Zur Reaktion von 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-imidazol-2-yliden mit Bromderivaten der Meldrumsäure [1, 2]

On the Reaction of 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene with Bromine Derivatives of Meldrum's Acid [1, 2]

Norbert Kuhn, Ahmed Al-Sheikh, Simon Schwarz und Manfred Steimann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. N. Kuhn. E-mail: norbert.kuhn@uni-tuebingen.de

Z. Naturforsch. **59b,** 129 – 133 (2004); eingegangen am 3. Dezember 2003

Professor Ingo-Peter Lorenz zum 60. Geburtstag gewidmet

The Imidazolium salts [ImH][MelBr] (**7**) and [ImBr][MelBr] (**8**) have been obtained from the carbene Im (**5**) and the Meldrum's acid derivatives MelHBr (**3**) and $MelBr_2$ (**4**). The crystal structure analyses of **7** and **8** reveal the presence of ion pairs linked by short OH (**7**: 2.163 Å) and OBr (**8**: 2.872 Å) contacts.

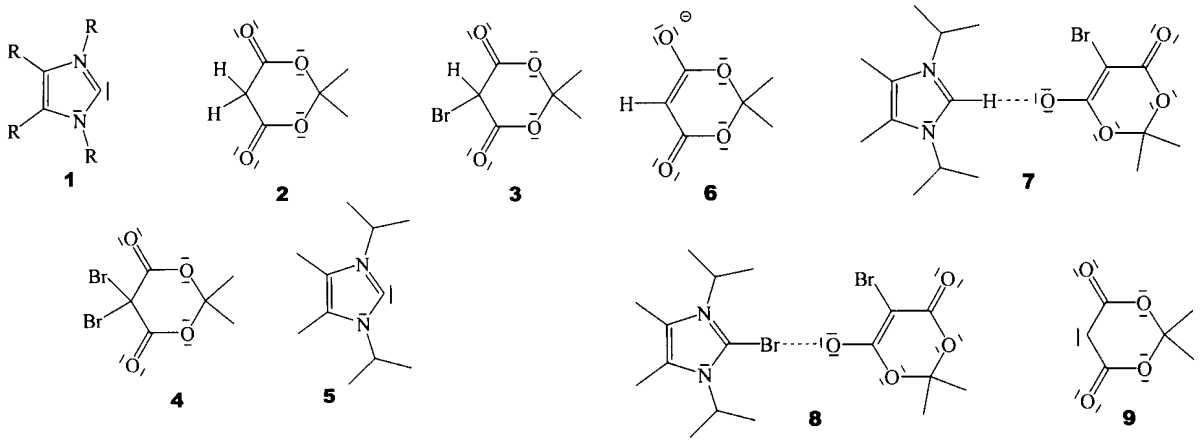
Key words: Heterocycles, Imidazoles, Dioxan, Ion Pairs, Crystal Structure

Einleitung

2,3-Dihydroimidazol-2-ylidene (**1**) [3 – 5] weisen basische und nukleophile Eigenschaften auf und eignen sich deshalb zur Deprotonierung [6] und Reduktion [1, 7] organischer Substrate. Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Chemie der Meldrumsäure ($MelH_2$, **2**) [2, 8, 9] haben wir deshalb die Reaktionen ihrer Mono- und Dibromderivate MelHBr und $MelBr_2$ (**3** und **4**) mit 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (Im, **5**) untersucht und berichten nachfolgend über unsere Ergebnisse.

Reaktion von 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden mit 5-Brom-2,2-dimethyl-4,6-dioxo-1,3-dioxin (3) und 5,5-Dibrom-2,2-dimethyl-4,6-dioxo-1,3-dioxin (4)

In Folge der Resonanzstabilisierung ihres Anions **6** weist die Meldrumsäure **2** [10] eine ungewöhnlich hohe CH-Azidität auf. **3** reagiert somit erwartungsgemäß mit dem basischen Carben **5** [11] unter Deprotonierung. Hierbei kann das luftstabile Salz [ImH][MelBr] (**7**) in guter Ausbeute als farbloser Feststoff isoliert werden. Die spektroskopischen Daten des Kations ImH (vgl. Experimenteller Teil) entsprechen denen



0932–0776 / 04 / 0200–0129 $ 06.00 © 2004 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $C_{17}H_{27}BrN_2O_4$ (**7**) und $C_{17}H_{26}Br_2N_2O_4$ (**8**).

	7	**8**
Summenformel	$C_{17}H_{27}BrN_2O_4$	$C_{17}H_{26}Br_2N_2O_4$
Formelgewicht [g/mol]	403.32	482.22
Kristallgrösse [mm^3]	$0.60 \times 0.20 \times 0.15$	$0.45 \times 0.45 \times 0.30$
Messtemperatur [K]	233	273
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$C2/c$
a [Å]	8.200(2)	25.180(7)
b [Å]	17.328(4)	13.704(3)
c [Å]	13.456(3)	13.023(9)
β [°]	91.72(39)	109.59(4)
V [Å^3]	1911(1)	4234(3)
Z	4	8
μ(Mo-K$_\alpha$) [mm^{-1}]	2.173	3.851
Transmissionsbereich	3.03 – 25.98	4.32 – 27.50
Verfeinerung	SHELXTL V5.1 (NT)	
Restelektronendichte (min, max)	+0.311, −0.422	+0.757, −0.830
Gesamtzahl der Reflexe	4541	7535
Symmetrieunabhängige Reflexe	3731	3898
Beobachtet $[I > 2\sigma(I)]$	2368	2738
Zahl der Variablen	326	235
$R1[I > 2\sigma(I)]$	0.0421	0.0453
$wR2$ [alle Daten]	0.1187	0.1137

anderer Salze dieses Kations [6]. Analog zur Bildung von **7** führt die Umsetzung des Carbens **5** mit dem Dibrom-Derivat **4**, gleichfalls in fast quantitativer Ausbeute, zum Salz [ImBr][MelBr] (**8**). Dessen spektroskopische Daten (vgl. Experimenteller Teil) sind denen von **7** (MelBr) und anderer Salze des Kations ImBr [1, 12] vergleichbar.

Die NMR Spektren von **7** und **8** zeigen die Signalsätze der isolierten Ionen (vgl. Experimenteller Teil). Im ^{13}C-NMR-Spektrum ist die Signallage für C5 im Anion MelBr (**8**: $\delta = 63.0$) gegenüber dem Anion der Stammverbindung (**6**: $\delta = 64.7$ [8]) nahezu konstant. In den Schwingungsspektren der Ionenpaare sind die Lagen der CO-Valenzschwingungen gegenüber den Neutralverbindungen erwartungsgemäß deutlich zu kleineren Wellenzahlen verschoben (**3**: 1773, 1753; **4**: 1754; **7**: 1618; **8**: 1624 cm^{-1}).

Versuche zur thermischen Spaltung der Salze **7** und **8** zum Aufbau oligomerer Derivate des Carbens **9** führten zu unidentifizierten Zersetzungsprodukten. Unter moderaten Bedingungen konnte die Abspaltung von Bromid aus dem Anion durch Zugabe von Bromidakzeptoren nicht beobachtet werden. Der Austausch des Kations in **7** durch Umsetzung mit KH erbrachte bezüglich der nachfolgenden Abspaltung von KBr kein verwertbares Ergebnis.

Tab. 2. Atomkoordinaten (Å·10^4) und äquivalente isotrope Verschiebungsfaktoren (Å$^2 \cdot 10^3$) von $C_{17}H_{27}BrN_2O_4$ (**7**). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Br(2)	12319(1)	6994(1)	4405(1)	41(1)
N(1)	224(4)	3780(2)	−16(3)	31(1)
N(2)	308(4)	3781(2)	1590(2)	28(1)
O(1)	8937(4)	7805(2)	4319(3)	45(1)
O(2)	7399(4)	6816(2)	3835(2)	37(1)
O(3)	11236(4)	5454(2)	3364(2)	41(1)
O(4)	8557(4)	5643(2)	3351(2)	37(1)
C(1)	−647(5)	3652(2)	787(3)	29(1)
C(2)	1847(5)	3992(2)	1291(3)	30(1)
C(3)	1801(5)	3992(2)	281(3)	32(1)
C(4)	−203(5)	3679(3)	2637(3)	32(1)
C(5)	−2023(6)	3804(3)	2704(4)	41(1)
C(6)	306(8)	2894(3)	3006(4)	47(1)
C(7)	3232(6)	4154(3)	1995(4)	41(1)
C(8)	3122(7)	4145(4)	−417(4)	46(1)
C(9)	−385(6)	3666(3)	−1060(3)	36(1)
C(10)	−2194(7)	3840(3)	−1150(4)	43(1)
C(11)	7(8)	2862(3)	−1391(4)	52(1)
C(12)	10234(5)	6605(2)	4071(3)	30(1)
C(13)	8911(5)	7122(2)	4102(3)	33(1)
C(14)	10126(5)	5880(2)	3606(3)	30(1)
C(15)	7241(5)	5988(3)	3863(3)	34(1)
C(16)	5716(6)	5785(3)	3272(4)	46(1)
C(17)	7197(8)	5711(4)	4917(4)	52(1)

Kristallstrukturanalysen von 7 und 8

Imidazolium-Salze neigen zur Bildung von Ionenpaaren. Während die Ausbildung von Wasserstoffbrücken in *2H*-Imidazoliumsalzen durch zahlreiche Strukturbeispiele belegt [6, 13] und von praktischer Bedeutung [14] ist, liegen in Salzen der 2-Haloimidazoliumionen Wechselwirkungen des Charge-transfer-Typs vor [1, 12, 15, 16].

Tatsächlich bestätigt das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse (Tab. 1 – 4, Abb. 1 und 2 [17]) auch für die Salze [ImH][MelBr] (**7**) und [ImBr][MelBr] (**8**) das Vorliegen von Ionenpaaren im festen Zustand. In beiden Fällen sind die Anionen mit dem Kationen über exozyklische Sauerstoffatome verbunden, deren zugehörige C-O-Bindungen gegenüber den „nicht-koordinierten“ CO-Fragmenten jedoch nur geringfügig verändert sind [**7**: C(13)-O(1) 1.219(5), C(14)-O(3) 1.225(5); **8**: C(13)-O(1) 1.230(4), C(14)-O(3) 1.217(6) Å]. Die in **7** ausgebildete Wasserstoffbrückenbindung [C(1)-H(1A) 0.910(2), H(1A)··O(1) 2.163(1), O(1)-C(13) 1.219(5) Å, C(1)-H(1A)··O(1) 175.3(2), H(1A)··O(1)-C(13) 117.3(2) °] liegt im Normbereich linearer C-

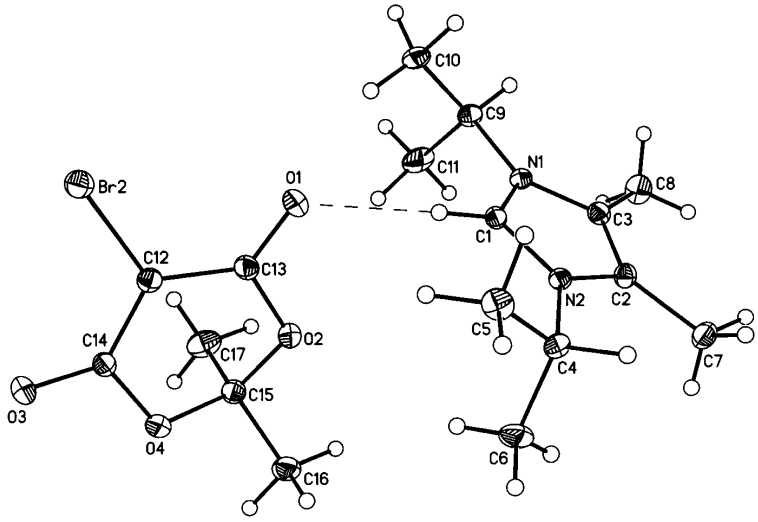


Abb. 1. Ansicht des Ionenpaares von $C_{17}H_{27}BrN_2O_4$ (**7**) im Kristall.

Tab. 3. Atomkoordinaten (Å·10^4) und äquivalente isotrope Verschiebungsfaktoren (Å$^2 \cdot 10^3$) von $C_{17}H_{26}Br_2N_2O_4$ (**8**). U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

Atom	*x*	*y*	*z*	U_{eq}
Br(1)	2675(1)	1512(1)	8581(1)	52(1)
Br(2)	1760(1)	6013(1)	2615(1)	46(1)
N(1)	3644(1)	564(3)	10026(3)	1(1)
N(2)	2861(1)	−208(3)	9850(3)	31(1)
O(1)	2055(1)	7789(3)	1434(3)	43(1)
O(2)	1188(1)	8259(3)	490(3)	49(1)
O(3)	456(1)	5997(3)	1384(3)	58(1)
O(4)	388(1)	7377(2)	483(3)	49(1)
C(1)	3083(1)	590(3)	9564(4)	35(1)
C(2)	3301(1)	−777(3)	10504(3)	28(1)
C(3)	3788(1)	−286(3)	10619(3)	30(1)
C(4)	2251(1)	−480(3)	9577(4)	37(1)
C(5)	1929(2)	309(4)	9964(5)	53(1)
C(6)	1982(2)	−746(4)	8397(4)	46(1)
C(7)	3214(2)	−1720(3)	10974(4)	38(1)
C(8)	4381(1)	−541(3)	11284(4)	39(1)
C(9)	4066(1)	1321(3)	9986(4)	36(1)
C(10)	4097(2)	1427(4)	8856(4)	51(1)
C(11)	3974(2)	2260(4)	10492(6)	58(1)
C(12)	1289(1)	6918(3)	1646(4)	35(1)
C(13)	1548(2)	7647(3)	1231(4)	35(1)
C(14)	707(2)	6704(3)	1213(4)	42(1)
C(15)	622(2)	8324(4)	501(5)	55(2)
C(16)	284(2)	8783(6)	−568(7)	80(2)
C(17)	613(2)	8882(5)	1495(7)	73(2)

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $C_{17}H_{27}BrN_2O_4$ (**7**) und $C_{17}H_{26}Br_2N_2O_4$ (**8**).

		7	**8**
Kation	Br(1) – C(1)	—	1.846(4)
	N(1) – C(1)	1.332(6)	1.336(4)
	N(1) – C(3)	1.391(5)	1.377(5)
	N(2) – C(1)	1.334(5)	1.337(5)
	N(2) – C(2)	1.385(5)	1.389(5)
	C(2) – C(3)	1.359(6)	1.362(5)
	C(1) – N(1) – C(3)	109.1(3)	108.4(3)
	C(1) – N(2) – C(2)	109.0(3)	107.8(3)
	N(1) – C(1) – N(2)	108.3(4)	109.3(4)
	C(3) – C(2) – N(2)	107.0(4)	107.13)
	C(2) – C(3) – N(1)	106.6(4)	107.3(3)
Anion	Br(2) – C(12)	1.880(4)	1.880(4)
	O(1) – C(13)	1.219(5)	1.230(4)
	O(2) – C(13)	1.386(5)	1.367(6)
	O(2) – C(15)	1.441(5)	1.433(5)
	O(3) – C(14)	1.225(5)	1.217(6)
	O(4) – C(15)	1.428(5)	1.422(6)
	C(12) – C(13)	1.408(6)	1.396(6)
	C(12) – C(14)	1.404(6)	1.413(5)
	C(13) – O(2) – C(15)	117.1(3)	117.2(3)
	C(14) – O(4) – C(15)	117.8(3)	117.7(3)
	C(13) – C(12) – C(14)	123.0(4)	123.4(4)
	O(2) – C(13) – C(12)	115.6(4)	115.3(3)
	O(4) – C(14) – C(12)	115.0(3)	115.1(4)
	O(4) – C(15) – O(2)	109.6(3)	110.5(4)
	C(17) – C(15) – C(16)	112.5(4)	114.6(6)

H··O-Brücken. In **8** hingegen tritt ein unerwarteter, deutlich innerhalb des *van-der Waals*-Abstandes liegender Br··O-Kontakt auf [O(1)··Br(1) 2.872(1), O(1)-C(13) 1.230(4), Br(1)-C(1) 1.846(4) Å, Br(1)··O(1)-C(13) 116.7(1), C(1)-Br(1)··O(1) 153.6(2) °], während der kürzeste interionische Br··Br-Kontakt mit 4.056 Å außerhalb des Bereichs bindender Wechselwirkungen liegt.

Entspricht die Ausbildung einer C-H··O-Brücke in **7** zu Lasten der denkbaren C-H··Br-Brücke in Kenntnis der Stabilisierung von Wasserstoffbrückenbindungen durch elektronegative Bindungspartner der Erwar-

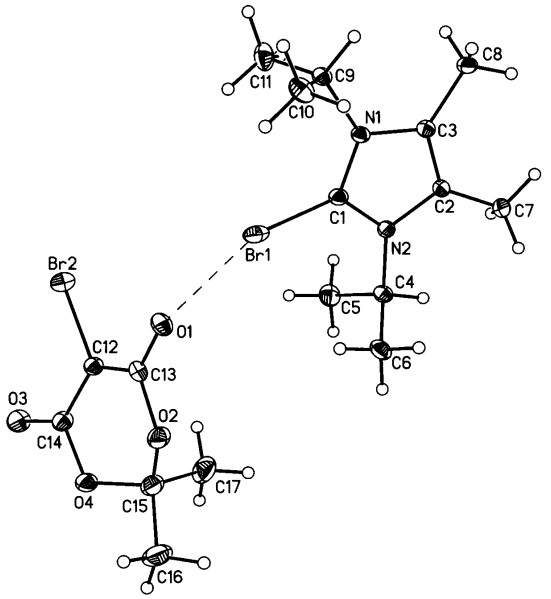


Abb. 2. Ansicht des Ionenpaares von $C_{17}H_{26}Br_2N_2O_4$ (**8**) im Kristall.

tung, so überrascht zunächst der Verzicht auf die mit dem Aufbau eines Br-Br-Kontaktes verbundene Verknüpfung der Ionen in **8**. Neben der zuvor diskutierten Schwäche einer solchen Wechselwirkung [12] machen wir hierfür die Sauerstoff-Basizität des Anions MeBr verantwortlich. Diese begünstigt eine anhand der in der C-O··Br-C-Brücke auftretenden Winkel ersichtlich elektrostatisch dominierte Wechselwirkung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden (**5**) wurde nach Literaturangaben [4] erhalten.

$C_6H_7BrO_4$ (**3**)

Eine Lösung von 14.4 g (0.1 mol) **2** in 50 ml 2 *N* wäss. Natronlauge wird bei 0 °C im Verlauf von 10 min mit 16 g (0.1 mol) Brom versetzt. Die Reaktionsmischung wird weitere 20 min bei 0 °C gerührt, mit 100 ml Eiswasser versetzt und nachfolgend mit 200 ml Benzol extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt **3** in Form farbloser Kristalle. Ausbeute: 12.3 g (60 %). – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.80$ (s, 6 H, CH_3), 3.30 (s, 1 H, 5-H). – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 28.0$ (CH_3), 36.5 (C5), 106.6 (C2), 163.4 (C4,6). – IR (KBr): $\nu_{CO} = 1773$ (st), 1753 (sst) cm^{-1}. – Elementaranalyse für $C_6H_7BrO_4$ (223.02): ber. C 32.31, H 3.16; gef. C 31.76, H 2.76.

$C_6H_6Br_2O_4$ (**4**)

Eine Lösung von 14.4 g (0.1 mol) **2** in 100 ml 2 *N* wäss. Natronlauge wird bei 0 °C im Verlauf von 10 min mit 32 g (0.2 mol) Brom versetzt. Die Reaktionsmischung wird weitere 20 min bei 0 °C gerührt, mit 100 ml Eiswasser versetzt und nachfolgend mit 200 ml Benzol extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibt **4** in Form farbloser Kristalle. Ausbeute: 22.0 g (72 %). – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.83$ (s, 6 H, CH_3). – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 29.0$ (CH_3), 40.3 (C5), 101.0 (C2), 162.4 (C4,6). – IR (KBr): $\nu_{CO} = 1754$ (br, sst) cm^{-1}. – Elementaranalyse für $C_6H_6Br_2O_4$ (301.92): ber. C 23.87, H 2.00; gef. C 24.13, H 2.49.

$C_{17}H_{27}BrN_2O_4$ (**7**)

Eine Lösung von 1.27 g (7 mmol) **5** in 20 ml Tetrahydrofuran wird bei −78 °C mit einer Lösung von 1.56 g (7 mmol) **3** versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Der abgetrennte Niederschlag wird mehrfach mit Tetrahydrofuran gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.4 g (85 %), farblose Kristalle. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.51$ (s, 6 H, [2-Me$_M$]), 1.53 (d, 12 H, [CH*Me*$_2$]$_{Im}$), 2,20 (s, 6 H, [4,5-Me]$_{Im}$), 4.38 (sept, 2 H, [C*H*Me$_2$]$_{Im}$), 9.60 (s, 1 H, [2-H]$_{Im}$). – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 9.1$ ([4,5-Me]$_{Im}$), 23.0 ([CH*Me*$_2$]$_{Im}$), 26.1 ([2-Me]$_M$), 51.3 ([*C*HMe$_2$]$_{Im}$), 63.0 (C5$_M$), 101.0 (C2$_M$), 126.5 (C4,5$_{Im}$), 132.0 (C2$_{Im}$), 164.0 (C4,6$_M$). – IR (KBr): $\nu_{CO} = 1618$ (br, sst) cm^{-1}. – Elementaranalyse für $C_{17}H_{27}BrN_2O_4$ (403.32): ber. C 50.63, H 6.75, N 6.95; gef. C 50.49, H 6.65, N 6.88.

$C_{17}H_{26}Br_2N_2O_4$ (**8**)

Eine Lösung von 1.27 g (7 mmol) **5** in 20 ml Tetrahydrofuran wird bei −78 °C mit einer Lösung von 2.12 g (7 mmol) **4** versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt. Der abgetrennte Niederschlag wird mehrfach mit Tetrahydrofuran gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.4 g (83 %), farblose Kristalle. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.48$ (s, 6 H, [2-Me$_M$]), 1.55 (d, 12 H, [CH*Me*$_2$]$_{Im}$), 2,30 (s, 6 H, [4,5-Me]$_{Im}$), 4.88 (sept, 2 H, [C*H*Me$_2$]$_{Im}$). – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 10.8$ ([4,5-Me]$_{Im}$), 20.9 ([CH*Me*$_2$]$_{Im}$), 26.0 ([2-Me]$_M$), 54.4 ([*C*HMe$_2$]$_{Im}$), 63.0 (C5$_M$), 101.0 (C2$_M$), 126.4 (C4,5$_{Im}$), 143.0 (C2$_{Im}$), 163.0 (C4,6$_M$). – IR (KBr): $\nu_{CO} = 1624$ (br, sst) cm^{-1}. – Elementaranalyse für $C_{17}H_{26}Br_2N_2O_4$ (482.21): ber. C 42.34, H 5.43, N 5.81; gef. C 42.55, H 5.22, N 5.70.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

[1] Derivate des Imidazols, 58. Teil 57 dieser Serie: N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, P. Piludu, S. Schwarz, M. Steimann, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
[2] Derivate der Meldrumsäure, 6. Teil 5 dieser Serie: N. Kuhn, A. Al-Sheikh, M. Steimann, Z. Naturforsch. **58b**, 817 (2003).
[3] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, J. Am. Chem. Soc. **113**, 361 (1991).
[4] N. Kuhn, Th. Kratz, Synthesis 561 (1993).
[5] Übersicht: M. Regitz, Angew. Chem. **108**, 791 (1996); Angew. Chem. Int. Ed. **35**, 725 (1996); W. A. Herrmann, Ch. Köcher, Angew. Chem. **109**, 2256 (1997); Angew. Chem. Int. Ed. **36**, 2162 (1997); A. J. Arduengo, III, Acc. Chem. Res. **32**, 913 (1999); D. Bourisson, O. Guerret, F. P. Gabbai; G. Bertrand, Chem. Rev. **100**, 39 (2000); C. J. Carmalt, A. H. Cowley, Advan. Inorg. Chem. **50**, 1 (2000); N. Kuhn, Coord. Chem. Rev., im Druck.
[6] N. Kuhn, M. Göhner, M. Steimann, Z. Naturforsch. **57b**, 631 (2002); N. Kuhn, A. Al-Sheikh, M. Steimann, Z. Naturforsch. **57b**, 1195 (2002).
[7] N. Kuhn, J. Fahl, R. Fawzi, C. Maichle-Mößmer, M. Steimann, Z. Naturforsch. **53b**, 720 (1998); N. Kuhn, G. Weyers, D. Bläser, R. Boese, Z. Naturforsch. **56b**, 1235 (2001); N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, M. Göhner, M. Steimann, Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 1721 (2002).
[8] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, M. Steimann, Z. Naturforsch. **58b**, 481 (2003).
[9] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, M. Steimann, Z. Naturforsch. **58b**, 381 (2003); N. Kuhn, A. Al-Sheikh, S. Schwarz, M. Steimann, Z. Anorg. Allg. Chem. **629**, 1245 (2003); N. Kuhn, A. Al-Sheikh, M. Steimann, M. Ströbele, Z. Anorg. Allg. Chem. **629**, 1541 (2003).
[10] Übersicht: H. McNab, Chem. Soc. Rev. **17**, 345 (1978).
[11] R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1267 (1995).
[12] N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, K. Eichele, S. Schwarz, M. Steimann, Inorg. Chim. Acta, im Druck.
[13] Vgl. z. B. R. Boese, D. Bläser, N. Kuhn, Z. Kristallogr. **209**, 837 (1994); N. Kuhn, H. Bohnen, G. Henkel, Z. Kristallogr. **211**, 57 (1996); N. Kuhn, M. Göhner, M. Steimann, Ch. Nachtigal, Z. Kristallogr. NCS **214**, 565 (1999); N. Kuhn, M. Steimann, G. Weyers, Z. Kristallogr. NCS **216**, 315 (2001); N. Kuhn, M. Steimann, M. Walker, Z. Naturforsch. **57b**, 248 (2002).
[14] P. Wasserscheid, W. Keim, Angew. Chem. **112**, 3927 (2000); Angew. Chem. Int. Ed. **39**, 3772 (2000).
[15] N. Kuhn, G. Henkel, Th. Kratz, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1778 (1993); N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, M. Göhner, M. Steimann, Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 1721 (2002); N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, M. Steimann, Z. Anorg. Allg. Chem. **629**, 2066 (2003).
[16] A. J. Arduengo, III, M. Tamm, J. C. Calabrese, J. Am. Chem. Soc. **116**, 3625 (1994); A. J. Arduengo, III, F. Davidson, H. V. R. Diaz, J. G. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, J. Am. Chem. Soc. **119**, 12742 (1997).
[17] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre (http://www.ccdc.cam.ac.uk./12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC-228648 (**7**) bzw. CCDC-228647 (**8**) angefordert werden.