

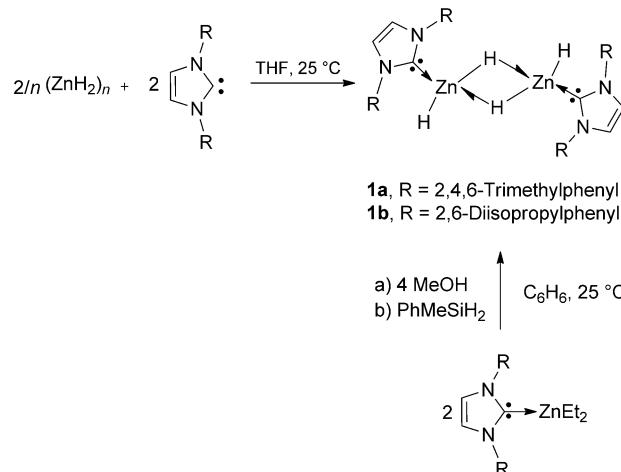
Molekulares Zinkdihydrid: Stabilisierung durch N-heterocyclische Carbene**

Arnab Rit, Thomas P. Spaniol, Laurent Maron* und Jun Okuda*

Professor Wolfgang A. Herrmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Zinkdihydrid ist seit über 60 Jahren bekannt,^[1] wurde wohl wegen seiner polymeren Natur und thermischen Instabilität aber nie strukturell charakterisiert. Nach Untersuchungen in der Gasphase und unter Matrixisolierung sind in molekularem Zinkdihydrid zwei Hydridliganden linear an ein d¹⁰-Metallzentrum gebunden.^[2] In kondensierter Phase sind nur Komplexe mit terminaler oder verbrückender Hydridgruppe mit zusätzlichen mono(anionischen) Liganden wie nacnac,^[3a-c] Tris(4,4-dimethyl-2-oxazolinyl)phenylborat,^[3d] [Tris(2-pyridylthio)methyl],^[3e] Tris(3-*tert*-butylpyrazolyl)hydroborat^[3f,g] und weiteren Liganden^[3h-j] beschrieben. Als Katalysatoren auf Basis unedler Metalle haben Zinkdihydridkomplexe neuerlich Aufmerksamkeit in der Silankupplung mit protischen Substanzen wie Alkoholen^[4] wie auch in der homogenen Hydrosilylierung von Kohlendioxid erlangt.^[4b] Unzureichend charakterisierte Verbindungen vom Typ RZnH (R = H, Alkyl) wurden in der Hydrozinkierung von Olefinen eingesetzt.^[5] Trotz des ausgesprochen Lewis-sauren Zinkzentrums wurden einfache Lewis-Basen-Addukte von monomorem Zinkdihydrid der Zusammensetzung [ZnH₂(L)₂] mit tetraedrischer Koordination und gefüllter Valenzschale nie erhalten. Hier berichten wir, dass sich Zinkdihydrid (ZnH₂)_n^[1] als Addukt mit N-heterocyclisches Carben (NHC)^[6] stabilisieren lässt, und wir stellen thermisch beständige Verbindungen der Zusammensetzung [(ZnH₂(L))₂] vor (**1a**: L = 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden, IMes; **1b**: L = 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden, IPr).

Nach Zugabe des Carbens IMes oder IPr zu einer Suspension von polymerem (ZnH₂)_n in THF bildeten sich innerhalb weniger Minuten klare Lösungen, aus denen nach Aufarbeitung farblose Kristalle von **1a** bzw. **1b** in 70% Ausbeute isoliert wurden (Schema 1). Beide Hydride sind in aromatischen Lösungsmitteln sowie in THF löslich und in



Schema 1. Synthese der NHC-stabilisierten Zinkdihydride **1a** und **b**.

Lösung bei 25 °C in Benzol mehrere Tage lang stabil. Die isolierten Kristalle von **1a** und **1b** zersetzen sich nur oberhalb von 170 bzw. 195 °C und lassen sich mehrere Monate bei -35 °C lagern. Andere Lewis-Basen wie PMe₃ und (4-Dimethylamino)pyridin (DMAP) bilden keine ZnH₂-Addukte. **1a** und **1b** können auch durch Umsetzung von [Zn-(OMe)₂(L)], das durch Methanolyse von [ZnEt₂(L)] hergestellt wurde,^[7] mit PhMeSiH₂ erhalten und in Ausbeuten von über 80 % isoliert werden (Schema 1).

Geeignete Einkristalle für die Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung wurden aus Benzol-Pantan-Lösung bei 25 °C erhalten. Beide Verbindungen liegen dimer vor. **1b** zeigt kristallographische C₂-Symmetrie (Abbildung 1). Jedes Zinkzentrum wird von einem IPr-Ligand, einem terminalen und zwei verbrückenden Hydridliganden koordiniert. Die *trans*-Koordination der NHC-Liganden minimiert die sterische Wechselwirkung. Die Zn-Zn-Abstände in **1a** (2.4906(6) Å) und **1b** (2.4980(4) Å) sind etwas größer als in [(2,6-(2,6-*i*Pr₂C₆H₃)₂C₆H₃}Zn(μ-H)₂Zn{2,6-(2,6-*i*Pr₂C₆H₃)₂C₆H₃}].^[8]

Wie erwartet sind die terminalen Zn-H-Bindungen mit 1.47(4) und 1.56(4) Å (**1a**) sowie 1.53(2) Å (**1b**) kürzer als die Zn-μ-H-Bindungen (1.71(4)–1.81(3) Å in **1a** und 1.73(2) Å in **1b**). Die Zn-C_{NHC}-Bindungslängen (**1a**: 2.052(3) und 2.054(3) Å; **1b**: 2.0573(17) Å) liegen im Bereich anderer NHC-Addukte von Zink(II).^[7b,9]

Übereinstimmend mit der C₂-Symmetrie in Lösung zeigen die ¹H-NMR-Spektren von **1** nur einen Signalsatz für die NHC- und Hydridoliganden. Im Fall von **1b** treten bei 23 °C in C₆D₆ zwei Singulets für die Hydridliganden bei 2.23 und

[*] Dr. A. Rit, Dr. T. P. Spaniol, Prof. Dr. J. Okuda

Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen University
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)
E-Mail: jun.okuda@ac.rwth-aachen.de

Prof. Dr. L. Maron
Université de Toulouse et CNRS, INSA, UPS, CNRS; UMR 5215
LPCNO
135 avenue de Rangueil, 31077 Toulouse (Frankreich)
E-Mail: laurent.maron@irsamc.ups-tlse.fr

[**] Für finanzielle Unterstützung durch den Exzellenzcluster „Tailor Made Fuels from Biomass“ wird gedankt. L.M. ist Mitglied des Institut Universitaire de France und erhielt ein Stipendium der Alexander von Humboldt-Stiftung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201300749> zu finden.

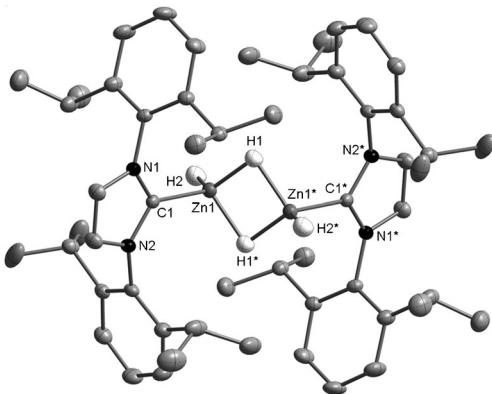


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1b** im Festkörper. Versetzungsparameter sind mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeigt. Wasserstoffatome außer denen des Zn_2H_4 -Zentrums sind weggelassen.

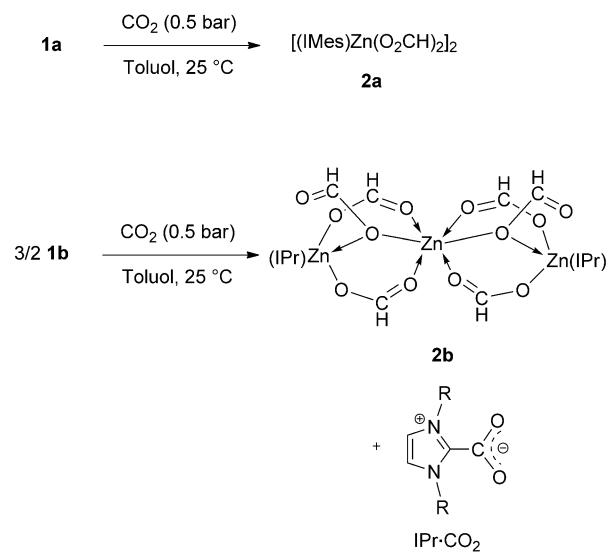
3.57 ppm auf. Diese Signale werden bei **1a** oberhalb 0°C in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ nicht beobachtet (siehe die Hintergrundinformationen). Unterhalb von 0°C erscheinen zwei deutliche Signale für die verbrückenden und terminalen Hydride (bei 2.39 und 3.97 ppm bei -60°C). Die Koaleszenz beider Hydridsignale oberhalb von -40°C führt zu einem neuen Signal (2.83 ppm bei +80°C). Dieses fluktuierende Verhalten kann von einem intramolekularen dynamischen Austauschprozess oder von der Dissoziation in monomere Spezies herrühren. DOSY-NMR-Experimente^[10] in C_6D_6 bei 25°C zeigen einen kleineren Diffusionskoeffizienten für **1a** als für das monomere $[(\text{IMes})\text{ZnEt}_2]$, übereinstimmend mit der Annahme einer dimeren Struktur von **1a** in Lösung. Resonanzen für die Carben-Kohlenstoffatome in den $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektren bei 188.48 (**1a**) und 191.97 ppm (**1b**) stimmen mit früher gefundenen Werten in NHC-Verbindungen des Zinks überein.^[7,9] Die IR-Spektren zeigen eine intensive $\nu_{\text{Zn-H}}$ -Absorption bei 1639 cm⁻¹ für **1a** und bei 1625 cm⁻¹ für **1b**. Die entsprechenden Deuterid-Isotopomere zeigen $\nu_{\text{Zn-D}}$ -Absorptionen bei 1177 cm⁻¹ für **1a** und 1171 cm⁻¹ für **1b**. Die $\text{Zn}(\mu\text{-H})$ -Absorptionen für **1** konnten wegen der Überlappung mit den aromatischen Strettschwingungen der NHC-Liganden nicht zuverlässig zugeordnet werden.^[8]

Rechnungen an **1a** wurden auf DFT-Niveau mit dem Hybridfunktional B3PW91 durchgeführt. Die optimierte Geometrie stimmt mit der experimentell ermittelten gut überein (Zn-Zn-Abstand 2.496 Å im Vergleich zu 2.4906(6) Å) und ist offensichtlich zur Beschreibung der $\{\text{Zn}(\mu\text{-H})_2\text{Zn}\}$ -Einheit geeignet. Trotz der d^{10} -Konfiguration deutete sich auch eine Zn-Zn-Wechselwirkung an. Mit einer NBO-Analyse haben wir dies weiter verfolgt. Die Wiberg-Bindungsindizes (WBI) zeigten ausgesprochene Zn-H-Wechselwirkungen (WBI = 0.42) zusammen mit einer Zn-Zn-Wechselwirkung (WBI = 0.30). Detailliertere Untersuchungen auf NBO-Niveau zeigen, dass letztere Beiträge von Dreizentren-Wechselwirkungen innerhalb der $\{\text{Zn}(\mu\text{-H})_2\text{Zn}\}$ -Einheit stammen, ohne dass signifikante Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen beiden Zinkatomen lokalisierbar waren, sogar nach der Störungstheorie zweiter Ordnung. Stabilisiert wird die dimere Spezies deshalb eher durch zwei Dreizentrenbindungen als durch eine nennens-

werte d^{10} - d^{10} -Wechselwirkung. Übereinstimmend mit unseren Rechnungen bestätigt ein Vergleich des Zn-Zn-Abstands in **1a** (2.4906(6) Å) mit den beschriebenen Bindungslängen in den Zn-Zn-Verbindungen RZn-ZnR ($\text{R} = \{2,6-(2,6-i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\}$ oder C_5Me_5)^[8,11] 2.30–2.36 Å) die Abwesenheit einer Zn-Zn-Bindung in **1a**.

Im Verlauf mehrerer Tage reagiert **1a** in C_6D_6 bei 50°C nicht mit D_2 (1 bar). **1b** zeigte keinen H-D-Austausch, aber teilweise Zersetzung zu IPr und Zinkmetall unter H_2 -Entwicklung. Die NHC-Liganden sind labil in Lösung; eine Mischung von **1a** und **1b** in C_6D_6 bei 23°C zeigt neue Signale für die Hydridliganden in $[(\text{ZnH}_2)_2(\text{IMes})(\text{IPr})]$ bei 2.25 und 3.64 ppm im ^1H -NMR-Spektrum. Diese Verbindung wird auch im $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum mit Signalen für die Carbenatome bei 191.60 und 189.34 ppm nachgewiesen. Während **1a** nicht mit IPr reagiert, geht **1b** leicht eine Substitution mit einem Äquivalent IMes zu $[(\text{ZnH}_2)_2(\text{IMes})(\text{IPr})]$ ein; mit zwei Äquivalenten IMes bildet sich **1a** und freies IPr.

Die molekularen Hydride **1** reagieren mit CO_2 (0.5 bar) bei 25°C zum Formiat **2** in 59–79 % Ausbeute bezogen auf die NHCs (Schema 2). ^1H -NMR-Analysen zeigen, dass alle



Schema 2. Reaktionen von **1a** und **1b** mit CO_2 .

Hydridoliganden innerhalb von **2** reagieren haben. **1a** ergab ein Di-formiat **2a**, das nach ESI-massenspektrometrischer Analyse dimer ist (siehe die Hintergrundinformationen). Charakteristisch für die Formiat-Einheit sind ein Singulett im ^1H -NMR-Spektrum bei 7.99 ppm und ein Signal im $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum bei 166.94 ppm. Diese chemischen Verschiebungen sind ähnlich zu den beschriebenen in $[(\text{Mes-nacnac})\text{Zn}(\text{O}_2\text{CH})_2]$.^[12] Das Integrationsverhältnis von Formiat- zu NHC-Liganden von 2:1 passt zu der formulierten Molekülstruktur. Aus der Reaktion von **1b** und CO_2 wurde ein Formiat isoliert, das ein ^1H -NMR-Signal bei 8.05 ppm und ein $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Signal bei 167.71 ppm zeigt. Obwohl diese Werte ähnlich zu denen in **2a** sind, deutet das Integrationsverhältnis von Formiat- zu NHC-Liganden von 3:1 eine andere Molekülstruktur von **2b** an.

Zur Bestimmung der Molekülstruktur geeignete Kristalle der Zusammensetzung **2b**·2C₆H₅Cl·C₆H₁₄ wurden aus Hexan und Chlorbenzol bei 25 °C erhalten. **2b** ist ein Dreikernkomplex mit zwei unterschiedlich verbrückenden Formiatliganden: μ₂-OCH(=O)-κO und μ₂-O₂CH-κO,O' (Abbildung 2). Ähnliche Koordinationsmodi wurden früher bei

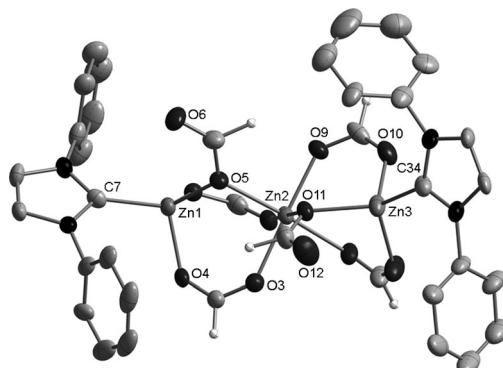


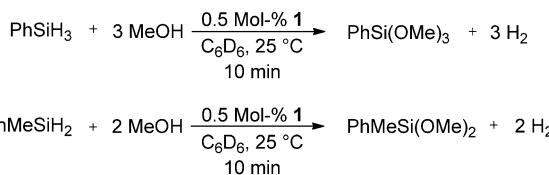
Abbildung 2. Molekülstruktur von **2b** im Festkörper. Versetzungsparameter sind mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeichnet; Isopropylgruppen und Wasserstoffatome außer denen der Formiat-Einheiten sind der Übersicht halber weggelassen.

Zinkcarboxylat-Verbindungen beschrieben.^[13] Das zentrale Zinkatom Zn2 wird oktaedrisch von sechs Formateinheiten koordiniert, während die Zinkatome Zn1 und Zn3 tetraedrisch von drei Formiaten und einem IPr-Liganden koordiniert sind. Die zwei η¹-OCH(=O)-Liganden befinden sich in *cis*-Stellung; die Koordinationszahl sechs führt zu etwas größeren Zn-O-Abständen für Zn2 (2.046(4) bis 2.137(4) Å bei einem Mittelwert von 2.09 Å) als für Zn1 oder Zn3 (1.952(4) bis 1.984(4) Å bei einem Mittelwert von 1.97 Å). Zwischen den CH(=O)-Einheiten und den Zinkzentren wurden keine bindenden Wechselwirkungen beobachtet (Zn1-O6 3.141(5); Zn3-O12 2.941(5) Å). Die C-O-Bindungslängen innerhalb der Formiatliganden deuten lokalisierte Einfach- und Doppelbindungen an (1.310(7), 1.300(7) bzw. 1.202(8), 1.210(8) Å). Die Zn-Zn-Abstände (Zn1-Zn2 3.3231(10), Zn2-Zn3 3.3312(11) Å) sind etwas größer als in den strukturell ähnlichen Verbindungen [Zn₃(Crotonat)₆(Chinolin)₂]^[13a] (3.26 Å) und [Zn₂(bpy)₂(MeCO₂)₃]⁺ (3.275(2) Å).^[13b]

Die ¹H-NMR-Spektren von **2b** in [D₈]Toluol zeigen nur eine Formiat-Resonanz bis –80 °C, wahrscheinlich wegen des schnellen Austauschs zwischen den beiden Verbrückungsarten.

Weil reines ZnH₂ gegenüber CO₂ als inert beschrieben wurde,^[14] bildet **1b** wahrscheinlich erst [(IPr)Zn(O₂CH)₂] analog zu **2a** über einen Hydridtransfer zum CO₂. **2b** entsteht nach der folgenden Dissoziation eines IPr-Liganden. Das freigesetzte IPr wird von CO₂ unter Bildung des Addukts IPr·CO₂ abgefangen, wie durch ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Analysen gezeigt wurde; diese Verbindung wurde bereits früher beschrieben.^[15]

Die Verbindungen **1** katalysieren die Methanolysen der Silane PhSiH₃ und PhMeSiH₂ (0.5 Mol-%, 25 °C). ¹H-NMR-spektroskopische Analysen zeigen, dass das gesamte PhSiH₃ und PhMeSiH₂ innerhalb von 10 min selektiv in PhSi(OMe)₃



Schema 3. Katalytische Methanolysen von Silanen.

bzw. PhMeSi(OMe)₂ umgewandelt wurden (Schema 3). Keine Spuren unterschiedlich substituierter Produkte wurden beobachtet. Diese Ergebnisse deuten auf eine verbesserte katalytische Aktivität von **1** im Vergleich zum [Tris(4,4-di-methyl-2-oxazolyl)phenylborat]zinkhydrid (10 Mol-%, 45 °C, 10 h).^[4a] Die Verbindungen **1** zeigen vergleichbare Aktivitäten wie das kürzlich von Parkin et al. beschriebene [(κ³-Tptm)ZnH].^[4b]

Hier haben wir die ersten molekularen Zinkdihydride als NHC-Addukte isoliert und vollständig charakterisiert;^[16] diese Verbindungen sind thermisch robust und eignen sich für Reaktivitätsstudien in Lösung. Die Umsetzung mit CO₂ ergab Zinkformate, welche als Intermediate in der ZnO-katalysierten Methanolsynthese relevant sind.^[17] Die Verbindungen **1** zeigen ausgezeichnete katalytische Reaktivitäten in der Methanolysen von Silanen.

Eingegangen am 28. Januar 2013
Online veröffentlicht am 20. März 2013

Stichwörter: Homogene Katalyse · Hydride · Kohlendioxid · N-heterocyclische Carbene · Zink

- [1] a) A. E. Finholt, A. C. Bond, Jr., H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1199–1203; b) J. J. Watkins, E. C. Ashby, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2350–2354; c) E. C. Ashby, J. J. Watkins, D. Greig, D. F. Shriner, *Inorg. Synth.* **1977**, *17*, 6–8; d) A. J. De Koning, J. Boersma, G. J. M. Van Der Kerk, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 159–172; e) E. C. Ashby, A. B. Goel, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *204*, 139–145; f) N. A. Bell, A. L. Kassyk, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *345*, 245–251.
- [2] A. Shayesteh, D. R. T. Appadoo, I. E. Gordon, P. F. Bernath, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14356–14357.
- [3] a) H. Hao, C. Cui, H. W. Roesky, G. Bai, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Chem. Commun.* **2001**, 1118–1119; b) S. Schulz, T. Eisenmann, D. Schuchmann, M. Bolte, M. Kirchner, R. Boese, J. Spielmann, S. Harder, *Z. Naturforsch. B* **2009**, *64*, 1397–1400; c) J. Spielmann, D. Piesik, B. Wittkamp, G. Jansen, S. Harder, *Chem. Commun.* **2009**, 3455–3456; d) D. Mukherjee, A. Ellern, A. D. Sadow, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7582–7583; e) W. Sattler, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9708–9711; f) R. Han, I. B. Gorrell, A. G. Looney, G. Parkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 717–719; g) A. Looney, R. Han, I. B. Gorrell, M. Cornebise, K. Yoon, G. Parkin, *Organometallics* **1995**, *14*, 274–288; h) B. Gutschank, S. Schulz, D. Bläser, R. Boese, C. Wölper, *Organometallics* **2010**, *29*, 6133–6136; i) M. P. Coles, S. M. El-Hamruni, J. D. Smith, P. B. Hitchcock, *Angew. Chem. 2008*, *120*, 10301–10304; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10147–10150; j) N. A. Bell, P. T. Moseley, H. M. M. Shearer, C. B. Spencer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 2950–2954.
- [4] a) D. Mukherjee, R. R. Thompson, A. Ellern, A. D. Sadow, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 698–702; b) W. Sattler, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17462–17465.

- [5] a) Y. Gao, H. Urabe, F. Sato, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5521–5523; b) Y. Gao, K. Harada, T. Hata, H. Urabe, F. Sato, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 290–291.
- [6] a) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172; b) M. Melamimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992–9032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810–8849.
- [7] a) A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, F. Davidson, R. L. Harlow, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 13–18; b) T. R. Jensen, L. E. Breyfogle, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *Chem. Commun.* **2004**, 2504–2505.
- [8] a) Z. Zhu, R. J. Wright, M. M. Olmstead, E. Rivard, M. Brynda, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5939–5942; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5807–5810; b) Z. Zhu, M. Brynda, R. J. Wright, R. C. Fischer, W. A. Merrill, E. Rivard, R. Wolf, J. C. Fettinger, M. A. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10847–10857.
- [9] a) T. R. Jensen, C. P. Schaller, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5881–5891; b) D. Wang, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2123–2130.
- [10] A. R. Waldeck, P. W. Kuchel, A. J. Lennon, B. E. Chapman, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1997**, *30*, 39–68; als Diffusionskoeffizienten für **1a** und $[(\text{IMes})\text{ZnEt}_2]$ in C_6D_6 wurden 6.2×10^{-10} bzw. $7.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ bestimmt.
- [11] a) I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, *305*, 1136–1138; b) A. Grirrane, I. Resa, A. Rodriguez, E. Carmona, E. Alvarez, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, A. Galindo, D. del Río, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 693–703; c) M. Carrasco, R. Peloso, I. Resa, A. Rodríguez, L. Sánchez, E. Álvarez, C. Maya, R. Andreu, J. J. Calvente, A. Galindo, E. Carmona, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6361–6371.
- [12] S. Schulz, T. Eisenmann, S. Schmidt, D. Bläser, U. Westphal, R. Boese, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7226–7228.
- [13] a) W. Clegg, I. R. Little, B. P. Straughan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 73–74; b) X.-M. Chen, Y.-X. Tong, T. C. W. Mak, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4586–4588.
- [14] K. Merz, M. Moreno, E. Löffler, L. Khodeir, A. Rittermeier, K. Fink, K. Kotsis, M. Muhler, M. Driess, *Chem. Commun.* **2008**, 73–75.
- [15] H. A. Duong, T. N. Tekavec, A. M. Arif, J. Louie, *Chem. Commun.* **2004**, 112–113.
- [16] CCDC-916779 (**1a**), -916780 (**1b**) und -916781 (**2b**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [17] a) M. S. Spencer, *Top. Catal.* **1999**, *8*, 259–266; b) G. C. Chinchen, P. J. Denny, D. G. Parker, M. S. Spencer, D. A. Whan, *Appl. Catal.* **1987**, *30*, 333–338; c) G. C. Chinchen, K. Mansfield, M. S. Spencer, *CHEMTECH* **1990**, *20*, 692–699; d) M. Kurtz, J. Strunk, O. Hinrichsen, M. Muhler, K. Fink, B. Meyer, C. Wöll, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2850–2854; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2790–2794; e) K. C. Waugh, *Catal. Today* **1992**, *15*, 51–75.