

JOM 23493

Stabile Allyl(hydrido)osmium-Komplexe ohne Olefin- und Arenliganden

Christoph Schlünken und Helmut Werner

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

(Eingegangen den 4. Dezember 1992)

Abstract

The complexes $[\text{OsH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**3**, **4**) have been prepared from $[\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**1**, **2**) and $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgBr}$ in THF/ether in 75–80% yield. They are both stereochemically rigid on the NMR time scale. Although **3** is inert toward Lewis bases (CO , $\text{P}(\text{OMe})_3$), it smoothly reacts with $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, HCl and $\text{HBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ to give $[\text{OsH}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**5**), $[\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**6**) and $[\text{OsH}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**7**), respectively.

Zusammenfassung

Die Komplexe $[\text{OsH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**3**, **4**) werden durch Umsetzung von $[\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**1**, **2**) mit $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgBr}$ in THF/Ether in 75–80% Ausbeute erhalten. Sie sind beide stereochemisch starr auf der NMR-Zeitskala. Während **3** gegenüber Lewis-Basen (CO , $\text{P}(\text{OMe})_3$) inert ist, reagiert die Verbindung bereitwillig mit $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, HCl und $\text{HBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ unter Bildung von $[\text{OsH}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**5**), $[\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**6**) und $[\text{OsH}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**7**).

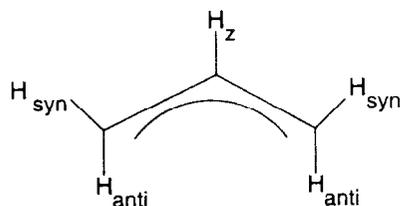
1. Einleitung

Wir haben in jüngster Zeit an zahlreichen Beispielen gezeigt, dass der in Lösung monomere Rhodium-(I)-Komplex $[\text{RhCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ eine sehr geeignete Ausgangssubstanz für die Synthese von Alkin-, Alkynyl(hydrido)-, Vinyliden-, Allenyliden- und Eninyl-Metallverbindungen ist [1]. Dieses Ergebnis wird dadurch verständlich, dass es sich bei $[\text{RhCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ [2] um einen 14-Elektronen-Komplex handelt, der nach Addition einer Lewis-Base in ein elektronisch stabiles Molekül mit einer 16-Elektronen-Konfiguration übergeht.

Valenzisoelektronisch zu $[\text{RhCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ und der in Lösung generierbaren Verbindung $[\text{IrCl}(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ [3] sind die Teilchen $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ und $[\text{Os}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$, die gegenüber Alkinen, Eninen, Diinen *etc.*

ebenfalls eine hohe Reaktivität aufweisen sollten. Wir versuchten, die aufgrund früherer Untersuchungen [4] als etwas leichter zugänglich erwartete Zwischenstufe $[\text{Os}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ aus einem stabilen 18-Elektronen-Komplex durch reduktive Eliminierung zu erzeugen und wählten als Zielobjekt die Allyl(hydrido)-Verbindung $[\text{OsH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$. Die Überlegung dabei war, dass dieses Molekül möglicherweise—ähnlich wie die von Bönnemann [5] beschriebenen Komplexe $[\text{NiH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{PF}_3, \text{PPh}_3$) oder das von Sherman und Schreiner [6] isolierte Ruthenium-Derivat $[\text{RuH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_2]$ —mit dem π -Propen-Isomeren $[\text{Os}(\eta^2\text{-C}_3\text{H}_6)(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ im Gleichgewicht steht und sich daraus durch Abspaltung des Olefins das gesuchte Intermediat bildet. Von π -Allylosmium-Verbindungen sind in der Literatur bisher $[\text{Os}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2(\text{C}_8\text{H}_{12})]$ [7] und $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Os}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{Cl}]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) [8] beschrieben; die zuletzt genannten Vertreter wurden ausgehend von $[\text{C}_6\text{H}_6\text{OsCl}_2]_n$ und Allylquecksilberchloriden synthetisiert.

Correspondence to: Prof. Dr. H. Werner.

Abb. 1. Bezeichnung der Allylprotonen in **3**, **4**.

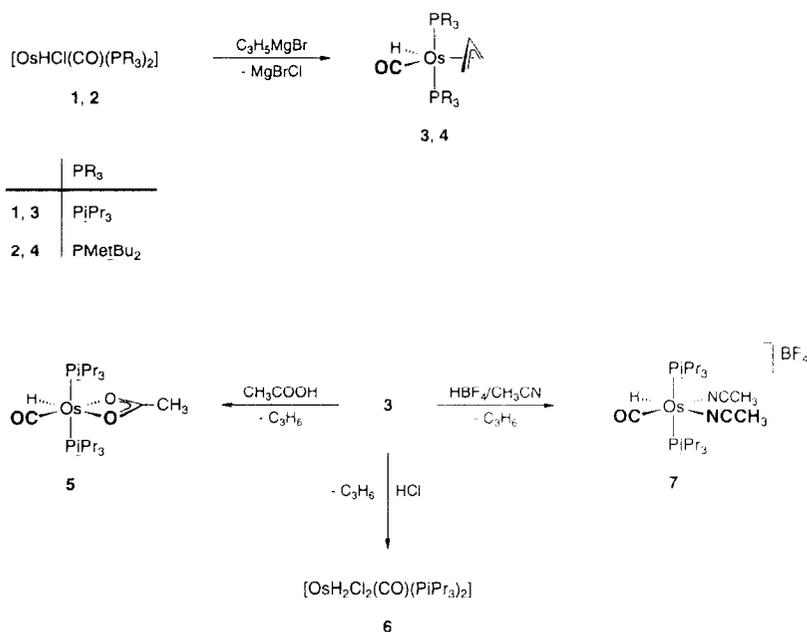
2. Resultate

Bei der Zugabe einer etherischen Lösung von C_3H_5MgBr zu einer (roten) Lösung von $[OsHCl(CO)(PR_3)_2]$ (**1**) oder $[OsHCl(CO)(PMe^tBu_2)_2]$ (**2**) in THF tritt sehr rasch eine Entfärbung ein. Nach geeigneter Aufarbeitung isoliert man in 75–80% Ausbeute farblose, ziemlich luftstabile Feststoffe, deren Elementaranalysen die Zusammensetzung $[OsH(\eta^3-C_3H_5)(CO)(PR_3)_2]$ (**3**, **4**) bestätigen. Die Verbindungen sind in chlorierten Kohlenwasserstoffen sowie in Benzol und Hexan gut, in Methanol jedoch schlecht löslich.

Der in Schema 1 gezeigte Strukturvorschlag stützt sich vor allem auf die NMR-Spektren. Im 1H -NMR-Spektrum von **3** und **4** findet man für die Protonen des Allyl-Liganden das charakteristische Signalmuster für starre, symmetrisch gebundene $\eta^3-C_3H_5$ -Gruppen [9]. Das Signal des am mittleren C-Atom gebundenen Wasserstoffatoms H_z (siehe Abb. 1) erscheint bei δ ca.

4.5 und zeigt infolge der Kopplung mit den Phosphorkernen sowie den restlichen Allylprotonen eine Multipllett-Aufspaltung. Das Dublett-von-Dubletts für die Protonen H_{anti} ist gegenüber den Signalen (zwei Dubletts) der *syn*-Protonen zu etwas höherem Feld verschoben, was auf eine stärkere Abschirmung der Protonen in *anti*-Stellung durch das Metallzentrum zurückzuführen ist [9,10]. Für das metallgebundene Proton in **3** und **4** beobachtet man im Hochfeldbereich nicht ein Triplett sondern ein Dublett-von-Dubletts, wobei sich die beiden P–H-Kopplungskonstanten um ca. 5–6 Hz unterscheiden. Die Phosphanliganden sind also nichtäquivalent. Die Annahme, dass sie sich am Oktaeder in *trans*-Position befinden, wird durch die grosse, aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum ermittelte P–P-Kopplungskonstante (209 Hz für **3** und 218 Hz für **4**) bestätigt.

Gegenüber Lewis-Basen ist der Komplex **3** (der exemplarisch für die Reaktivitätsstudien ausgewählt wurde) erstaunlich inert. Während die von Tulip und Ibers beschriebene Iridiumverbindung $[IrHCl(\eta^3-C_3H_4Ph)(PPh_3)_2]$ mit CO unter Olefin-Abspaltung zu *trans*- $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ reagiert [11], findet unter ähnlichen Bedingungen keine Reaktion von **3** mit CO oder $P(OMe)_3$ statt. Selbst nach zweitägigem Rühren einer Benzollösung von **3** bei 80°C unter CO-Atmosphäre liegt der Ausgangskomplex unverändert vor. Eine vergleichbare kinetische Stabilität zeigt auch die Hydrido(methyl)osmium-Verbindung $[OsH(CH_3)-$



Schema 1.

$(\text{CO})_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$] [12], die aus $[\text{OsH}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ und Ethanol entsteht.

Der Komplex **3** reagiert bereitwillig mit Brönsted-Säuren. Mit Essigsäure bildet sich praktisch quantitativ (Ausbeute 91%) die Acetato(hydrido)-Verbindung **5** (Schema 1), die schon früher von uns aus **1** synthetisiert worden ist [13]. Bei Einwirkung von gasförmigem Chlorwasserstoff auf eine Lösung von **3** in Hexan erhält man einen farblosen, sehr luftempfindlichen Feststoff, der sich selbst unter Argon langsam zersetzt. Die Elementaranalyse und die spektroskopischen Daten sprechen dafür, dass es sich bei **6** um einen Dichlorodihydridoosmium(IV)-Komplex handelt, in dem das Metall—im Gegensatz zu $[\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ [14]—eine 18-Elektronen-Konfiguration besitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum von **6** zeigt im Hochfeldbereich ein Triplett bei $\delta -7.50$, wobei die Kopplungskonstante $J(\text{PH})$ von 9.6 Hz fast exakt dem für die Tetrahydrido-Verbindung $[\text{OsH}_4(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ gefundenen Wert entspricht [15]. In Lösung ist für **6** eine fluktuierende Struktur anzunehmen, ähnlich wie für $[\text{OsH}_4(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ [15] und den ebenfalls siebenfach koordinierten Hydridoosmium-Komplex $[\text{IrH}_5(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ [16]. An der Äquivalenz der Phosphanliganden und an ihrer *trans*-Position besteht aufgrund des im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum gefundenen Singulets und des im ^1H -NMR-Spektrum beobachteten Aufspaltungsmusters für die CH_3 -Protonen der Isopropylgruppen kein Zweifel.

Die Umsetzung von **3** mit einer äquimolaren Menge von HBF_4 und überschüssigem Acetonitril führt unter Abspaltung von Propen zu dem BF_4 -Salz der kationischen Hydrido-Verbindung $[\text{OsH}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]^+$ (**7**). Die Ausbeute beträgt 89%. **7** entsteht ebenfalls durch Einwirkung von $\text{HBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ auf $[\text{OsH}(\eta^2\text{-BH}_4)(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ [17] und wurde durch Vergleich der IR- und NMR-Daten identifiziert. Der Versuch der Deprotonierung von **7**, der zu dem durch zwei Solvat-Moleküle (Acetonitril) stabilisierten 14-Elektronen-Teilchen $[\text{Os}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ führen sollte, scheiterte.

Als Fazit bleibt festzuhalten, dass (i) die Allyl(hydrido)osmium-Komplexe $[\text{OsH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$ (**3**, **4**) stabil sind und weder thermisch noch photochemisch unter Propen-Spaltung zu dem Molekülfragment $[\text{Os}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2]$ zerfallen, dass (ii) die Verbindungen **3** und **4** in Lösung eine starre (statische) Struktur besitzen und auch beim Erwärmen (bis ca. 80°C) keine Äquilibrierung der *syn*- und *anti*-Protonen des Allyl-Liganden stattfindet, und dass (iii) **3** (vermutlich auch **4**) gegenüber Lewis-Basen inert ist, mit Säuren HX dagegen unter Spaltung der C_3H_5 -Os-Bindung reagiert. Eine Umkehr des Zerfalls $\text{OsH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$ zu $\text{Os}(\eta^2\text{-C}_3\text{H}_6)$ und damit eine Synthese von

Allyl(hydrido)osmium-Komplexen aus Propen ist uns kürzlich am Molekülgerüst [(Mesitylen)Os] gelungen [18], worüber an anderer Stelle berichtet wird.

3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon in Schlenkrohrtechnik durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen **1** und **2** wurden nach Literaturangabe hergestellt [13,15]. Die NMR-Spektren wurden mit dem Gerät JEOL FX 90 Q und die IR-Spektren mit dem Gerät Perkin-Elmer 1420 aufgenommen.

3.1. Darstellung von $[\text{OsH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**3**)

Eine Lösung von 275 mg (0.48 mmol) **1** in 15 ml THF wird mit 1 ml einer 1 M Lösung (1.0 mmol) von $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgBr}$ in Ether versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die farblose Lösung mit 1 ml Methanol versetzt, die gebildete Suspension im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand mit zweimal 20 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden filtriert, das Filtrat wird vom Solvens befreit und der ölige Rückstand mit 5 ml Methanol versetzt. Es entsteht ein farbloser Feststoff, der abfiltriert, dreimal mit je 3 ml Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 217 mg (78%). (Gef.: C, 45.48; H, 8.47. $\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{OOSp}_2$ ber.: C, 45.50; H, 8.33%). IR (C_6H_6): $\nu(\text{CO})$ 1870 cm^{-1} . ^1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 4.69 (m; 1H; H_z), 2.91 und 2.87 (jeweils d, $J(\text{HH})$ 6.1 Hz; je 1H; H_{syn}), 2.48 (dd, $J(\text{PH})$ 9.5, $J(\text{HH})$ 9.5 Hz; 2H; H_{anti}), 2.13 (m; 6H; PCHCH_3), 1.17 (m; 36H; PCHCH_3), -10.01 (dd, $J(\text{PH})$ 28.3 und 24.9 Hz; 1H; OsH), für Zuordnung der Allylprotonen siehe Abb. 1. ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): AB-Spinsystem; $\delta(\text{P}_A)$ 24.25, $\delta(\text{P}_B)$ 21.53; $J(\text{P}_A\text{P}_B)$ 209.5 Hz.

3.2. Darstellung von $[\text{OsH}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PMe}'\text{Bu}_2)_2]$ (**4**)

Analog wie für **3** beschrieben, ausgehend von 110 mg (0.19 mmol) **2** und 0.5 ml einer 1 M etherischen Lösung (0.5 mmol) von $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgBr}$. Farbloser Feststoff. Ausbeute 84 mg (76%). (Gef.: C, 44.99; H, 8.62. $\text{C}_{22}\text{H}_{48}\text{OOSp}_2$ ber.: C, 45.50; H, 8.33%). IR (C_6H_6): $\nu(\text{CO})$ 1875 cm^{-1} . ^1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 4.23 (m; 1H; H_z), 2.95 und 2.89 (jeweils d, $J(\text{HH})$ 6.4 Hz; je 1H; H_{syn}), 2.02 (dd, $J(\text{PH})$ 10.0, $J(\text{HH})$ 10.0 Hz; 2H; H_{anti}), 1.04 (m; 42H; PCH_3 und PCCH_3), -10.24 (dd, $J(\text{PH})$ 29.5 und 23.7 Hz; 1H; OsH), für Zuordnung der Allylprotonen siehe Abb. 1. ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): AB-Spinsystem; $\delta(\text{P}_A)$ 24.21, $\delta(\text{P}_B)$ 18.28; $J(\text{P}_A\text{P}_B)$ 218.3 Hz.

3.3. Darstellung von $[\text{OsH}(\eta^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**5**) aus **3**

Eine Lösung von 90 mg (0.16 mmol) **3** in 15 ml Hexan wird mit 15 μl (0.26 mmol) Eisessig versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Solvens abgezogen und der Rückstand mit 15 ml Methanol versetzt. Es entsteht ein farbloser Feststoff, der abfiltriert, dreimal mit je 3 ml Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 47 mg (91%). Die Identifizierung von **5** erfolgte an Hand der IR- und ^1H -NMR-Spektren [13].

3.4. Darstellung von $[\text{OsH}_2\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]$ (**6**)

In eine Lösung von 150 mg (0.26 mmol) **3** in 10 ml Hexan wird 1 min HCl-Gas eingeleitet. Die Lösung wird 15 min gerührt und danach im Vakuum soweit eingengt, bis ein farbloser, sehr oxidationsempfindlicher Niederschlag ausfällt. Dieser wird abfiltriert, zweimal mit 3 ml kaltem Methanol (-78°C) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 100 mg (63%). (Gef.: C, 37.04; H, 7.21. $\text{C}_{19}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{OOSp}_2$ ber.: C, 37.31; H, 7.25%). IR (C_6D_6): $\nu(\text{CO})$ 1945 cm^{-1} . ^1H -NMR (C_6D_6 , 90 MHz): δ 2.75 (m; 6H; PCHCH_3), 1.26 und 1.14 (jeweils dt, N 14.2, $J(\text{HH})$ 6.6 Hz; 36H; PCHCH_3), -7.50 (t, br, $J(\text{PH})$ 9.6 Hz; 2H; OsH). ^{31}P -NMR (C_6D_6 , 36.2 MHz): δ 14.75 (s).

3.5. Darstellung von $[\text{OsH}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**7**)

Eine Lösung von 150 mg (0.26 mmol) **3** in 10 ml Ether wird zuerst mit 30 μl (0.66 mmol) Acetonitril und danach tropfenweise mit 50 μl (0.36 mmol) HBF_4 in Ether versetzt. Es entsteht ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert, zweimal mit je 5 ml Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ausbeute 164 mg (89%). Die Identifizierung von **7** erfolgte an Hand der IR-, ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren [17].

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347) und dem Fonds der Chemischen Industrie für grosszügig gewährte Unterstützung und Herrn cand.

chem. G. Henig für engagierte Mitarbeit. Unser Dank gilt ausserdem Frau M.L. Schäfer für NMR-Messungen, Frau U. Neumann und Herrn C.P. Kneis für Elementaranalysen und der Degussa AG für eine wertvolle Chemikalienspende.

Literatur

- 1 Übersicht: H. Werner, *Nachr. Chem. Techn. Lab.*, **40** (1992) 435.
- 2 (a) Isolierung: H. Werner, J. Wolf und A. Höhn, *J. Organomet. Chem.*, **287** (1985) 395; (b) Kristallstrukturanalyse: J. Haas, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern 1990; (c) Molekulargewichtsbestimmung: D. Schneider und H. Werner, *Angew. Chem.*, **103** (1991) 710; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30** (1991) 700.
- 3 (a) S. Hietkamp, D.J. Stufkens und K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, **139** (1977) 189; (b) A. Höhn und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, **382** (1990) 255.
- 4 H. Werner, A. Michenfelder und M. Schulz, *Angew. Chem.*, **103** (1991) 617; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30** (1991) 596.
- 5 H. Bönnemann, *Angew. Chem.*, **82** (1970) 699; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **9** (1970) 736.
- 6 E.O. Sherman Jr. und P.R. Schreiner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 223.
- 7 R.R. Schrock, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 951.
- 8 A.N. Nesmeyanov und A.Z. Rubezhov, *J. Organomet. Chem.*, **164** (1979) 259.
- 9 J.P. Collman, L.S. Hegeudus, J.R. Norton und R.G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley CA, U.S.A., 1987, S. 176–177.
- 10 U. Franke und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, **139** (1977) 305.
- 11 T.H. Tulip und J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 4201.
- 12 M.A. Esteruelas, F.J. Lahoz, J.A. Lopez, L.A. Oro, C. Schlünken, C. Valero und H. Werner, *Organometallics*, **11** (1992) 2034.
- 13 M.A. Esteruelas und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, **303** (1986) 221.
- 14 M. Aracama, M.A. Esteruelas, F.J. Lahoz, J.A. Lopez, U. Meyer, L.A. Oro und H. Werner, *Inorg. Chem.*, **30** (1991) 288.
- 15 H. Werner, M.A. Esteruelas, U. Meyer und B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.*, **120** (1987) 11.
- 16 (a) M.G. Clerici, S. Di Gioacchino, F. Maspero, E. Perrotti und A. Zanobi, *J. Organomet. Chem.*, **84** (1975) 379; (b) H. Werner, A. Höhn und M. Schulz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991) 777; (c) Struktur: L. Garlaschelli, S.I. Khan, R. Bau, G. Longoni und T.F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 7212.
- 17 M.A. Esteruelas, M.P. Garcia, A.M. Lopez, L.A. Oro, N. Ruiz, C. Schlünken, C. Valero und H. Werner, *Inorg. Chem.*, **31** (1992) 5580.
- 18 H. Werner, U. Wecker, K. Peters und H. G. von Schnering, Publikation in Vorbereitung