

JOM 23142

Stereoselektive Bildung von Organoosmium-Komplexen mit Aminocarboxylat-Liganden

Helmut Werner, Thomas Daniel, Oliver Nürnberg, Wolfgang Knaup und Uwe Meyer [†]

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, W-8700 Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 17. Juli 1992)

Abstract

The chelate osmium complexes $(C_6H_6Os[OC(O)CH(R)NH_2(P^iPr_3)]X)$ (3, 4) and $(C_6H_6Os[OC(O)CH(R)NH_2(PMe^tBu_2)]X)$ (5–7) have been prepared almost quantitatively from $[C_6H_6Os(PR_3)_2I_2]$ precursors and α -aminocarboxylates. Owing to the NMR spectroscopic data, for L-alaninate as substrate one diastereoisomer and for D/L-phenylalaninate one pair of enantiomers is preferentially formed. The X-ray structural analysis of 6 (R = CH₃; X = I) confirms the presence of the $R_M S_C$ diastereoisomer in the crystal lattice. The reaction of the five-coordinate chloro(hydrido)metal compounds $[MHCl(CO)(PMe^tBu_2)_2]$ (M = Ru, Os) with glycinate and D/L-phenylalaninate gives the octahedral complexes $(MH[OC(O)CH(R)NH_2(CO)(PMe^tBu_2)_2])$ (10–12) in 75–85% yield.

Zusammenfassung

Die Chelatosmium-Komplexe $(C_6H_6Os[OC(O)CH(R)NH_2(P^iPr_3)]X)$ (3, 4) und $(C_6H_6Os[OC(O)CH(R)NH_2(PMe^tBu_2)]X)$ (5–7) werden praktisch quantitativ durch Umsetzung von $[C_6H_6Os(PR_3)_2I_2]$ mit α -Aminocarboxylaten erhalten. Wie die NMR-Daten zeigen, wird für L-Alaninat als Reaktionspartner bevorzugt nur ein Diastereomer und für D/L-Phenylalaninat nur ein Enantiomerenpaar gebildet. Die Strukturanalyse von 6 (R = CH₃, X = I) bestätigt das Vorliegen des $R_M S_C$ -Diastereomers im Kristallgitter. Die Reaktion der fünffach koordinierten Chloro(hydrido)metall-Verbindungen $[MHCl(CO)(PMe^tBu_2)_2]$ (M = Ru, Os) mit Glycinat und D/L-Phenylalaninat liefert die oktaedrischen Komplexe $(MH[OC(O)CH(R)NH_2(CO)(PMe^tBu_2)_2])$ (10–12) mit einer Ausbeute von 75–85%.

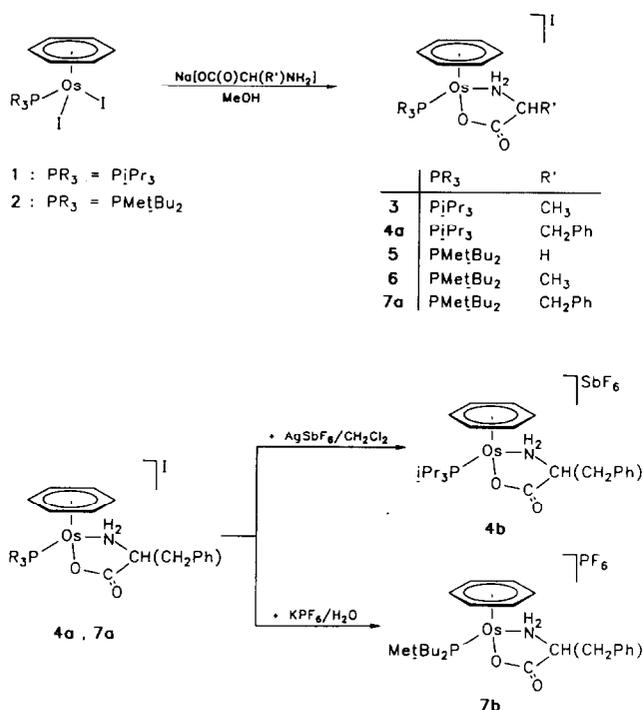
Als geeignete Ausgangssubstanzen zur Synthese von Metallkomplexen mit einem asymmetrisch substituierten Zentralatom unter Bevorzugung eines der beiden optischen Isomeren haben sich Aminosäuren bzw. ihre Anionen erwiesen [1]. Ihr Vorzug ist, daß sie selbst über ein stereogenes Zentrum verfügen und auch leicht in enantiomerenreiner Form zugänglich sind. Über die Darstellung von Komplexen mit Aminocarboxylat-Anionen als Chelatliganden existieren bereits zahlreiche Untersuchungen [1,2]. Dabei geht man häufig von Halogenometall-Verbindungen aus, die im Sinne eines Austausches von Cl^- (Br^- , I^-) gegen $H_2NCH(R)CO_2^-$ mit Salzen von Aminosäuren

umgesetzt werden. Anknüpfend an eine frühere Studie von Dersnah und Baird [3] haben Beck und Mitarbeiter kürzlich gezeigt [4], daß der Chloro-verbrückte Zweikernkomplex $[C_6H_6RuCl_2]_2$ mit Prolin, phenylalanin *etc.* unter recht hoher Diastereoselektivität zu den Neutralverbindungen $(C_6H_6-Ru[OC(O)CH(R)NH_2]Cl)$ reagiert. Ähnliche Untersuchungen mit L-Alanin, Histidin, Penicillamin und Triglycin wurden etwa gleichzeitig von Sheldrick und Heeb [5] sowie von Oro *et al.* [6] durchgeführt.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Reaktionen von einkernigen Benzolosmium-Komplexen $[C_6H_6Os(PR_3)_2I_2]$ und von fünffach koordinierten elektronisch ungesättigten Ruthenium- und Osmiumverbindungen des Typs $[MHCl(CO)(PMe^tBu_2)_2]$ mit Aminocarboxylaten. Wir haben bereits darüber berichtet, daß beide Verbindungstypen mit Oximen

Correspondence to: Prof. Dr. H. Werner.

[†] In memoriam Heiko Otto.



Schema 1.

und Oximaten reagieren [7,8] und auf dem Umweg über Oximat-Chelatkomplexe auch Azavinylidenmetall-Verbindungen mit der linearen Baueinheit $\text{M}=\text{N}=\text{CRR}'$ zugänglich sind. Hervorzuheben von den hier beschriebenen Ergebnissen ist, daß die Umsetzung der Aromatenosmium-Komplexe $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{PR}_3)_2\text{I}_2]$ mit den Anionen der α -Aminosäuren hochstereoselektiv verläuft und bevorzugt zur Bildung eines Diastereomeren (für L-Alanin) bzw. eines Enantiomerenpaares (für D/L-Phenylalanin) führt.

1. Reaktionen der Aromatenkomplexe $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{PR}_3)_2\text{I}_2]$ mit Aminocarboxylaten

Bei Zugabe einer äquimolaren Menge des Natriumsalzes von Glycin, L-Alanin oder D/L-Phenylalanin zu einer Suspension von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2\text{I}_2]$ (1) oder $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{PMe}^t\text{Bu}_2)_2\text{I}_2]$ (2) in Methanol entsteht eine hellgelbe Lösung, aus der nach Abziehen des Solvens und extraktiver (teilweise chromatographischer) Aufarbeitung gelbe Kristalle isoliert werden. Die Ausbeute ist fast ausnahmslos 90–95%. Die Komplexe 3, 4a, 5, 6 und 7a (siehe Schema 1), deren Zusammensetzung durch Elementaranalysen und Leitfähigkeitsmessungen gesichert ist, lassen sich ohne merkliche Zersetzung an Luft handhaben und bei Raumtemperatur unter Schutzgasatmosphäre über Monate lagern. Von den spektroskopischen Daten (für genaue Angaben siehe Experimentalteil) ist hervorzuheben, daß in den ^1H -

^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren der isolierten Aminocarboxylato-Verbindungen 3, 4a, 6 und 7a kein Hinweis auf das Vorliegen von zwei Diastereomeren bzw. zwei Enantiomerenpaaren gefunden werden kann. Dies steht im Gegensatz zu den Untersuchungen von Baird [3] und Beck [4], die bei der Synthese der Neutralkomplexe $\{(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{M}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}(\text{R})\text{NH}_2]\text{Cl}\}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) und $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Ru}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}(\text{R})\text{NH}_2]\text{Cl}]$ aus chiralen Aminocarboxylaten praktisch immer beide Diastereomere, wenn auch nicht im Verhältnis 1/1, erhielten.

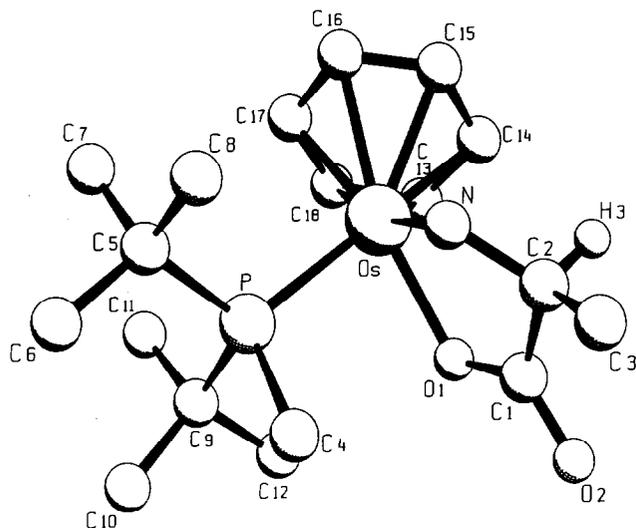
Auffällig ist das Löslichkeitsverhalten der Iodo-Salze 3, 4a, 5, 6 und 7a. Während sie sich in Wasser, Methanol und DMSO gut bis sehr gut lösen, gelingt es mit Nitromethan (einem für ionische Übergangsmetallverbindungen ebenfalls häufig verwendeten polaren Solvens) nur schwer, selbst verdünnte Lösungen zu erhalten. Bei deren Konzentration läßt sich aber nicht nur eine Zunahme an Bodensatz, sondern auch ein konstantes Ansteigen der Substanzmenge in Lösung feststellen. Werden die unlöslichen Bestandteile, z.B. durch Zentrifugieren, entfernt, so findet solange ein stetes Ausflocken statt, bis erneut eine stark verdünnte Lösung vorliegt. In CH_2Cl_2 , einem für kationische wie neutrale Osmium(II)-Halbsandwichkomplexe gleichermaßen geeigneten Solvens, sind die Verbindungen 3, 4a, 5, 6 und 7a wiederum gut löslich.

Diese Befunde können dahingehend gedeutet werden, daß in Nitromethan ein Gleichgewicht zwischen der kationischen und einer neutralen Form vorliegt, in der das Iodid mit dem Metallzentrum in Wechselwirkung tritt. Eine derartige Spezies scheint in besser koordinierenden Lösungsmitteln, möglicherweise zugunsten eines Solvens-Komplexes, nicht aufzutreten [3,4]. In diese Richtung weisen auch die Werte der Äquivalentleitfähigkeit hin. Während in Nitromethan Werte von ca. $50 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ gemessen werden, liegen diese in Wasser oder MeOH zwischen 70 und $80 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$, d.h. im für 1:1-Elektrolyte üblichen Bereich.

Zur Sicherstellung dieser Aussage haben wir die Komplexsalze 4b und 7b hergestellt (siehe Schema 1), in denen das Iodid-Anion gegen SbF_6^- bzw. PF_6^- ersetzt ist. Bei Verwendung von KPF_6 ist es wichtig, in Wasser zu arbeiten, da sonst kein Austausch eintritt. Die Äquivalentleitfähigkeit Λ von 4b und 7b ist mit $71 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ deutlich höher als diejenige von 4a und 7a und stützt damit die oben geführte Argumentation.

2. Molekülstruktur von $\{[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2](\text{PMe}^t\text{Bu}_2)]\}$ (6)

Da aufgrund der spektroskopischen Daten nicht entschieden werden kann, welches der beiden

Abb. 1. Molekülstruktur des Kations von **6**.

möglichen Diastereomeren bei den Umsetzungen von **1** und **2** mit dem Natriumsalz von L-Alanin entsteht, wurde von **6** eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 1 gezeigt; die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Liganden ordnen sich erwartungsgemäß pseudooktaedrisch um das Metallzentrum, wobei der Benzolring drei Koordinationsstellen besetzt und die Bindungswinkel im Os-(P,N,O)-Gerüst kleiner als 90° sind.

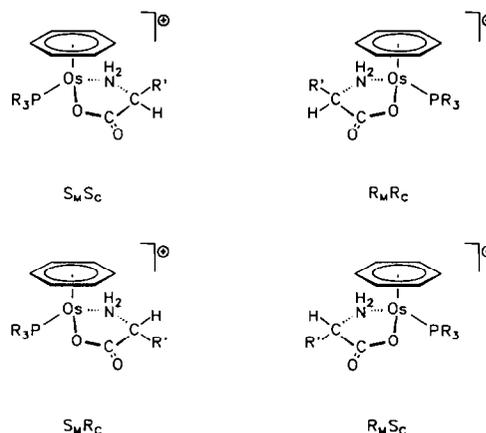
Die Os-C(C₆H₆)-Abstände variieren zwischen 2.191(8) und 2.246(8) Å und spiegeln den unterschiedlichen *trans*-Einfluß des Phosphan- und des Aminocarboxylat-Liganden wider. Der kürzeste Os-C-Abstand wird dabei für die Bindung *trans* zum Phosphoratom (d. h. zu C14) gefunden. Die Bindungslängen und -winkel in der M[OC(O)CH(CH₃)NH₂]-Grup-

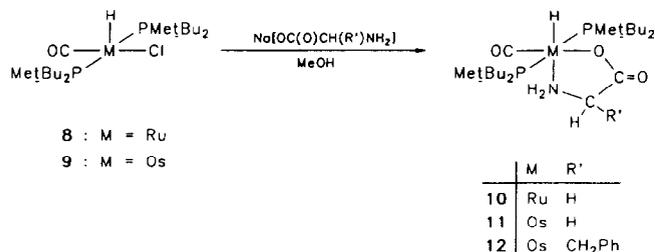
pierung sind denen vergleichbarer Verbindungen wie z.B. {C₆H₆Ru[OC(O)C₄H₄N]Cl} [4] oder {Ru[OC(O)CH(CH₃)NH₂]₂(PPh₃)₂} [9] ähnlich. Bemerkenswert ist allerdings die "envelope"-Konformation des Chelat-Fünfrings mit dem NH₂-Rest an der Spitze; der Winkel zwischen der Ebene Os-O1-C1-C2, aus der das Osmium nur minimal herausragt, und der Ebene Os-N-C2 beträgt 141°.

Geht man davon aus, daß das optisch aktive C-Atom des Aminocarboxylat-Liganden in **6** die *S*-Konfiguration besitzt, so muß das stereogene Metallzentrum *R*-konfiguriert sein (Bezeichnung nach Lit. 10, 11). Bestätigt wird die absolute Konfiguration am Os- und am C2-Atom durch den Effekt der "anormalen Dispersion". Während für das in Abb. 2 gezeigte R_MS_C-Diastereomere eine Übereinstimmung von *R* = 0.022 (*R*_w = 0.027) gefunden wird, beträgt der *R*-Wert für die S_MR_C-Form lediglich 0.042 (*R*_w = 0.051). Es wird also, wie aus der Betrachtung von Molekülmodellen hervorgeht, das sterisch weniger anspruchsvolle und damit thermodynamisch wahrscheinlicher günstigere Diastereomer gebildet, in dem der am stereogenen Kohlenstoffatom des Alaninat-Liganden gebundene Alkylrest vom Metall wegzeigt. Entsprechendes gilt vermutlich auch für das aus **1** bzw. **2** und dem Natriumsalz von D/L-Phenylalanin erhaltene Enantiomerenpaar der Komplexe **4a** und **7a**. Von **7a** wurde ebenfalls eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt, doch lieferte sie wegen unregelmäßig eingelagerter Solvensmoleküle kein voll zufriedenstellendes Resultat [12]. Es läßt sich jedoch trotz fehlender abschließender Verfeinerung eindeutig das Vorliegen des R_MS_C/S_MR_C-Enantiomerenpaares (siehe Abb. 2) erkennen.

TABELLE 1. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von **6** (Standardabweichungen in Klammern)

Os-P	2.411(2)	Os-C(17)	2.206(8)
Os-O(1)	2.097(4)	Os-C(18)	2.246(8)
Os-N	2.158(6)	O(1)-C(1)	1.297(8)
Os-C(13)	2.204(9)	O(2)-C(1)	1.226(8)
Os-C(14)	2.191(8)	N-C(2)	1.457(8)
Os-C(15)	2.21(1)	C(1)-C(2)	1.53(1)
Os-C(16)	2.235(8)	C(2)-C(3)	1.53(1)
P-Os-O(1)	84.4(2)	P-Os-N	87.7(2)
O(1)-Os-N	76.3(2)	Os-O(1)-C(1)	117.5(4)
Os-N-C(2)	108.3(4)	O(1)-C(1)-O(2)	123.4(6)
O(1)-C(1)-C(2)	115.3(6)	O(2)-C(1)-C(2)	121.2(6)
N-C(2)-C(1)	108.4(6)	N-C(2)-C(3)	112.6(6)
C(1)-C(2)-C(3)	114.3(6)		

Abb. 2. Mögliche Diastereomere für kationische Komplexe des Typs (C₆H₆Os[OC(O)CH(R')NH₂](PR₃)⁺).



Schema 2.

3. Synthese der Aminocarboxylat(hydrido)-Komplexe $\{MH[OC(O)CH(R)NH_2](CO)(PMe^tBu_2)_2\}$

Die im Gegensatz zu den Komplexen 3–7 keinen Arenliganden enthaltenden Verbindungen 10–12 werden aus den Chloro(hydrido)-Vorstufen 8, 9 und den Natriumsalzen von Glycin bzw. D/L-Phenylalanin in Methanol dargestellt. Die Ausbeuten für die in Form farbloser, wenig luftempfindlicher Kristalle isolierten Produkte sind recht gut und betragen 75–85%. Elementaranalysen und Massenspektren bestätigen die in Schema 2 angegebene Zusammensetzung. Charakteristisch in den IR-Spektren ist eine intensive $\nu(CO)$ -Bande bei 1870–1890 cm^{-1} sowie eine schwächere Absorption bei 2100–2200 cm^{-1} , die der M–H-Valenzschwingung zuzuordnen ist.

Bemerkenswert sind die NMR-Daten des aus Phenylalanin gebildeten Komplexes 12. Die Phosphorkerne der *trans*-ständigen Phosphane sind chemisch und magnetisch nicht äquivalent und liefern im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signalmuster, das einem AB-Spinsystem entspricht. Symmetriebedingt ergeben auch die Protonen der zueinander diastereotopen *t*-Butylgruppen der Phosphane jeweils einen doppelten Signalsatz. Man beobachtet somit für die *t*-Butyl-Protonen vier und für die Methyl-Protonen zwei virtuelle Triplets. Ebenso tritt im ^{13}C -NMR-Spektrum von 12 für die C_4H_9 - und die CH_3 -Kohlenstoffatome ein doppelter Signalsatz auf. An der chelatartigen Bindung des Aminocarboxylats und der oktaedrischen Koordination des Metallzentrums besteht daher kein Zweifel.

4. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in Schlenkrohrtechnik durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen $[C_6H_6Os(P^iPr_3)_2I_2]$ (1) [13], $[C_6H_6Os(PMe^tBu_2)_2I_2]$ (2) [14] und $[MHCl(CO)(PMe^tBu_2)_2]$ (8, 9) [15,16] wurden nach Literaturangabe hergestellt. Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden mit DTA bestimmt, Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan durchgeführt.

4.1. Darstellung von $\{C_6H_6Os[OC(O)CH(CH_3)NH_2](P^iPr_3)_2\}I$ (3)

Eine Suspension von 418 mg 1 (0.61 mmol) in 10 ml Methanol wird mit 70 mg des Natriumsalzes von L-Alanin (0.63 mmol) versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene gelbe Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 20 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Von dem Extrakt wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Man erhält einen gelben mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute 378 mg (96%); Schmp. 137°C (Zers.). Äquivalentleitfähigkeit Λ 45 $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$. (Gef.: C, 34.06; H, 5.61; N, 2.06. $C_{18}H_{33}INO_2OsP$ ber.: C, 33.60; H, 5.17; N, 2.18%.) IR (CH_2Cl_2): $\nu(NH)$ 3290 und 3140, $\nu(C=O)$ 1660 cm^{-1} . 1H -NMR (CD_3NO_2 , 400 MHz): δ 8.38 (s, br; 1H; ein H von NH_2), 6.33 (s; 6H; C_6H_6), 3.64 (m; 2H; ein H von NH_2 und NCH), 2.52 (m; 3H; PCH CH_3), 1.33 (dd; $J(PH)$ 13.5, $J(HH)$ 7.1 Hz; 9H; PCH CH_3), 1.32 (dd; $J(PH)$ 14.1, $J(HH)$ 7.0 Hz; 9H; PCH CH_3), Signal der $NCCH_3$ -Protonen von Signalen der PCH CH_3 -Protonen verdeckt. ^{13}C -NMR (CD_3NO_2 , 100.6 MHz): δ 180.77 (s; CO_2), 79.93 (d; $J(PC)$ 2.5 Hz; C_6H_6), 57.14 (s; $NCCH_3$), 27.01 (d; $J(PC)$ 26.6 Hz; PCH CH_3), 23.26 (s; $NCCH_3$), 20.46 und 19.68 (jeweils s; PCH CH_3). ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , 36.2 MHz): δ 9.22 (s).

[Hinweis: Falls der Komplex 3 nach der Umkristallisation noch nicht völlig analysenrein ist, so kann eine weitere Reinigung durch Chromatographie an Al_2O_3 (neutral, Aktiv.-Stufe V, Säulenhöhe 0.5 cm) mit CH_2Cl_2 als Laufmittel durchgeführt werden. Hierbei treten allerdings erhebliche Ausbeuteverluste ein. Diese Anmerkung gilt auch für die Komplexe 4a, 5 und 6.]

4.2. Darstellung von $\{C_6H_6Os[OC(O)CH(CH_2Ph)NH_2](P^iPr_3)_2\}I$ (4a)

Analog wie für 3 beschrieben, ausgehend von 458 mg 1 (0.67 mmol) und 130 mg des Natriumsalzes von D/L-Phenylalanin (0.69 mmol). Man isoliert ein gelbes mikrokristallines Pulver. Ausbeute 449 mg (93%); Schmp. 159°C (Zers.). Äquivalentleitfähigkeit Λ 46 $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$. (Gef.: C, 39.87; H, 5.20; N, 1.85. $C_{24}H_{37}INO_2OsP$ ber.: C, 40.01; H, 5.18; N, 1.95%.) IR (KBr): $\nu(NH)$ 3285 und 3170, $\nu(C=O)$ 1655 cm^{-1} . 1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ 8.91 (s, br; 1H; ein H von NH_2), 7.40 und 7.25 (jeweils m; 5H; C_6H_5), 6.23 (s; 6H; C_6H_6), 3.88 (m; 1H; NCH), 3.60 (s, br; 1H; ein H von NH_2), 3.38 (m; 2H; $NCCH_2$), 1.61 (m; 3H; PCH CH_3), 1.09 (dd; $J(PH)$ 13.2, $J(HH)$ 7.1 Hz; 9H; PCH CH_3), 0.96 (dd; $J(PH)$ 14.3, $J(HH)$ 7.1 Hz; 9H; PCH CH_3). ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz): δ 176.74 (s; CO_2), 134.36, 130.95, 128.44 und 127.42 (jeweils s;

C_6H_5), 78.10 (d; $J(PC)$ 2.4 Hz; C_6H_6), 60.06 (s; NCH), 37.25 (s; $NCCH_2$), 25.23 (d; $J(PC)$ 26.5 Hz; $PCHCH_3$), 19.68 (s; $PCHCH_3$), 18.35 (d; $J(PC)$ 2.5 Hz; $PCHCH_3$). ^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , 36.2 MHz): δ 10.25 (s).

4.3. Darstellung von $\{C_6H_6Os[OC(O)CH(CH_2-Ph)NH_2](P^iPr_3)\}SbF_6$ (4b)

Eine Lösung von 129 mg **4a** (0.18 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit einer Lösung von 62 mg $AgSbF_6$ (0.18 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach 10 min Rühren wird die entstandene gelbe Suspension im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 20 ml Nitromethan extrahiert. Der Extrakt wird im Vakuum vom Solvens befreit, der Rückstand zweimal mit je 5 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält einen gelben mikrokristallinen Feststoff. Ausbeute 138 mg (92%); Schmp. 174°C (Zers.). Äquivalentleitfähigkeit Λ 71 $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$. (Gef.: C, 35.01; H, 4.65; N, 1.70. $C_{24}H_{37}F_6NO_2OsPSb$ ber.: C, 34.79; H, 4.50; N, 1.69%.) IR (KBr): $\nu(NH)$ 3300 und 3240, $\nu(C=O)$ 1645 cm^{-1} . 1H -NMR (CD_3NO_2 , 400 MHz): δ 7.37 (m; 5H; C_6H_5), 6.79 (s, br; 1H; ein H von NH_2), 6.19 (s; 6H; C_6H_6), 4.01 (m; 1H; NCH), 3.86 (s, br; 1H; ein H von NH_2), 3.43 und 3.07 (jeweils m; je 1H; $NCCH_2$), 1.80 (m; 3H; $PCHCH_3$), 1.16 (dd; $J(PH)$ 13.2, $J(HH)$ 7.1 Hz; 9H; $PCHCH_3$), 1.03 (dd; $J(PH)$ 14.2, $J(HH)$ 7.0 Hz; 9H; $PCHCH_3$). ^{13}C -NMR (CD_3NO_2 , 100.6 MHz): δ 178.34 (s; CO_2), 136.02, 132.14, 130.62 und 129.69 (jeweils s; C_6H_5), 80.18 (d; $J(PC)$ 2.1 Hz; C_6H_6), 62.36 (s; NCH), 39.05 (s; $NCCH_2$), 26.93 (d; $J(PC)$ 26.7 Hz; $PCHCH_3$), 20.59 (s; $PCHCH_3$), 19.41 (d; $J(PC)$ 2.0 Hz; $PCHCH_3$). ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , 36.2 MHz): δ 10.76 (s).

4.4. Darstellung von $\{C_6H_6Os[OC(O)CH_2NH_2](PMe^tBu_2)\}I$ (5)

Eine Suspension von 175 mg **2** (0.25 mmol) in 10 ml Methanol wird mit 29 mg Natriumglycinat (0.30 mmol) versetzt und 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie für **3** beschrieben. Man erhält einen gelben Feststoff. Ausbeute 123 mg (78%). Äquivalentleitfähigkeit Λ 58 $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$. (Gef.: C, 32.82; H, 4.60; N, 1.86. $C_{17}H_{31}INO_2OsP$ ber.: C, 32.44; H, 4.96; N, 2.22%.) IR (CH_2Cl_2): $\nu(NH)$ 3260, $\nu(C=O)$ 1645 cm^{-1} . 1H -NMR (CD_3OD , 90 MHz): δ 7.79 (m; 1H; ein H von NH_2), 6.37 (d; $J(PH)$ 0.3 Hz; C_6H_6), 3.65 (m; 2H; CH_2), 1.35 (d; $J(PH)$ 14.0 Hz; 9H; $PCCH_3$), 1.33 (d; $J(PH)$ 13.5 Hz; 9H; $PCCH_3$), 1.07 (d; $J(PH)$ 8.3 Hz; 3H; PCH_3), Signal von einem Proton der NH_2 -Gruppe vermutlich vom Signal der CH_2 -Protonen verdeckt. ^{31}P -NMR (DMSO- d_6 , 36.2 MHz): δ 18.18 (s).

4.5. Darstellung von $\{C_6H_6Os[OC(O)CH(CH_3)-NH_2](PMe^tBu_2)\}I$ (6)

Analog wie für **5** beschrieben, ausgehend von 265 mg **2** (0.39 mmol) und 45 mg des Natriumsalzes von L-Alanin (0.41 mmol). Man erhält ein gelbes Kristallpulver. Ausbeute 239 mg (95%); Schmp. 157°C (Zers.). Äquivalentleitfähigkeit Λ 52 $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$. (Gef.: C, 33.35; H, 5.16; N, 2.26. $C_{18}H_{33}INO_2OsP$ ber.: C, 33.60; H, 5.17; N, 2.18%.) IR (KBr): $\nu(NH)$ 3380 und 3170, $\nu(C=O)$ 1660 cm^{-1} . 1H -NMR (CD_3NO_2 , 400 MHz): δ 8.30 (s, br; 1H; ein H von NH_2), 6.42 (s; 6H; C_6H_6), 3.63 (m; 1H; NCH), 3.33 (s, br; 1H; ein H von NH_2), 1.36 (d; $J(PH)$ 13.6 Hz; 9H; $PCCH_3$), 1.34 (d; $J(PH)$ 13.5 Hz; 9H; $PCCH_3$), 1.00 (d; $J(PH)$ 7.9 Hz; 3H; PCH_3), Signal der $NCHCH_3$ -Protonen von Signalen der $PCCH_3$ -Protonen verdeckt. ^{13}C -NMR (CD_3NO_2 , 100.6 MHz): δ 181.07 (s; CO_2), 79.69 (d; $J(PC)$ 2.0 Hz; C_6H_6), 56.87 (s; NCH), 39.13 (d; $J(PC)$ 24.1 Hz; $PCCH_3$), 37.98 (d; $J(PC)$ 24.3 Hz; $PCCH_3$), 29.85 (d; $J(PC)$ 2.8 Hz; $PCCH_3$), 29.72 (d; $J(PC)$ 3.3 Hz; $PCCH_3$), 21.51 (s; $NCCH_3$), 0.93 (d; $J(PC)$ 27.5 Hz; PCH_3). ^{31}P -NMR (CD_3NO_2 , 36.2 MHz): δ 17.54 (s).

4.6. Darstellung von $\{C_6H_6Os[OC(O)CH(CH_2-Ph)NH_2](PMe^tBu_2)\}I$ (7a)

Eine Suspension von 220 mg **2** (0.32 mmol) in 10 ml Methanol wird mit 70 mg des Natriumsalzes von D/L-Phenylalanin (0.37 mmol) versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene gelbe Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 20 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Der Extrakt wird auf ca. 1 ml eingeeengt und das Konzentrat an Al_2O_3 (neutral, Aktiv.-Stufe V, Säulenhöhe 1 cm) mit CH_2Cl_2 als Laufmittel chromatographiert. Das Eluat wird im Vakuum vom Solvens befreit und der Rückstand aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert. Man erhält ein gelbes Kristallpulver. Ausbeute 207 mg (90%). Äquivalentleitfähigkeit Λ 51 $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$. (Gef.: C, 38.96; H, 5.61; N, 1.74. $C_{24}H_{37}INO_2OsP$ ber.: C, 40.06; H, 5.18; N, 1.94%.) IR (CH_2Cl_2): $\nu(NH)$ 3390, $\nu(C=O)$ 1635 cm^{-1} . 1H -NMR (DMSO- d_6 , 90 MHz): δ 8.26 (m; 1H; ein H von NH_2), 7.38 (m; 5H; C_6H_5), 6.29 (s; 6H; C_6H_6), 3.91 (m; 1H; NCH), 3.52 (s, br; 1H; ein H von NH_2), 3.14 (m; 2H; $NCCH_2$), 1.12 (d; $J(PH)$ 13.3 Hz; 9H; $PCCH_3$), 1.04 (d; $J(PH)$ 13.5 Hz; 9H; $PCCH_3$), 0.25 (d; $J(PH)$ 8.1 Hz; 3H; PCH_3).

4.7. Darstellung von $\{C_6H_6Os[OC(O)CH(CH_2-Ph)NH_2](PMe^tBu_2)\}PF_6$ (7b)

Eine Lösung von 107 mg **7a** (0.15 mmol) in 10 ml Wasser wird mit 40 mg KPF_6 (0.22 mmol) versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag, von dem die überstehende Lösung

abpipettiert wird. Der Niederschlag wird zweimal mit je 5 ml Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet und danach in 1 ml CH_2Cl_2 gelöst. Die Lösung wird an Al_2O_3 (neutral, Aktiv.-Stufe V, Säulenhöhe 0.5 cm) mit CH_2Cl_2 als Laufmittel chromatographiert und das Eluat im Vakuum zur Trockne gebracht. Nach Umfällen aus CH_2Cl_2 /Pentan erhält man ein gelbes Kristallpulver. Ausbeute 51 mg (60%); Schmp. 165°C (Zers.). Äquivalentleitfähigkeit Λ $71 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (Gef.: C, 38.90; H, 5.09; N, 2.08. $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{F}_6\text{NO}_2\text{OsP}_2$ ber.: C, 39.08; H, 5.06; N, 1.90%.) IR (KBr): $\nu(\text{NH})$ 3300 und 3190, $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1645 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_3NO_2 , 90 MHz): δ 7.35 (m; 5H; C_6H_5), 6.57 (s, br; 1H; ein H von NH_2), 6.30 (s; 6H; C_6H_6), 3.94 (m; 2H; ein H von NH_2 und NCH), 3.19 (m; 2H; NCCH_2), 1.26 (d; $J(\text{PH})$ 13.9 Hz; 9H; PCCH_3), 1.15 (d; $J(\text{PH})$ 13.7 Hz; 9H; PCCH_3), 0.03 (d; $J(\text{PH})$ 8.0 Hz; 3H; PCH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3NO_2 , 36.2 MHz): δ 17.10 (s; $\text{PMe}'\text{Bu}_2$), -144.68 (sept; $J(\text{PF})$ 707.6 Hz; PF_6).

4.8. Darstellung von $\{\text{RuH}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{NH}_2](\text{CO})(\text{PMe}'\text{Bu}_2)_2\}$ (10)

Eine Suspension von 98 mg **8** (0.20 mmol) in 8 ml Methanol wird mit 48 mg Natriumglycinat (0.50 mmol) versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Solvens im Vakuum wird der Rückstand zweimal mit je 5 ml Benzol extrahiert, die vereinigten Extrakte werden auf ca. 0.5 ml eingengt und das Konzentrat mit 5 ml Hexan versetzt. Es bildet sich ein farbloser Feststoff, der abfiltriert, zweimal mit je 3 ml Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 80 mg (76%); Schmp. 118°C (Zers.). (Gef.: C, 48.63; H, 9.08; N, 2.39. $\text{C}_{21}\text{H}_{47}\text{NO}_3\text{P}_2\text{Ru}$ ber.: C, 48.08; H, 9.03; N, 2.67%.) IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{NH})$ 3400, $\nu(\text{RuH})$ 2100, $\nu(\text{CO})$ 1890, $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1690 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ 3.10 (m, br; 1H; ein H von NH_2), 2.71 (m; 2H; CH_2), 1.36 (vt; N 12.5 Hz; 18H; PCCH_3), 1.33 (vt; N 12.5 Hz; 18 Hz; PCCH_3), 1.13 (vt; N 5.0 Hz; 6H; PCH_3), -13.58 (t; $J(\text{PH})$ 20.0 Hz; 1H; RuH), Signal von einem Proton der NH_2 -Gruppe nicht genau zu lokalisieren. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50.3 MHz): δ 207.44 (t; $J(\text{PC})$ 14.4 Hz; RuCO), 178.78 (s; CO_2), 43.47 (s; NCH_2), 36.15 (vt; N 16.3 Hz; PCCH_3), 35.33 (vt; N 16.1 Hz; PCCH_3), 29.63 und 28.72 (jeweils s; PCCH_3), 2.84 (vt; N 14.1 Hz; PCH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 36.2 MHz): δ 55.18 (s; d in off-resonance).

4.9. Darstellung von $\{\text{OsH}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{NH}_2](\text{CO})(\text{PMe}'\text{Bu}_2)_2\}$ (11)

Analog wie für **10** beschrieben, ausgehend von 115 mg **9** (0.20 mmol) und 48 mg Natriumglycinat (0.50 mmol). Man erhält ein farbloses Kristallpulver. Ausbeute 95 mg (77%); Schmp. 116°C (Zers.). (Gef.: C, 40.78; H, 7.91; N, 2.10. $\text{C}_{21}\text{H}_{47}\text{NO}_3\text{OsP}_2$ ber.: C, 41.10;

H, 7.72; N, 2.28%.) MS (70 eV): m/z 615 (1; M^+), 541 (60; $\text{M}^+ - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$), 381 (20; $\text{M}^+ - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2 - \text{PMe}'\text{Bu}_2$). IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{NH})$ 3390, $\nu(\text{OsH})$ 2100, $\nu(\text{CO})$ 1870. $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1690 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ 1.35 (vt; N 12.0 Hz; 18H; PCCH_3), 1.33 (vt; N 12.0 Hz; 18H; PCCH_3), 1.01 (vt; N 5.0 Hz; 6H; PCH_3), -14.00 (t; $J(\text{PH})$ 20.0 Hz; 1H; OsH), Signale der NH_2 - und CH_2 -Protonen sehr breit und überlagert, nicht genau zu lokalisieren. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50.3 MHz): δ 186.51 (t; $J(\text{PC})$ 18.4 Hz; OsCO), 182.05 (s; CO_2), 43.03 (s; NCH_2), 37.01 (vt; 20.4 Hz; PCCH_3), 36.16 (vt; N 20.9 Hz; PCCH_3), 29.63 und 28.48 (jeweils s; PCCH_3), 2.29 (vt; N 13.9 Hz; PCH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 36.2 MHz): δ 30.39 (s; d in off-resonance).

4.10. Darstellung von $\{\text{OsH}[\text{OC}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{NH}_2](\text{CO})(\text{PMe}'\text{Bu}_2)_2\}$ (12)

Analog wie für **10** beschrieben, ausgehend von 117 mg **9** (0.20 mmol) und 93 mg des Natriumsalzes von D/L-Phenylalanin (0.50 mmol). Man erhält einen farblosen Feststoff. Ausbeute 120 mg (85%); Schmp. 107°C (Zers.). (Gef.: C, 47.51; H, 7.69; N, 1.86. $\text{C}_{28}\text{H}_{53}\text{NO}_3\text{OsP}_2$ ber.: C, 47.78; H, 7.59; N, 1.99%.) MS (70 eV): m/z 705 (1; M^+), 541 (40; $\text{OsH}(\text{CO})(\text{PMe}'\text{Bu}_2)_2^+$), 381 (15; $\text{OsH}(\text{CO})(\text{PMe}'\text{Bu}_2)^+$). IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{NH})$ 3370, $\nu(\text{OsH})$ 2200, $\nu(\text{CO})$ 1870, $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1650 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): δ 7.46 (m; 5H; C_6H_5), 1.15 (vt; N 10.0 Hz; 9H; PCCH_3), 1.12 (vt; N 9.8 Hz; 9H; PCCH_3), 1.10 (vt; N 10.0 Hz; 9H; PCCH_3), 1.05 (vt; N 9.9 Hz; 9H; PCCH_3), 0.92 (vt; N 6.2 Hz; 3H; PCH_3), 0.88 (vt; N 6.0 Hz; 3H; PCH_3), -15.00 (dd; $J(\text{PH})$ und $J(\text{P}'\text{H})$ 18.5 Hz; 1H; OsH), Signale der NH_2 -, CH_2 - und CH -Protonen im Bereich um 3.3 ppm überlagert, nicht genau zuzuordnen. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50.3 MHz): δ 186.27 (dd; $J(\text{PC})$ und $J(\text{P}'\text{C})$ 10.0 Hz; OsCO), 180.34 (s; CO_2), 129.76, 129.15, 128.26 und 127.25 (jeweils s; C_6H_5), 56.37 (s; NCH), 40.94 (s; NCCH_2), 37.76 (vt; N 22.0 Hz; PCCH_3), 36.67 (vt; N 22.4 Hz; PCCH_3), 35.89 (vt; N 22.0 Hz; PCCH_3), 29.54 (vt; N 22.4 Hz; PCCH_3), 29.88, 29.49, 28.42 und 28.30 (jeweils s; PCCH_3), 3.68 (vt; N 18.1 Hz; PCH_3), 1.28 (vt; N 18.0 Hz; PCH_3). $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 162 MHz): AB-Spinsystem, $\delta(\text{A})$ 28.38, $\delta(\text{B})$ 30.29 ($J(\text{AB})$ 271.5 Hz).

4.11. Daten zur Kristallstrukturanalyse von **6**

Kristalle aus CH_2Cl_2 /Pentan; Kristallgröße $0.3 \times 0.3 \times 0.5 \text{ mm}$; Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19), $a = 9.306(1)$, $b = 10.115(1)$, $c = 23.868(4) \text{ \AA}$, $V = 2246.7 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$; $d_{\text{ber}} = 1.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, μ für Mo-K $\alpha = 71.3 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator, Zirkon-Filter (Faktor 14.51), Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer, Meßmethode $\omega/2\theta$ -scan, Meßbereich max. $2\theta = 48^\circ$, gemessene Re-

TABELLE 2. Atomkoordination von **6** mit Standardabweichungen^a

Atom	x	y	z	B_{eq}
Os	0.18337(4)	-0.18434(4)	0.11298(2)	2.142(6)
I	0.8429(1)	-0.6297(1)	0.18608(3)	5.39(2)
P	0.2152(3)	0.0411(3)	0.0826(1)	2.47(5)
O1	-0.0134(7)	-0.1712(8)	0.0705(3)	3.0(1)
O2	-0.2499(8)	-0.151(1)	0.0805(3)	4.7(2)
N	0.0370(9)	-0.111(1)	0.1758(3)	3.1(2)
C1	-0.129(1)	-0.162(1)	0.1006(4)	2.8(2)
C2	-0.105(1)	-0.164(1)	0.1641(4)	3.2(2)
C3	-0.223(1)	-0.095(1)	0.1976(5)	4.9(3)
C4	0.039(1)	0.127(1)	0.0842(5)	4.0(3)
C5	0.336(1)	0.146(1)	0.1284(5)	3.8(2)
C6	0.341(2)	0.294(1)	0.1125(8)	9.1(5)
C7	0.493(1)	0.102(1)	0.1261(8)	8.6(5)
C8	0.287(2)	0.129(2)	0.1903(6)	11.2(6)
C9	0.258(1)	0.060(1)	0.0054(4)	3.1(2)
C10	0.243(2)	0.203(1)	-0.0152(5)	5.9(3)
C11	0.418(1)	0.010(2)	-0.0079(5)	5.9(3)
C12	0.145(2)	-0.022(2)	-0.0256(5)	6.8(4)
C13	0.223(1)	-0.372(1)	0.0683(6)	5.2(3)
C14	0.174(2)	-0.398(1)	0.1267(8)	7.3(4)
C15	0.245(2)	-0.340(1)	0.1733(6)	6.4(4)
C16	0.366(1)	-0.259(1)	0.1649(5)	4.8(3)
C17	0.413(1)	-0.237(1)	0.1089(7)	4.9(3)
C18	0.345(1)	-0.295(1)	0.0614(5)	4.2(3)

^a Die Temperaturfaktoren B_{eq} der anisotrop verfeinerten Atome sind wie folgt definiert: $4/3 (a^2 B_{1,1} + b^2 B_{2,2} + c^2 B_{3,3} + ab(\cos \gamma) B_{1,2} + ac(\cos \beta) B_{1,3} + bc(\cos \alpha) B_{2,3})$.

flexe 2067, Strukturfaktoren 1885 [$F_o > 3\sigma(F_o)$]; Lösung der Struktur nach Patterson-Methode (SHELXS-86), anisotrope Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome (für Atomkoordinaten siehe Tab. 2) durch Methode der kleinsten Fehlerquadrate, Position der Wasserstoffatome berechnet (C-H Abstand 0.95 Å) und nach Riding-Methode variiert (Programm Enraf Nonius SDP); Lp-Korrektur und empirische Absorptionskorrektur (Ψ -scan Methode, min. Transmission 73.8%), verfeinerte Parameter 217, Reflex/Parameter-Verhältnis 8.69; $R = 0.022$, $R_w = 0.027$, Restelektronendichte $+0.49/-0.51 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. — Weitere Angaben zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56549, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) und dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügig gewährte Unterstützung, dem Fonds insbesondere für ein Doktorandenstipendium (für O. Nürnberg). Unser Dank gilt außerdem Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrach für Massenspektren, Frau M.L. Schäfer und Herrn Dr. W. Buchner für NMR-Messungen sowie Frau U. Neumann, Frau R. Schedl und Herrn C.P. Kneis für Elementaranalysen. Der Degussa AG sind wir für mehrere wertvolle Chemikalienspenden zu besonderem Dank verpflichtet.

Literatur

- (a) H. B. Kagan, in G. Wilkinson, F. G. A. Stone und E. W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon, Oxford, 1982, S. 463; (b) H. Brunner, *Kontakte (Merck)*, (1981) 3; (c) H. Brunner, *Top. Stereochem.*, 18 (1988) 129.
- Übersichten: (a) A. A. Ioganson, *Russ. Chem. Rev.*, 54 (1985) 277; (b) S. M. Laurie, in G. Wilkinson, R. D. Gillard und J. A. McCleverty (Hrsg.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, Pergamon, Oxford, 1987, S. 739.
- D. F. Dersnah und M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.*, 127 (1977) C55.
- R. Krämer, K. Polborn, H. Wanjek, I. Zahn und W. Beck, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 767.
- W. S. Sheldrick und S. Heeb, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) 357.
- D. Carmona, A. Mendoza, F. J. Lahoz, L. A. Oro, M. Pilar Lamata und E. San Jose, *J. Organomet. Chem.*, 396 (1990) C17.
- (a) H. Werner, W. Knaup und M. Dziallas, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 277; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 248; (b) T. Daniel, M. Müller und H. Werner, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 3118.
- U. Meyer und H. Werner, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 697.
- W. S. Sheldrick und R. Exner, *Inorg. Chim. Acta*, 175 (1990) 261.
- (a) R. S. Cahn, C. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 413; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 385; (b) V. Prelog und G. Helmchen, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 614; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 567.
- (a) K. Stanley und M. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6598; (b) H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.*, 18 (1980) 151.
- M. Schulz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- H. Werner, H. Kletzin und K. Roder, *J. Organomet. Chem.*, 355 (1988) 401.
- W. Knaup und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) 471.
- D. F. Gill und B. L. Shaw, *Inorg. Chim. Acta*, 32 (1979) 19.
- H. Werner, M. A. Esteruelas, U. Meyer und B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 11.