

Derivatchemie des Clusters $\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-N}_2\text{Et}_2)$

Bernhard Hansert und Heinrich Vahrenkamp

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg,
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg, Germany

Eingegangen am 13. Mai 1993

Key Words: Ruthenium clusters / Azoalkane ligands / Hydrogenation / Oxidation and reduction / Alkyne addition

Derivative Chemistry of the Cluster $\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-N}_2\text{Et}_2)$

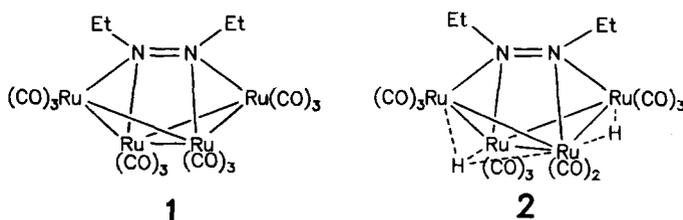
The title compound (**1**) can be converted into $\text{H}_2\text{Ru}_4\text{CO}_{11}(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-N}_2\text{Et}_2)$ (**2**) in three ways: a) by direct hydrogenation, b) by a H^-/H^+ sequence, c) by reduction with Na/Hg (reversible with $\text{FeCp}_2^+/\text{CO}$) and subsequent protonation. The structure of **2** has been determined by an X-ray analysis. **2** is a dibasic

acid and shows ligand fluxionality as demonstrated by NMR. **2** adds phenylacetylene either by insertion into one Ru–H bond or by H_2 replacement yielding $\text{HRu}_4(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-N}_2\text{Et}_2)(\mu\text{-CPh=CH}_2)$ (**3**) or $\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-N}_2\text{Et}_2)(\mu_4\text{-HC}\equiv\text{CPh})$ (**4**).

Bei Organometall-Clustern mit drei Metallatomen gilt fast ausnahmslos die 18-Elektronenregel, was bedeutet, daß sich ihre Konstitutionen zumeist aus ihren Zusammensetzungen ableiten lassen. Von vier Metallatomen ab wird dies unsicher, und für höherkernige Cluster gelten andere Zählregeln^[1]. Die Grenzsituation der Vierkerncluster macht vielfältige Bindungsverhältnisse, Redox-Aktivität und ungewöhnliche Reaktionen möglich. Für den Fall der Rutheniumverbindungen liefert die Chemie der Cluster $\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-PPh})_2$ ^[2], $\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-C}_2\text{Ph}_2)$ ^[3], $\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}(\mu_3\text{-PPh})$ ^[4] und $\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{C})(\text{CO})_{12}$ ^[5] die Beispiele dafür. Wir steuerten hierzu den Komplex $\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-NPh})_2$ ^[6] bei, der zwar nicht der 18-Elektronenregel gehorcht, aber auch nicht sehr reaktiv ist. Auf ähnliche Weise, nämlich aus organischen Azoverbindungen, erhielten wir auch die Titelverbindung $\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-N}_2\text{Et}_2)$ (**1**), deren Struktur ohne Vorbild ist und sich nicht leicht mit Hilfe der üblichen Regeln entwickeln läßt^[6]. Es war deshalb naheliegend, die Reaktivität von **1** auszuloten. Unsere Versuche hierzu lehnten sich an die Untersuchungen^[7] des Clusters $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-N}_2\text{Et}_2)$ an, der der Vorläuferkomplex von **1** ist. Mit reduzierenden und hydrierenden Reagenzien sollte ein einfacher Zugang zu Derivaten sowohl durch Angriff am Ru_4 -Kern als auch am Azoalkan-Liganden gewonnen werden.

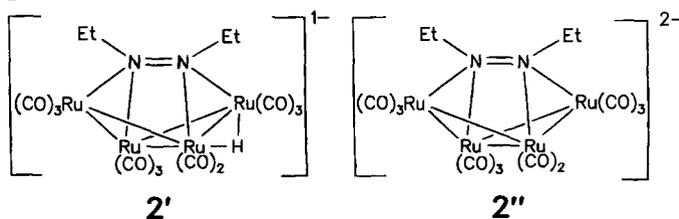
Umsetzungen

Wasserstoff als das einfachste Hydrierungsreagens setzte sich unter Normaldruck bei erhöhter Temperatur mit **1** in Lösung um. Der Angriff erfolgte ausschließlich am Ru_4 -Kern, und es entstand unter CO-Substitution in guten Ausbeuten der Cluster **2**. Dies ist bemerkenswert, denn die Thermolyse von **1** in Abwesenheit von Wasserstoff führt unter Cluster-Abbau zu $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtN=N=CHMe})$, welches seinerseits mit Wasserstoff zu $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtN-NHET})$ reagiert^[7]. Es impliziert, daß **2** thermisch sehr stabil ist und daß seine beiden Hydridliganden thermisch nicht auf seinen Azoalkanliganden übertragen werden.



Alternativ und in der Hoffnung auf einen Angriff am Azoalkanliganden wurde der hydrierende Angriff von NaBH_4 auf **1** untersucht. Die IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion, bei der sich CO entwickelte, wies auf die Bildung eines Anions hin. Die Annahme, daß es sich hierbei um das Monoanion **2'** handelt, ließ sich chemisch durch Ansäuern mit H_3PO_4 bestätigen. Es resultierte erneut der Cluster **2**, diesmal aber nur in halb so großer Ausbeute wie zuvor.

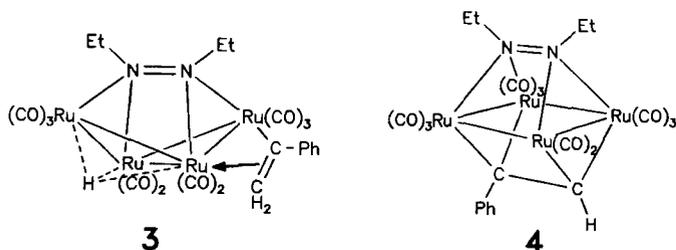
Ein dritter Weg von **1** zu **2** fand sich in der Reduktion mit Natriumamalgam. Diese führte unter CO-Substitution zu einer Lösung, die nach IR-Indizien das Dianion **2''** enthält. Nach Ansäuern dieser Lösung mit H_3PO_4 wurde in mittleren Ausbeuten **2** erhalten. In dem Cluster **1** ist demnach das Zentrum für den Angriff dieser einfachen Reagenzien eindeutig die Ru_4 -Einheit und nicht der Azoalkanligand.



In Ergänzung zur Demonstration der Basenatur von **2'** und **2''** ließ sich die Säurenatur von **2** durch Deprotonierung mit KH in Gegenwart eines Kronenethers zeigen. Wie die IR-spektroskopische Verfolgung der Umsetzung ergab, bildeten sich dabei nacheinander **2'** und **2''**, und anschließendes Ansäuern mit H_3PO_4 führte wieder zu **2** zurück.

Auch die Umkehrung des Weges von **1** nach **2** ließ sich verwirklichen. Lösungen des Dianions **2''** (aus **1** und Na/Hg oder aus **2** und KH) konnten mit Ferricinium-hexafluorophosphat unter einer CO-Atmosphäre wieder in **1** übergeführt werden, das mit 56% Ausbeute isoliert wurde.

Als weitere Umsetzung von **2**, erneut mit dem Ziel eines Angriffs am Azoalkanliganden, wurde die Reaktion mit Phenylacetylen vorgenommen. Sie lieferte unabhängig von der Menge des eingesetzten Alkins das Gemisch der beiden Produkte **3** und **4**. Cluster **3** konnte wegen seiner geringen Ausbeute nur spektroskopisch identifiziert werden, was in Analogie zu ähnlichen Ru₃-Komplexen^[8] geschah. Für **4** ergibt sich aus der Zusammensetzung und den spektroskopischen Daten die im Formelbild vorgeschlagene Konstitution eines doppelt überdachten quadratischen Ru₄-Clusters. Sie gehorcht der 18-Elektronen-Regel und entspricht derjenigen des Clusters Ru₄(CO)₁₁(μ₄-PPh)(μ₄-N₂Ph₂)^[9]. Zur Bildung von **4** aus **2** wird demnach sowohl die zentrale Ru–Ru-Bindung geöffnet als auch H₂ freigesetzt. Das erneute Ausbleiben der Einbeziehung des Azoalkanliganden in die Reaktion belegt, daß dieser in der μ₄-Anbindung offensichtlich viel inerte ist als in der μ₃-Anbindung^[7].



Produktidentifizierung

Die IR- und NMR-Daten der neuen Komplexe sind in Tab. 1 wiedergegeben. Alle enthalten laut IR verbrückende CO-Liganden. Das IR-Spektrum von **2** zeigt grobe Verwandtschaft mit dem von **1** mit charakteristischem Unterschied in der Intensitätsverteilung der beiden stärksten Banden und im Fehlen einer Brücken-CO-Bande für **1**. Lösungen der Anionen **2'** und **2''** in THF zeigen sehr breite ν(CO)-Absorptionen, deren Maxima für **2'** bei 2020 und für **2''** bei 1990 cm⁻¹ liegen, also charakteristisch gegenüber dem von **2** verschoben sind.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **2** zeigt unter Normalbedingungen nur je ein sehr breites Signal für die Methyl- und Methylengruppen, und die Hydridsignale bleiben unsichtbar. Daß dies von einer Ligandenfluktuation herrührt, ließ sich durch NMR-Messung bei variabler Temperatur bestätigen. Beim Abkühlen werden die Signale zahlreicher und schärfer. Bei –30 °C wird ein Signalmuster erhalten, das der Struktur im festen Zustand (s.u.) entspricht. Die unsymmetrische Anordnung der Azoalkan-, Carbonyl- und Hydridliganden zueinander resultiert in separaten Signalen für alle beteiligten Gruppen. Alle drei Ligandentypen kommen für Fluktuationsprozesse in Frage und führen möglicherweise ihre Bewegungen synchron zueinander aus.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** weist für den 1-Phenylvinyliganden das charakteristische AB-Muster der CH₂-

Tab. 1. IR- und ¹H-NMR-Daten der neuen Komplexe

IR ^{a)}	2	2097s, 2058sst, 2029st, 2020m, 1992s, 1984s, 1970m, 1811m
	3	2082st, 2041st, 2023sst, 2011st, 1996m, 1985st, 1977m, 1972Sch, 1815s
	4	2088m, 2057st, 2038sst, 2019sst, 1964st, 1787s
	NMR ^{b)} 2^{c)}	4.01 (m, 1H, NCH _a H _b CH ₃), 3.00 (m, 1H, NCH _a H _b CH ₃), 2.45 (m, 1H, NCH _a H _b CH ₃), 2.24 (m, 1H, NCH _a H _b CH ₃), 1.20 (t, J=4.8Hz, 3H, NCH ₂ CH ₃), 0.77 (t, J=4.8Hz, 3H, NCH ₂ CH ₃), -12.30 (s, 1H, RuH), -15.56 (s, 1H, RuH)
NMR ^{b)}	3	7.48–7.27 (m, 5H, Ph), 4.33 (d, J=2.2Hz, H _a H _b C=CPh), 3.96 (d, J=2.2Hz, H _a H _b C=CPh), 3.59–3.34 (m, 2H, NCH _a H _b CH ₃), 3.14–2.99 (m, 1H, NCH _a H _b CH ₃), 2.89–2.72 (m, 1H, NCH _a H _b CH ₃), 0.97 (t, J=7.1Hz, 3H, NCH ₂ CH ₃), 0.86 (t, J=7.0Hz, 3H, NCH ₂ CH ₃), -13.03 (s, 1H, RuH)
	4	7.17–7.02 (m, 5H, Ph), 4.83 (s, 1H, HCCPh), 2.60 (s, br, 2H, NCH ₂ CH ₃), 2.36 (q, br, 2H, NCH ₂ CH ₃), 1.21 (br, 6H, NCH ₂ CH ₃)

a) In Hexan, ν(CO), cm⁻¹. — b) δ-Werte, in CD₂Cl₂, int. TMS. — c) bei –30 °C.

Gruppe auf und zeigt dazu das Hochfeldsignal für den einen verbleibenden Hydridliganden. Die dazu schiefe Anordnung des Azoethans macht sich erneut in der Vielfalt von dessen Signalen bemerkbar.

Die Konstitutionszuordnung von **4** beruht in erster Linie auf seinem EI-Massenspektrum, das das Molekül-Ion zeigt, und auf dem Fehlen von Hydridsignalen in seinem ¹H-NMR-Spektrum. Auch für **4** deuten verbreiterte ¹H-NMR-

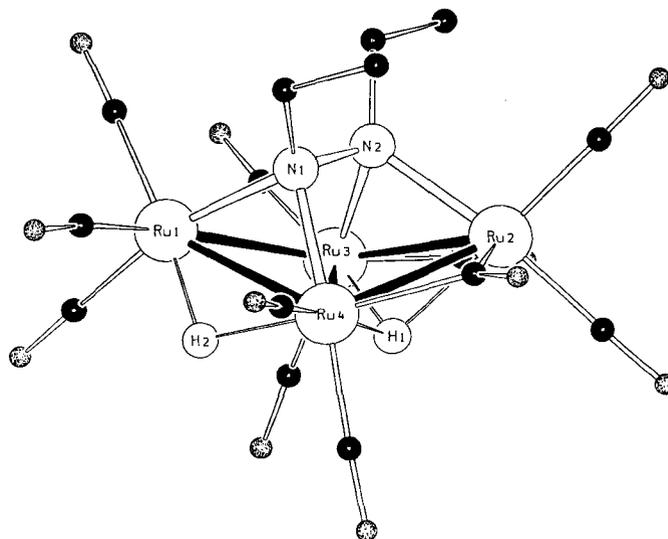


Abb. 1. Molekülstruktur von **2**. Ausgewählte Bindungsabstände: Ru1–Ru3 274.5(1), Ru1–Ru4 278.7(1), Ru2–Ru3 277.8(1), Ru2–Ru4 280.5(1), Ru3–Ru4 299.5(1), Ru1–N1 211.5(4), Ru2–N2 212.6(3), Ru3–N2 212.8(4), Ru4–N1 208.7(4), N1–N2 148.9(5), Ru1–H2 168(6), Ru4–H2 189(6), Ru2–H1 199(5), Ru3–H1 195(5), Ru4–H1 172(5) pm

Signale auf Fluktuationsprozesse hin. Die im Vergleich zur Verteilung der CO-Liganden und zur Anordnung des Alkinliganden unsymmetrische Anordnung des Azoalkans führt auch hier wieder zu separaten Signalen für die NCH_2 -Gruppen.

Während von **4** keine zur Strukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden konnten, war dies für **2** problemlos und führte zu einer Strukturbestimmung mit dem bisher besten von uns erzielten R -Wert. Deren Ergebnis ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die dort angegebenen Ru–H-Abstände sind das Resultat einer freien Verfeinerung für die Hydrid-H-Atome.

Die Struktur von **2** zeigt in großen Teilen Verwandtschaft mit der von **1**^[6], sowohl was die Verteilung aller Liganden als auch was die Form des Ru_4 -Kerns betrifft. Signifikante Abweichungen zeigen die zentrale Ru3–Ru4-Bindung (26 pm länger als in **1**) und der Faltungswinkel entlang der Ru3–Ru4-Kante (in **2** mit 142.9° um 18° größer als in **1**). Dies deutet auf einen größeren Elektronenreichtum in **2** als in **1** hin, der mit einer partiellen Aufgabe der Ru3–Ru4-Bindung einhergeht. Auch die N–N-Bindung in **2** ist mit 149 pm schon um 4 pm länger als die im Hydrazin und 3 pm länger als in **1**. **2** steht damit zwischen **1** und dem Cluster $\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-PPh})(\mu_4\text{-N}_2\text{Ph}_2)$, der keine zentrale Ru–Ru-Bindung und mit 152 pm eine noch längere N–N-Bindung aufweist^[9].

Die recht genau lokalisierten Hydridliganden in **2** finden sich in charakteristisch verschiedenen Positionen. H1 sitzt dreifach verbrückend über der Ru2–Ru3–Ru4-Fläche und H2 kantenverbrückend über Ru1 und Ru4. Ru4 ist damit als einziges Metallatom mit beiden Hydridliganden verbunden. Diese Anordnung zeigt einen möglichen Fluktuationsprozeß auf: das Hereinklappen von H2 auf die dreifachverbrückende Position bei gleichzeitigem Herausklappen von H1 auf die Ru2–Ru3-Kante und synchroner Bewegung von Carbonylgruppen, so daß die CO-Brücke über Ru1–Ru3 zu stehen kommt, macht die beiden NEt-Baueinheiten äquivalent. Das scheibenwischerartige Hin- und Hergleiten des Azoalkanliganden über der Ru4-Einheit finden wir dagegen weniger wahrscheinlich.

Insgesamt haben die hier beschriebenen Arbeiten die unerwartet hohe Stabilität der Ru_4N_2 -Baugruppe bewiesen, die trotz ihrer für acht Skelettelektronenpaare ungewöhnlichen Form alle chemischen Angriffe einschließlich der Reduktion mit Natrium übersteht.

Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und vom Land Baden-Württemberg im Rahmen der Landes-Schwerpunktprogramme unterstützt. Frau S. Stöhr half bei den präparativen Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Techniken waren wie beschrieben^[10]. Zur Dünnschichtchromatographie diente Kieselgel 60, F₂₅₄ von Merck.

Hydrierung von **1**

a) *Mit H_2* : Eine Lösung von 50 mg (0.06 mmol) **1** in 25 ml Cyclohexan wurde unter Durchleiten eines kräftigen H_2 -Stroms auf 80°C erhitzt. Nach 50 min zeigte die dünnschichtchromatographi-

sche Verfolgung des Reaktionsfortschritts die vollständige Reaktion von **1** zu **2**. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Hexan/ CH_2Cl_2 (9:1) als Elutionsmittel über eine Kieselsäule (2 × 20 cm) chromatographiert: 1. Fraktion (rot): Nach Umkristallisation aus Hexan fielen 38 mg (79%) **2** in tiefroten Kristallen vom Schmp. 148°C an.

b) *Mit H^-/H^+* : Eine Lösung von 20 mg (0.02 mmol) **1** in 20 ml THF wurde bei Raumtemp. mit 2 mg (0.05 mmol) NaBH_4 und einer Spatelspitze [18]Krone-6 versetzt. Der Reaktionsverlauf wurde dünnschichtchromatographisch und IR-spektroskopisch verfolgt. Nach 3.5 h war kein Edukt **1** mehr vorhanden und vorwiegend **2'** entstanden. Die tiefrote Lösung wurde mit einem Überschuß H_3PO_4 angesäuert. Anschließend wurde 10 min bei Raumtemp. gerührt, überschüssige Säure mit festem NaHCO_3 neutralisiert und der Reaktionsansatz 30 min mit MgSO_4 getrocknet. Nach Filtern über Kieselgel wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 gelöst und mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/ CH_2Cl_2 (9:1) als Elutionsmittel aufgetrennt. 1. Fraktion (rot): 7 mg (36%) **2**.

c) *Durch Reduktion und Ansäuern*: Eine Lösung von 20 mg (0.02 mmol) **1** in 10 ml THF wurde mit einem Tropfen Na/Hg-Legierung (ca. 4% Na) 30 min bei Raumtemp. gerührt. Die dünnschichtchromatographische und IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigte dabei die vollständige Reduktion von **1** zu **2''**. Es wurde mit einem Überschuß H_3PO_4 versetzt und wie zuvor unter b) beschrieben aufgearbeitet. Die Chromatographie ergab 11 mg (56%) rotes **2**. — $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Ru}_4$ (800.6): ber. C 22.50, H 1.51, N 3.50; gef. C 22.55, H 1.50, N 3.46.

*Säure-Base-Verhalten von **2***: Eine Lösung von 20 mg (0.03 mmol) **2** in 20 ml THF wurde mit 3 mg (0.08 mmol) KH sowie einer Spatelspitze [18]Krone-6 versetzt. Die IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigte die sukzessive Bildung der Anionen **2'** und **2''** an, die nach 2 h beendet war. Nach Zugabe von überschüssiger H_3PO_4 wurde innerhalb von 10 min **2** zurückgebildet. Aufarbeitung wie zuvor unter b) beschrieben ergab 7 mg (35%) **2**.

*Rückoxidation von **2''***: Die wie zuvor beschrieben aus 20 mg (0.02 mmol) **1** durch Reduktion mit Na/Hg erhaltene Lösung von **2''** wurde unter CO-Atmosphäre mit 16 mg (0.05 mmol) $[\text{Cp}_2\text{Fe}]\text{PF}_6$ versetzt und bei Raumtemp. 30 min gerührt. Die dünnschichtchromatographische Verfolgung des Reaktionsverlaufs zeigte als einziges Reaktionsprodukt den neutralen Cluster **1**. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurden mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan als Elutionsmittel 9 mg (45%) **1** isoliert.

*Alkinreaktionen von **2***: Eine Lösung von 25 mg (0.03 mmol) **2** und 6.4 mg (0.06 mmol, zweifacher Überschuß) Phenylacetylen in 20 ml Hexan wurde auf 60°C erhitzt. Nach 3.5 h war laut DC-Kontrolle kein Edukt mehr in der Reaktionslösung vorhanden, und es hatten sich zwei neue Produkte gebildet. Die Reaktionslösung wurde i. Vak. zur Trockne eingengt, der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 gelöst und mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/ CH_2Cl_2 (7:3) als Elutionsmittel aufgetrennt. 1. Fraktion (violett): 4 mg (15%) **3**. — 2. Fraktion (braun): 14 mg (50%) **4**, Schmp. 136°C . — $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Ru}_4$ (900.7): ber. C 30.67, H 1.79, N 3.11; gef. C 30.90, H 1.71, N 3.03. — Molmasse 905 (EIMS, bez. auf ^{102}Ru).

Strukturanalyse^[11]: Rote Kristalle von **2** wurden durch langsame Verdunstung aus Hexan/ CH_2Cl_2 gewonnen: Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Ru}_4$, Molmasse 800.5, Kristallgröße $0.3 \times 0.2 \times 0.3$ mm, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $Z = 4$, $a = 1078.2(2)$, $b = 1453.6(3)$, $c = 1476.7(3)$ pm, $V = 2.3144$ nm³, $d_{\text{ber.}} = 2.30$, $d_{\text{gef.}} = 2.30$ gcm⁻³, $\mu = 25.7$ cm⁻¹. Mit der $\omega/2\theta$ -Technik wurden für $2\theta = 2 - 43^\circ$ und

die Indices $+h$, $\pm k$, $\pm l$ 6191 Reflexe gemessen, von denen 3185 unabhängige mit $I \geq 3\sigma(I)$ verblieben. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert^[12]. Alle C-gebundenen H-Atome wurden mit fixem C–H-Abstand von 96 pm und gemeinsamem isotropen Temperaturfaktor in die Berechnungen mit einbezogen. Die Hydrid-Wasserstoffatome wurden lokalisiert und frei verfeinert. Mit 294 Variablen resultierte ohne Absorptionskorrektur ein R -Wert von 0.018 bei Restelektronendichtemaxima von $\pm 0.6 \cdot 10^{-6} \text{ e/pm}^3$. Die Abbildung wurde mit dem Programm SCHAKAL^[13] erstellt.

^[1] *The Chemistry of Metal Cluster Complexes* (Hrsg.: D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams), VCH, Weinheim, 1990.

^[2] J. S. Field, R. J. Haines, U. Honrath, D. N. Smit, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 329, C25–C30, sowie darin zitierte Arbeiten.

^[3] J. Wang, M. Sabat, L. J. Lyons, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 382–387.

^[4] F. van Gastel, J. F. Corrigan, S. Doherty, N. J. Taylor, A. J. Carty, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4492–4498, sowie darin zitierte Arbeiten.

^[5] T. Dutton, B. F. G. Johnson, J. Lewis, S. M. Owen, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1423–1424.

^[6] B. Hansert, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2697–2704.

^[7] B. Hansert, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2011–2016.

^[8] B. Hansert, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2017–2022, voranstehend.

^[9] J. F. Corrigan, S. Doherty, N. J. Taylor, A. J. Carty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1640–1641.

^[10] W. Deck, M. Schwarz, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1515–1521.

^[11] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400161, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

^[12] G. M. Sheldrick, SHELX, Universität Göttingen, 1986–1993.

^[13] E. Keller, SCHAKAL-88, Universität Freiburg, 1988.

[146/93]