

# Die Renaissance der Edelgaschemie

Karl O. Christe\*

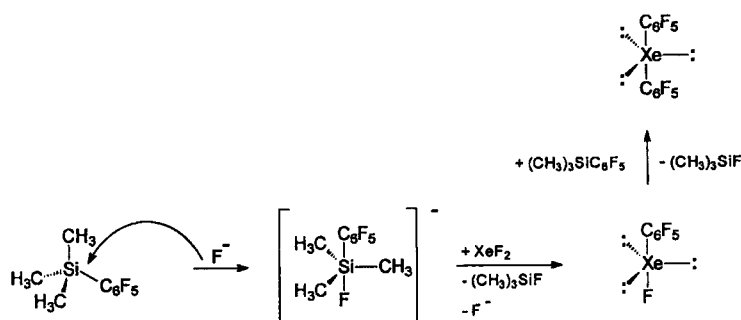
Obwohl stabile Edelgasverbindungen mindestens seit 1902 vorausgesagt worden waren, ließen erfolglose Synthesversuche die weit verbreitete Ansicht entstehen, dass sich Edelgase chemisch nicht nur edel, sondern völlig inert verhalten.<sup>[1]</sup> Diese Einschätzung wurde dogmaartig in fast allen Lehrbüchern vertreten und entmutigte über eine lange Zeit Forscher auf diesem Gebiet zu arbeiten. Dies änderte sich erst 1962, als Bartlett in Kanada<sup>[2]</sup> die erste stabile Edelgasverbindung, XePtF<sub>6</sub>, entdeckte. Diese Entdeckung löste weltweit eine Lawine der Begeisterung los – sehr bald wurden viele neue Xe-, Rn- sowie Kr-Verbindungen hergestellt und charakterisiert. Rund dreißig Jahre später, nachdem viele Arbeiten zu Edelgasen erschienen waren, gab es kaum noch neue Resultate, und für die meisten Chemiker galt die Edelgaschemie als abgeschlossenes Kapitel. Dass sie aber nach wie vor voller Überraschungen steckt, zeigte jüngst eine Welle Aufsehen erregender Ergebnisse, die möglicherweise eine Renaissance dieses Forschungsgebiets einläutet.

Die gegenwärtigen Entwicklungen lassen sich in vier Kategorien einteilen, die in den folgenden Abschnitten dargestellt werden, wobei exemplarisch kürzlich publizierte oder derzeit laufende Forschungsaktivitäten vorgestellt werden:

- 1) Aufbau von entweder neuartigen Xe<sup>II</sup>-Heteroatom- oder bekannten Xe-Heteroatom-Verknüpfungen unter Beteiligung höherer Oxidationsstufen des Xenons
- 2) Eignung des XeF<sub>2</sub> als Ligand für zahlreiche nackte Metallionen
- 3) Eignung des Xenons als Komplexligand
- 4) Beobachtung der ersten Ar-Verbindung im Grundzustand mit kovalenten Ar-Heteroatom-Bindungen

## Aufbau neuartiger Xe<sup>II</sup>-Heteroatom-Verknüpfungen

Zwei von einander unabhängige Arbeitskreise beschrieben die ersten Beispiele für eine C-Xe-C-Einheit: An der Universität Duisburg synthetisierten Frohn et al. zunächst C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>XeF durch Metathese von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Xe<sup>+</sup>-Salzen und [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]F und setzten es mit Cd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCN zu C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>XeC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> bzw. C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>XeCN um.<sup>[3]</sup> Naumann et al. von der Kölner Universität stellten C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>XeC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> und C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>XeF auf einem anderen Weg aus XeF<sub>2</sub> und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (Schema 1) her.<sup>[4]</sup> Frohn und Schroer beschrieben unlängst C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>XeCl und



Schema 1. Synthese von C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>XeC<sub>6</sub>F<sub>5</sub> und C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>XeF nach Lit. [4].

[C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>XeClXeC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>]<sup>+</sup> (siehe Abbildung 1), zwei andere interessante neue Stoffe, die beide Xe-C- und Xe-Cl-Bindungen enthalten.<sup>[5]</sup> Analog zu XeF<sub>2</sub> weisen diese Strukturen auch bemerkenswerte semiionische Dreizentren-Vierelektronen-Bindungen auf,<sup>[6–8]</sup> welche nur halb so stark sind wie die schon länger bekannten vorherrschenden kovalenten Xe-C- und Xe-Cl-Bindungen in den Kationen [XeC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>]<sup>+</sup><sup>[9, 10]</sup> bzw. [XeCl]<sup>+</sup>.<sup>[5]</sup> Obwohl bereits 1979 eine Synthese für CF<sub>3</sub>XeCF<sub>3</sub> vorgeschlagen wurde,<sup>[11]</sup> sind alle bisherigen Versuche gescheitert.<sup>[4]</sup>

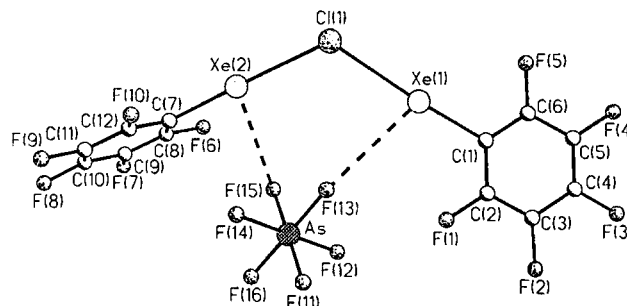


Abbildung 1. Struktur von [C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>XeClXeC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>][AsF<sub>6</sub>]·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Kristall nach Lit. [5].

Ein zweites Beispiel für eine neuartige Einbindung von Xe<sup>II</sup> ist die Xe-O-Xe-Brücke im Kation [FXeOXeFXe]<sup>+</sup>, welches von Gerken und Schrobilgen an der McMaster University<sup>[12]</sup> im Rahmen einer gemeinschaftlich mit unserem Institut durchgeführten Studie über das Reaktionssystem XeF<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O entdeckt wurde.<sup>[13]</sup>

Ebenfalls neu sind Verbindungen mit Xe<sup>IV</sup>-C-Verknüpfungen. Den Arbeitsgruppen von Frohn und Zemva gelang durch Reaktion von XeF<sub>4</sub> mit C<sub>5</sub>F<sub>5</sub>BF<sub>2</sub> die Herstellung und Charakterisierung des Kations [C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>XeF<sub>2</sub>]<sup>+</sup>,<sup>[14]</sup> welches auch von Schrobilgens Arbeitsgruppe im Reaktionssystem XeF<sub>6</sub>/C<sub>5</sub>F<sub>5</sub>BF<sub>2</sub> identifiziert wurde.<sup>[15]</sup> Maggiorosa und Naumann entdeckten einen alternativen Syntheseweg zu Xe<sup>IV</sup>-C-Bindungen: Durch Umsetzung von XeF<sub>4</sub> mit CN<sup>-</sup> stellten das interessante XeF<sub>4</sub>CN<sup>-</sup> her.<sup>[16]</sup> Dieses Anion ist erwähnenswert, da es nach XeF<sub>5</sub><sup>-</sup><sup>[17]</sup> und IF<sub>5</sub><sup>2-</sup><sup>[18]</sup> erst die dritte pentagonal-planare Spezies vom AX<sub>5</sub>-Typ darstellt. Belege für Xe<sup>VI</sup>-C-Bindungen fehlen bisher. Dies ist nicht verwun-

[\*] Prof. K. O. Christe

Air Force Research Laboratory  
Edwards AFB, CA 93524 (USA)  
Fax: (+1) 661-275-5471  
E-mail: karl.christe@edwards.af.mil  
und  
Loker Research Institute  
University of Southern California  
Los Angeles, CA 90089-1661 (USA)  
Fax: (+1) 213-740-6679  
E-mail: kchriste@usc.edu

derlich, da die Vereinbarkeit des stark oxidierenden xenonhaltigen Fragments mit einem als „Brennstoff“ fungierenden Molekülbestandteil bei zunehmender Oxidationsstufe und höherem Fluorgehalt immer schwieriger wird. Zwei Erfolg versprechende Ansätze, um diese Schwierigkeiten zu umgehen, basieren entweder auf der Synthese von Anionen anstelle von Kationen, denn Anionen sind bei gegebener Oxidationsstufe schwächere Oxidationsmittel als die entsprechenden Kationen, oder auf paarweisem Ersatz von Fluorliganden durch jeweils ein doppelt gebundenes Sauerstoffatom. Letzteres konnte in eleganter Weise von Schrobilgen und seiner Arbeitsgruppe gezeigt werden, die die ersten Beispiele,  $\text{O}_3\text{XeNCCH}_3$ ,  $\text{F}_4\text{OXeNCCH}_3$  und  $\text{O}_4\text{XeNCCH}_3$ , von Verbindungen mit der spektakulären  $\text{Xe}^{\text{VI}}$ -N- bzw.  $\text{Xe}^{\text{VIII}}$ -N-Bindung synthetisierten.<sup>[19]</sup>

Nicht nur die Herstellung und Beschreibung von Verbindungen, die bis dahin unbekannte Bindungsmöglichkeiten des Xenons enthalten, sondern auch die Kristallstrukturanalyse brachte beeindruckende Fortschritte bei der Charakterisierung mancher schon länger bekannter, aber nur unzulänglich beschriebener Edelgasverbindungen. Dazu gehören  $\text{KrF}^+$ ,  $\text{Kr}_2\text{F}_3^+$ ,  $\text{XeNHTeF}_5^+$ ,  $\text{O}_2\text{XeF}^+$ ,  $\text{F}(\text{XeO}_2\text{F})_2^+$  und die  $\text{RCNXeF}^+$ -Salze, die von Schrobilgen et al. beschrieben wurden,<sup>[20]</sup> sowie eine Verbindung mit  $\text{Xe}_2^+$  (Abbildung 2, Seppelt/FU-Berlin),<sup>[21]</sup> welche eine Möglichkeit eröffnete, experimentell die Länge der einzigen bekannten Edelgas-Edelgas-Bindung zu bestimmen. Diese Studien liefern essentielle Strukturinformationen, die sehr zu unserem Verständnis der Natur dieser Stoffe beitragen.

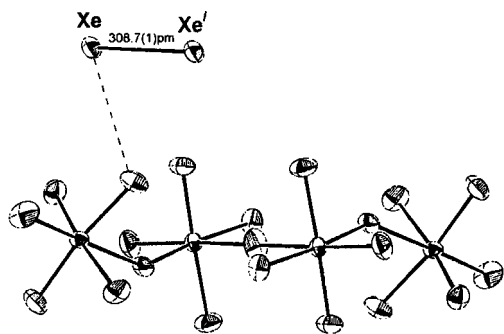
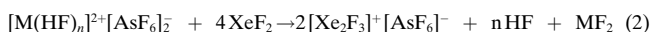
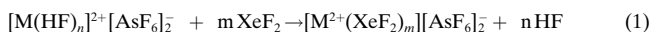


Abbildung 2. Struktur von  $\text{Xe}_2^+$  im Kristall nach Lit. [21].

#### *$\text{XeF}_2$ als Ligand für nackte Metallionen*

Das zweite Interessengebiet beruht auf einer Entdeckung in Bartletts Arbeitskreis, dass  $\text{XeF}_2$  als fluorverbrückter Ligand für  $\text{Ag}^{\text{I}}$  dienen kann.<sup>[22]</sup> Diese Entdeckung wurde in Zemvas Arbeitskreis am Jozef-Stefan-Institut in Ljubljana (Slowenien) auch für zahlreiche andere nackte Metallionen gemacht.<sup>[23]</sup> Angelpunkt ist die Reaktion von Metall-Hexafluoroarsenaten mit  $\text{XeF}_2$  in wasserfreiem HF: Liegt die Basizität des  $\text{XeF}_2$  zwischen derjenigen des HF und des zugrundegelegten Metallfluorids, kann  $\text{XeF}_2$  das HF in der Solvatationssphäre des Metallkations ersetzen [Gl. (1)], ohne das Metall selbst unter Bildung von  $\text{Xe}_2\text{F}_3^+$ -Salzen zu verdrängen [Gl. (2)]. Auf diese Weise



wurden Salze des Typs  $[\text{M}(\text{XeF}_2)_m][\text{AsF}_6]_n$  isoliert ( $\text{M} = \text{Ag}^{\text{I}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$  oder Lanthanoid(III);  $m = 2-6$ ); aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die Solvatation der anderen Spezies durch HF in Gleichung (1) und (2) weggelassen. Ein sehr interessantes Merkmal dieser Salze ist die Koordination der Metallionen: In den bisher bestimmten Kristallstrukturen sind sie sowohl mit Fluoroliganden des  $\text{XeF}_2$  als auch des Hexafluoroarsenates koordiniert und zeichnen sich durch hohe Koordinationszahlen aus – typischerweise 8 oder 9 in der Anordnung eines raumzentrierten quadratischen Antiprismas bzw. eines trigonalen Prismas. Eine systematische Untersuchung dieser Addukt-Typen könnte eine Fülle von Information über die Auswirkung hoher Koordinationszahlen liefern.

#### *Xenon als Komplexligand*

Zum dritten ist die Entdeckung der Arbeitsgruppe Seppelt von Bedeutung, wonach sich mehr als ein Xe-Atom an ein metallisches Zentrum knüpfen und überraschend stabile Au-Xe-Bindungen bilden kann. Obgleich man schwache kovalente Bindungen einzelner Edelgasatome an ein zentrales Metall, z. B. Cu und Ag in Monohalogeniden oder Mn, Fe, Cr, Mo und W in Pentacarbonylen, kannte, enthält  $\text{AuXe}_4^{2+}$  vier (!) relativ stark an ein einzelnes  $\text{Au}^{2+}$ -Zentrum gebundene Xe-Liganden in quadratisch-planarer Anordnung mit einer Xe-Au-Bindungslänge von ungefähr 274 pm.<sup>[24]</sup> Dieses Ergebnis ist nicht nur das erste Beispiel für mehrere Xe-Liganden an einem Metallzentrum, sondern läßt auch erstmals die Stärke der Metall-Xe-Bindung erkennen. Im Hinblick auf die allgemein schwachen Donoreigenschaften der Edelgase bleibt abzuwarten, ob dieser Koordinationstyp auf andere Übergangsmetalle übertragen werden kann.

#### *Die erste Ar-Verbindung im Grundzustand mit kovalenten Ar-Heteroatom-Bindungen*

Zuletzt sei auf die Aktivitäten von Räsänen und seinen Mitarbeitern an der Universität Helsinki eingegangen. Mit Tieftemperatur-Matrixisolationsspektroskopischen Untersuchungen zeigten sie nicht nur die Existenz zahlreicher neuartiger Xe- oder Kr-Heteroatom-Bindungen wie  $\text{XeH}$ ,  $\text{XeI}$ ,  $\text{XeBr}$ ,  $\text{XeS}$ ,  $\text{KrH}$ ,  $\text{KrC}$  oder  $\text{KrCl}$ ,<sup>[25]</sup> sondern erbrachten den sehr wichtigen experimentellen Beweis für die ersten überwiegend kovalenten Ar-Heteroatom-Bindungen im Grundzustand, nämlich  $\text{ArH}$  und  $\text{ArF}$  im neutralen Molekül  $\text{HArF}$ .<sup>[26]</sup> Bindungen zwischen Argon und Heteroatomen vom schwachen van-der-Waals-Typ oder im angeregten Zustand hatte man zwar schon länger gekannt, aber noch nicht in schwingungsstabiler Form bei neutralen Ar-Verbindungen im Grundzustand.  $\text{HArF}$  ist nur bei sehr niedrigen Temperaturen in einer Matrix stabil, und die Energiebarriere der mit  $135 \text{ kcal mol}^{-1}$  exotherm einhergehenden intramolekularen HF-Abspaltung liegt nur bei  $8 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Wie Frenking kürzlich in einem Kommentar betonte,<sup>[27]</sup> sind Edelgashydrogenfluoride nur kinetisch stabil; ihre Beständigkeit hängt von der in reiner Form in kondensierter Phase oft recht niedrigen Energieschwelle gegenüber der Zersetzung ab. Daher unterscheidet sich  $\text{HArF}$  völlig von den meisten bekannten Xe-, Kr- und Rn-Verbindungen. Darüber hinaus sollte man

bedenken, dass es keine scharfe Trennlinie zwischen chemischer Bindung, Charge-Transfer-Komplexen<sup>[28]</sup> und van-der-Waals-Addukten gibt. Im HArF beispielsweise hat die Bindung zwischen H und Ar stark kovalente Anteile, wohingegen diejenige zwischen Ar und F hochgradig ionisch aufgebaut ist. Der Mensch neigt eben dazu, in einem hauptsächlich aus verschiedenen Grautönen bestehenden Universum lediglich zwischen schwarz und weiß zu unterscheiden.

Ob wir wohl nach Räsänen's Pionierarbeit demnächst die Synthese begrenzt stabiler  $\text{ArH}^+$ -,  $\text{XeH}^+$ - oder  $\text{ArF}^+$ -Salze als Feststoffe in reiner Form erwarten dürfen? Gemäß Abschätzungen mit Born-Haber-Kreisprozessen ist festes  $\text{ArH}^+\text{F}^-$  um ca.  $130 \text{ kcal mol}^{-1}$  endothermer als  $\text{Ar}/\text{HF}$ . Stabilisiert man das Anion mit der sehr starken Lewis-Säure  $\text{SbF}_5$  als  $\text{SbF}_6^-$ , ließe sich dieser Betrag auf etwa  $70 \text{ kcal mol}^{-1}$  verringern. Demnach bräuchte man eine Lewis-Säure, deren  $\text{F}^-$ -Affinität um mindestens  $70 \text{ kcal mol}^{-1}$  größer ist als diejenige des  $\text{SbF}_5$ , damit die Zerfallsreaktion thermisch neutral bliebe. Damit kann jedoch selbst die modernste Lewis-Säuren-Chemie nicht dienen.<sup>[29]</sup> Das entsprechende Salz mit  $\text{XeH}^+$  wäre da schon attraktiver, doch frühere Versuche in unserem Laboratorium zur Protonierung von Xenon in  $\text{HF}/\text{SbF}_5$ -Lösung bei  $-78^\circ\text{C}$  waren fehlgeschlagen,<sup>[30]</sup> was darauf hinweist, dass auch hier eine stärkere Lewis-Säure als  $\text{SbF}_5$  erforderlich ist. Dennoch scheint die Synthese größerer Mengen der einigermaßen stabilen Salze vom Typ  $\text{ArF}^+\text{XF}^-$  Erfolg versprechend zu sein, wie man theoretischen Voraussagen entnehmen kann.<sup>[31]</sup> Unsere näherungsweise Berechnung über einen Born-Haber-Kreisprozess ergab, dass  $\text{ArF}^+\text{SbF}_6^-$  relativ zu  $\text{Ar}$ ,  $\text{F}_2$  und  $\text{SbF}_5$  nur um  $25 \text{ kcal mol}^{-1}$  instabiler ist, und man kann sich Lewis-Säuren mit genügend hoher  $\text{F}^-$ -Affinität vorstellen, um ein – innerhalb gewisser Grenzen beständiges –  $\text{ArF}^+$ -Salz zu erhalten. Trotzdem wird auch mit einer Lewis-Säure stärker als  $\text{SbF}_5$  die Synthese eine große Herausforderung bedeuten, denn das Stammolekül  $\text{ArF}_2$  ist schwingungslabil. Deswegen wird jede Synthese von  $\text{ArF}^+$ -Salzen Methoden erfordern, die – analog zu den Synthesemethoden von Kationen aus nicht-existenten Stammolekülen wie  $\text{NF}_4^+$ <sup>[32, 33]</sup> – auf dem Einsatz von elementarem Fluor in Kombination mit geeigneten Aktivierungsenergie-Quellen beruhen.

Dieser Beitrag zeigt, dass trotz der relativ kleinen Zahl der an dieser Forschung beteiligten Laboratorien in neuerer Zeit bahnbrechende Ergebnisse in der Edelgaschemie erzielt wurden, was auf eine Renaissance dieses Forschungsbereichs deutet. Über die hier besprochene Thematik hinaus ist die Synthese von Verbindungen wie  $\text{XeF}_7^+$ ,  $\text{XeF}_8$ ,  $\text{XeOF}_5^+$ ,  $\text{XeOF}_6$  oder  $\text{KrF}_4$  vorstellbar. Weitere Experimente zur Untersuchung dieser Zielmoleküle sind sicher lohnenswert, auch die heutigen Computermethoden sollten für solche Untersuchungen verwendet werden.

- [1] Übersicht zur Entdeckung von Edelgasverbindungen: P. Laszlo, G. J. Schrobilgen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 495; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 479.
- [2] N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 218.
- [3] H. J. Frohn, M. Theißen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4762; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4591; H. J. Frohn, M. Theißen, *16th Int. Symp. Fluorine Chem.* (Durham), **2000**, 2P-20; H. J. Frohn, *Int. Chem. Congr. Pacific Basin Soc.* (Honolulu), **2000**, paper 1176.
- [4] N. Maggiorosa, D. Naumann, W. Tyrre, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4759; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4588.
- [5] H. J. Frohn, T. Schroer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2751; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2554.
- [6] G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1951**, *10*, 446.
- [7] R. J. Hach, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4321.
- [8] R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 112.
- [9] D. Naumann, W. Tyrre, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 47.
- [10] H. J. Frohn, S. Jakobs, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 625.
- [11] L. J. Turbini, R. E. Aikman, R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5833.
- [12] M. Gerken, Dissertation, McMaster University, Hamilton **2000**.
- [13] K. Christe, B. Hoge, J. Sheehy, J. Boatz, X. Zhang, W. Wilson, G. Schrobilgen, M. Gerken, *12th Eur. Symp. Fluorine Chem.* (Berlin), **1998**, B36; M. Gerken, G. J. Schrobilgen, K. O. Christe, B. Hoge, *82nd Can. Soc. Chem. Conf.* (Toronto), **1999** paper 316.
- [14] H. J. Frohn, N. LeBlond, K. Lutar, B. Zemva, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 391.
- [15] G. J. Schrobilgen, persönliche Mitteilung.
- [16] N. Maggiorosa, Dissertation, Universität Köln, **1999**.
- [17] K. O. Christe, E. C. Curtis, D. A. Dixon, H. P. Mercier, J. C. P. Sanders, J. G. Schrobilgen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3351.
- [18] K. O. Christe, W. W. Wilson, G. W. Drake, D. A. Dixon, J. A. Boatz, R. Z. Gnann, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4711.
- [19] M. Gerken, G. J. Schrobilgen, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 335.
- [20] G. J. Schrobilgen, B. A. Fir, M. Gerken, K. Koppe, J. F. Lehmann, B. E. Pointner, P. A. Mercier, *Int. Chem. Congr. Pacific Basin Soc.* (Honolulu), **2000**, paper 1640.
- [21] T. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 273.
- [22] R. Hagiwara, F. Hollander, C. Maines, N. Bartlett, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 855.
- [23] M. Tramsek, P. Benkic, B. Zemva, *Int. Chem. Congr. Pacific Basin Soc.* (Honolulu), **2000**, paper 1170; B. Zemva, M. Tramsek, Z. Mazej, P. Benkic, K. Lutar, E. Lork, R. Mews, *16th Int. Symp. Fluorine Chem.* (Durham), **2000**, C26.
- [24] S. Seidel, K. Seppelt, *Science* **2000**, *290*, 117.
- [25] M. Pettersson, N. Runeberg, J. Lundell, M. Räsänen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 729.
- [26] L. Khriachtchev, M. Pettersson, N. Runeberg, J. Lundell, M. Räsänen, *Nature* **2000**, *406*, 874.
- [27] G. Frenking, *Nature* **2000**, *406*, 836.
- [28] M. W. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6289.
- [29] K. O. Christe, D. A. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 151.
- [30] K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2230.
- [31] G. Frenking, W. Koch, C. A. Deakne, J. F. Liebman, N. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 31.
- [32] K. O. Christe, W. W. Wilson, C. J. Schack, R. D. Wilson, *Inorg. Synth.* **1986**, *24*, 39.
- [33] I. V. Nikitin, V. Ya. Rosolovskii, *Usp. Khim.* **1985**, *54*, 722.