

Metallorganische Lewis-Säuren, XLVIII<sup>[1]</sup>

## Neue Vorläufer metallorganischer, kationischer Lewis-Säuren mit zwei freien Koordinationsstellen: $(OC)_4Re(OEt_2)FBF_3$ und $(OC)_2(PPh_3)_2Ru(FBF_3)_2$

Roland Krämer, Elisabeth Lippmann, Karin Noisternig, Manfred Steimann, Ulrich Nagel und Wolfgang Beck\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstraße 1, W-8000 München 2

Eingegangen 26. Oktober 1992

**Key Words:** Lewis acids, organometallic /  $14e^-$  Systems / Allyl complexes / Rhenium complexes / Ruthenium complexes

### Organometallic Lewis Acids, XLVIII<sup>[1]</sup>. – New Precursors to Organometallic Cationic Lewis Acids with two Accessible Coordination Sites: $(OC)_4Re(OEt_2)FBF_3$ and $(OC)_2(PPh_3)_2Ru(FBF_3)_2$

The allyl transfer reaction between  $Re(CO)_5^-$  and  $[(\eta^3\text{-allyl})PdCl]_2$  complexes leads to (allyl)rhenium complexes  $(\eta^3\text{-H}_2\text{CCR}^1\text{CR}^2\text{R}^3)Re(CO)_4$  (**1**:  $R^1, R^2, R^3 = H$ ; **2**:  $R^2, R^3 = H, R^1 = Me$ ; **3**:  $R^1, R^2 = H, R^3 = Me$ ; **4**:  $R^1 = H, R^2, R^3 = Me$ ). The 2-methylallyl complex **2** has been characterized by low-temperature X-ray diffraction. Protonation of **1** with  $HBF_4 \cdot OEt_2$  in  $CH_2Cl_2$  gives the complex  $(OC)_4Re(OEt_2)FBF_3$  (**5**), which is a precursor for the  $14 e^-$  System " $(OC)_4Re^+$ ". THF and  $H_2O$

replace the diethyl ether in **5** to give  $[(OC)_4Re(\text{solvent})_2]BF_4$  (**6, 7**). The reaction of  $(OC)_2(PPh_3)_2RuCl_2$  with  $AgBF_4$  yields the complex  $(OC)_2(PPh_3)_2Ru(FBF_3)_2$  (**8**), which can be considered as a precursor for the  $14 e^-$  cation " $(OC)_2(PPh_3)_2Ru^{2+}$ " and reacts with  $H_2O$  to give  $[(OC)_2(PPh_3)_2Ru(F)(H_2O)]BF_4$  (**9**). Complexes **5–9** are characterized by IR,  $^1H$ -,  $^{13}C$ -,  $^{31}P$ - and  $^{19}F$ -NMR spectroscopy.

Die Synthese und Untersuchung der Reaktivität koordinativ ungesättigter Metallkomplexe ist seit langem ein aktuelles Forschungsgebiet in der metallorganischen Chemie. Zwei Übersichtsartikel geben einen Einblick in die Vielfalt der kationischen metallorganischen Lewis-Säuren und deren Einsatz als wertvolle Ausgangsmaterialien in der präparativen metallorganischen Synthese<sup>[2]</sup>. Während zahlreiche Komplexe mit einem schwach koordinierenden Anion (z. B.  $BF_4^-$ <sup>[3]</sup>) beschrieben wurden, sind bisher nur wenige Verbindungen bekannt, die zwei „harte“ anionische Liganden enthalten. So wurden vor kurzem die Bis(sulfonato)-Komplexe  $M(H_2O)(CO)(PPh_3)_2(O_3SR)_2$ ,  $M(CO)_2(PPh_3)_2(O_3SR)_2$  ( $M = Ru, Os$ )<sup>[4]</sup> und  $Ru(CO)(Cytpt)X_2$  ( $X = BF_4, O_3SCF_3$ )<sup>[5]</sup> synthetisiert.  $12 e^-$ -Systeme sind die entsprechenden dikationischen Fragmente der Komplexe  $Cp_2Zr(OSO_2R)_2$ <sup>[6a]</sup> und  $Cp_2Ti(OSO_2CF_3)_2$ <sup>[6b]</sup>. Vor kurzem wurden auch Verbindungen des Typs  $Cp_2M(FeF_5)_2$  ( $M = Ti, V$ ;  $E = As, Sb$ ) charakterisiert<sup>[7]</sup>. Von Kupfer sind  $[Cu(py)_4(X)_2]$  ( $X = PF_6$ <sup>[8a]</sup>,  $OSO_2CF_3$ <sup>[8b]</sup>) bekannt. Ebenso wurden Verbindungen von Platin und Palladium mit zwei  $SO_3CF_3$ -Liganden synthetisiert<sup>[9]</sup>. Von den aus diesen Verbindungen erzeugten Lewis-Säuren sind homogenkatalytische Eigenschaften zu erwarten, da zwei Reaktionspartner durch Koordination an die ungesättigten Metallzentren in die für eine Reaktion erforderliche räumliche Nähe gebracht werden können.

Formal doppelt koordinativ ungesättigte Spezies müssen nicht notwendigerweise zwei anionische Liganden, sondern können auch schwach koordinierende, neutrale Liganden (z. B. Ether, Propen) enthalten. Zu nennen sind hier die  $14 e^-$ -Systeme „ $CpMo(CO)_2$ “<sup>[10]</sup>, „ $CpFe(CO)$ “<sup>[11]</sup>, „ $Co[P(OMe)_3]$ “<sup>[12a]</sup>, „ $Mn(CO)_2[P(O-i-C_3H_7)_3]$ “<sup>[12b]</sup>,

„ $Ru(\eta^3-C_3H_5)(\eta^4\text{-dien})$ “<sup>[13]</sup> und  $[\eta^3\text{-allyl}Ni(PMe_3)]$ <sup>[14]</sup>, welche durch Protonierung der entsprechenden  $\eta^3$ -Allyl-Komplexe erzeugt wurden. „ $(Ph_3P)_3Rh$ “<sup>+</sup> entsteht bei der Umsetzung von  $(Ph_3P)_3RhCl$  mit Thalliumperchlorat<sup>[15a]</sup> oder durch Protonierung von  $(Ph_3P)_4RhH$ <sup>[15b]</sup>. Zu diesen Systemen gehört auch „ $NiCp$ “<sup>+</sup>, das aus dem Tripeldecker  $Ni_2Cp^+$  freigesetzt wurde<sup>[16]</sup>. „ $Cl(PPh_3)_2IrMe$ “<sup>+</sup> entsteht beim Erhitzen von  $Cl(PPh_3)_2IrMe(N_2)(OSO_2CF_3)$  in Benzol<sup>[17]</sup>,  $Cl(PPh_3)_2Ir(H)(N_2)(FBF_3)$  ist der Vorläufer für „ $Cl(PPh_3)_2IrH$ “<sup>[18]</sup>. Ferner sind der  $12 e^-$ -Komplex  $(OC)Cu(OSO_2CF_3)$ <sup>[19a]</sup> und die Pd(II)- und Pt(II)-Komplexe  $[M(PR_3)_2(Me_2CO)_2]^{2+}$  mit schwach gebundenen Aceton-Liganden bekannt<sup>[19b]</sup>.

Im folgenden berichten wir über zwei neue Vorstufen von zweifach koordinativ ungesättigten metallorganischen Lewis-Säuren  $(OC)_4Re(OEt_2)FBF_3$  (**5**) und  $(OC)_2(PPh_3)_2Ru(FBF_3)_2$  (**8**).

### Ergebnisse und Diskussion

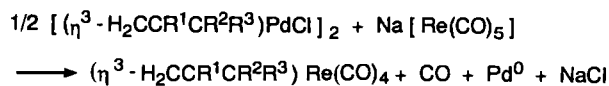
#### Synthese von (Allyl)rheniumtetracarbonyl-Komplexen $(\eta^3\text{-H}_2\text{CCR}^1\text{CR}^2\text{R}^3)Re(CO)_4$

$(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)Re(CO)_4$ -Komplexe wurden erstmals von Abel und Moorhouse durch Reaktion von Allyltrimethylstannan mit  $(OC)_5ReBr$  erhalten<sup>[20a]</sup>; später konnte auf photochemischem Weg der unsubstituierte Komplex gefaßt werden<sup>[20b]</sup>. Für die analogen Mangankomplexe wurden verschiedene Synthesewege beschrieben<sup>[20,21,22]</sup>. Im Zuge unserer Arbeiten zum Aufbau kohlenwasserstoffverbrückter Komplexe<sup>[23]</sup> setzten wir chlorverbrückte (Allyl)palladium-Komplexe  $[(\eta^3\text{-allyl})PdCl]_2$  mit dem metallorganischen Nucleophil

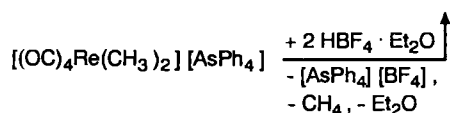
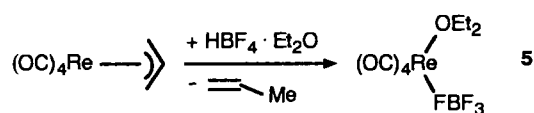
$\text{Re}(\text{CO})_5^-$  um. Dabei beobachteten wir statt der erwarteten Addition von  $\text{Re}(\text{CO})_5^-$  am Allyl-Liganden einen Allylgruppenpentransfer unter Pd-Abscheidung und Bildung der (Allyl)rheniumtetracarbonyl-Komplexe **1–4** (Schema 1).

Die Reaktion verläuft schlagartig bereits bei  $-70^\circ\text{C}$ . Einen derartigen Reaktionsverlauf fand Heck erstmals bei der Umsetzung von  $[(\eta^3\text{-allyl})\text{PdCl}]_2$  mit  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]^{[24]}$ .

Schema 1



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
1	H	H	H
2	Me	H	H
3	H	H	Me
4	H	Me	Me



Die niedrig schmelzenden, farblosen Verbindungen **1–4** werden durch Sublimation oder Extraktion mit Hexan und anschließende Sublimation des Rückstands in 50–65proz. Ausbeute gewonnen. Als Nebenprodukt läßt sich  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  nachweisen.

### Kristallstrukturanalyse der Verbindung **2**

**2** kristallisiert mit zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der monoklinen Elementarzelle, die sich strukturell kaum unterscheiden. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur eines der beiden unabhängigen Moleküle. Für das Molekül gilt die Punktgruppe  $C_s$  mit einer Spiegelebene, die das Rhenium-Atom, zwei gegenüberliegende Carbonylgruppen und die CMe-Einheit des Allyl-Liganden enthält.

Das Rhenium-Atom ist trigonal-bipyramidal koordiniert, wobei der als einzähniger  $3e^-$ -Donator wirkende 2-Methylallyl-Ligand eine äquatoriale Position besetzt. Das Allylsystem sitzt symmetrisch zum Rhenium-Atom mit den terminalen Kohlenstoff-Atomen nahezu auf Deckung mit zwei gegenüberliegenden Carbonylgruppen. Wie für Allylkomplexe charakteristisch, liegt das zentrale Allyl-C-Atom deutlich näher am Rhenium-Atom als die terminalen C-Atome. Die äquatorialen CO-Gruppen schließen miteinander einen Winkel von  $97.2(5)^\circ$  ein. Bei den axialen Carbonylgruppen beträgt der Winkel dagegen  $175.7(5)^\circ$ , da keine sterische Belastung durch das Allyl-System vorliegt. Somit liegen die Carbonylgruppen nicht, wie früher angenommen<sup>[21]</sup>, in einer Ebene. Die Re–C-Abstände der axialen CO-Gruppen sind deutlich länger als die der äquatorialen, entsprechend sind die C–O-Abstände der axialen CO-Gruppen kürzer. Die

C–C-Abstände in der planaren Allyl-Einheit betragen  $140.4(20)$  (C6–C7) und  $139.5(19)$  pm (C5–C6) und liegen damit erwartungsgemäß zwischen denen einer C–C-Doppel- und einer C–C-Einfachbindung.

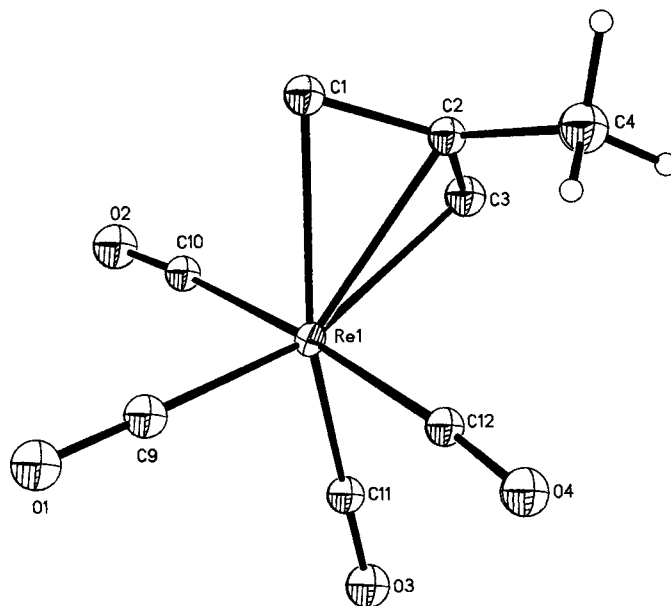


Abb. 1. Struktur eines der beiden unabhängigen Moleküle von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel  $^\circ$ : Re1–C1 232.5(15), Re1–C2 229.7(14), Re1–C3 233.9(15), C1–C2 141.1(18), C2–C3 144.9(20), C2–C4 153.0(20), Re1–C10 201.7(13), Re1–C12 197.2(12), Re1–C9 192.2(14), Re1–C11 190.7(14), C9–O1 116.3(17), C10–O2 113.2(16), C11–O3 119.5(18), C12–O4 114.3(15); C1–Re1–C2 35.6(5), C1–Re1–C3 64.2(5), C2–Re1–C3 36.4(5), C9–Re1–C11 98.5(6), C10–Re1–C12 175.7(5), C1–C2–C3 120.2(12). Das andere Molekül zeigt sehr ähnliche Bindungsparameter

### Protonierung von $(\text{H}_2\text{CCHCH}_2)\text{Re}(\text{CO})_4$ (**1**)

Die Protonierung von  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit einem Moläquivalent  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  führt unter Abspaltung von Propen zum Tetracarbonylrhenium-Kation „ $\text{Re}(\text{CO})_4^+$ “. Dieses kann alternativ dazu durch Umsetzung der „Ellis-Verbindung“  $(\text{CH}_3)_2\text{Re}(\text{CO})_4^{[25]}$  mit zwei Moläquivalenten  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  unter Abspaltung von Methan erzeugt werden. Caulton und Flood berichteten über die Bildung von koordinativ ungesättigten Kationen durch Protonierung von Trimethyl-Komplexen  $\text{L}_3\text{MMe}_3$  (M = Rh, Ir)<sup>[26]</sup> (Schema 1).

Kristallstrukturen von Komplexen mit schwach koordinierten Anionen gibt es wegen ihrer Hydrolyseanfälligkeit nur wenige<sup>[5,27]</sup>. Zur Charakterisierung in Lösung sind besonders die IR-,  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren nützlich. Aufgrund der spektroskopischen Daten ist **5** als  $(\text{OC})_4\text{Re}(\text{OEt}_2)\text{F}(\text{BF}_3)$  zu formulieren. Sein IR-Spektrum zeigt die für ein Rheniumtetracarbonyl-Fragment typischen vier Banden. So liegt die  $\nu_1$ -Bande bei  $2134\text{ cm}^{-1}$  (rigoroser Feuchtigkeitsausschluß erforderlich) und ist damit im Vergleich zum Allyl-Komplex **1** um  $43\text{ cm}^{-1}$  nach größeren Wellenzahlen verschoben. Die Carbonyl-Absorptionen im IR-Spektrum von **5** (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Feuchtigkeitsausschluß oder in THF bei Anwesenheit von Wasser) sind in Tab. 1 aufgeführt. Man beobachtet bei Addition von Lewis-Basen

wie erwartet eine Verschiebung der  $\nu_1$ -Bande zu kleineren Wellenzahlen (Tab. 1) in Reihenfolge der Donor-Stärke ( $\text{OEt}_2 < \text{THF} < \text{OH}_2$ ).

Tab. 1. IR-Absorptionen im Carbonylbereich von „ $\text{Re}(\text{CO})_4$ “ in verschiedenen Lösungsmitteln [ $\text{cm}^{-1}$ ]

Verbindung	$\nu(\text{CO})$
a) $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{OEt}_2)(\text{F}^-\text{BF}_3)$ (5)	2134 m, 2047 s, 2038 s, 1980 s
b) $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{THF})_2^+ \text{BF}_4^-$ (6)	2130 m, 2034 s, 2005 s, 1959 s
c) $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{OH}_2)_2^+ \text{BF}_4^-$	2121 m, 2039 s, 2000 s, 1960 s

<sup>[a]</sup> 5 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . — <sup>[b]</sup> 6 in THF. — <sup>[c]</sup> 7 in mit  $\text{H}_2\text{O}$  verunreinigtem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Neben den vier CO-Gruppen kommen als weitere Liganden Propen, das  $\text{BF}_4^-$ -Anion, das Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder der Ether aus  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  in Frage. Freies Propen konnte  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Wegen der Hydrolyseempfindlichkeit von 5 werden IR-Spektren, die auf  $\text{BF}_4^-$ -Koordination hinweisen, nur nach Entfernen des Lösungsmittels ohne weitere Aufarbeitung erhalten. Das bei der Synthese von 5 aus der Dimethylverbindung  $(\text{CO})_4\text{Re}(\text{CH}_3)_2$  nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene beigefarbene Öl zeigt als Nujolverreibung IR-Banden, die sowohl auf freies  $\text{BF}_4^-$ -Anion (eine breite Bande bei  $1055 \text{ cm}^{-1}$ ) als auch auf koordiniertes  $\text{BF}_4^-$ -Anion (Aufspaltung durch Symmetrierniedrigung in vier Banden) hindeuten. Bei Luftzutritt (Feuchtigkeit!) oder in feuchtem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verschwinden die Banden von koordiniertem Tetrafluorborat. Gleichzeitig verschieben sich die Carbonylbanden zu kleineren Wellenzahlen.

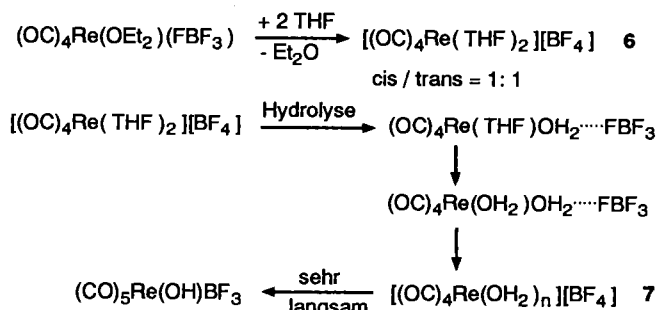
Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von 5 beobachtet man bei  $-78^\circ\text{C}$  für die nichtkoordinierten Fluoratome des  $\text{BF}_4^-$ -Liganden ein Dublett bei  $\delta = -151.5$  und für das verbrückende Fluoratom ein Quartett bei  $\delta = -250.4$ . Daneben wird die Resonanzfrequenz von nicht koordiniertem  $\text{BF}_4^-$ -Anion bei  $\delta = -149.4$  beobachtet. Ein weiterer, teilweise verdeckter Signalsatz bei tieferem Feld kann ebensowenig zugeordnet werden wie ein Singulett bei  $\delta = 151.4$ . Bei Raumtemperatur ist nur ein Signal bei  $\delta = -150.2$  zu sehen.

Gladysz et al.<sup>[28]</sup> konnten die Koordination von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  an die chirale Lewis-Säure „ $\text{Cp}(\text{PPh}_3)(\text{NO})\text{Re}^+$ “ [aus  $\text{Cp}(\text{PPh}_3)(\text{NO})\text{Re}(\text{CH}_3)$  und  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ]  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch sogar bei Anwesenheit von 25 Äquivalenten Ether nachweisen, was aufgrund der stärkeren Lewis-Base-Eigenschaften von Ether überraschend ist. Als Grund für die anomal starke Bindung des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Liganden wurde angeführt, daß „ $\text{Cp}(\text{PPh}_3)(\text{NO})\text{Re}^+$ “ eine ausgeprägte  $\pi$ -Donorfähigkeit besitzt, also amphoter ist<sup>[28]</sup>. Durch Reaktion des Hydridkomplexes  $\text{Cp}(\text{PPh}_3)(\text{NO})\text{ReH}$  mit Tritylsalz in Ether gelang es dennoch, die Koordination von Ether spektroskopisch zu belegen<sup>[28]</sup>. Wir finden für Komplex 5 weder bei Raumtemperatur noch bei  $-85^\circ\text{C}$  spektroskopische Hinweise auf eine Koordination von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Stattdessen zeigen das  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum neben den Signalen von freiem Diethylether zu etwa 25% koordinierten Ether. Die geringe Koordinationsverschiebung läßt auf eine sehr schwache  $\text{Re}-\text{OEt}_2$ -Bindung schließen. 5 muß daher als neutraler Etherkomplex  $(\text{CO})_4\text{Re}(\text{OEt}_2)(\text{F}^-\text{BF}_3)$  formuliert werden.

## Reaktion von 5 mit THF

Wird nach der Synthese von 5 das Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  entfernt und THF zugegeben, entstehen bei  $-78^\circ\text{C}$  farblose Kristallbüschel. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß der Komplex  $[(\text{CO})_4\text{Re}(\text{THF})_2][\text{BF}_4]$  (6) als *cis/trans*-Isomerengemisch im Verhältnis 1:1 entstanden ist.

### Schema 2



Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen der koordinierten THF-Liganden sind gegenüber freiem THF zu tieferem Feld verschoben, wobei die  $\alpha$ -C- und  $\alpha$ -H-Atome aufgrund der Nähe zum Metallatom eine stärkere Entschirmung erfahren als die  $\beta$ -C- und  $\beta$ -H-Atome. Ein doppelter Satz von Signalen im Verhältnis 1:1 im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum und das Auftreten von vier intensitätsschwachen ( $\delta = 184.0, 184.2, 185.2, 185.5$ ) und einem intensitätsstarken ( $184.9$ ) Signal im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum für die vier Carbonyl-C-Atome läßt auf *cis/trans*-Isomere schließen. Im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum werden die Signale bei tieferem Feld der *cis*-Verbindung zugeordnet, da hier ein jeweils zum THF *trans*-ständiger CO-Ligand eine stärkere Entschirmung bewirkt.

## Hydrolyse von $[(\text{CO})_4\text{Re}(\text{THF})_2][\text{BF}_4]$

Bei der Synthese von metallorganischen Lewis-Säuren entstehen kationische Aquacarbonylmetall-Komplexe meist ungewollt durch Spuren von Wasser. Bei der Hydrolyse von Verbindung 6 entsteht vermutlich ein Gemisch aus  $[(\text{CO})_4\text{Re}(\text{THF})_2][\text{BF}_4]$ ,  $[(\text{CO})_4\text{Re}(\text{THF})(\text{OH}_2)][\text{BF}_4]$  und  $(\text{CO})_4\text{Re}(\text{OH}_2)_2[\text{BF}_4]$ . Die farblosen Kristalle zerfließen auch unter einer „ $\text{N}_2$ -Dusche“ sofort. Die damit einhergehende Verschiebung der Carbonylabsorptionen im IR-Spektrum zu kleineren Wellenzahlen wurde schon diskutiert. Es gibt weitere IR-spektroskopische Hinweise für die Annahme einer Hydrolyse. Wird die IR-Messung in Nujol unter möglichst wenig Luftzutritt ausgeführt, treten neben breiten  $\text{H}_2\text{O}$ -Absorptionen bei  $3370 \text{ cm}^{-1}$  weitere Banden ( $\tilde{\nu} = 1100 \text{ s}, 1010 \text{ s}, 870 \text{ s}, 860 \text{ s}, 720 \text{ cm}^{-1}$ ) auf, wobei letztere verglichen mit den IR-Daten von  $[(\text{CO})_5\text{Re}(\text{THF})][\text{BF}_4]$ <sup>[29]</sup> für koordiniertes THF sprechen. Außerdem ist die normalerweise breite  $\nu\text{BF}_4^-$ -Bande ( $T_g$ -Symmetrie) in zwei Banden ( $\tilde{\nu} = 1060 \text{ s}, \text{br}, 1035 \text{ s cm}^{-1}$ ) aufgespalten, was für eine Wechselwirkung zwischen koordiniertem Wasser und dem  $\text{BF}_4^-$ -Ion spricht<sup>[2b,30]</sup> (Schema 2).

Die Lage der  $\nu(\text{OH})$ -Schwingungen spiegelt die Stärke der Wasserstoff-Brückenbindungen zu den F-Atomen wider. Mit zunehmender Hydrolyse verschieben sich die  $\text{H}_2\text{O}$ -Absorptionen auf  $3400 \text{ cm}^{-1}$ , was auf eine Verstärkung der O—H-Bindung und damit auf eine Abnahme der Wasserstoff—Fluor-Bindung hindeutet. Bei weiterer Hydrolyse verschwinden die Banden des koordinierten THF



**Röntgenstrukturanalyse von 2<sup>[38]</sup>:** Geeignete Kristalle wurden durch Sublimation erhalten. Datensammlung bei  $-80^{\circ}\text{C}$ . Kristalldaten:  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5\text{Re}$ , 353.34 g/mol, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14).  $a = 2466(1)$ ,  $b = 621.8(3)$ ,  $c = 1281.7(7)$  pm,  $\beta = 99.76(2)^{\circ}$ ,  $V = 1.934(2)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.43$  g/cm<sup>3</sup>.  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 127.37$  cm<sup>-1</sup>.  $F(000) = 1440$ . Ein Kristall der Größe  $0.25 \times 0.15 \times 0.20$  mm wurde in einer Glaskapillare bei  $-80^{\circ}\text{C}$  mit einem Nicolet-R3-Diffraktometer (Mo-K $\alpha$ , Graphitmonochromator) vermessen. Indexbereich  $+h$ ,  $+k$ ,  $+l$ , 2 $\theta$ -Bereich  $4-50^{\circ}$ , 5889 gesammelte Reflexe, davon unabhängig 3246, davon beobachtet ( $|F| > 4\sigma|F|$ ) 2676. Empirische Absorptionskorrektur (Psi-scan), max./min. Transmission 0.144/0.084. Strukturlösung und Verfeinerung mit dem Programmpaket SHELXTL 4.1. Lage der Schweratome durch Patterson-Methode gefunden, die übrigen Atome durch mehrfache Differenz-Fourier-Synthese. Wasserstoffatome geometrisch positioniert, die Verfeinerung von 115 Parametern führte zu  $R = 0.0470$  und  $R_w = 0.0502$  [ $w = 1/(\sigma^2(F_o) + 0.005 \cdot F_o^2)$ ]. Die Methylenprotonen ließen sich nicht verfeinern und wurden deshalb in der Berechnung nicht berücksichtigt. Die Extreme der letzten Differenz-Fourier-Synthese waren bei  $+1.54$  und  $-1.99$  e $\cdot$ pm<sup>-3</sup>  $\cdot 10^6$ . Atomkoordinaten siehe Tab. 2.

Tab. 2. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope thermische Parameter ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) von **2**. \* Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	U
Re (1)	3612 (1)	6601 (1)	7149 (1)	23 (1)*
C (1)	3993 (6)	7372 (21)	5653 (11)	33 (3)
C (2)	3999 (5)	5120 (21)	5806 (10)	31 (3)
C (3)	3489 (6)	3969 (23)	5825 (12)	40 (3)
C (4)	4538 (6)	3861 (25)	6077 (13)	48 (4)
C (9)	3775 (6)	9244 (23)	7920 (11)	37 (3)
O (1)	3884 (4)	10849 (16)	8375 (8)	46 (2)
C (10)	2938 (5)	7982 (20)	6302 (11)	32 (3)
O (2)	2552 (5)	8797 (17)	5876 (9)	51 (3)
C (11)	3163 (5)	5292 (20)	8045 (11)	33 (3)
O (3)	2893 (4)	4450 (16)	8621 (8)	48 (3)
C (12)	4258 (5)	5361 (20)	8072 (10)	29 (3)
O (4)	4625 (4)	4726 (15)	8657 (7)	41 (2)
Re (2)	1381 (1)	1782 (1)	7435 (1)	22 (1)*
C (5)	991 (6)	896 (22)	8916 (11)	36 (3)
C (6)	1012 (6)	3136 (21)	8842 (11)	33 (3)
C (7)	1507 (6)	4251 (22)	8833 (11)	37 (3)
C (8)	484 (6)	4419 (25)	8598 (12)	50 (4)
C (13)	723 (5)	3066 (20)	6570 (10)	27 (3)
O (5)	343 (4)	3726 (15)	6021 (8)	43 (2)
C (14)	1234 (5)	-801 (20)	6584 (10)	28 (3)
O (6)	1153 (4)	-2276 (18)	6054 (9)	52 (3)
C (15)	1843 (5)	3212 (19)	6561 (10)	28 (3)
O (7)	2116 (4)	4017 (15)	6014 (8)	42 (2)
C (16)	2046 (5)	296 (22)	8236 (11)	35 (3)
O (8)	2434 (4)	-565 (15)	8656 (8)	46 (2)

$(\text{OC})_4\text{Re}(\text{OEt}_2)\text{FBF}_3$  [„ $\text{Re}(\text{CO})_4^+$ -Kation“] (**5**): – Methode 1: 170 mg (0.50 mmol)  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_4$  werden in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit 65  $\mu\text{l}$  (0.5 mmol)  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  versetzt. Nach 10 min hat sich die „ $\text{Re}(\text{CO})_4^+$ “-Verbindung gebildet und kann direkt oder in einem anderen Lösungsmittel eingesetzt werden. Hierzu entfernt man das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i. Vak. und löst den farblosen öligen Rückstand in THF,  $\text{H}_3\text{CCN}$  oder  $\text{H}_2\text{O}$ . Das Kation liegt dann als Solvens-Komplex vor.

**Methode 2:** Löst man 144 mg (0.2 mmol)  $[(\text{CO})_4\text{Re}(\text{CH}_3)_2]$ -[AsPh<sub>4</sub>] in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und gibt 52  $\mu\text{l}$  (0.4 mmol)  $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$  zu, entsteht unter Methan-Entwicklung der Komplex **5**. – IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\nu(\text{CO}) = 2134$  m, 2047 s, 2038 s, 1980 s  $\text{cm}^{-1}$ . – IR (Nujol):  $\nu(\text{BF}) = 1205$  m, 1155 s, 1120 s, 922 m, 890 m, 880 m, 780 m, 762 m  $\text{cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 90 MHz):  $\delta = 1.29$ , 4.14 ( $\text{Et}_2\text{O}_{\text{koord.}}$ ), 1.24, 3.71 ( $\text{Et}_2\text{O}_{\text{frei}}$ ). – <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 67.9 MHz,  $-85^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta =$

12.6, 75.5 ( $\text{Et}_2\text{O}_{\text{koord.}}$ ), 13.7, 65.8 ( $\text{Et}_2\text{O}_{\text{frei}}$ ). – <sup>19</sup>F-NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 90 MHz,  $-78^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta = -149.4$  ( $\text{BF}_4^-$ ),  $-151.5$  (d,  $\text{Re}-\text{F}-\text{BF}_3$ , <sup>2</sup> $J_{\text{F,F}} = 88.5$  Hz),  $-250.4$  (q,  $\text{Re}-\text{F}-\text{BF}_3$ , <sup>2</sup> $J_{\text{F,F}} = 88.5$  Hz).

Die Methode 1 liefert **5** für weitere Umsetzungen, die spektroskopische Charakterisierung erfolgte mit dem nach Methode 2 erhaltenen Produkt.

$[(\text{CO})_4\text{Re}(\text{THF})_2][\text{BF}_4]$  (**6**): Nach Methode 1 werden 0.5 mmol des „ $\text{Re}(\text{CO})_4^+$ “-Komplexes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hergestellt. Das Lösungsmittel wird entfernt und das farblose Öl sofort in ca. 3 ml THF gelöst. Die Lösung wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zur Kristallisation gestellt. Es bilden sich farblose flockige Kristalle, die abfiltriert, mit kaltem THF gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Aufbewahrung bei  $-25^{\circ}\text{C}$  unter  $\text{N}_2$  ist notwendig, da die Kristalle bei Raumtemp. und an Luft innerhalb kurzer Zeit ölig werden. – IR (THF):  $\nu(\text{CO}) = 2130$  m, 2034 s, 2005 s, 1959 s  $\text{cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz): *cis*-**6**:  $\delta = 2.17$  (m, 2H), 4.24 (m, 1H); *trans*-**6**:  $\delta = 2.09$  (m, 2H), 4.18 (m, 1H). – <sup>13</sup>C-NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 67.9 MHz): *cis*-**6**:  $\delta = 26.7$  (2 C), 81.5 (1 C), 184.0, 184.2, 185.2, 185.5 (CO); *trans*-**6**:  $\delta = 26.5$  (2 C), 79.9 (1 C), 184.9 (CO).

Ein einheitliches Analyseergebnis wurde nicht erhalten, da **6** sehr rasch hydrolysiert wird. Vermutlich entstehen dabei  $[(\text{CO})_4\text{Re}(\text{THF})(\text{OH}_2)][\text{BF}_4]$  und  $[(\text{CO})_4\text{Re}(\text{OH}_2)_2][\text{BF}_4]$ .

$(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}(\text{FBF}_3)_2$  [„ $(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}^{2+}$ “-Dikation] (**8**): 134 mg (0.69 mmol)  $\text{AgBF}_4$  (bei  $50^{\circ}\text{C}$  i. Vak. mehrere Tage getrocknet) und 226 mg (0.30 mmol)  $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2\text{Cl}_2$  werden unter Argon eingewogen und 2 h bei  $100^{\circ}\text{C}$  i. Vak. getrocknet. Nach dem Abkühlen werden 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zugegeben, und es wird lichtgeschützt 24 h bei Raumtemp. gerührt. Der  $\text{AgCl}$ -Niederschlag wird abzentrifugiert und die klare, farblose Lösung unter Schutzgas mit Hexan überschichtet. Nach 2–5 d werden die großen, farblosen Kristalle isoliert, i. Vak. getrocknet und unter Schutzgas aufbewahrt. **8** kristallisiert mit einem Äquivalent  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Ausb. 166 mg (59%). – IR (Nujol):  $\nu(\text{CO}) = 2099$  s, 2042 s;  $\nu(^{11}\text{BF}) = 1171$  s, 1152 s, 1145 s, 875 s;  $\nu(^{10}\text{BF}) = 1210$  m, 1200 m, 1191 m, 904 m  $\text{cm}^{-1}$ . – <sup>19</sup>F-NMR (ext.  $\text{CFCl}_3$ , 90 MHz, Raumtemp.):  $\delta = -147.1$  (s,  $\text{BF}_4$ ),  $-146.1$  (s,  $\text{BF}_4^-$ );  $-60^{\circ}\text{C}$ :  $\delta = -272.7$  (q,  $\text{Ru}-\text{F}-\text{BF}_3$ , <sup>2</sup> $J_{\text{F,F}} = 89$  Hz),  $-143.3$  (d,  $\text{Ru}-\text{F}-\text{BF}_3$ , <sup>2</sup> $J_{\text{F,F}} = 89$  Hz).

$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{F}_8\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (940.2) Ber. C 49.82 H 3.34  
Gef. C 49.10 H 3.41

$[(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}(\text{F})(\text{H}_2\text{O})]\text{BF}_4$  (**9**): Eine Lösung von 68 mg (0.072 mmol) **8** in 5 ml Dichlormethan wird mit 5 ml Wasser geschüttelt. Die organische Phase wird isoliert, mit Natriumsulfat getrocknet und mit Hexan überschichtet. Nach 5 d haben sich farblose, würfelförmige Kristalle gebildet, die i. Vak. getrocknet werden. **9** kristallisiert mit 0.5 Äquivalenten  $\text{H}_2\text{O}$ . Ausb. 27 mg (46%). – IR (Nujol):  $\nu(\text{CO}) = 2074$  s, 2005 s;  $\nu(\text{H}_2\text{O}) = 3350$  w, br, 3290 w, br;  $\nu(\text{BF}_4) = 1080$  s, br  $\text{cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz, int. TMS, nur  $\text{H}_2\text{O}$ -Signale):  $\delta = 4.38$  (s,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{koord.}}$ ), 1.65 (s,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{frei}}$ ). – <sup>31</sup>P-NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 190 MHz, ext.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ):  $\delta = 23.78$  (d, <sup>2</sup> $J_{\text{P,F}} = 21.5$  Hz), 21.61 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{P,F}} = 21.5$  Hz). – <sup>19</sup>F-NMR (ext.  $\text{CFCl}_3$ , 90 MHz):  $\delta = -149.3$  (s,  $\text{BF}_4^-$ ),  $-342.2$ ,  $-338.1$  (jeweils t,  $\text{RuF}$ , <sup>2</sup> $J_{\text{F,F}} = 21.4$  Hz). (In Lösung steht Komplex **9** im Gleichgewicht mit  $[(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}(\text{F})(\text{OH})]$  im Verhältnis ca. 3:1).

$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{BF}_5\text{O}_3\text{P}_2\text{Ru} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$  (814.5) Ber. C 56.04 H 4.08  
Gef. C 55.39 H 4.03

[<sup>1</sup>] XLVII. Mitteilung: J. Milke, C. Missling, K. Sünkel, W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

[<sup>2</sup>] [<sup>2a</sup>] G. A. Lawrance, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 17–33. – [<sup>2b</sup>] W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405–1421.

[<sup>3</sup>] K. Richter, E. O. Fischer, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *122*, 187–196; M. Appel, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *319*, C1–C4; K. Sünkel, G. Urban, W. Beck, *J. Organo-*

- met. Chem.* **1983**, 252, 187–194; E. Horn, M. R. Snow, *Aust. J. Chem.* **1984**, 37, 1375–1393; N. Kuhn, H. Schumann, M. Winter, E. Zaunders, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 111–115.
- [4] P. A. Harding, M. Preece, S. D. Robinson, K. Hendrick, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 118, L31–L33; P. A. Harding, S. D. Robinson, K. Hendrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 415–420.
- [5] P. W. Blosser, J. C. Gallucci, A. Wojcicki, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2376–2384.
- [6] [6a] W. Lasser, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 302, 201–210; A. R. Siedle, R. A. Newmark, W. B. Gleason, W. M. Lamanna, *Organometallics* **1990**, 9, 1290–1295. — [6b] U. Thewalt, K. Berhalter, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 302, 193–200.
- [7] P. Gowick, T. Klapötke, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 398, 1–52; A. Schulz, T. M. Klapötke, *ibid.* **1992**, 436, 179–183.
- [8] [8a] S. A. Bell, J. C. Lancaster, W. R. McWhinnie, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1971**, 7, 405–407. — [8b] J. S. Haynes, S. J. Rettig, J. R. Sams, J. Trotter, R. C. Thompson, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1237–1241.
- [9] C. Diver, G. A. Lawrence, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 931–934.
- [10] J. Markham, K. Menard, A. Cutler, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1581–1587.
- [11] A. R. Cutler, A. B. Todaro, *Organometallics* **1988**, 7, 1782–1787.
- [12] [12a] E. L. Muetterties, P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6978–6989. — [12b] L. S. Stuhl, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 2148–2152.
- [13] R. R. Schrock, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 951–959.
- [14] G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 205; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 189.
- [15] [15a] Y. W. Yared, S. L. Miles, R. Bau, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7076–7078. — [15b] A. R. Siedle, R. A. Newmark, R. D. Howells, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2473–2478.
- [16] H. Werner, B. Ulrich, U. Schubert, P. Hofmann, B. Zimmergasser, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 297, 27–42.
- [17] D. M. Blake, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 815–816.
- [18] H. Bauer, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, 73–83; W. Beck, H. Bauer, B. Olgemöller, *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 117–121.
- [19] [19a] G. Doyle, K. A. Eriksen, D. van Engen, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2892–2895. — [19b] F. R. Hartley, S. G. Murray, A. Wilkinson, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 549–554.
- [20] [20a] E. W. Abel, S. Moorhouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1706–1711. — [20b] B. J. Brisdon, D. A. Edwards, J. W. White, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 175, 113–134.
- [21] G. Davidson, D. C. Andrews, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 126–130.
- [22] [22a] W. R. McClellan, H. H. Hoehn, H. N. Cripps, E. L. Muetterties, B. W. Howk, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1601–1607. — [22b] H. D. Kaesz, R. B. King, F. G. A. Stone, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1960**, 15, 763–764. — [22c] N. N. Druz, V. I. Klepikova, M. I. Lobach, V. A. Kormer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 162, 343–345. — [22d] D. H. Gibson, W.-L. Hsu, D.-S. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 172, C7–C12. — [22e] W. D. Bannister, M. Green, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 194–196. — [22f] C. Charrier, J. Collin, J. Y. Merour, J. L. Roustan, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 162, 57–66. — [22g] J. Benaim, F. Giulieri, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 165, C28–C32. — [22h] M. Moll, H. Behrens, H.-J. Seibold, P. Merbach, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 248, 329–341; M. Moll, H.-J. Seibold, *ibid.* **1983**, 248, 343–349; G. Liehr, H.-J. Seibold, H. Behrens, *ibid.* **1983**, 248, 351–355.
- [23] W. Beck, *Polyhedron* **1988**, 7, 2255–2261.
- [24] R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 317–319.
- [25] G. F. P. Warnock, L. C. Moodie, J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2131–2141; J. E. Ellis, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 31, 1–51; W. Beck, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 173–174; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 168.
- [26] E. G. Lundquist, K. Folting, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Organometallics* **1990**, 9, 2254–2261; D. J. Rauscher, E. G. Thaler, J. C. Huffmann, K. G. Caulton, *ibid.* **1991**, 10, 2209–2216; L. Wang, Th. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3169–3170.
- [27] B. Olgemöller, H. Bauer, H. Löbermann, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2271–2286; W. H. Hersh, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4599–4601; D. M. Bruce, J. H. Holloway, D. R. Russell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 64–67; J. H. Holloway, J. B. Senior, A. C. Szary, *ibid.* **1987**, 741–745.
- [28] [28a] J. M. Fernandez, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1989**, 8, 207–219. — [28b] S. K. Agbossou, J. M. Fernandez, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 476–480.
- [29] K. Raab, Dissertation, Universität München, **1984**.
- [30] J. W. Steed, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1609–1610.
- [31] Vgl. K. Schloter, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 3775–3782.
- [32] [32a] K. Raab, W. Beck, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 3830–3848. — [32b] W. Beck, W. Sacher, U. Nagel, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 280–282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 270.
- [33] K. Raab, B. Olgemöller, K. Schloter, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 214, 81–86; K. Raab, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1983**, 38, 1466–1476; J. C. Dewan, L. K. Thompson, *Can. J. Chem.* **1982**, 60, 121–132; M. J. R. Clark, H. Lynton, *ibid.* **1970**, 48, 405–409.
- [34] E. Lippmann, R. Krämer, W. Beck, Manuskript in Vorbereitung.
- [35] W. Hieber, G. Braun, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1959**, 14, 132–134.
- [36] Y. Tatsumo, T. Yoshida, S. Otsuka, *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 220–227.
- [37] T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 945–956.
- [38] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56985, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[401/92]