

Intramolekulare Ringerweiterung eines 2-Lithium-anilido-2-fluoro-1,3-diaza-2-silacyclopentens zum 1,3,5-Triaza-7-bora-2-silacyclohepten – Experimentelle und Quantenchemische Ergebnisse

Intramolecular Ring Expansion of a 2-Lithium-anilido-2-fluoro-1,3-diaza-2-silacyclopentene to a 1,3,5-Triaza-7-bora-2-silacycloheptene – Experimental and Quantum-chemical Results

Sascha Abraham,^[a] Stefan Schmatz,^{*[a]} Uwe Klingebiel^{*[b]} und Andreas Fischer^[b]

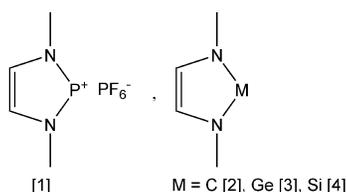
Keywords: Diazasilacyclopentene; Ring expansion; Triaza-bora-silacycloheptene; Quantum-chemical calculations; Transition states

Abstract. The reaction between the lithiated 2-diisopropylanilino-2-fluoro-1,3-diaza-2-silacyclopentene, $(\text{HCNCMe}_3)_2\text{SiFNLi}(2,6\text{-Me}_2\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**1**), and $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ in THF afforded in an unknown, intramolecular ring expansion the seven-membered 1,3,4-triaza-7-bora-2-silacycloheptene, $(\text{HCNCMe}_3)_2(\text{SiF}_2)\text{BFN}-2,6\text{-}(\text{Me}_2\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_3$ (**1**). Starting with the BF_2 -substituted compound **A**, quantum-chemical calculations on the thermal

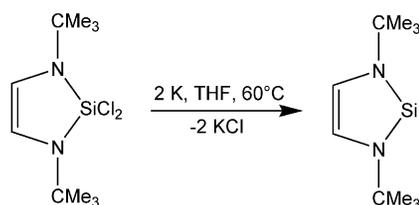
isomeration process revealed a two-step reaction mechanism: First, the bicyclic compound **C** is formed via transition state **TS1**, and second, a 1,3-fluoride ion migration occurs in the seven-membered transition state **TS2** from a BF_2 - to a SiF -unit. The reaction mechanism and the structures of the transition states are discussed in detail.

1 Einleitung

Experimentelle Studien haben gezeigt, dass ungesättigte Stickstoff-Heterocyclen, z. B. 1,3-Diaza-5-cyclopentene, auf Grund ihres 6π -Systems – freie Elektronenpaare an den N-Atomen sowie eine CC-Doppelbindung – ungewöhnlich stabile Moleküle sind. Fleming et al. nutzten dieses Ringgerüst 1972 zur Synthese des ersten Phospheniumkations [1], Arduengo III und Mitarbeiter beschrieben 1991 die Darstellung eines stabilen Carbens [2] und Hermann et al. gelang 1992 die Darstellung eines Germylens [3]. Schließlich publizierten West et al. 1994 die Isolierung eines Silylens [4].



Die Präparation der Silylene erfolgt durch die Reduktion, d.h. Dehalogenierung der Dichlorverbindung mit elementarem Kalium, z. B.



(1)

Die Stabilisierung des Ringgerüsts aufgrund der Aromatizität spiegelt sich in den Eigenschaften dieses Silylens [4, 5]: So erfolgt eine Zersetzung erst am Schmelzpunkt bei 220 °C. Bisher durchgeführte Reaktionen führten unter Addition und Oxidation zum vierfach koordinierten Silicium [4, 5].

Im Gegensatz zu SiCl_2 -Verbindungen, z. B. dem Ring in Gleichung (1), können die Fluoratome von Difluorsilanen sukzessive durch Amino- oder auch andere Gruppen substituiert werden. Um weitere Studien zur Stabilität des Ringgerüsts durchführen zu können, stellten wir 2,2-Difluor- und 2-Amido-2-fluor-1,3-diaza-2-silacyclopentene dar [6, 7] und konnten kürzlich zeigen, dass Lithium-2-amido-2-fluor-1,3-diaza-2-silacyclopentene mit Trialkylalanen zu bicyclischen Verbindungen reagieren [Gleichung (2)] [7].

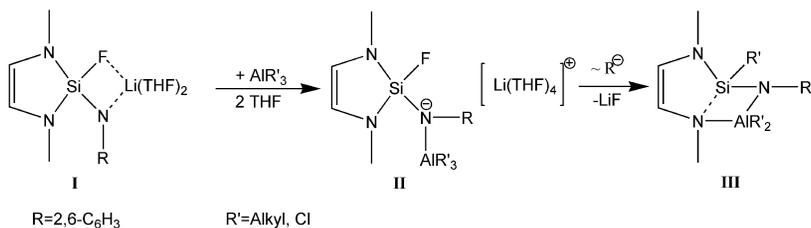
Als zugrunde liegender Reaktionsmechanismus wird folgendes vermutet: Im ersten Reaktionsschritt verdrängt das Trialkylalan die harte Lewis-Säure Li^+ vom Amidion. Unter LiF -Abspal-

* Prof. Dr. S. Schmatz
E-Mail: ssschmat@gwdg.de

* Prof. Dr. U. Klingebiel
E-Mail: uklinge@gwdg.de

[a] Institut für Physikalische Chemie
Georg-August-Universität
Tammannstr. 6
37077 Göttingen

[b] Institut für Anorganische Chemie
Georg-August-Universität
Tammannstr. 4
37077 Göttingen



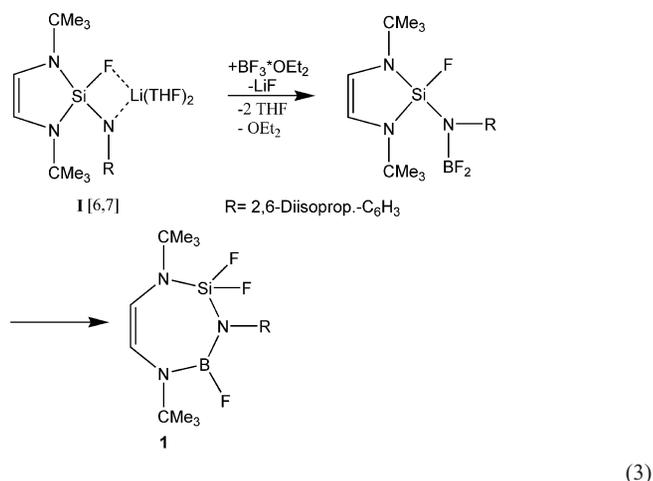
(2)

ung entsteht das AIR'_3 -Addukt eines Iminosilens, das sich in einer intramolekularen 1,3-Alkanidionenwanderung vom Aluminium zum Silicium stabilisiert. In den entstandenen Bicyclen [7] koordiniert dann die AIR'_2 -Gruppe ein Stickstoff-Atom des fünf-gliedrigen Ringes. Dadurch wird die Si–N-Ringbindung zu einer langen Adduktbindung, so dass sich schließlich ein Heptacyclus ausbildet.

In der vorliegenden Arbeit wird die analoge Reaktion des Lithiumsalzes **I** mit Trifluorboran untersucht, der postulierte Mechanismus durch Dichtefunktionalrechnungen gestützt und im Detail analysiert.

2 Experimentelle Ergebnisse

Das Trifluorboran reagiert mit dem Lithiumsalz **I** unter LiF -Abspaltung und Substitution [6, 7]. Die Lewis-saure BF_2 -Gruppe des Zwischenprodukts koordiniert auch hier ein Stickstoffatom des fünfgliedrigen Heterocyclus. Unter Bruch der Si–N-Bindung und Fluorierung des Siliciumatoms durch die BF_2 -Gruppe erfolgt die Ringexpansion zum siebengliedrigen Heterocyclus **1** [Gleichung (3)].



Aufgrund von Fehlordnungsproblemen muss auf die Publikation der Kristallstruktur mit Angabe von Bindungslängen und -winkeln verzichtet werden. Die NMR-spektroskopischen Daten sind jedoch konsistent mit der Struktur von **1**.

3 Quantenchemische Berechnungen zum Reaktionsmechanismus

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Bildung von **1** wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Hier-

bei wurde das Programmpaket Gaussian 03 verwendet [8]. Die Strukturen und Übergangszustände wurden unter Verwendung der Dichtefunktionalmethode B3LYP (Drei-Parameter-Hybrid-Funktion von Becke [9] mit dem Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr [10]) in Verbindung mit dem 6-31G(d)-Basissatz optimiert. Die Hesse-Matrizen an den gefundenen stationären Punkten wurden berechnet und diagonalisiert, um lokale Minima und Sattelpunkte erster Ordnung zu verifizieren und zu charakterisieren. Die Übergangsstrukturen wurden durch Verwendung der TS-Routine in Gaussian 03 (IRC, Intrinsic Reaction Coordinate) ermittelt [11].

Nachfolgend werden der theoretisch berechnete Mechanismus der Reaktion sowie Bindungslängen und die ΔE -Werte der berechneten Strukturen **A**, **C** und **1** sowie die Übergangszustände **TS1** und **TS2** vorgestellt (Tabelle 1 & Tabelle 2).

Schema 1 zeigt den Reaktionsmechanismus für die Bildung von **1** in Lewis-Formeln.

In Abbildung 1 ist die Energie (in $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) gegen die Reaktionskoordinate aufgetragen. Bei der Berechnung der Energien wurden das Lithiumsalz **I** und das eingesetzte $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ nicht berücksichtigt.

Edukt A. Die Primärstufe der Reaktion (3) wird in Abbildung 1 als Edukt **A** bezeichnet und ihre Energie auf Null gesetzt. **A** stabilisiert sich als BF_2 -substituiertes Diazasilacyclopenten. Abbildung 2 zeigt die berechnete Struktur von **A**. Alle Werte der Bindungen und Winkel entsprechen den Erwartungen und liegen dicht an den Literaturwerten [12]. Der fünf-gliedrige Ring ist nahezu planar, und die beiden Stickstoffatome N(4) und N(6) sowie das Boratom B(7) weisen eine trigonal planare Umgebung auf. Lediglich beim Stickstoffatom N(1) zeigt sich mit einer Winkelsumme von 355° eine gering-füßige Abweichung von den idealen 360° , was vermutlich auf die Präsenz der BF_2 -Gruppe zurückzuführen ist, welche die tert-Butylgruppe etwas verdrängt.

Übergangszustand TS1. Im ersten Übergangszustand wird die N(4)–B(7)–Bindung geknüpft, so dass ein Bicyclus entsteht. Damit hat sich der exocyclische Teil des Moleküls (N(6) und Liganden) so verschoben, dass die Distanz zwischen N(4) und B(7) nur noch $221,9 \text{ pm}$ beträgt. Diese Bewegung lässt sich sehr deutlich an der Verringerung des N(4)–Si(5)–N(6)-Winkels erkennen ($116,8^\circ \rightarrow 94,6^\circ$). Die Bindungslängen bleiben dabei weitgehend unverändert, lediglich diejenigen der beiden neuen Bindungspartner verlängern sich etwas; hierbei ist insbesondere die N(6)–B(7)-Bindung zu nennen, die um 7 pm gestreckt wird, während sich die anderen Bindungslängen nur um $+2$ bis $+3 \text{ pm}$ ändern. Die Si(5)–N(6)-Bindung

verkürzt sich hingegen um 8,2 pm. Hier deutet sich schon der in der Entstehung begriffene, viergliedrige Ring an, wodurch für neue Bindungen Platz geschaffen wird. Wie an den Winkelsummen ersichtlich ist, verlieren N(4) und B(7) ihre trigonal-planaren Umgebungen, **TS1** ist nur 8,9 kcal·mol⁻¹ energiereicher als das Edukt **A**.

Intermediat C. In der Zwischenstufe liegen nun der viergliedrige Ring und damit auch der Bicyclus vollständig ausgebildet und stabilisiert vor. Die Längen der Bindungen von N(4)

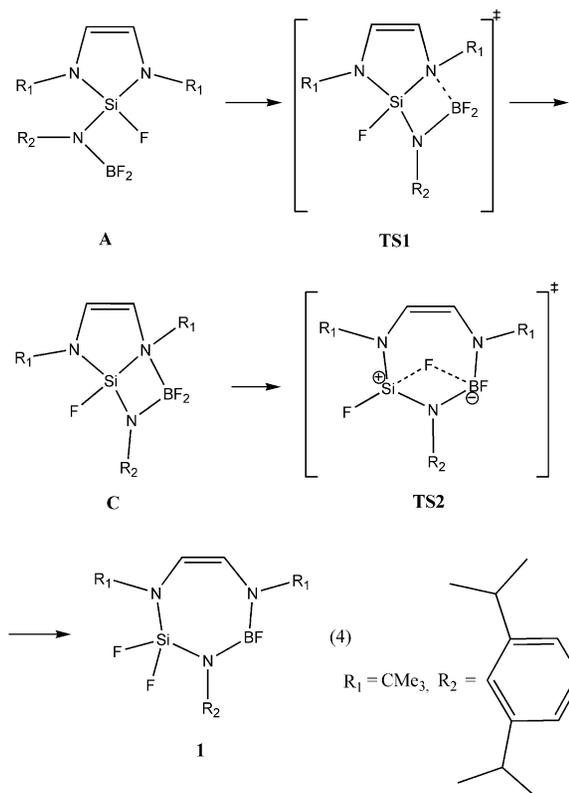
Tabelle 1. Bindungslängen A–B (in pm), Bindungswinkel A–B–C, Diederwinkel A–B–C–D und Winkelsummen ΣA (in Grad).

	A	TS1	C	TS2	1
N(1)–C(2)	141,9	144,2	146,2	136,6	141,4
C(2)–C(3)	134,4	134,5	134,4	136,4	134,0
C(3)–N(4)	141,9	141,3	140,7	144,8	142,3
N(4)–Si(5)	173,2	173,9	173,9	–	–
N(1)–Si(5)	175,0	178,1	183,3	165,7	171,4
Si(5)–N(6)	178,1	169,9	167,4	163,2	172,1
N(6)–B(7)	141,9	148,3	153,8	162,6	144,0
B(7)–F(8)	133,9	135,1	138,0	153,9	135,6
B(7)–F(9)	133,4	134,6	137,3	138,4	–
Si(5)–F(10)	161,6	161,5	161,2	142,9	160,9
N(4)–B(7)	–	221,9	176,9	159,7	142,9
Si(5)–F(9)	–	–	–	268,7	161,4
C(2)–N(1)–Si(5)	106,4	103,3	101,2	–	–
N(1)–C(2)–C(3)	115,5	116,2	116,4	133,8	127,2
C(2)–C(3)–N(4)	115,5	117,5	118,8	129,1	126,1
C(3)–N(4)–Si(5)	106,8	105	104,8	112,2	113,7
N(1)–Si(5)–N(4)	95,0	96,9	96,9	–	–
N(4)–Si(5)–N(6)	116,3	94,6	86,4	–	–
N(1)–Si(5)–N(6)	116,8	121,5	123,6	120,8	112,3
Si(5)–N(6)–B(7)	122,0	103,4	96,8	109,6	126,0
N(6)–B(7)–F(8)	121,6	119,9	115,5	106,6	116,4
N(6)–B(7)–F(9)	122,5	121,3	116,6	122,5	–
F(8)–B(7)–F(9)	115,9	114,3	111,2	115,9	–
N(4)–B(7)–N(6)	–	–	93,0	111,4	125,0
Si(5)–N(4)–B(7)	–	79,9	83,7	–	–
C(3)–N(4)–B(7)	–	110,7	110,5	121,3	119,2
N(4)–B(7)–F(8)	–	109,9	113,0	113,0	118,5
N(1)–C(2)–C(3)–N(4)	–1,9	–0,1	–1,3	5,4	2,4
N(1)–C(2)–C(3)–Si(5)	2,8	4,8	5,9	29,6	33,9
N(1)–C(2)–C(3)–N(6)	24,7	30,7	32,5	35,5	41,3
N(1)–C(2)–C(3)–B(7)	20,4	45,4	41,5	11,2	18,1
N(1)–C(2)–C(3)–F(9)	7,5	71,1	73,9	–10,3	29,8
$\Sigma N(1)$	355,2	358,0	358,3	359,0	354,9
$\Sigma N(4)$	358,7	346,1 ^{a)}	652,6	360,0	357,6
$\Sigma N(6)$	359,6	360,0	359,9	358,7	359,5
$\Sigma B(7)$	360,0	355,6 ^{b)}	655,0	656,3	359,9

a) ohne B(7); b) ohne N(1)

Tabelle 2. Energien (in kcal·mol⁻¹) der stationären Punkte (B3LYP für zwei verschiedene Basissätze an der optimierten B3LYP/6-31G(d)-Geometrie). In Klammern die Werte mit Berücksichtigung der Nullpunktsenergie.

	6-31G(d)	6-311+G(2d,p)
A	0 (0)	0 (0)
TS1	8,6 (7,6)	8,9 (7,8)
C	6,8 (6,6)	7,6 (7,5)
TS2	47,0 (46,4)	46,9 (46,2)
1	–14,1 (–13,7)	–13,4 (–13,0)



Schema 1. Reaktionsmechanismus der intramolekularen Ringexpansion

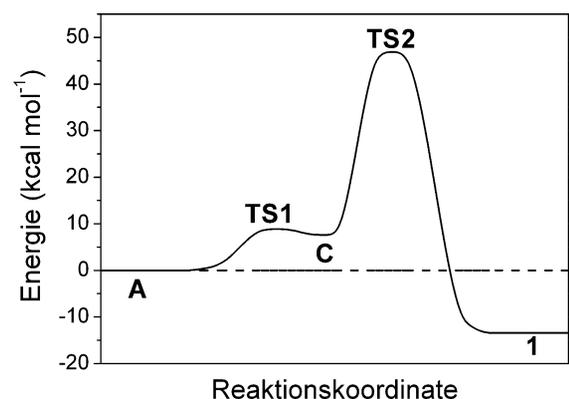


Abbildung 1. Energieprofil der Reaktion (B3LYP/6-311+G(2d,p)).

und B(7) haben sich noch einmal vergrößert, wobei insbesondere die N(6)–B(7)–Bindung mit +55 pm hervorsteht. Der Wert der N(4)–B(7)–Bindungslänge liegt bei 176,9 pm. Beide Atome sind nun von jeweils vier Bindungspartnern annähernd tetraedrisch umgeben, was aus den Winkelsummen ersichtlich wird. Beide Ringe des Bicyclus sind annähernd planar, wie den Werten der Diederwinkel zu entnehmen ist. Die Struktur **C** ist um 7,6 kcal·mol⁻¹ energiereicher als das Edukt **A**. Die Barriere für die Rückreaktion beträgt nur 1,3 kcal·mol⁻¹.

Übergangszustand TS2. Beim zweiten Übergangszustand handelt es sich um den 1,3-Fluoridtransfer vom B(7) zum

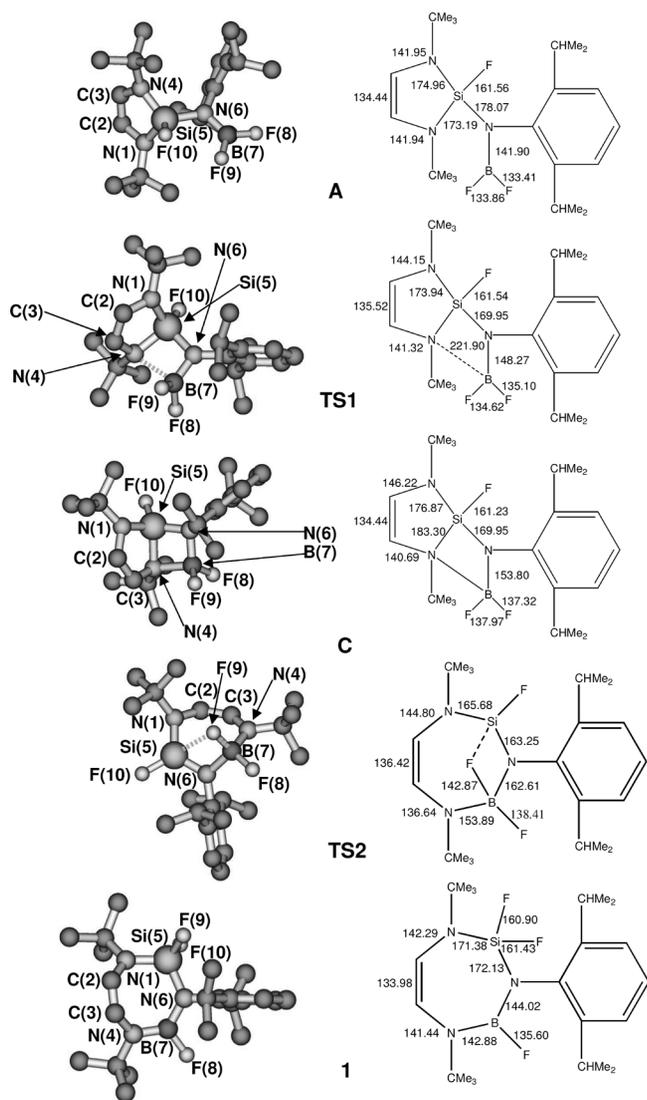


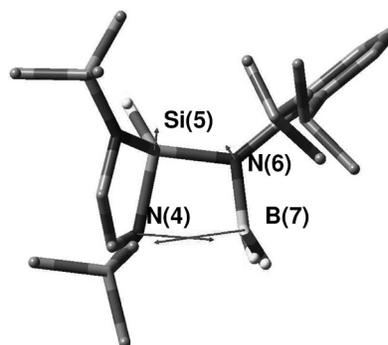
Abbildung 2. Berechnete (B3LYP/6-31G(d)) Strukturen der stationären Punkte.

Si(5). Die Ringöffnung des Bicyclus zum siebengliedrigen Ring ist bereits fast abgeschlossen, was auf einen ‚späten‘ Übergangszustand hindeutet. Die ehemaligen Bindungspartner N(4) und Si(5) haben in dieser Struktur schon einen Abstand von 335,5 pm. Dadurch weiten sich auch die endocyclischen Bindungswinkel auf, weil die Winkelsumme eines Siebenecks 900° beträgt und somit um 360° größer als diejenige des Fünfecks ist. Als weiteres Indiz für die fortgeschrittene Ausbildung des siebengliedrigen Ringes kann die Winkelsumme am Stickstoffatom N(4) herangezogen werden, die mit 360° eine trigonal-planare Umgebung des Atoms ausweist. Das N(4)-Atom hat somit nur noch drei Bindungspartner. Das Fluoridion F(9) befindet sich noch sehr nahe am alten Bindungspartner B(7), wohingegen es vom neuen, Si(5), noch weiter entfernt ist (142,9 pm zu 268,7 pm). TS2 ist $46,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ energiereicher als A. Der 1,3-Fluoridtransfer ist somit eindeutig der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion.

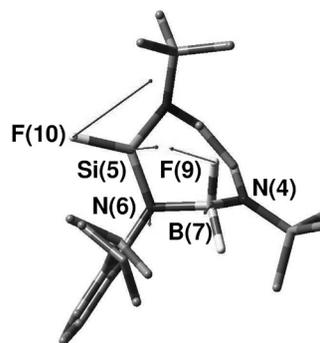
Der Heptacyclus 1. Im Produkt 1 ist der siebengliedrige Ring nun vollständig ausgebildet und das Fluoratom F(9) ist an das Siliciumatom Si(5) gebunden. Der Heptacyclus hat eine Winkelsumme von $849,5^\circ$, was einer nicht-planaren Struktur entspricht. Wie aus Abbildung 2 zu entnehmen ist, ragt die C(2)–C(3)–Einheit des Ringes (lokal-planare Doppelbindung) auch an den Diederwinkeln erkennbar - aus der Ringebene heraus und bildet so eine wannenförmige Struktur. Insgesamt entsprechen die Bindungslängen wieder den Literaturwerten [12]. Der aromatische Rest steht fast senkrecht zum Heptacyclus (Abbildung 1) und das Produkt weist näherungsweise eine C_s -symmetrische Struktur auf.

Die Fluorierung einer SiF-Gruppierung durch eine BF_2 -Gruppierung verdeutlicht, dass das dreifach-koodinierte ungesättigte Siliciumatom stärker Lewis-sauer ist als Bor in der Dreifach-Koordination. Die Fluorierung des Siliciums durch Bor ist ein Novum in der präparativen Siliciumchemie. Der siebengliedrige Ring ist um $12,9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler als das Edukt A, die Reaktion ist insgesamt eindeutig exotherm.

Wie Tabelle 2 zu entnehmen ist, in der B3LYP/6-311+G(2d,p)//B3LYP/6-31G(d)-Single-Point-Rechnungen notiert sind, hat eine Vergrößerung der Basis (zusätzliche Polarisations- und diffuse Funktionen) nur einen marginalen Einfluss auf die Energetik. Diese Aussage gilt für die vorliegende Reaktion auch in Bezug auf den Einfluss der Nullpunktsener-



TS1



TS2

Abbildung 3. Normalmoden mit imaginären Frequenzen an den Sattelpunkten TS1 und TS2. Nur die Auslenkungsvektoren der wichtigsten Kerne sind gezeigt.

gien auf die Energetik, was jedoch für den rein unimolekular verlaufenden Prozess keine Überraschung darstellt.

In Abbildung 3 sind die Normalmoden (Vektorpfeile nur an den wichtigsten, d. h. den am reaktiven Zentrum direkt beteiligten Atomen) graphisch dargestellt. Abbildung 3(a) zeigt deutlich, dass die Bewegung im Übergangszustand **TS1** von der Annäherung der Atome B(7) und N(4) bestimmt wird. Die Fluorid-Wanderung ist aus Abbildung 3(b) ersichtlich; die größte Auslenkung zeigt hier allerdings nicht das wandernde Atom, sondern vielmehr das bereits am Siliciumatom gebundene Fluoratom, da die Bewegung beim Durchlaufen des Übergangszustands im Wesentlichen durch eine Drehung der nahezu planaren F(10)Si(5)N(1)N(6)-Einheit um ihre N–N-Achse beschrieben wird.

4 Zusammenfassung

Der Mechanismus der Ringexpansion vom fünfgliedrigen 1,3-Diaza-2-sila-cyclopenten zum siebengliedrigen 1,3,5-Triaza-7-bora-2-silacyclopenten **1** konnte unter Verwendung von quantenchemischen Methoden vollständig ermittelt werden. Die insgesamt exotherme Reaktion verläuft über zwei Übergangszustände. Der erste Schritt (**TS1**) beschreibt die Ausbildung eines Bicyclus, in dem eine Bor-Stickstoff-Bindung ausgebildet wird, während im zweiten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (**TS2**) bei fast vollständig geforntem siebengliedrigen Ring ein 1,3-Fluoridtransfer vom Bor- zum Siliciumatom stattfindet. In der analogen Reaktion des Lithiumsalzes **I** mit AlR₃ (R = Alkyl, Cl) hingegen ist der Bicyclus wesentlich energieärmer als die äquivalente, siebengliedrige Ringverbindung [7].

5 Experimenteller Teil

Die Darstellung von **1** erfolgte unter Feuchtigkeitsausschluss in einer N₂-Atmosphäre. Die Reinheit von **1** wurde kernresonanz- und massenspektroskopisch überprüft.

Die Molmassenbestimmung wurde massenspektroskopisch an einem Finnigan MAT 8200 mit einer Elektronenanregungsenergie von 70 eV vorgenommen. Bei der Anfertigung der ¹H-, ¹³C-, ¹¹B-, ¹⁵N- und ²⁹Si-Spektren wurde ein Bruker Avance 500-MHz-Kernresonanzspektrometer verwendet. Die ¹⁹F-NMR-Messung erfolgte an einem Bruker Avance 200-MHz-Kernresonanzspektrometer. Als interner Standard für die ¹H-, ¹³C-, ²⁹Si-Messungen diente TMS. Bei der ¹¹B- bzw. ¹⁵N-NMR-Messung wurden BF₃·OEt₂ und MeNO₂ als externe Standards genutzt. Die Konzentration der zu vermessenden Probe betrug: 5 % (¹H-, ¹¹B- und ¹⁹F-Messungen) bzw. 30–40 % (¹³C-, ¹⁵N-, ²⁹Si-NMR-

Messungen) in CDCl₃. Die ¹¹B-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR-Spektren wurden protonenbreitbandenkoppelt aufgenommen.

3,6-Di-tert-butyl-2,2,7-trifluoro-1-(2,6-diisopropylephenyl)-1,3,5-triaza-7-bora-2-sila-1,2,3,4-cyclohepten (1): Verbindung **1** (10,9 g, 0,02 mol) wurde in *n*-Hexan (ca. 50 mL) und THF (15 mL) gelöst und bei 0 °C mit der äquimolaren Menge an BF₃·OEt₂ versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden Lösungsmittel und Rohprodukt im Vakuum in eine Kühlfalle einkondensiert und vom Lithiumfluorid getrennt. Durch Umkristallisation aus *n*-Hexan wurde **1** rein erhalten.

C₂₂H₃₇BN₃F₃Si (439,80). Ausbeute: (95 %). Siedepunkt 160 °C/0,02 bar. MS (EI): *m/z* (%) = 439 (100) [M]⁺, 382 (15) [M – C₄H₉]⁺. **¹H-NMR:** δ = 1,17 (HC(CH₃)₃, d, ³J_{HH} = 6,90 Hz, 6 H), 1,23 (HC(CH₃)₂, d, ³J_{HH} = 6,90 Hz, 6 H), 1,31 (BNC(CH₃)₃, d, ⁵J_{HF} = 1,13 Hz, 9 H), 1,34 (SiNC(CH₃)₃, t, ⁵J_{HF} = 1,05 Hz, 9 H), 3,28 (HC(CH₃)₂, sept, ³J_{HH} = 6,90 Hz, 2 H), 5,60 (HCCHNBF, d, ³J_{HH} = 5,65 Hz, 1 H), 5,70 (HC=CHNSiF₂, dt, ⁴J_{HF} = 3,10 Hz, 1 H), 7,14–7,24 (C₆H₃(Phenyl)), m, 3 H). **¹³C-NMR:** δ = 23,57 (HC(CH₃)₂, t, ⁶J_{CSiF} = 0,86 Hz), 24,30 (HC(CH₃)₂, d, ⁵J_{CBF} = 1,18 Hz), 28,28 (HC(CH₃)₂, t, ⁵J_{CF} = 0,53 Hz), 29,23 (BNC(CH₃)₃, d, ⁴J_{CBF} = 4,12 Hz), 29,56 (SiNC(CH₃)₃, t, ⁴J_{CSiF} = 4,46 Hz), 53,60 (BNC(CH₃)₃, d, ³J_{CBF} = 2,85 Hz), 54,46 (SiNC(CH₃)₃, t, ³J_{CSiF} = 2,02 Hz), 119,83 (HC=CHNBF), 119,85 (HC=CHNSiF₂), 123,45 (C(4), (Phenyl)), 126,52 (C(2,6), (Phenyl)), 134,45 (C(3,5), (Phenyl)), 146,40 (C(1), (Phenyl)). **¹⁹F-NMR (C₆F₆):** δ = 30, 37 SiF₂, 59,23 BF. **²⁹Si-NMR:** δ = –73,03 (dt, ³J_{SiF} = 6,45, ¹J_{SiF} = 227,95 Hz). **¹⁵N-NMR (MeNO₂):** δ = –308,63 (NC(1), t, ²J_{NF} = 14,32 Hz). **¹¹B-NMR (BF₃·Et₂O):** δ = 23,23.

Literatur

- [1] S. Fleming, M. K. Lupton, K. Jekot, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2534.
- [2] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [3] W. A. Herrmann, M. Denk, J. Behm, W. Scherer, F.-R. Klingan, H. Bock, B. Solouki, M. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1489.
- [4] M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wagner, N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2694.
- [5] R. West, M. Denk, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 785.
- [6] N. Sievert, A. Fischer, U. Klingebiel, A. Pal, M. Noltemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *233*, 1223.
- [7] A. Fischer, Dissertation, Univ. Göttingen, **2009**.
- [8] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, *GAUSSIAN03*, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, **2003**.
- [9] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [10] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [11] C. Gonzales, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154.
- [12] *CRC Handbook of Chemistry and Physics – 80th Edition* (Ed.: D. R. Lide), CRC Press LLC, Boca Raton, USA, **1999**.

Eingegangen: 21. Juli 2009
Online veröffentlicht: 28. Oktober 2009