N(1)–S(2) 172.0(2), N(1)–Si(1) 172.8(2), Si(1)–C(2) 186.9(3), Si(1)–C(3) 190.2(3), C(3)–C(5) 153.7(5), O(2)–N(2) 147.3(3); O(1)–Li(1)–O(2) 92.9(2), O(1)–Li(1)–O(1T) 134.4(3), O(2)–Li(1)–O(1T) 132.6(3), O(2)–Li(2)–O(1) 92.5(2), O(2)–Li(2)–O(2T) 139.4(3), O(1)–Li(2)–O(2T) 128.1(3), N(1)–O(1)–Li(1) 146.7(2), N(1)–O(1)–Li(2) 121.9(2), Li(1)–O(1)–Li(2) 87.1(2), O(1)–N(1)–Si(2) 106.19(15), O(1)–N(1)–Si(1) 111.44(15), Si(2)–N(1)–Si(1) 142.36(14), N(2)–O(2)–Li(2) 130.1(2), N(2)–O(2)–Li(1) 140.9(2), Li(2)–O(2)–Li(1) 87.4(2), O(2)–N(2)–Si(3) 108.81(15), O(2)–N(2)–Si(4) 110.66(15), Si(3)–N(2)–Si(4) 140.43(14).

geringen Datenmaterials bisher nicht getroffen werden. Nach unserer bisherigen Kenntnis werden SiF_2 -Gruppen endständig am N-Atom gebunden und SiFR -Gruppen in die N–O-Bindung eingeschoben.

2.1. Kristallstruktur von **2**

2 kristallisiert aus einem Hexan/THF-Gemisch bei 20°C innerhalb von 2 Tagen. In der asymmetrischen Einheit findet sich ein Dimer von **2**. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **2** mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln. In der Li1O1Li2O2O1TO2T-Einheit befindet sich ein nicht kristallographisches Inversionszentrum, welches durch die Stickstoffatome gebrochen wird. Der mittlere viergliedrige Ring Li1O1Li2O2 ist mit einer mittleren quadratischen Abweichung von 0.013 \AA planar. Aus dieser Ebene ragen jeweils nach unten bzw. nach oben mit 0.276 \AA (N2) und 0.337 \AA (N1) die Stickstoffatome heraus. Diese sind mit Winkelsummen von 359.9° bzw. 360.0° planar umgeben, was der bislang erwarteten tetraedrischen Koordination aus MO-Kalkulationen und Experimenten an molekularen Organo- und Silylhydroxylaminen widerspricht [10]. Die Lithiumkoordinationssphäre ist ebenfalls planar (Winkelsummen 361.9 und 360.0°) und jedes Li-Atom wird von drei Sauerstoffatomen koordiniert. Allerdings ist der Li–O-Abstand zur Lewis-Base THF mit ca. 0.13

Ä länger als zum negativ geladenen Sauerstoffion des Hydroxylamids. Das Li-Atom bindet ausschließlich end-on an die O-Atome des Hydroxylamins, was bislang durch keinerlei ab initio MO-Berechnungen vorhergesagt wurde [10]. Die planare Umgebung der N-Atome widerspricht ebenfalls den an molekularen Organo- oder Silylhydroxylaminen durchgeführten Rechnungen und Experimenten [11–16].

3. Experimenteller Teil

3.1. *N,N*-Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)-*O*-lithiumhydroxylamid (**2**)

25 mmol des Bis-*tert*-butyldimethylsilylhydroxylamins, gelöst in 10 ml *n*-Hexan, werden bei 0°C mit 27 mmol *n*-BuLi versetzt. Die Reaktionslösung wird 15 min unter Rückfluß gerührt und anschließend im Vakuum eingeengt. Der ausgefallene Feststoff wird bei Raumtemp. aus THF–*n*-Hexan umkristallisiert.

$C_{12}H_{30}LiNOSi_2$ (267.2). Ausbeute: 3.3 g (50%). 1H -NMR: $\delta = 0.25$ (s, NSiCH₃, 12H), 1.15 [s, NSiC(CH₃)₃, 18H], 1.35–1.45 (m, THF–CH₂, 8H), 3.58–3.68 (m, THF–OCH₂, 8H); ^{13}C -NMR: $\delta = -3.02$ [s, NSi(CH₃)₂], 19.98 [s, NSiC(CH₃)₃], 25.49 (s, THF–CH₂), 28.43 [s, NSiC(CH₃)₃], 68.27 (s, THF–OCH₂); 7Li -NMR: $\delta = 0.66$ (s, LiON); ^{29}Si -NMR: $\delta = 0.29$ (s, NSi₂).

3.2. *N,N*-Bis-*tert*-butyldimethylsilyl-*O*-*tert*-butyldifluorsilylhydroxylamin (**3**)

50 mmol des Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)-hydroxylamins (**1**), gelöst in 20 ml *n*-Hexan, werden bei 0°C mit 50 mmol *n*-BuLi versetzt. Die Reaktionslösung wird 15 min unter Rückfluß gerührt, anschließend auf 0°C abgekühlt und mit *tert*-Butyltrifluorsilan umgesetzt. Vom entstandenen LiF wird abkondensiert und das Produkt im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert.

$C_{16}H_{39}F_2NOSi_3$ (383.2). Ausbeute: 18.4 g (96%), Sdp. 63°C/0.025 Torr. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 383(2) [M⁺], 326(3) [M⁺–CMe₃]; 1H -NMR: $\delta = 0.18$ (t, $^6J_{HF} = 0.65$ Hz, NSiCH₃, 12H), 0.97 [s, NSiC(CH₃)₃, 18H], 1.07 [t, $^4J_{HF} = 0.99$ Hz, OSiFC(CH₃)₃, 9H]; ^{13}C -NMR: $\delta = -2.73$ (t, $^2J_{CF} = 1.84$ Hz, NSiCH₃), 16.60 [t, $^2J_{CF} = 19.53$ Hz, OSiFC(CH₃)₃], 19.96 [s, NSiC(CH₃)₃], 25.97 [s, OSiFC(CH₃)₃], 28.01 [s, NSiC(CH₃)₃]; ^{19}F -NMR: $\delta = 20.42$ (s, OSiF); ^{29}Si -NMR: $\delta = -55.07$ (t, $^1J_{SiF} = 308.36$ Hz, OSiF), 14.53 (s, NSi₂).

3.3. *N-tert*-Butyldifluorsilyl-*N,O*-bis-*tert*-butyldimethylsilylhydroxylamin (**4**)

40 mmol des *O-tert*-Butyldifluorsilyl-*N,N*-bis-*tert*-butyldimethylsilylhydroxylamins (**3**), gelöst in 25 ml

THF, werden 2 d unter Rückfluß gerührt und das Umlagerungsprodukt im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert.

$C_{16}H_{39}F_2NOSi_3$ (383.2). Ausbeute: 6.9 g (45%), Sdp. 63°C/0.025 Torr. 1H -NMR: $\delta = 0.07$ (s, OSiCH₃, 6H), 0.18 (s, NSiCH₃, 3H), 0.28 (t, $^5J_{HF} = 1.00$ Hz, NSiCH₃, 3H), 0.88 [s, OSiC(CH₃)₃, 9H], 0.91 [s, NSiC(CH₃)₃, 9H], 1.41 [t, $^4J_{HF} = 0.95$ Hz, NSiFC(CH₃)₃, 9H]; ^{13}C -NMR: $\delta = -6.48$ (s, NSiCH₃), -5.63 (s, OSiCH₃), 15.55 [t, $^2J_{CF} = 20.25$ Hz, NSiFC(CH₃)₃], 17.74 [s, NSiC(CH₃)₃], 18.05 [s, OSiC(CH₃)₃], 25.90 [s, NSiFC(CH₃)₃], 26.27 [s, NSiC(CH₃)₃], 26.62 [s, OSiC(CH₃)₃]; ^{19}F -NMR: $\delta = 15.55$ (s, OSiF); ^{29}Si -NMR: $\delta = -62.81$ (t, $^1J_{SiF} = 293.99$ Hz, NSiF), 15.47 (s, NSi), 24.55 (s, OSi).

3.4. *3-tert*-Butyldifluorsilyl-methylamino-1,3-di-*tert*-butyl-1,1,3-trimethyl-1,3-disiloxan (**5**)

35 mmol des *N-tert*-Butyldifluorsilyl-*N,O*-bis-*tert*-butyldimethylsilylhydroxylamins werden 2 d unter Rückfluß bei ca. 200°C gerührt und das Umlagerungsprodukt im Ölpumpenvakuum fraktioniert destilliert.

$C_{16}H_{39}F_2NOSi_3$ (383.2). Ausbeute: 11.4 g (85%), Sdp. 50°C/0.015 Torr. MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 383(5) [M⁺–CH₃], 326(100) [M⁺–CMe₃]; 1H -NMR: $\delta = 0.08$ (s, OSiCH₃, 3H), 0.12 (s, OSiCH₃, 3H), 0.20 (s, NSiCH₃, 3H), 0.90 [s, OSiC(CH₃)₃, 9H], 0.93 [s, NSiC(CH₃)₃, 9H], 1.06 [t, $^4J_{HF} = 0.98$ Hz, NSiFC(CH₃)₃, 9H], 2.59 (s, NCH₃, 3H); ^{13}C -NMR: $\delta = -3.96$ (s, OSiCH₃), -2.21 (s, OSiCH₃), -1.74 (s, NSiCH₃), 15.83 [t, $^2J_{CF} = 21.77$ Hz, NSiFC(CH₃)₃], 20.14 [s, NSiC(CH₃)₃], 20.75 [s, OSiFC(CH₃)₃], 25.38 [s, OSiC(CH₃)₃], 27.14 [s, NSiC(CH₃)₃], 27.41 [s, NSiFC(CH₃)₃], 32.23 (s, NCH₃); ^{19}F -NMR: $\delta = 16.46$ (s, NSiF); ^{29}Si -NMR: $\delta = -62.90$ (t, $^1J_{SiF} = 289.46$ Hz, NSiF), 3.93 (t, $^3J_{SiF} = 0.85$ Hz, NSiO), 10.22 (s, OSi).

3.5. Kristalldaten und Angaben zur Einkristallstrukturanalyse [17]

Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer mit CCD-Flächenzähler, graphitmonochromatisierte Mo–K_α-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å). Meßtemperatur $-78^\circ C$, schockgekühlter Kristall im Öltropfen [18] mit Hilfe einer Schlaufe (*loop*) [19] montiert, Meßbereich: $2\theta = 3.6$ – 46.5° , semiempirische Absorptionskorrektur mit dem Programm SADABS [20]. Strukturlösung mit Direkten Methoden [21]. Verfeinerung nach F^2 [22], alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome an den Kohlenstoffatomen ideal positioniert und nach dem Reitermodell verfeinert. In einem THF-Molekül ist ein Kohlenstoffatom, im zweiten THF-Molekül sind zwei Kohlenstoffatome positionsfehlgeordnet. Die Fehlord-

nungen konnten mit Hilfe von Abstandsrestraints und Restraints für die Auslenkungsparameter zu einem Verhältnis von 0.6:0.4 bzw. 0.5:0.5 verfeinert werden. $wR_2 = [\Sigma(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma(F_o^2)]^{1/2}$; $R_1 = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o|$.

2: $C_{32}H_{76}Li_2N_2O_4Si_4$ (679.19), Kristallgröße: $0.5 \times 0.4 \times 0.3$ mm³, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*, Gitterkonstanten: $a = 21.934(4)$, $b = 16.886(5)$, $c = 23.864(5)$ Å; $V = 8.84(1)$ nm³, $Z = 8$, $D_{\text{ber.}} = 1.021$ Mg m⁻³; linearer Absorptionskoeffizient: $\mu = 0.166$ mm⁻¹, $F(000) = 3008$; 79148 gesammelte Reflexe, davon 6329 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.071$); 6329 zur Verfeinerung von 446 Parametern mit Hilfe von 232 Restraints benutzt; wR_2 (alle Daten) = 0.1377, R_1 ($F > 4\sigma(F)$) = 0.0476; Restelektronendichte max. 848, min -291 e nm⁻³.

Anerkennung

Für die Unterstützung der Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur

- [1] U. Wannagat, J. Pump, Monatsh. Chem. 94 (1963) 141.
- [2] R. West, P. Boudjouk, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 3987.
- [3] P. Boudjouk, R. West, Intra-Sci. Chem. Rep. 7 (1973) 65.
- [4] E. Frainnet, F. Duboudin, F. Dabescat, G.C.R. Vincon, Acad. Sci. Ser. C 276 (1973) 1469.
- [5] M.T. Reetz, Adv. Organomet. Chem. 16 (1977) 33.
- [6] P. Boudjouk, R. West, J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 5901.
- [7] R. Wolfgramm, U. Klingebiel, Z. Anorg. Allg. Chem. 624 (1998) 1031.
- [8] R. Wolfgramm, T. Müller, U. Klingebiel, Organometallics 17 (1998) 3222.
- [9] R. Wolfgramm, U. Klingebiel, Z. Anorg. Allg. Chem. 624 (1998) 1035.
- [10] D.R. Armstrong, W. Clegg, S.M. Hodgson, R. Snaith, A.E.H. Wheatley, J. Organomet. Chem. 550 (1998) 233.
- [11] N.W. Mitzel, M. Hofmann, E. Waterstradt, P.V. Ragué Schleyer, H. Schmidbaur, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1994) 2503.
- [12] N.W. Mitzel, E. Breuning, A.J. Blake, H.E. Robertson, B.A. Smart, D.W.H. Rankin, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 2664.
- [13] N.W. Mitzel, K. Angermaier, H. Schmidbaur, Organometallics 13 (1994) 1762.
- [14] N.W. Mitzel, A.J. Blake, D.W.H. Rankin, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 4143.
- [15] (a) N.W. Mitzel, U. Losehand, Angew. Chem. 109 (1997) 2897.
(b) N.W. Mitzel, U. Losehand, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 36 (1997) 2807.
- [16] N.W. Mitzel, U. Losehand, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 7320.
- [17] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als supplementary publication no. CCDC-119674 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ. (fax: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [18] T. Kottke, D. Stalke, J. Appl. Crystallogr. 26 (1993) 615.
- [19] T.-Y. Teng, J. Appl. Crystallogr. 23 (1990) 387.
- [20] G.M. Sheldrick, Programm zur Absorptionskorrektur von Flächenzählerdaten, Universität Göttingen, 1996.
- [21] G.M. Sheldrick, Acta Crystallogr. A46 (1990) 467.
- [22] G.M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Strukturverfeinerung, Universität Göttingen, 1997.