

Journal of Organometallic Chemistry, 413 (1991) 27–41
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21692

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

XCIV *. Pyridin-Komplexe organischer Osmiumoxide: Synthese, Spektren und Kristallstrukturen der Stoffklassen $R_2OsO_2 \cdot (L)$ und $R_2OsO_2 \cdot (L)_2$ **

Wolfgang A. Herrmann*, Stefan J. Eder und Paul Kiprof

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching bei München (Deutschland)

(Eingegangen den 18. Dezember 1990)

Abstract

Alkylosmium(VI) complexes of compositions $R_2OsO_2 \cdot (L)$ and $R_2OsO_2 \cdot (L)_2$ are accessible from glycolate osmium(VI) complexes ($R = CH_3, CH_2Si(CH_3)_3$; $L =$ pyridine). The equilibrium $R_2OsO_2 \cdot (L)_2 \rightleftharpoons R_2OsO_2 \cdot (L) + L$ is adjustable by vacuum (right) and pyridine (left). The dimethyl complex $(CH_3)_2OsO_2 \cdot C_5H_5N$, albeit monomeric in solution, has a trinuclear structure (Os_3O_3 core geometry) in the crystal, while the formally analogous derivative $[(CH_3)_3SiCH_2]_2OsO_2 \cdot C_5H_5N$ is monomeric, displaying a strongly distorted trigonal-bipyramidal geometry ($O-Os-O'$ angle $141.3(4)^\circ/141.7(4)^\circ$). All four complexes $R_2OsO_2 \cdot (C_5H_5N)_2$ ($R = CH_3, 3a$; $CH_2Si(CH_3)_3, 3b$) and $R_2OsO_2 \cdot (C_5H_5N)$ ($R = CH_3, 4a$; $CH_2Si(CH_3)_3, 4b$) were characterized by means of single-crystal X-ray diffraction techniques.

Zusammenfassung

Alkylosmium(VI)-Komplexe der Zusammensetzung $R_2OsO_2 \cdot (L)$ und $R_2OsO_2 \cdot (L)_2$ sind ausgehend von Osmium(VI)-Glykolatkomplexen zugänglich ($R = CH_3, CH_2Si(CH_3)_3$; $L =$ Pyridin). Das Gleichgewicht $R_2OsO_2 \cdot (L)_2 \rightleftharpoons R_2OsO_2 \cdot (L) + L$ kann durch Vakuum (nach rechts) und Pyridin (nach links) verschoben werden. Der Dimethyl-Komplex $(CH_3)_2OsO_2 \cdot C_5H_5N$ hat, obwohl er in Lösung monomer vorliegt, im Kristall eine dreikernige Struktur (Os_3O_3 -Grundgeometrie), während das formelanaloge Derivat $[(CH_3)_3SiCH_2]_2OsO_2 \cdot C_5H_5N$ monomer ist und eine stark verzerrte trigonal-bipyramidale Geometrie aufweist ($O-Os-O'$ Winkel $141.3(4)^\circ/141.7(4)^\circ$). Alle vier Komplexe $R_2OsO_2 \cdot (C_5H_5N)_2$ ($R = CH_3, 3a$; $CH_2Si(CH_3)_3, 3b$) und $R_2OsO_2 \cdot (C_5H_5N)$ ($R = CH_3, 4a$; $CH_2Si(CH_3)_3, 4b$) wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.

* XCIII. Mitteilung vgl. Ref. 1.

** Professor Peter L. Pauson zur Emeritierung und für seine richtungsweisenden Beiträge zur Metallorganischen Chemie gewidmet.

Einleitung

Organische Osmium(VI)-oxide der allgemeinen Formel R_4OsO (Koordinationszahl 5, 14e-Komplexe) lassen keine Tendenz zur Bildung von Basenaddukten erkennen [2]. Anders verhalten sich die Derivate R_2OsO_2 der Koordinationszahl 4, die ebenfalls 14e-Komplexe darstellen. Die Grundkörper R_2OsO_2 (A) sind mit den Arylresten Mesityl und Xylyl bekannt [3]. Bei Zugabe von Donorliganden (2,2'-Bipyridin, 4-t-Butylpyridin) entstehen die oktaedrisch koordinierten Komplexe der Formel $R_2OsO_2 \cdot (L)_2$ [4].

Die *Direktalkylierung* von Osmiumtetroxid, OsO_4 , mit Mesityl- bzw. Xylyl-Grignardreagenzien $RMgX$ führt zwar unter Reduktion zu Osmium(VI)-Komplexen des Typs A, die *Direktalkylierung* mit Trimethylsilylmethylmagnesiumchlorid und Dimethylzink dagegen zu den höher alkylierten Derivaten B. Die vollalkylierten Komplexe C sind bisher unbekannt (Schema 1).

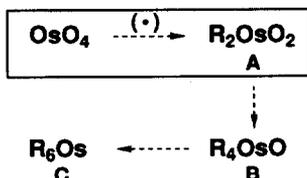
Um zunächst dem Komplextyp A gezielt Zugang zu verschaffen, mußten neue Methoden erprobt werden. Wir berichten hier über die gezielte Synthese der Stoffklasse $R_2OsO_2 \cdot (C_5H_5N)_2$ ($R = CH_3, CH_2Si(CH_3)_3$) und über die daraus gewinnbaren Komplexe $R_2OsO_2 \cdot (C_5H_5N)$. Anhand strukturchemischer Daten charakterisieren wir typische Beispiele dieser neuen Os^{VI} -Komplexe.

Ergebnisse

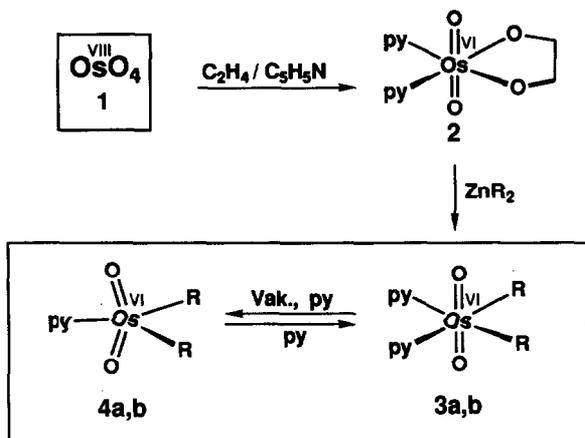
1. Synthese

Der "Osmatester" [Ethan-1,2-diolato]dioxobis(pyridin)osmium(VI) (2) stellt nach unserer Erkenntnis eine ideale Ausgangsverbindung dar. Er ist gemäß Schema 2 einfach und quantitativ durch Umsetzung des Tetraoxids 1 mit Ethylen in Gegenwart von Pyridin zugänglich [5]. Hierbei wirkt das Olefin als Reduktionsmittel. Des weiteren ist 2 nicht flüchtig, luftstabil und im Vergleich zu 1 wenig toxisch, woraus gute Handhabbarkeit resultiert. Durch das chelatisierende Glykolat ist zudem die Komplexgeometrie festgelegt: Die Oxogruppen nehmen zueinander *trans*-Positionen ein, woraus für die Pyridin-Liganden eine *cis*-Stellung resultiert. Nach Substitution des Glykolat-Liganden gegen zwei Alkylgruppen—was mit Hilfe von Zinkalkylen zu erreichen ist—bleibt diese Geometrie erhalten. Die Reinausbeuten für 3a (Methyl) und 3b (Trimethylsilylmethyl, "Silaneopentyl") betragen ohne Optimierung 55 bzw. 63%.

Im Vakuum läßt sich aus den oktaedrischen Bis(pyridin)-Komplexen 3a,b ein Pyridin-Molekül entfernen. So kann man die Mono(pyridin)-Komplexe 4a,b gezielt herstellen. Wie sich zeigen wird (Abschn. 4 und 5), ist der Komplex 4b fünffach, das Derivat 4a infolge einer Strukturaggregation hingegen sechsfach koordiniert. Die



Schema 1. R = Alkyl, Aryl. (·) Reduktion, vgl. Schema 2.



Schema 2. py = Pyridin (C_5H_5N); a: $R = CH_3$, b: $R = CH_2Si(CH_3)_3$; Zur Darstellung von 2 vgl. Ref. 5.

Pyridin-Abspaltung ist gemäß Schema 2 reversibel, wenn **4a,b** mit Pyridin versetzt werden. Die neuen Komplexe **3a,b** und **4a,b** sind Beispiele der Stoffklasse A (Schema 1) in basenstabilisierter Gestalt.

2. Dialkyl(dioxo)bis(pyridin)osmium(VI)

Die Strukturchemie der beiden Komplexe **3a** und **3b** (Fig. 1 bzw. 2) ist dominiert von der oktaedrischen Koordination um das Osmiumatom, welches koordinativ und elektronisch gesättigt ist. Die beiden Os^{VI} -Komplexe unterscheiden sich in ihrer Koordinationschemie kaum. In beiden Fällen liegt eine *trans*-Anordnung der Oxo-Liganden vor ($O(1)-Os-O(2)$ $164.8(2)^\circ$ und $160.3(2)^\circ$). Sie wird auch in den d^2 -Komplexen **2** beobachtet, ist aber im Gegensatz zu den d^0 -Alkyl-Komplexen $R_2MO_2 \cdot (bipy)$ des Molybdäns und Wolframs [6]. In letzteren findet man *cis*-ständige Oxo- und *trans*-ständige Alkylgruppen. Die Os-O-Abstände liegen mit $171.5(3)/172.3(3)$ pm für die Methylverbindung und $171.6(4)/172.4(3)$ pm für das

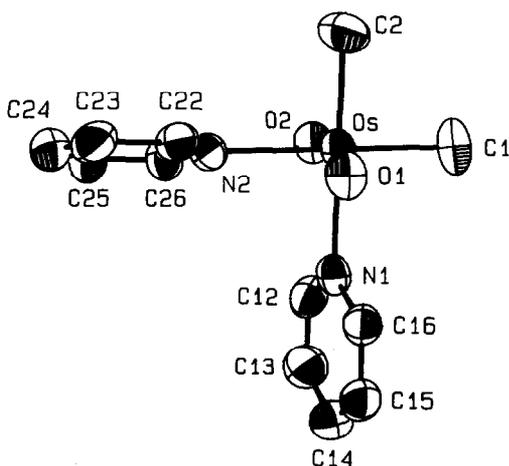


Fig. 1. ORTEP-Darstellung [19] des oktaedrisch koordinierten Dimethyl-Komplexes **3a**.

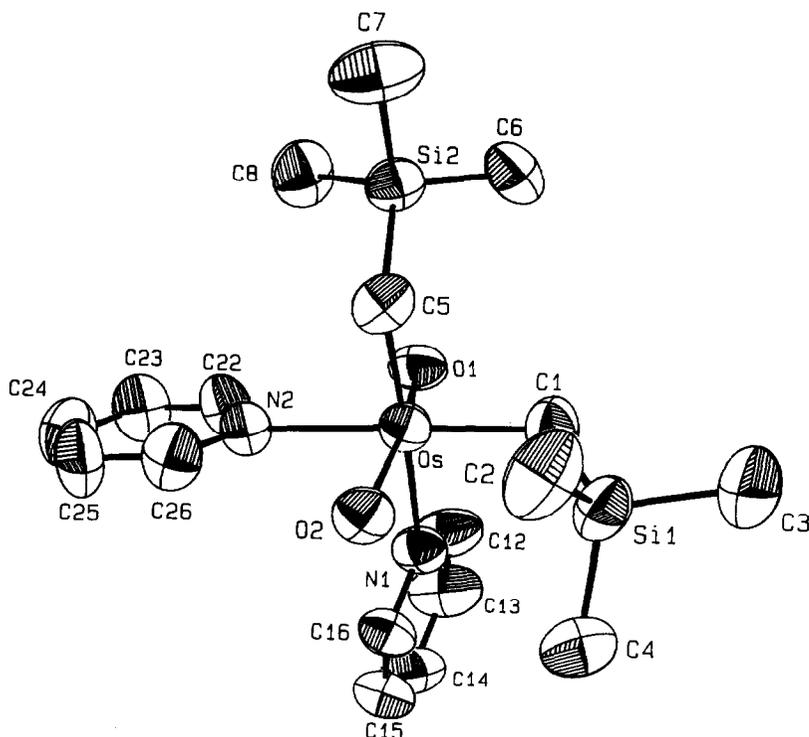


Fig. 2. ORTEP-Darstellung [19] des Silaneopentyl-Komplexes $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]_2\text{OsO}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ (**3b**).

Silaneopentyl-Derivat im erwarteten Bereich für Doppelbindungen [7]. Durch die gegenseitige *trans*-Stellung der Sauerstoffatome kommt der *trans*-Einfluß nicht zum Tragen, weshalb eine weitgehend ungestörte Oktaedergeometrie vorliegt. Wie in der Geometrie der Startverbindungen vorgegeben, stehen sowohl die beiden Alkylgruppen als auch die zwei Pyridinliganden in *cis*-Stellung zueinander. Sowohl die Os–C-Abstände, die alle um 208 pm liegen und Einfachbindungen entsprechen [2], als auch die Os–N-Abstände im Bereich lockerer Basenaddukte höhervalenter Organometalloxide [8] stimmen in beiden Strukturen überein. Wie auch in anderen Silylverbindungen beobachtet [9], weichen die Winkel am metallgebundenen Kohlenstoffatom von **3b** von der idealen Tetraedergeometrie ab (Tab. 2).

3. Spektroskopie der Mono- und Bis(pyridin)-Komplexe

Durch Abspaltung eines Pyridin-Liganden aus dem Molekülverband ändert sich die Elektronenbilanz des Zentralmetalls von 18e auf 16e. Der resultierende Elektronenmangel ließe sich durch vermehrte Dreifachbindungsanteile der Os–O-Bindungen kompensieren, indem die Anteiligkeit der Resonanzform II größer wird. Dadurch erhöht sich die Elektronendichte des Metalls, während sie am Sauerstoffatom abnimmt. Die Kraftkonstante der Os–O-Bindung nimmt zu. Diese Tendenzen schlagen sich in den spektroskopischen Daten der Komplexe nieder: Die Os–O-Valenzschwingungen (CS_2) erscheinen bei 866 (**3a**) bzw. 904 cm^{-1} (**4a**) sowie bei 863 (**3b**) bzw. 896 cm^{-1} (**4b**). In diesem Trend liegen auch die Komplexe $(\text{Mes})_2\text{OsO}_2 \cdot (\text{bipy})$ (857 cm^{-1}) und $(\text{Mes})_2\text{OsO}_2$ (960, 915 cm^{-1}) [3a,4]. Auch die

Aggregation von $\text{py}(\text{CH}_3)_2\text{OsO}_2$ -Einheiten zu oktaedrischen Spezies nahe (vgl. Abschn. 4).

4. Dimethyl(dioxo)(pyridin)osmium(VI)

Die Komplexverbindung **4a** ist in Lösung intensiv rot gefärbt. Die Farbe des Feststoffs (braun) kommt jedoch mehr der des Bis(pyridin)-Komplexes **3a** gleich, ein weiteres Indiz für unterschiedliche Strukturen in Lösung und im Festkörper. Endgültige Klärung erbrachte eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Tab. 3).

Nach Entfernen von einem Mol Pyridin aus **3a** ist die Metallkoordination ungesättigt. Es erfolgt Aggregation von drei formal pentakoordinierten Molekülen zu einem trimeren Strukturgerüst, in dem sich ein nahezu planarer Os_3O_3 -Sechsring bildet (Fig. 3). Er stellt die oktaedrische Koordination der Osmiumatome sicher. Von den drei Pyridin-Liganden stehen zwei oberhalb und einer unterhalb der Ringebene. Eines der beiden doppelt gebundenen Sauerstoffatome fungiert als Ringglied, wobei sich nicht etwa wie bei anderen Osmium- und Rheniumkomplexen symmetrische Strukturen ergeben. Vielmehr entstehen stark unsymmetrische $\text{Os}=\text{O} \cdots \text{Os}$ -Brücken. Allerdings sind die $\text{Os}-\text{O}$ -Abstände gegenüber den anderen, nicht an der Verbrückung beteiligten Bindungen nur unwesentlich verlängert. Im dimeren Osmatester $[\text{OsO}_2(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_{10})(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N})]_2$ liegen ebenfalls unsymmetrische Oxo-Brücken vor [10], jedoch sind die $\text{Os}-\text{O}$ -Bindungen stärker elongiert (178 pm gegenüber 173.5(3)–173.7(4) pm) und die $\text{Os}-\text{O}$ -Donorabstände kürzer (222 pm); bei **4a** liegen sie zwischen 231.2(2) und 244.5(4), vergleichbar mit der Koordination des Pyridins. Der Zerfall des Trimers in Lösung in die Einzelbausteine ist aus diesen

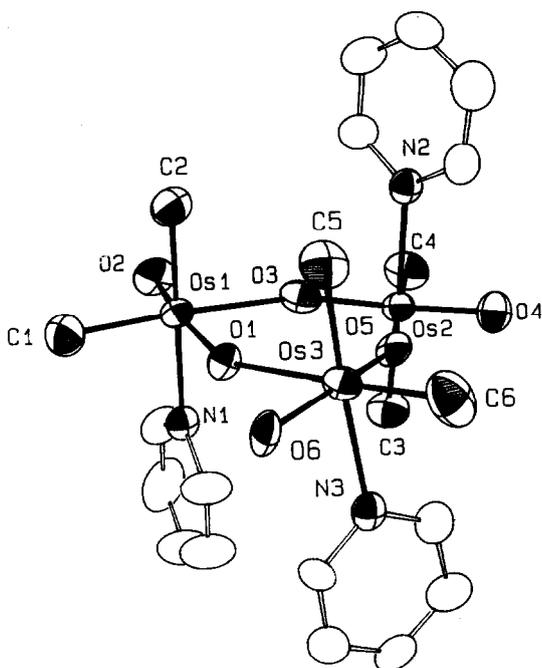


Fig. 3. ORTEP-Darstellung [19] des trimeren Monopyridin-Komplexes **4a**.

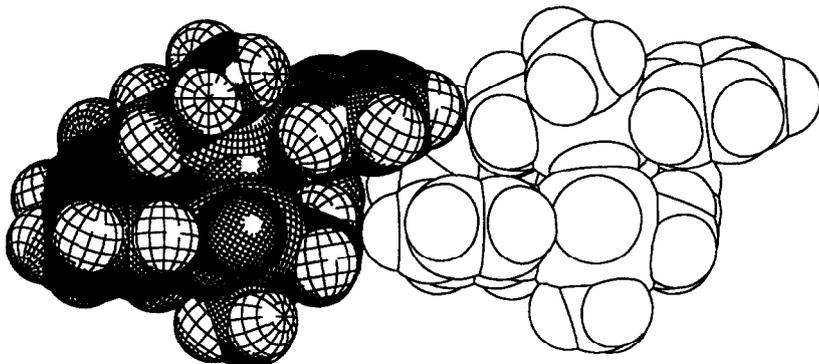


Fig. 4. SCHAKAL-Darstellung [20] zweier trinuklearer Einheiten der Verbindung 4a. Ober- und Unterseite der Os_3O_3 -Ringebene (siehe Fig. 3) sind zueinander komplementär. Durch Zusammenlagerung der Einheiten im Sinne einer Kopf-Schwanz-Anordnung kommt es zur Ausbildung linearer Ketten.

Beobachtungen heraus gut verständlich und deckt sich mit dem für den dimeren Osmatester mitgeteilten Verhalten [10].

Die Packung von 4a im Kristall (Fig. 4) bietet einen interessanten Aspekt: Jedes Molekül bildet mit dem Nachbarmolekül aufgrund der 2/1-Verteilung der Pyridinliganden oberhalb und unterhalb der Os_3O_3 -Ringebene ein komplementäres Paar und lagert sich in der in Fig. 4 dargestellten Weise mit den Nachbarmolekülen zusammen. Figur 5 zeigt zwei benachbarte Elementarzellen.

5. Bis(trimethylsilylmethyl)dioxo(pyridin)osmium(VI)

Im Gegensatz zum Methyl-Komplex 4a bleibt die intensiv violette Farbe des Silaneopentyl-Derivats 4b im Festkörper erhalten. Auch IR-Spektren des Festkörpers und der Lösung stimmen weitgehend überein. Der Komplex sollte also monomer

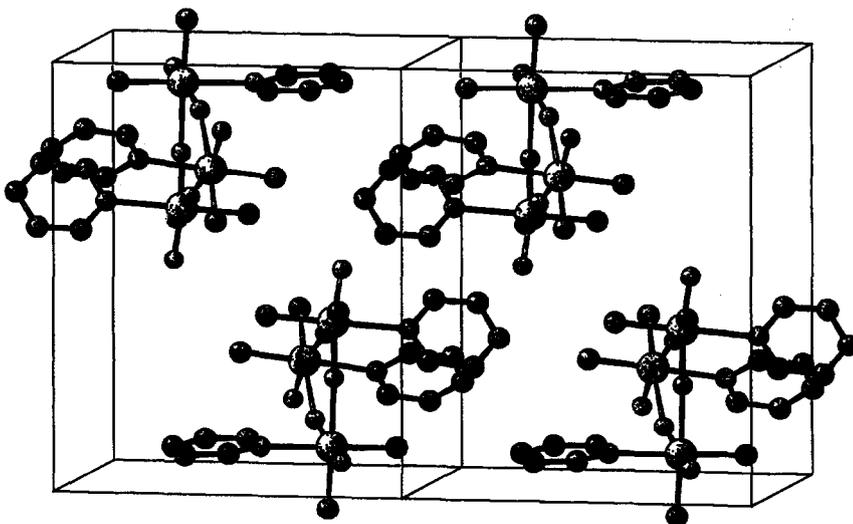


Fig. 5. SCHAKAL-Darstellung [20] zweier benachbarter Elementarzellen des trinuklearen Monopyridin-Komplexes 4a.

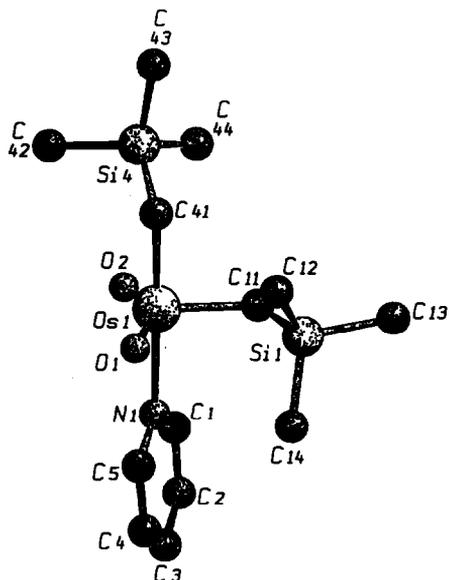


Fig. 6. SCHAKAL-Darstellung eines unabhängigen Moleküls von **4b** im Festkörper. Der pentakoordinierte Silaneopentyl-Komplex zeigt die seltene *cis*-Konfiguration der Oxo-Liganden.

pentakoordiniert vorliegen. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt diese Annahme (Tab. 4, Fig. 6).

4b kristallisiert in Form zweier kristallographisch unabhängiger Moleküle, die beide die gleiche Koordination um das Osmiumatom aufweisen, sich jedoch in der Drehung der Silylgruppen bezüglich der übrigen Atome unterscheiden. Im Falle von

Tabelle 3

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) des dreikernigen Komplexes **4a**

Bindungslängen					
Os(1)–O(1)	173.5(3)	Os(2)–O(3)	173.6(4)	Os(3)–O(5)	173.7(4)
Os(1)–O(2)	171.7(4)	Os(2)–O(4)	169.5(4)	Os(3)–O(6)	170.8(4)
Os(1)–O(3)	231.2(4)	Os(2)–O(5)	239.0(5)	Os(3)–O(1)	244.5(4)
Os(1)–N(1)	232.4(6)	Os(2)–N(2)	227.5(5)	Os(3)–N(3)	233.1(6)
Os(1)–C(1)	203.3(8)	Os(2)–C(3)	207.9(6)	Os(3)–C(5)	206.9(7)
Os(1)–C(2)	207.0(7)	Os(2)–C(4)	207.7(7)	Os(3)–C(6)	205.7(8)
Bindungswinkel des Os ₃ O ₃ -Strukturelements					
Os(1)–O(1)–Os(3)	153.1(3)	O(1)–Os(1)–O(3)		81.9(2)	
Os(1)–O(3)–Os(2)	157.4(2)	O(1)–Os(3)–O(5)		82.2(2)	
Os(2)–O(5)–Os(3)	154.4(2)	O(3)–Os(2)–O(5)		84.1(2)	
weitere Bindungswinkel					
O(1)–Os(1)–O(2)	164.3(2)	O(2)–Os(1)–O(3)		84.5(2)	
C(1)–Os(1)–C(2)	89.1(3)	O(1)–Os(1)–N(1)		86.2(2)	
O(3)–Os(2)–O(4)	163.1(3)	O(4)–Os(2)–O(5)		81.0(2)	
C(3)–Os(2)–C(4)	86.5(3)	O(3)–Os(2)–N(2)		85.2(2)	
O(5)–Os(3)–O(6)	160.3(2)	O(6)–Os(3)–O(1)		81.4(2)	
C(5)–Os(3)–C(6)	87.7(3)	O(5)–Os(3)–N(3)		83.9(2)	

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) des Komplexes **4b**

Bindungslängen					
Os(1)–O(1)	175.6(8)	Os(1)–O(2)	175.2(9)	Os(1)–N(1)	233(1)
Os(1)–C(11)	205(2)	Os(1)–C(41)	208(2)		
Os(2)–O(3)	175.3(7)	Os(2)–O(4)	173.6(6)	Os(2)–N(2)	234(1)
Os(2)–C(21)	207(1)	Os(2)–C(31)	206(1)		
Bindungswinkel					
O(1)–Os(1)–O(2)	141.3(4)	O(1)–Os(1)–N(1)	83.7(4)		
O(1)–Os(1)–C(11)	106.9(4)	O(1)–Os(1)–C(41)	97.4(4)		
O(3)–Os(2)–O(4)	141.7(3)	O(3)–Os(2)–N(2)	82.7(5)		
O(3)–Os(2)–C(21)	99.9(5)	O(3)–Os(2)–C(31)	108.0(4)		

4b liegt fünffach koordiniertes Osmium vor. Die zwei Sauerstoffatome stehen zusammen mit einer der beiden Alkylgruppen in den equatorialen, die zweite Alkylgruppe und der Pyridinligand in den axialen Positionen. Die *cis*-Konfiguration von d^2 -Dioxo-Komplexen wurde bisher nur selten beobachtet [11,12]. Die Os–C- und Os–O-Bindungsabstände liegen im Einfach- bzw. Doppelbindungsbereich. Die trigonal-pyramidale Anordnung ist, bedingt durch den *trans*-Einfluß der beiden Oxo-Liganden, stark verzerrt. Die Winkel O–Os–O weichen mit 141.3(4) und 141.7(3) $^{\circ}$ deutlich vom Idealwert 120 $^{\circ}$ ab, wie auch bei fünffach koordinierten Os^{VI}-Glykolatkomplexen festgestellt worden ist [12].

Schlußfolgerung

Unter Berücksichtigung der hier vorgelegten Befunde zeigt der aktuelle Stand der Literatur [2–4], daß die organischen Osmiumoxide als Komplexreihen der Formeln R_2OsO_2 (14e), $R_2OsO_2 \cdot (L)$ (16e) und $R_2OsO_2 \cdot (L)_2$ (18e) vorkommen, wenn sie monomer sind. Für die ebenfalls bekannte Stoffklasse R_4OsO sind Basenaddukte hingegen nicht bekannt, selbst für die 14e-Stammverbindung $(CH_3)_4OsO$ nicht [2]. Die Addukt-Stabilität ist in der Reihe R_2OsO_2 von den sterischen Ansprüchen und den elektronischen Verhältnissen der organischen Gruppen abhängig (schwache Tendenz zur Adduktbildung für $R = \sigma$ -Mesityl [4], jedoch sehr stabiles Addukt für $R = \omega$ -Pentafluorphenyl [13]), aber auch von den Liganden selbst. Mit Pyridin sind Gleichgewichtsreaktionen möglich. Die 1/1-Addukte $R_2OsO_2 \cdot (L)$ sind entweder trigonal-bipyramidal strukturiert (große Substituenten R) oder weichen *via* Aggregation auf die Oktaedergeometrie aus. Die *cis*-Geometrie der Alkylgruppen bleibt bei Erniedrigung der Koordinationszahl (3 \rightarrow 4) erhalten.

Anmerkung bei der Korrektur (26.4.1991): Die Verbindung **4a** besitzt in Lösung bei $-90^{\circ}C$ auf der NMR-Zeitskala eine starre Geometrie, die durch zwei unterschiedliche Silaneopentyl-Gruppen charakterisiert ist (NMR). Bei Raumtemperatur zeigt das NMR-Spektrum nur ein Signal. Koaleszenz ist bei $-65 \pm 5^{\circ}C$ zu beobachten. Die *Dimethyl*-Verbindung (Methyl statt Silaneopentyl) zeigt auch bei $-90^{\circ}C$ noch keine starre, sondern eine fluktuierende Geometrie.

Experimenteller Teil

Alle nachfolgend beschriebenen Umsetzungen wurden in standardisierten Glasapparaturen (Schlenkrohrtechnik) unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Zur Verwendung kamen nur stickstoffgesättigte organische Lösungsmittel, deren Wassergehalt unterhalb 5 ppm lag (Karl-Fischer-Titration). Zur säulenchromatographischen Aufarbeitung der Reaktionsprodukte kam silanisierter Kieselgel zum Einsatz (0.063–0.200 mm, Merck Nr. 7719), das durch viertägiges Ausheizen bei 200°C im Hochvakuum von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreit wurde. **2** wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von Criegee [5] durch Einleiten von Ethylen in eine Suspension von $\text{OsO}_4 \cdot (\text{py}) + \text{py}$ in n-Hexan dargestellt. Die verwendeten Zinkalkyl-Verbindungen wurden durch Umsetzung der entsprechenden Grignard-Vorstufen mit $\text{ZnCl}_2 \cdot (1,4\text{-Dioxan})$ erhalten. IR: Nicolet 5DX FT-IR; NMR: Jeol-JNM-GX-270 und Jeol-JNM-GX-400; Massenspektren: Finnigan MAT 90 (EI, 70 eV) und Varian MAT 311A (FD); Schmelzpunkte (unkorrigiert): Büchi SMP-200. Elementaranalysen wurden im institutseigenen Mikroanalytischen Laboratorium angefertigt (Leitung: M. Barth).

1. Dimethyl(dioxo)bis(pyridin)osmium(VI) (**3a**)

880 mg (2.0 mmol) **2** werden in 20 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Bei -78°C (Aceton/Trockeneis-Kältebad) werden 2.0 ml einer 2.0 M Lösung von Dimethylzink in THF (4.0 mmol) zutropft. Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Während sich die Reaktionslösung aufklart, erfolgt eine Farbvertiefung. Man läßt noch 1 h bei Raumtemperatur rühren und gibt dann etwas silanisierter Kieselgel zu. Das Lösungsmittel wird vorsichtig unter reduziertem Druck entfernt. Es wird jedoch nicht vollständig entfernt, sondern nur soweit, bis eine Konsistenz erreicht wird, die ein Auftragen auf eine Chromatographiesäule ermöglicht ($l = 30$ cm, $d = 0.5$ cm). Nun erfolgt Säulenchromatographie bei 0°C an silanisierendem Kieselgel mit Toluol als Laufphase. Es wird eine rotbraune Phase eluiert. Die erhaltene Lösung wird im Ölpumpenvakuum bis auf wenige ml eingengt und durch Kühlen auf -35°C über Nacht zur Kristallisation gebracht. Es wird noch zweimal nachkristallisiert. Ausb. 450 mg (55%) **3a** als braune, luftstabile Kristalle. Schmp. 135°C .

Elementaranalyse: gef.: C, 35.16; H, 3.78; N, 6.65; O, 8.1. Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{Os}$ (410.47): C, 35.11; H, 3.93; N, 6.82; O, 7.80%.

Spektroskopische Daten: IR (CS_2 , cm^{-1}): 3066 w, 2953 w, 2892 m, 2803 w, 1209 m, 1068 m, 1035 m, 1010 m, 866 vs [$\nu(\text{Os}=\text{O})$], 753 s, 697 s, 625 m. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, d_6 -Benzol, 20°C , δ -Werte in ppm gg. TMS): $\delta(\text{py}, \text{ortho-H}) = 8.84$ (m, 4H); $\delta(\text{py}, \text{para-H}) = 6.79$ (m, 2H); $\delta(\text{py}, \text{meta-H}) = 6.57$ (m, 4H); $\delta(\text{CH}_3) = 3.92$ (s, 6H). $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (67.9 MHz, d_6 -Benzol, 20°C): $\delta(\text{py}, \text{ortho-C}) = 147.24$; $\delta(\text{py}, \text{para-C}) = 138.20$; $\delta(\text{py}, \text{meta-C}) = 124.15$; $\delta(\text{CH}_3) = -6.60$. $^{17}\text{O-NMR}$ (54.2 MHz, Benzol/Pyridin, 20°C , ppm gg. ext. Standard $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 0.0$): $\delta(\text{OsO}) = 617$. EI-MS (70 eV, bezgl. ^{192}Os): $m/z = 254$ ($[\text{M} - 2\text{py}]^+$, 7%), 79 ($[\text{py}]^+$, 100%). FD-MS (CH_2Cl_2 , bezgl. ^{192}Os): $m/z = 412$ ($[\text{M}]^+$, 53%), 333 ($[\text{M} - \text{py}]^+$, 100%), 254 ($[\text{M} - 2\text{py}]^+$, 45%), 158 ($[\text{py}_2]^+$, 20%).

2. Dimethyl(dioxo)(pyridin)osmium(VI) (**4a**)

Die Darstellung erfolgt analog Vorschrift 1, jedoch wird die auf das Kieselgel aufgetragene Substanz einige Stunden unter Ölpumpenvakuum gesetzt, bevor man

sie auf die Chromatographiesäule aufträgt. In diesem Arbeitsschritt wird ein Mol Pyridin aus dem Komplex entfernt. Die anschließende Chromatographie ergibt eine intensiv rote Phase. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck kann der braune Feststoff durch Sublimation im Ölpumpenvakuum bei 80 °C einem weiteren Reinigungsschritt unterworfen werden. Am Kühlfinger (wassergekühlt) schlägt sich **4a** als schwarze, luftstabile Kristalle nieder. Ausb. 300 mg (45%). Schmp. 83 °C.

Elementaranalyse: gef.: C, 25.50; H, 3.49; N, 4.58; O, 9.37. Ber. für $C_7H_{11}NO_2Os$ (331.37): C, 25.37; H, 3.35; N, 4.23; O, 9.66%. Osmometrische Molmassebestimmungen (Analytische Laboratorien GmbH, Gummersbach) in Chloroform bzw. Benzol ergeben 354 bzw. 345 g/mol, d.h. **4a** ist monomer.

Spektroskopische Daten: IR (CS_2 , cm^{-1}): 3067 w, 2955 w, 2892 m, 2803 w, 1212 m, 1068 m, 1036 m, 1010 m, 952 m, 904 vs [$\nu(Os=O)$], 752 s, 696 s, 627 m. IR (KBr, cm^{-1}): 2966 w, 2900 m, 1601 m, 1449 s, 1212 m, 1076 w, 1066 w, 1038 m, 1011 m, 940 m, 868 vs [$\nu(Os=O)$], 805 m, 757 s, 702 s, 692 m, 628 m, 561 m. 1H -NMR (400 MHz, d_6 -Benzol, 20 °C, δ -Werte in ppm gg. TMS): $\delta(py, ortho-H) = 8.35$ (m, 2H); $\delta(py, para-H) = 6.79$ (m, 1H); $\delta(py, meta-H) = 6.51$ (m, 2H); $\delta(CH_3) = 3.91$ (s, 6H). $\{^1H\}^{13}C$ -NMR (100.5 MHz, d_6 -Benzol, 20 °C): $\delta(py, ortho-C) = 147.11$; $\delta(py, para-C) = 138.96$; $\delta(py, meta-C) = 124.61$; $\delta(CH_3) = -10.74$. ^{17}O -NMR (54.2 MHz, Benzol, 20 °C, ppm gg. ext. Standard $\delta(H_2O) = 0.0$): $\delta(OsO) = 745$. EI-MS (70 eV, bezgl. ^{192}Os): $m/z = 254$ ($[M - py]^+$, 9%), 79 ($[py]^+$, 100%). FD-MS (CH_2Cl_2 , bezgl. ^{192}Os): $m/z = 333$ ($[M]^+$, 11%), 236 ($[M - py - H_2O]^+$, 100%).

3. Bis(trimethylsilylmethyl)dioxobis(pyridin)osmium(VI) (**3b**)

Bei -78 °C werden 440 mg (1.0 mmol) **2** in 10 ml THF mit 2.0 ml einer 1.0 M Lösung von Bis(trimethylsilylmethyl)zink in THF (2.0 mmol) versetzt. Man läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Wie in Vorschrift 1 tritt auch hier eine Farbvertiefung auf. Es wird Kieselgel zugegeben. Dann werden die flüchtigen Anteile vorsichtig unter reduziertem Druck entfernt. Die chromatographische Aufarbeitung erfolgt mit einem n-Pentan/Diethylether-Gemisch (1/1 Vol.-Teile). Die eluierte rotbraune Phase wird auf wenige ml aufkonzentriert. Bei Kühlung auf -35 °C bilden sich nach kurzer Zeit Kristalle. Mit zweimaliger Nachkristallisation werden insgesamt 350 mg (63%) **3b** als braune, luftstabile Kristalle erhalten. Schmelzbereich 95–105 °C.

Elementaranalyse: gef.: C, 39.04; H, 5.77; N, 4.97. Ber. für $C_{18}H_{32}N_2O_2OsSi_2$ (554.83): C, 38.97; H, 5.81; N, 5.05%.

Spektroskopische Daten: IR (CS_2 , cm^{-1}): 2948 w, 2801 w, 1241 m, 1212 w, 1068 w, 1035 w, 1010 w, 863 vs [$\nu(Os=O)$], 832 s, 752 m, 698 m. 1H -NMR (400 MHz, d_6 -Benzol, 20 °C, δ -Werte in ppm gg. TMS): $\delta(py, ortho-H) = 8.56$ (m, 4H); $\delta(py, para-H) = 6.82$ (m, 2H); $\delta(py, meta-H) = 6.57$ (m, 4H); $\delta(CH_2Si(CH_3)_3) = 4.40$ (s, 4H); $\delta(CH_2Si(CH_3)_3) = 0.25$ (s, 18H). $\{^1H\}^{13}C$ -NMR (100.5 MHz, d_6 -Benzol, 20 °C): $\delta(CH_2Si(CH_3)_3) = 5.75$; $\delta(CH_2Si(CH_3)_3) = 1.00$. EI-MS (70 eV, bezgl. ^{192}Os): $m/z = 398$ ($[M - 2py]^+$, 5%), 79 ($[py]^+$, 77%), 73 ($[Si(CH_3)_3]^+$, 100%). FD-MS (CH_2Cl_2 , bezgl. ^{192}Os): $m/z = 796$ ($[(M - 2py)_2]^+$, 1%), 556 ($[M]^+$, 2%), 477 ($[M - py]^+$, 100%), 398 ($[M - 2py]^+$, 23%).

4. Bis(trimethylsilylmethyl)dioxo(pyridin)osmium(VI) (**4b**)

4b wird erhalten, indem in Analogie zu den Vorschriften 2 und 3 das Lösungsmittel nach der Zugabe von silanisiertem Kieselgel vollständig entfernt wird und der

Feststoff noch einige Stunden in einem Hochvakuum (etwa 0.01 Pa) belassen wird. Der nach säulenchromatographischer Reinigung erhaltene Feststoff wird im Hochvakuum bei ca. 70 ° als violette Kristalle sublimiert. Ausb. etwa 50%. Schmp. 46 °C. Bei der Sublimation kann neben der violetten auch eine grüne Verbindung (Schmp. 112 °C) abgeschieden werden. Letztere entspricht laut Elementaranalyse dem um eine Pyridineinheit reicheren Komplex **3b**.

Elementaranalyse: gef.: C, 32.98; H, 5.68; N, 2.89. Ber. für $C_{13}H_{27}NO_2OsSi_2$ (475.73): C, 32.82; H, 5.72; N, 2.94%.

Spektroskopische Daten: IR (CS_2 , cm^{-1}): 2949 w, 2802 w, 1244 m, 1068 w, 1036 w, 1010 w, 896 vs [$\nu(Os=O)$], 837 s br, 752 w, 698 w. 1H -NMR (400 MHz, d_6 -Benzol, 20 °C, δ -Werte in ppm gg. TMS): δ (py, *ortho*-H) = 8.28 (m, 2H); δ (py, *para*-H) = 6.80 (m, 1H); δ (py, *meta*-H) = 6.51 (m, 2H); $\delta(CH_2Si(CH_3)_3) = 4.46$ (s, 4H); $\delta(CH_2Si(CH_3)_3) = 0.22$ (s, 18H). 1H -NMR (d_8 -Toluol, -90 °C): $\delta(CH_2) = 5.01/3.93$ (2 × s), $\delta(CH_3) = 0.51/0.02$ (2 × s); Koaleszenz bei -65 ± 5 °C. $\{^1H\}^{13}C$ -NMR (100.5 MHz, d_6 -Benzol, 20 °C): δ (py, *ortho*-C) = 147.31; δ (py, *para*-C) = 138.72; δ (py, *meta*-C) = 124.34; $\delta(CH_2Si(CH_3)_3) = 2.49$; $\delta(CH_2Si(CH_3)_3) = 0.40$. EI-MS (70 eV): identisch mit **3b**.

5. Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der Komplexe **3a** und **3b**

Zur röntgenkristallographischen Untersuchung von **3a** bzw. **3b** wurden rotbraune Quaderbruchstücke mit den Maßen $0.64 \times 0.38 \times 0.36$ mm bzw. $0.46 \times 0.25 \times 0.20$ mm verwendet (Tab. 5). **3a** und **3b** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Int. Tab. Nr. 14). Die Gitterkonstanten wurden durch least-squares Verfeinerung von je 25 Reflexlagen bei hohen Beugungswinkeln erhalten ($43.5^\circ \leq 2\theta \leq 47.6^\circ$ bzw. $36.00^\circ \leq 2\theta \leq 41.07^\circ$). Die Intensitätsdaten von 2695 bzw. 4770 Reflexen, $h(-7/7)$, $k(0/17)$, $l(0/16)$ bzw. $h(0/12)$, $k(0/14)$, $l(-22/22)$ im Winkelbereich für θ von 1.0 bis 25.0 °, wurden auf einem CAD4-Einkristalldiffraktometer (Enraf-Nonius) mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.7107$ pm) bei 23 ± 3 °C gemessen. Es erfolgte eine empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 94.5$ bzw. 53.3 cm^{-1}) mit 9 bzw. 7 Reflexen bei χ -Werten größer 80 °. Eine Zersetzung der Kristalle konnte während der Messungen nicht festgestellt werden. Mit der Patterson-Methode konnten die Lagen der Osmiumatome ermittelt werden. Anschließende "Least-Squares"-Verfeinerungen und Differenz-Fouriersynthesen erbrachten in beiden Fällen die Lagen aller Sauerstoff-, Stickstoff-, Kohlenstoff- und Siliziumatome. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierter Position, $d(C-H) = 95$ pm, berechnet und in die Strukturfaktorberechnung miteinbezogen aber nicht verfeinert. Zur Verfeinerung wurden alle unabhängigen Reflexe mit $I/\sigma(I) > 2.0$ bzw. 1.0 verwendet. Die Strukturverfeinerungen konvergierten bei $R = 0.035$ und $R_w = 0.030$ ($R = 0.041$, $R_w = 0.023$) [14*].

6. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Komplexes **4a**

Ein Bruchstück ($0.38 \times 0.26 \times 0.20$ mm) von rotbraunen Prismen des Komplexes **4a** wurde röntgenkristallographisch untersucht, wobei über 77.3 h Meßzeit im Temperaturbereich von 23 ± 3 °C eine Zersetzung von 18.9% (Intensitätskorrektur)

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 5

Kristallographische Daten der neuen Alkylosmium(VI)-oxide **3a**, **3b**, **4a** und **4b** (vgl. Schema 2)

	3a	3b	4a	4b
Kristall-Parameter				
Empirische Formel	C ₁₂ H ₁₆ N ₂ O ₂ Os	C ₁₈ H ₃₂ N ₂ O ₂ OsSi ₂	C ₂₁ H ₃₃ N ₃ O ₆ Os ₃	C ₁₃ H ₂₇ NO ₂ OsSi ₂
Formelgewicht	410.5 u	554.8 u	994.1 u	475.7 u
Kristallfarbe	rotbraune Quader	rotbraune Quader	rotbraune Prismen	violette Plättchen
Kristalldimension, mm	0.64 × 0.38 × 0.36	0.46 × 0.25 × 0.20	0.38 × 0.26 × 0.20	0.15 × 0.10 × 0.02
Temperatur, °C	23 ± 3	23 ± 3	23 ± 3	23 ± 3
Raumgruppe	monoklin P ₂ ₁ /c (Int. Tab. Nr. 14)	monoklin P ₂ ₁ /c (Int. Tab. Nr. 14)	triklin P $\bar{1}$ (Int. Tab. Nr. 2)	monoklin P ₂ ₁ /c (Int. Tab. Nr. 14)
a, pm	674.0(1)	1026.1(3)	972.6(1)	1550.7(3)
b, pm	1479.4(2)	1238.9(3)	1090.9(1)	1388.4(2)
c, pm	1355.1(2)	1926.8(2)	1415.0(1)	1919.5(3)
α , grad			85.032(8)	
β , grad	92.267(8)	92.50(3)	76.41(1)	111.07(4)
γ , grad			67.71(1)	
Z	4	4	2	8
V, pm ³	1350 × 10 ⁶	2447 × 10 ⁶	1350 × 10 ⁶	3856 × 10 ⁶
ρ (ber.), g/cm ³	2.02	1.51	2.44	1.64
F(000)	776	1096	912	1856
λ (Mo-K α), pm	71.07	71.07	71.07	71.07
Meßparameter				
Scan-Zeit, s	max. 60	max. 60	max. 60	max. 120
Scan-Breite, grad	(1.00 + 0.30tg θ) ± 25%	(0.90 + 0.30tg θ) ± 25%	(0.90 + 0.30tg θ) ± 25%	(1.40 + 0.30tg θ) ± 25%
Gemessene Reflexe	2695	4770	5028	5819
h, k, l	(-7/7), (0/17), (0/16)	(0/12), (0/14), (-22/22)	(-11/0), (-12/12), (-16/16)	(-17/0), (0/15), (-21/21)
Unabhängige Reflexe	2082	3527	4394	4141
zur Verf. benutzt	1845 mit I > 2.0 σ (I)	3165 mit I > 1.0 σ (I)	4394 mit I > 0.0	3307 (sin θ / λ < 0.5)
Reflexe/Parameter	11.9	13.9	14.7	9.9
Verfeinerung				
Absorptionskorrektur	empirisch	empirisch	empirisch	empirisch
μ , cm ⁻¹	94.5	53.3	114.5	67.5
Verf. Parameter	155	227	299	333
R ^a	0.035	0.041	0.048	0.076
R _w ^b	0.030	0.023	0.042	0.033
Goodness of fit ^c	2.964	1.601	3.951	1.860
Restelektronen- dichte (e/Å ³)	+1.10/-1.10	+0.71/-0.72	+2.58/-2.77	+1.78/-1.74

^a $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. ^b $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$. ^c $GOF = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (NO - NV)^2]^{1/2}$.

festzustellen war. Die Gitterkonstanten in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$ (Int. Tab. Nr. 2) wurden anhand von 25 Reflexlagen mit 43.7° ≤ 2θ ≤ 49.3° bestimmt. Im Winkelbereich 1° ≤ θ ≤ 25° wurden 5028 Reflexe mit h(-11/0), k(-12/12) und l(-16/16) untersucht. Die Messung erfolgte an einem CAD4-Einkristalldiffraktometer (Enraf-Nonius) mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.7107$ pm). Man korrigierte die

Absorption empirisch mittels 8 Reflexen bei $\chi > 80^\circ$ ($\mu = 141.5 \text{ cm}^{-1}$). Die Lösung und Verfeinerung erfolgten wie in (5) beschrieben. Es wurden 4394 unabhängige Reflexe mit $I > 0.0$ zur Verfeinerung benutzt. Letztere konvergierte zu $R = 0.048$ und $R_w = 0.042$ [14*].

7. Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Komplexes 4b

Ein violettes Plättchen ($0.15 \times 0.10 \times 0.02 \text{ mm}$) des Komplexes 4b wurde röntgenkristallographisch untersucht. Die Gitterkonstanten in der triklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Int. Tab. Nr. 14) wurden anhand von 25 Reflexlagen mit $25.5^\circ \leq 2\theta \leq 32.7^\circ$ bestimmt. Die Messung erfolgte an einem CAD4-Einkristalldiffraktometer (Enraf-Nonius) mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.7107 \text{ pm}$). Die Absorptionskorrektur wurde empirisch mittels 4 Reflexen bei $\chi > 80^\circ$ durchgeführt. Über 155.6 h Meßzeit im Temperaturbereich von $23 \pm 3^\circ\text{C}$ wurde eine Zersetzung von 26.1% (Intensitätskorrektur) festgestellt. Die Lösung und Verfeinerung erfolgten wie in (5) beschrieben. Bedingt durch die schwache Streukraft des Kristalls sind Reflexe bei hohen Beugungswinkeln trotz der langen Meßzeit stark fehlerbehaftet und wurden deshalb bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt ($\sin\theta/\lambda < 0.5$). Die Qualität der Strukturbestimmung ist dadurch beeinträchtigt. So konnten zwei Kohlenstoffatome nur mit isotropen Auslenkungsparametern verfeinert werden [14*].

Die Atomformfaktoren für Neutralatome wurden Ref. [15] entnommen, die anomale Dispersion wurde berücksichtigt [16]. Die Rechnungen zur Strukturermittlung erfolgten im Programmsystem STRUX-III [17] mit den Programmen SDP [18], ORTEP [19] und SCHAKAL [20] auf Rechnern der Typen MicroVAX 3100 bzw. VAX 8200.

Dank

Wir danken der Degussa AG für Chemikalienspenden und dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium (S.J.E.), das diese Arbeit ermöglicht hat.

Literatur und Anmerkungen

- 1 W.A. Herrmann, C.C. Romao, P. Kiprof, J. Behm, M.R. Cook und M. Taillefer, *J. Organomet. Chem.*, 413 (1991) 11.
- 2 (a) W.A. Herrmann, S.J. Eder, P. Kiprof, K. Rypdal und P. Watzlowik, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 1460; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 1445; (b) K. Rypdal, W.A. Herrmann, S.J. Eder, R.W. Albach, P. Watzlowik, H. Bock und B. Solouki, *Organometallics*, im Druck; (c) R.W. Marshman, W.S. Bigham, S.R. Wilson und P.A. Shapley, *Organometallics*, 9 (1990) 1341; (d) A.S. Alves, D.S. Moore, R.A. Andersen, G. Wilkinson, *Polyhedron*, 1 (1982) 83.
- 3 (a) P. Stavropoulos, P.G. Edwards, T. Behling, G. Wilkinson, M. Motevalli und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 169; (b) C.J. Longley, P.D. Savage, G. Wilkinson, B. Hussain und M.B. Hursthouse, *Polyhedron*, 7 (1988) 1079.
- 4 B.S. McGilligan, J. Arnold, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates und M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990) 2465.
- 5 (a) R. Criegee, *Liebigs Ann. Chem.*, 522 (1936) 75; (b) R. Criegee, B. Marchand und B. Wannowius, *Liebigs Ann. Chem.*, 550 (1942) 99.
- 6 (a) C. Zhang, E.O. Schlemper und G.N. Schrauzer, *Organometallics*, 9 (1990) 1016; (b) C. Zhang, X. Zhang, N.H. Liu, G.N. Schrauzer und E.O. Schlemper, *Organometallics*, 9 (1990) 1307.
- 7 (a) J.M. Mayer, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 3899; (b) W.A. Nugent und J.M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley Interscience, New York, 1988.

- 8 W.A. Herrmann, J.G. Kuchler, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck und P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.*, 372 (1989) 351.
- 9 W.A. Herrmann, C.C. Romao, R.W. Fischer, C. de Méric de Bellefon und P. Kiprof, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 183; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 185.
- 10 (a) B.A. Cartwright, W.P. Griffith, M. Schröder und A.C. Skapski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 853; (b) M. Schröder, A.J. Nielson und W.P. Griffith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1607.
- 11 (a) R.H. Holm, *Chem. Rev.* 87 (1987) 1401; (b) S. Perrier und J.K. Kochi, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 4165; (c) J.C. Dobson, K.J. Takeuchi, D.W. Pipes, D.A. Geselowitz und T.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 2357; (d) G.F. Ciani, G. D'Alfonso, P.F. Romiti, A. Sironi und M. Freni, *Inorg. Chim. Acta*, 72 (1983) 29.
- 12 R.M. Pearlstein, B.K. Blackburn, W.M. Davis und K.B. Sharpless, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 710; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 639.
- 13 W.A. Herrmann, S.J. Eder und P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.*, 412 (1991) 407.
- 14 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen von **3a** und **4a** bzw. **3b** und **4b** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54862 bzw. CSD-55353, der Autoren und Zeitschriftenzitate angefordert werden.
- 15 D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, 1974, Vol. IV, Tab. 2.2.B.
- 16 D.T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, 1974, Vol IV, Tab. 2.3.1.
- 17 R.E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, P. Kiprof und E. Herdtweck, *STRUX-III*, Ein Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten, Universität Marburg, 1980, und Technische Universität München, 1985, 1989.
- 18 B.A. Frenz, *The Enraf-Nonius CAD4 SDF System*, Computing in Crystallography, Delft University Press, Delft, 1978.
- 19 C. K. Johnson, *ORTEP*, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge National Laboratories, Tennessee, 1965.
- 20 E. Keller, *SCHAKAL*, Ein Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Kristallographisches Institut, Universität Freiburg, 1986/1988.