

Metallorganische Lewis-Säuren, LIV^[\diamond]

Mo(CO)₂(PPh₃)₂(O₃SCF₃)₂: Ein neuer Vorläufer einer dikationischen, metallorganischen Lewis-Säure mit drei freien Koordinationsstellen

Philipp Rosendorfer und Wolfgang Beck*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, 80333 München, Germany

Eingegangen am 6. Februar 1995

Key Words: Lewis acids, organometallic / 12-e⁻ Systems / Alkyne complexes / Molybdenum complexes / Tungsten complexes

Organometallic Lewis Acids, LIV^[\diamond]. – Mo(CO)₂(PPh₃)₂(O₃SCF₃)₂: A New Precursor for an Organometallic Dicationic Lewis Acid with Three Accessible Coordination Sites

The reaction of Mo(CO)₂(PPh₃)₂Br₂ (**1**) with AgO₃SCF₃ gives the bis(triflate) complex Mo(CO)₂(PPh₃)₂(O₃SCF₃)₂ (**3**) which can be considered as a precursor for the 12-e⁻ system "Mo(CO)₂(PPh₃)₂²⁺". According to the spectroscopic data one of the two coordinated CF₃SO₃⁻ anions is acting as a chelate ligand. Treatment of **3** and of the in situ generated W(CO)₂(PPh₃)₂(O₃SCF₃)₂ (**4**) with H₂O affords the dinuclear hydroxo-bridged complexes [M₂(μ-OH)₃(CO)₄(PPh₃)₄][CF₃SO₃]⁻ (**5**: M = Mo; **6**: M = W). Acetonitrile replaces the CF₃SO₃⁻ ligands in **3** and **4** to afford the cationic complexes [M(CO)₂(PPh₃)₂(NCMe)₃][CF₃SO₃]₂⁺ (**7**: M = Mo; **8**: M = W). The reaction of **3** with an excess of 2-butyne and 1-phenyl-

1-propyne leads to the monoalkyne complexes Mo(CO)(MeC≡CR)(PPh₃)₂(O₃SCF₃)₂ (**9**: R = Me; **10**: R = Ph) in moderate yield. In contrast, the bisalkyne complexes [M(CO)(MeC≡CMe)₂(PPh₃)₂(O₃SCF₃)][CF₃SO₃]⁻ (**11**: M = Mo; **12**: M = W) are formed in high yield when a CH₂Cl₂ solution of 2-butyne is added to **1** and **2** in the presence of AgO₃SCF₃. At room temperature, **11** and **12** are highly fluxional in solution, while **9** and **10** are stereochemically rigid. Treatment of **11** with acetonitrile yields [Mo(CO)(MeC≡CMe)₂(PPh₃)₂(NCMe)][CF₃SO₃]₂⁻ (**13**). Compounds **3**–**13** (except **4**) are characterized by IR, ¹H-, ¹³C-, ¹⁹F-, and ³¹P-NMR spectroscopy.

Komplexen mit schwach koordinierenden Anionen (z.B. BF₄⁻, CB₁₁H₁₂⁻, B[OTeF₅]₄) oder schwach koordinierenden Neutral-Liganden (z.B. CH₂Cl₂, Et₂O, Propen) kommt in der metallorganischen Chemie eine bedeutende Rolle zu. Als „Vorläufer“ koordinativ ungesättigter Kationen stellen diese Verbindungen nicht nur wertvolle Ausgangsmaterialien in der präparativen metallorganischen Chemie dar; sie erweisen sich auch als katalytisch aktiv in zahlreichen Prozessen. Mehrere Übersichtsartikel geben einen Einblick in dieses aktuelle Themengebiet und die damit eng verknüpfte Entwicklung neuer, möglichst schwach koordinierender Anionen^[2]. Erst kürzlich charakterisierten Reed et al. den Komplex [Fe(tpp) · 2 Xylol][Ag(CB₁₁H₁₂)₂] mit einem „freien“ Fetpp⁺-Kation (tpp = Tetraphenylporphyrin)^[3].

Metallorganische Komplexe mit zwei oder mehreren schwach koordinierenden Anionen wurden bisher vergleichsweise selten beschrieben^[4]. Vor allem die Tendenz von Anionen wie BF₄⁻, PF₆⁻ oder BAr₄⁻, in Gegenwart starker Elektrophile Fluorid oder Aryl auf das Metallatom zu übertragen, begrenzt häufig die präparativen Möglichkeiten. Das Triflat-Ion (CF₃SO₃⁻) ist in dieser Hinsicht stabil und wird nicht zuletzt daher bevorzugt eingesetzt. Als Beispiele seien hier [Ru(tmt)(O₃SCF₃)₂]_n (tmt = Tetramethylthiophen)^[5], Cp^{*}M(PMe₃)(O₃SCF₃)₂ (M = Rh, Ir)^[6],

Rh(Me)(tmtcn)(O₃SCF₃)₂ (tmtcn = Tetramethyltriaza-cyclononan)^[7] und [M(bpy)₂(O₃SCF₃)₂][CF₃SO₃]⁻ (M = Rh, Ir)^[8] genannt. (Weitere Beispiele finden sich in Lit.^[4]). Allerdings läßt sich diskutieren, inwieweit das Triflat-Ion noch zu den schwach koordinierenden Anionen zu rechnen ist, erweist es sich doch in manchen Komplexen wie z.B. Os₃(μ-H)₂(CO)₉(O₃SCF₃)₂^[9] als außerordentlich fest gebunden.

Im folgenden berichten wir über die Synthese und Reaktivität des neuen, formal dreifach koordinativ ungesättigten Bis(triflat)-Komplexes Mo(CO)₂(PPh₃)₂(O₃SCF₃)₂ (**3**).

Ergebnisse und Diskussion

Synthese von Mo(CO)₂(PPh₃)₂(O₃SCF₃)₂ (**3**)

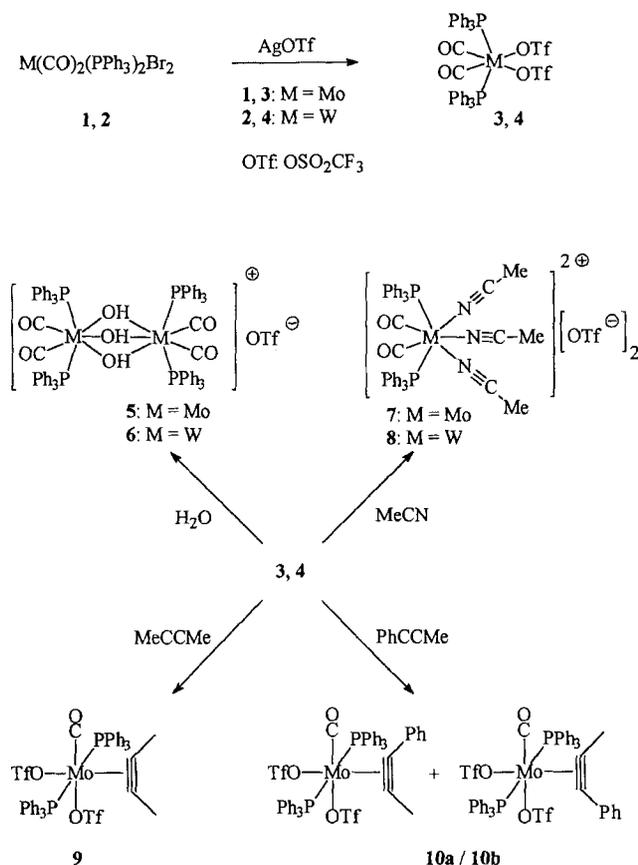
Die von Colton et al. erstmals synthetisierten 16 e⁻-Komplexe M(CO)₂(PPh₃)₂Br₂ (**1**: M = Mo; **2**: M = W)^[10] finden bis heute aus theoretischen^[11] und präparativen^[12] Gründen breites Interesse. Im Zuge unserer Arbeiten über metallorganische Lewis-Säuren setzten wir **1** und **2** mit Silber-salzen schwach koordinierender Anionen um. Wie wir bereits an anderer Stelle berichteten, führt die Reaktion mit AgBF₄ nicht zu den erwarteten Bis(tetrafluoroborato)-Komplexen, sondern unter Eliminierung von BF₃ zu den zweikernigen, fluorverbrückten Komplexen [M₂(μ-F)₃(CO)₄(PPh₃)₄][BF₄]⁻ (M = Mo, W)^[13]. Weitergehende Untersuchungen haben gezeigt, daß selbst aus SbF₆⁻ eine der-

[\diamond] Teil LIII: Ref.^[1].

artige Fluorid-Abstraktion erfolgt^[14]. Die Umsetzung von **1** mit AgO_3SCF_3 führt dagegen in praktisch quantitativer Ausbeute zu dem violetten, extrem reaktiven Bis(triflat)-Komplex $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ (**3**) (Schema 1). In Substanz unter Argon ist **3** mehrere Tage beständig; in CH_2Cl_2 tritt innerhalb weniger Stunden, in THF oder Aceton augenblicklich Zersetzung ein.

Die Reaktion von **2** mit AgO_3SCF_3 führt unter Abscheidung von AgBr zu einer roten Lösung, die sich auch bei tiefen Temperaturen allmählich unter Braunfärbung zersetzt. Der vermutlich gebildete Wolframkomplex $\text{W}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ (**4**) konnte daher nicht rein isoliert werden.

Schema 1



Die Koordination von Triflat an ein Metallatom läßt sich IR-spektroskopisch anhand der Aufspaltung der $\nu_{(\text{S}=\text{O})}$ -Banden (Symmetrie-Erniedrigung von C_3 , nach C_s) und der Verschiebung der $\nu_{(\text{S}=\text{O})}$ -Banden zu höheren Wellenzahlen gegenüber freiem Triflat (Lit.^[15] 1280 und 1035 cm^{-1}) nachweisen^[2a]. Das IR-Spektrum von **3** weist im Bereich der SO-Valenzschwingungen (1360 und 1000 cm^{-1}) neben vier schwächeren sechs scharfe, intensive Absorptionsbanden auf. Einschränkend muß erwähnt werden, daß in diesem Bereich auch $\nu_{(\text{C}-\text{F})}$ -Banden sowie Kombinationsschwingungen der SO_3^- - und der CF_3 -Gruppe auftreten^[2a], die eine exakte Zuordnung der $\nu_{(\text{S}=\text{O})}$ -Banden erschweren; die Koordination von Triflat in **3** steht jedoch außer Zweifel.

Die Anzahl der $\nu_{(\text{S}=\text{O})}$ -Banden deutet auf eine unterschiedliche Koordination der Triflat-Liganden (η^1 und η^2) hin. Unterstützt wird diese Interpretation durch die Tatsache, daß die $\nu_{(\text{CO})}$ -Banden von **3** bei niedrigeren Wellenzahlen (1972 und 1881 cm^{-1}) liegen als die von **1** (Lit.^[10a] 1975 und 1900 cm^{-1}). Wäre **3** wie **1** ein 16 e^- -Komplex (beide Triflat-Liganden η^1 -koordiniert), würde man eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen erwarten, da Triflat im allgemeinen ein schwächerer Donor als Bromid ist. Der Wechsel zwischen ein- und zweizähliger Koordination erfolgt offensichtlich sehr rasch, da die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren selbst bei -90°C (in CD_2Cl_2) nur ein verbreitertes Singulett für die CF_3 -Gruppen und die beiden Phosphoratome zeigen. Erwähnenswert in diesem Zusammenhang ist der luftstabile Komplex $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PEt}_3)_2(\eta^1\text{-O}_2\text{CCF}_3)(\eta^2\text{-O}_2\text{CCF}_3)$, den Beauchamp et al. durch Oxidation von $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PEt}_3)_3$ mit CF_3COOH erhielten^[16]. Im Gegensatz zu **3** erfolgt bei diesem Bis(trifluoacetato)-Komplex kein Austausch der beiden unterschiedlich koordinierten Anionen.

Solvolyse von **3**

Komplex **3** ist extrem wasserempfindlich und wird an Luft augenblicklich zu dem zweikernigen, hydroxoverbrückten Komplex $[\text{Mo}_2(\mu\text{-OH})_3(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_4][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**5**) hydrolysiert (Schema 1). Der Wolframkomplex $[\text{W}_2(\mu\text{-OH})_3(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_4][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**6**) läßt sich erhalten, wenn **2** mit AgO_3SCF_3 in feuchtem CH_2Cl_2 umgesetzt wird.

Die IR-Spektren der luftstabilen, zitronengelben Verbindungen **5** und **6** belegen „freies“ Triflat durch zwei intensive $\nu_{(\text{S}=\text{O})}$ -Banden zwischen 1270 und 1045 cm^{-1} sowie die OH-Gruppen durch zwei scharfe, annähernd gleich intensive $\nu_{(\text{O}-\text{H})}$ -Banden zwischen 3620 und 3580 cm^{-1} . Die $\nu_{(\text{CO})}$ -Banden von **5** weisen gegenüber **3** die erwartete Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen auf. Die drei OH-Gruppen von **5** und **6** ergeben im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett bei affallend hohem Feld. Analog zu den verbrückenden Fluor-Atomen in den Kationen $\text{M}(\mu\text{-F})_3(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_4^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)^[13] sind auch die verbrückenden OH-Gruppen in **5** und **6** offensichtlich chemisch äquivalent. Mit MeOD tauschen die OH-Protonen bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten aus. Unabhängig von uns synthetisierten Woodward et al. vor kurzem halogen- und hydroxoverbrückte Komplexe der Form $[\text{Mo}_2(\mu\text{-X})(\mu\text{-F})_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_4]\text{F}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{OH}$) aus **1** und NaBF_4 in Gegenwart von H_2O . Ein dreifach hydroxoverbrückter Komplex wie **5** wird unter diesen Reaktionsbedingungen nicht gebildet^[17].

Mit Acetonitril reagiert **3** zu dem gelben, siebenfach koordinierten Solvenskomplex $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NCMe})_3][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**7**) (Schema 1). Der entsprechende Wolframkomplex $[\text{W}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NCMe})_3][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**8**) ist aus **2** mit AgO_3SCF_3 in Acetonitril zugänglich. **7** und **8** sind unter Argon über längere Zeit haltbar; an Luft erfolgt allmählich Hydrolyse zu den Aquokomplexen **5** und **6**. Spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß **7** und **8** in Lösung dynamisches Verhalten aufweisen: In einem Gleichgewicht dissoziiert ein Acetonitril-Ligand unter Bildung der 16 e^- -Ver-

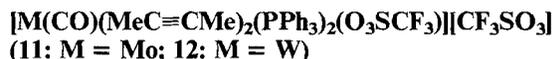
bindungen $[\text{M}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NCMe})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**7a**, **8a**). So zeigen die IR-Spektren von **7** und **8** in KBr jeweils zwei ν_{CN} -Banden zwischen 2317 und 2285 cm^{-1} . Die beobachtete Verschiebung der ν_{CN} -Bande zu höheren Wellenzahlen gegenüber freiem Acetonitril ist charakteristisch für end-on koordiniertes Acetonitril. Die in CH_2Cl_2 aufgenommenen IR-Spektren weisen dagegen zusätzlich eine dritte ν_{CN} -Bande bei 2254 cm^{-1} auf, die freiem Acetonitril zugeordnet wird. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der CH_3 -Gruppe sind bei Raumtemperatur deutlich verbreitert und liegen im Vergleich zu freiem Acetonitril bei tieferem Feld. Das ^1H -NMR-Spektrum von **8** bei -20°C zeigt ein scharfes Signal bei $\delta = 2.07$ (**8**; $\text{CH}_3\text{CN}_{\text{koord.}}$), ein Signal bei $\delta = 2.06$ (3H ; $\text{CH}_3\text{CN}_{\text{frei}}$) sowie ein Signal bei $\delta = 2.14$ (**8a**, 6H ; $\text{CH}_3\text{CN}_{\text{koord.}}$). Das Gleichgewicht liegt bei -20°C weitgehend auf der Seite der 18 e^- -Spezies **8**, so daß die Signale für **8a** sehr intensitätsschwach sind. Bei Erwärmung tritt allmählich Austausch aller Spezies auf, bis bei Raumtemperatur nur mehr ein breites Signal bei $\delta = 2.00$ beobachtet wird. Die ^1H -NMR-Spektren von **7** sind weniger gut aufgelöst; die zunehmende Signalverbreiterung bei sinkenden Temperaturen läßt jedoch ein analoges Gleichgewicht plausibel erscheinen. Gowik und Klapötke berichteten über den sehr ähnlichen Komplex $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{NCMe})_3][\text{AsF}_6]_2$ (Das Fragment „ $\text{Cp}_2\text{Ti}^{2+}$ “ stellt wie „ $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2^{2+}$ “ ein 12 e^- -System dar). Der dritte Acetonitril-Ligand dieser Verbindung läßt sich im Vakuum entfernen^[18].

Reaktionen von **3** mit Alkinen

3 reagiert mit einem mehrfachen Überschuß von 2-Butin oder 1-Phenyl-1-propin unter Substitution von CO zu den grünen, luftempfindlichen Monoalkin-Komplexen $\text{Mo}(\text{CO})(\text{MeC}\equiv\text{CR})(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ (**9**, **10**). Komplex **10** wird hierbei als Gemisch zweier nicht trennbarer Isomere (**10a**, **10b**) im Verhältnis von etwa 3:1 erhalten (Schema 1).

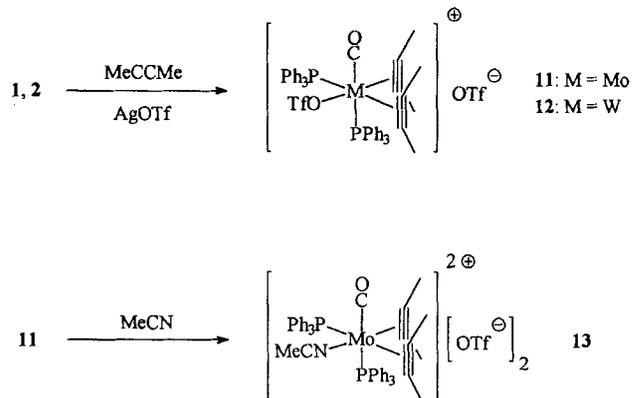
Alkine können gegenüber einem Metallfragment als 2 e^- , 3 e^- oder 4 e^- -Donor auftreten. Nach Templeton und Ward besteht zwischen der Anzahl der formal pro Alkin an das Metallatom gelieferten Elektronen und der chemischen Verschiebung der Alkin-Kohlenstoffatome eine empirische Korrelation^[19]. Die ^{13}C -NMR-Signale für die Alkin-Kohlenstoffatome von **9** liegen mit $\delta = 265.64$ und 244.83 bei extrem tiefen Feld; der 2-Butin-Ligand fungiert demnach in Übereinstimmung mit der 18 e^- -Regel als 4 e^- -Donor. Von **10** konnten zwar aufgrund der größeren Zersetzlichkeit keine ^{13}C -NMR-Daten für die quartären Kohlenstoff-Atome erhalten werden, doch dürfte der Alkin-Ligand hier ebenfalls als 4 e^- -Donor fungieren. In den letzten 20 Jahren wurden zahlreiche Komplexe von Molybdän(II) und Wolfram(II) mit 4 e^- -Donor-Alkin-Liganden synthetisiert und zum Teil durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert^[20]. Theoretischen Arbeiten zufolge ist die für **9** und **10** postulierte parallele Anordnung von Alkin- und Carbonyl-Liganden energetisch begünstigt^[20a]. Tatsächlich weisen alle bisher bekannten Komplexe der Konstitution $\text{M}(\text{CO})(\text{RC}\equiv\text{CR})\text{L}_2\text{Hal}_2$ ($\text{L} = \text{PR}_3, \text{py}$) diese Koordinationsgeometrie auf.

Synthese der Bis(alkin)-Komplexe



Die Umsetzung von **1** und **2** mit etwa 10 Äquivalenten 2-Butin in Gegenwart von AgO_3SCF_3 führt unter Abscheidung von AgBr zu einer gelben Lösung, aus der die Bis(alkin)-Komplexe **11** und **12** in praktisch quantitativer Ausbeute isoliert werden können (Schema 2).

Schema 2



Die Bildung von **11** und **12** in hohen Ausbeuten erscheint bemerkenswert, bedenkt man, daß **9** und **10** nicht mit überschüssigem Alkin reagieren und ein zu **9** analoger Wolfram-Komplex nicht zugänglich ist. **11** und **12** sind extrem luftempfindlich und zersetzen sich in Gegenwart von H_2O unter Abspaltung von $[\text{HPPH}_3][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ zu nicht näher charakterisierten Produkten. In Lösung sind **11** und **12** nur in Gegenwart von überschüssigen 2-Butin stabil. Bei Raumtemperatur tauschen hierbei koordiniertes und freies 2-Butin im Rahmen der NMR-Zeitskala rasch aus. Die für **11** und **12** vorgeschlagene Struktur entspricht der Koordinationsgeometrie vergleichbarer Bis(alkin)-Komplexe von Molybdän(II) und Wolfram(II), die alle eine *cis*-Konfiguration der Alkin- und Carbonyl-Liganden aufweisen. Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Achsen der Alkine stehen hierbei parallel zur $\text{M}-\text{CO}$ -Achse^[20a,21]. Die Alkin-Liganden in **11** und **12** fungieren formal als 3 e^- -Donoren; die chemischen Verschiebungen der Alkin-Kohlenstoff-Atome liegen mit $\delta = 165-180$ in einem dafür typischen Bereich^[19]. Im Gegensatz zu den Mono(alkin)-Komplexen **9** und **10** weisen **11** und **12** in Lösung dynamisches Verhalten auf. Das Raumtemperatur- ^{31}P -NMR-Spektrum von **11** zeigt ein breites Signal bei $\delta = 9.19$, entsprechend einem raschen Austausch oder chemischer Äquivalenz der beiden Triphenylphosphan-Liganden. Bei -50°C beobachtet man dagegen ein AB-Spinsystem ($\delta = 14.89, 10.03$) mit einer Kopplungskonstante von 36.9 Hz . Alle vier Methylgruppen der beiden 2-Butin-Liganden in der für **11** postulierten Struktur besitzen eine unterschiedliche chemische Umgebung. Dies gilt in gleicher Weise für die Alkin-Kohlenstoff-Atome. Tatsächlich zeigen jedoch die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren auch bei -30°C nur einen doppelten Signalsatz, was auf einen raschen Austausch oder eine Rotation der Alkin-Liganden hindeutet. Bis(alkin)-Komplexe mit niedrigen Rotations-

barrieren sind bekannt^[21]. Die beiden Anionen in **11**, freies und koordiniertes Triflat, tauschen im Rahmen der NMR-Zeitskala offensichtlich nicht aus, da auch bei Raumtemperatur im ¹⁹F-NMR-Spektrum zwei scharfe Signale bei $\delta = -77.61$ und -78.00 beobachtet werden. Die NMR-Spektren von **12** zeigen eine völlig analoge Temperaturabhängigkeit.

Im Vergleich zu **3** sind die $\nu_{(\text{CO})}$ -Banden von **11** und **12** um etwa 100 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die hohe Lage der $\nu_{(\text{CO})}$ -Bande ist charakteristisch für Bis-(alkin)-Komplexe dieser Art und spiegelt die hohe π -Acidität der Alkin-Liganden wider.

Reaktion von **11** mit Acetonitril

Komplex **11** reagiert in CH_2Cl_2 mit Acetonitril augenblicklich unter Substitution des Triflat-Ions zu der hellgelben Verbindung $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{MeC}\equiv\text{CMe})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NCMe})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**13**). **13** weist analog zu **11** und **12** in Lösung dynamisches Verhalten auf. Qualitativ läßt sich feststellen, daß der Austausch der Triphenylphosphan-Liganden bei **13** deutlich langsamer erfolgt; das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt bei $+30^\circ\text{C}$ (bei höheren Temperaturen zersetzt sich **13** sehr rasch) zwei breite Signale ($\delta = 15.0, 11.0$). Auch bei **13** beobachtet man im ¹³C-NMR-Spektrum nur den doppelten Signalsatz für die 2-Butin-Liganden. Im ¹H-NMR-Spektrum fallen die Signale für die CH_3 -Gruppen zufällig bei $\delta = 3.02$ zusammen, was durch ein ¹H-¹³C-korreliertes NMR-Spektrum belegt werden konnte. Die $\nu(\text{CN})$ -Bande für das koordinierte Acetonitril (2255 cm^{-1}) ist gegenüber freiem Acetonitril kaum verschoben. Die Koordination ist jedoch durch den Tieffeld-Shift der ¹H- und ¹³C-NMR-Signale für die CH_3 - bzw. CN-Gruppe eindeutig belegt.

Bis(alkin)-Komplexe wurden bisher vor allem mit zwei-zähligen Liganden (z. B. Dithiocarbamat) oder Cyclopentadienyl dargestellt^[20a,22]. Komplexe mit ausschließlich ein-zähligen Liganden wie die Verbindungen **11–13** sind dagegen vergleichsweise selten und fast nur von Wolfram bekannt. Über Molybdänkomplexe der Konstitution $\text{Mo}(\text{CO})(\text{PhC}\equiv\text{CR})_2(\text{NCMe})_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) berichteten Baker und Keys^[23].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für großzügige Förderung.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Argon mit sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. – IR: Perkin-Elmer Modell 325; Nicolet 5 ZDX. – NMR: Jeol FX 90 Q (¹⁹F: 84.3 MHz, Standard CFCl_3 extern); Jeol GSX 270 (³¹P: 109.4 MHz, Standard 85% H_3PO_4 extern); Jeol EX 400 (¹H: 400 MHz, ¹³C: 100.6 MHz, Interner Standard Lösungsmittel CD_2Cl_2 : $\delta = 5.31$ für ¹H, $\delta = 53.73$ für ¹³C); pt = Pseudotriplett, pqint = Pseudoquintett. Die Spektren wurden jeweils ¹H-entkoppelt und, falls nicht anders angegeben, bei 295 K aufgenommen. – MS: Finnigan MAT 90. – Die Ausgangsverbindungen **1** und **2** wurden nach Lit.^[15a,15b] synthetisiert. Wegen der extremen Empfindlichkeit der Triflat-Komplexe gegenüber Spuren von Feuchtigkeit wurden z.T. abweichende C- und H-Werte in den Analysen gefunden.

$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ (**3**): 100 mg (0.120 mmol) **1** und 62 mg (0.241 mmol) AgO_3SCF_3 (mehrere Tage bei 70°C i.Vak. getrocknet) werden unter Argon eingewogen und 5 h lichtgeschützt bei 90°C i.Vak. getrocknet. Nach Abkühlen werden 10 ml CH_2Cl_2 zugegeben, und es wird 5 min bei Raumtemp. gerührt. Der AgBr-Niederschlag wird abzentrifugiert, von der überstehenden klaren, violetten Lösung das CH_2Cl_2 entfernt und der Rückstand 1 h bei 80°C i.Vak. getrocknet. Ausb. 110 mg (94%). – IR (Nujol): $\nu(\text{CO}) = 1972 \text{ m}, 1881 \text{ s}; \nu(\text{SO}) = 1353 \text{ s}, 1336 \text{ s}, 1212 \text{ s}, 1194 \text{ s}, 1023 \text{ s}, 1006 \text{ s cm}^{-1}$. – ¹H-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.2$ (m, PPh_3). – ¹³C-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 242.39$ [t, $^2J(\text{P},^{13}\text{C}) = 32.7 \text{ Hz}$, CO], 134.50 (pt, PPh_3), 132.63 [s, PPh_3], 129.39 (pt, PPh_3), 129.11 (pqint, PPh_3), 118.82 [q, $^1J(\text{F},^{13}\text{C}) = 318.4 \text{ Hz}$, CF_3]. – ¹⁹F-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -76.09$. – ³¹P-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 66.12$. – $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{MoO}_8\text{P}_2\text{S}_2$ (974.7): ber. C 49.29, H 3.10; gef. C 48.46, H 3.35.

$[\text{Mo}_2(\mu\text{-OH})_3(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_4][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**5**): Zu einer klaren Lösung von 155 mg (0.159 mmol) **3** in 5 ml CH_2Cl_2 werden 0.1 ml (5.56 mmol) H_2O gegeben. Es entsteht augenblicklich eine gelbe Lösung, die mit Na_2SO_4 getrocknet und mit Hexan überschichtet wird. Nach 24 h haben sich gelbe Kristalle gebildet, die i.Vak. getrocknet werden. **5** kristallisiert mit zwei Äquivalenten H_2O . Ausb. 60 mg (47%). – IR (KBr): $\nu(\text{OH}) = 3620 \text{ m}, 3589 \text{ m}; \nu(\text{CO}) = 1966 \text{ m}, 1880 \text{ s}; \nu(\text{SO}) = 1270 \text{ s}, 1045 \text{ s cm}^{-1}$. – ¹H-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.4$ (m, 60H, PPh_3), 1.60 (br. $\text{H}_2\text{O}_{\text{frei}}$), 1.24 (3H, OH). – ¹³C-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 245.60$ [t, $^2J(\text{P},^{13}\text{C}) = 32.4 \text{ Hz}$, CO], 132.87 (pt, PPh_3), 132.61 (s, PPh_3), 130.89 (pqint, PPh_3), 129.34 (pt, PPh_3), 121.12 (q, CF_3). – ¹⁹F-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -77.08$. – ³¹P-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 64.65$. – $\text{C}_{77}\text{H}_{63}\text{F}_3\text{Mo}_2\text{O}_{10}\text{P}_4\text{S} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (1589.2): ber. C 58.20, H 4.25; gef. C 58.52, H 4.49.

$[\text{W}_2(\mu\text{-OH})_3(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_4][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**6**): 110 mg (0.119 mmol) **2** werden mit 62 mg (0.241 mmol) AgO_3SCF_3 und 0.1 ml (5.56 mmol) H_2O in 10 ml CH_2Cl_2 15 min gerührt. Der AgBr-Niederschlag wird abzentrifugiert und die überstehende gelbgrüne Lösung wie bei **5** beschrieben aufgearbeitet. **6** kristallisiert mit zwei Äquivalenten H_2O . Ausb. 40 mg (38%). – IR (KBr): $\nu(\text{OH}) = 3619 \text{ m}, 3582 \text{ m}; \nu(\text{CO}) = 1924 \text{ m}, 1831 \text{ s}; \nu(\text{SO}) = 1274 \text{ s}, 1056 \text{ s cm}^{-1}$. – ¹H-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.3$ (m, 60H, PPh_3), 1.70 (3H, OH), 1.55 (br. $\text{H}_2\text{O}_{\text{frei}}$). – ¹³C-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 223.44$ [t, $^2J(\text{P},^{13}\text{C}) = 24.6 \text{ Hz}$, CO], 133.59 (pt, PPh_3), 131.79 (s, PPh_3), 131.60 (pqint, PPh_3), 129.12 (pt, PPh_3), 121.00 (q, CF_3). – ¹⁹F-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -77.57$. – ³¹P-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 42.10$ [$^1J(^{183}\text{W},\text{P}) = 157 \text{ Hz}$]. – MS (FAB), m/z : 1580.5 [M^+ des Komplexkations von **6**]. – $\text{C}_{77}\text{H}_{63}\text{F}_3\text{O}_{10}\text{P}_4\text{SW}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (1765.0): ber. C 52.40, H 3.83; gef. C 50.14, H 3.74.

$[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NCMe})_3][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**7**): 155 mg (0.159 mmol) **3** in 5 ml CH_2Cl_2 werden bei Raumtemp. mit ca. 0.1 ml Acetonitril versetzt. Es entsteht augenblicklich eine klare, gelbe Lösung, aus der durch langsame Zugabe von Diethylether gelbe Kristalle ausgefällt werden. Ausb. 120 mg (69%). – IR (KBr): $\nu(\text{CN}) = 2313 \text{ w}, 2285 \text{ m}; \nu(\text{CO}) = 1974 \text{ m}, 1897 \text{ s}; \text{IR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2): \nu(\text{CN}) = 2319 \text{ w}, 2292 \text{ m}, 2254 \text{ w}; \nu(\text{CO}) = 1970 \text{ m}, 1880 \text{ s cm}^{-1}$. – ¹H-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.5$ (m, 30H, PPh_3), 1.99 (br. 9H, CH_3CN). – ¹³C-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 239.2$ [t, $^2J(\text{P},^{13}\text{C}) = 30.0 \text{ Hz}$, CO], 134.47 (pt, PPh_3), 132.53 (s, PPh_3), 130.15 (pqint, PPh_3), 129.60 (pt, PPh_3), 131.90 (br. CH_3CN), 120.68 (q, CF_3), 3.63 (br. CH_3CN). – ¹⁹F-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -77.29$. – ³¹P-NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 59.77$. – $\text{C}_{46}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{MoN}_3\text{O}_8\text{P}_2\text{S}_2$ (1097.8): ber. C 50.33, H 3.58, N 3.83; gef. C 50.09, H 3.69, N 3.82.

$[\text{W}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NCMe})_3][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**8**): 110 mg (0.119 mmol) **2** werden zusammen mit 62 mg (0.241 mmol) AgO_3SCF_3 lichtgeschützt bei 90°C 4 h i.Vak. getrocknet. Nach Abkühlen wer-

den 5 ml frisch über P_4O_{10} getrocknetes Acetonitril aufkondensiert. Die Reaktionsmischung wird 10 min gerührt, der AgBr-Niederschlag abzentrifugiert und die überstehende Lösung mit Pentan überschichtet. Innerhalb von 24 h bildet sich ein gelber Niederschlag, der isoliert und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 90 mg (64%). – IR (KBr): $\nu(\text{CN}) = 2317$ w, 2288 m; $\nu(\text{CO}) = 1963$ m, 1879 s; (CH_2Cl_2) : $\nu(\text{CN}) = 2318$ w, 2290 m, 2255 w; $\nu(\text{CO}) = 1956$ m, 1873 s cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.4$ (m, 30H, PPh_3), 2.00 (br. 9H, CH_3CN). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 133.95$ (br. PPh_3), 131.83 (br. PPh_3), 129.92 (pt, PPh_3), 129.04 (br. PPh_3), 3.75 (br. CH_3CN); aufgrund des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses konnten keine Signale für die quartären Kohlenstoffatome CO, CF_3 und CH_3CN erhalten werden. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -76.41$. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 32.11$ [$^2J(^{183}\text{W}, \text{P}) = 155$ Hz]. – $\text{C}_{46}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_8\text{P}_2\text{S}_2\text{W}$ (1185.7): ber. C 46.60, H 3.32, N 3.54; gef. C 45.61, H 3.35, N 3.32.

$\text{Mo}(\text{CO})(\text{MeC}\equiv\text{CMe})(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ (**9**): Eine Lösung von 300 mg (5.55 mmol) 2-Butin in 10 ml CH_2Cl_2 werden bei 0°C 24 h über Molekularsieb 4 Å stehengelassen. Bei Raumtemp. wird diese Mischung auf 800 mg (0.821 mmol) **3** kondensiert. Unter CO-Entwicklung entsteht eine braune Lösung. Die Reaktionsmischung wird 4 h gerührt; hierbei verfärbt sie sich allmählich grün. Die Lösung wird auf ein Volumen von 5 ml eingengt und auf -78°C abgekühlt. Nach 24 h sind grüne Kristalle ausgefallen, die mit sehr wenig kaltem CH_2Cl_2 gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 200 mg (24%). – IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 1969$ s; $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1603$ w cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.3$ (m, 30H, PPh_3), 2.77, 2.54 (jeweils 3H, $\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_3$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 265.64$, 244.83 ($\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_3$), 229.22 [t, $^2J(\text{P},^{13}\text{C}) = 8.5$ Hz, CO], 134.00 (pt, PPh_3), 131.27 (s, PPh_3), 130.91 (pquint, PPh_3), 128.49 (pt, PPh_3), 119.83, 119.27 (q, CF_3), 24.86, 24.66 ($\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_3$). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -77.61$, -78.00 . – $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 19.86$. – $\text{C}_{43}\text{H}_{36}\text{F}_6\text{MoO}_7\text{P}_2\text{S}_2$ (1000.8): ber. C 51.61, H 3.63; gef. C 50.58, H 3.63.

$\text{Mo}(\text{CO})(\text{MeC}\equiv\text{CPh})(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ (**10**): 900 mg (7.747 mmol) 1-Phenyl-1-propin und 800 mg (0.821 mmol) **3** werden wie bei **9** beschrieben umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird 3 h gerührt, das CH_2Cl_2 entfernt und der inhomogene Rückstand mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden auf ein Volumen von 5 ml eingengt und auf -78°C abgekühlt. Binnen 2 d fallen grüne Kristalle (**10a** und **10b** kristallisieren gemeinsam) aus, die mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 130 mg (15%). – IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 1981$ s, br; $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1640$ w, br cm^{-1} . – Isomer **10a** (Hauptprodukt): $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.3$ (m, 35H, PPh_3 , $\text{PhC}\equiv\text{CCH}_3$), 2.67 [t, $^4J(\text{P}, \text{H}) = 1.46$ Hz, 3H, $\text{PhC}\equiv\text{CCH}_3$]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 134.21$ (pt, PPh_3), 131.09 (s, PPh_3), 130.90 (pquint, PPh_3), 128.43 (pt, PPh_3), 131.54, 129.45, 128.12, 127.83 ($\text{PhC}\equiv\text{CCH}_3$), 25.80 ($\text{PhC}\equiv\text{CCH}_3$); aufgrund des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses konnten keine Signale für die quartären Kohlenstoffatome CO, CF_3 , und $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ erhalten werden. – $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -75.49$, -76.08 . – $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 19.90$. – Isomer **10b** (Nebenprodukt): $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.3$ (m, 35H, PPh_3 , $\text{PhC}\equiv\text{CCH}_3$), 2.45 [t, $^4J(\text{P}, \text{H}) = 1.59$ Hz, 3H, $\text{PhC}\equiv\text{CCH}_3$]. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 133.88$ (pt, PPh_3), 130.92 (s, PPh_3), 130.74 (pquint, PPh_3), 128.32 (pt, PPh_3), 133.20, 132.49, 128.87, 128.65 ($\text{PhC}\equiv\text{CCH}_3$), 20.51 ($\text{PhC}\equiv\text{CCH}_3$). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -74.51$, -76.69 . – $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 20.51$. – $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{F}_6\text{MoO}_7\text{P}_2\text{S}_2$ (1062.8): ber. C 54.24, H 3.60; gef. C 54.46, H 3.64.

$[\text{M}(\text{CO})(\text{MeC}\equiv\text{CMe})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{O}_3\text{SCF}_3)]/[\text{CF}_3\text{SO}_3]$ (**11**): M = Mo; **12**: M = W): 0.12 mmol **1** bzw. **2** werden zusammen mit 62 mg

(0.241 mmol) AgO_3SCF_3 eingewogen und lichtgeschützt bei 80°C i. Vak. getrocknet. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird eine Lösung von 300 mg (5.55 mmol) 2-Butin in 5 ml CH_2Cl_2 (24 h über Molekularsieb 4 Å getrocknet) zugegeben. Es entsteht augenblicklich eine gelbe Lösung. Der AgBr-Niederschlag wird abgetrennt, von der überstehenden Lösung das CH_2Cl_2 entfernt und der gelbe Rückstand kurz i. Vak. getrocknet.

11: Ausb. 120 mg (95%). – IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 2068$ s; $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1775$ w cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.5$ (m, 30H, PPh_3), 2.95, 2.89 (jeweils 6H, $\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_3$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 216.39$ (CO), 179.34, 166.11 ($\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_3$), 133.36, 130.71, 129.20, 128.78 (alle br. PPh_3), 118.21, 118.19 (q, CF_3), 17.92, 14.29 ($\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_3$). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -77.61$, -78.00 . – $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -50°C): $\delta = 14.89$, 10.03 [beide d, AB-Spinsystem, $^2J(\text{P}, \text{P}) = 36.9$ Hz]; bei Raumtemp. ein breites Signal bei $\delta = 9.19$. – $\text{C}_{47}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{MoO}_7\text{P}_2\text{S}_2$ (1054.8): ber. C 53.52, H 4.01; gef. C 54.23, H 3.60.

12: Ausb. 125 mg (91%). – IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 2062$ s; $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 1773$ w cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.2$ (m, 30H, PPh_3), 3.08, 3.02 (jeweils 6H, $\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_3$). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 208.00$ (CO), 176.91, 163.91 ($\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_3$), 133.91, 133.74, 130.99, 129.28 (alle br. PPh_3), 119.71 (q, CF_3 , die Signale für freies u. koordiniertes Triflat fallen zusammen), 18.65, 15.39 ($\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_3$). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -76.45$, -77.98 . – $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -50°C): $\delta = 7.73$, 2.26 [beide d, AB-Spinsystem, $^2J(\text{P}, \text{P}) = 33.7$ Hz]; bei Raumtemp. ein breites Signal bei $\delta = 2.19$. – $\text{C}_{47}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{O}_7\text{P}_2\text{S}_2\text{W}$ (1142.8): ber. C 49.40, H 3.70; gef. C 50.32, H 3.73.

$[\text{Mo}(\text{CO})(\text{MeC}\equiv\text{CMe})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NCMe})]/[\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**13**): Zu einer frisch hergestellten Lösung von 100 mg (0.095 mmol) **11** in 5 ml CH_2Cl_2 werden 0.1 ml Acetonitril gegeben. Nach 5 min. Rühren werden zu der klaren, gelben Lösung langsam 10 ml Pentan gegeben. Der gelbe Niederschlag wird isoliert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 65 mg (62%). – IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CN}) = 2255$ w; $\nu(\text{CO}) = 2090$ s cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.4$ (m, 30H, PPh_3), 3.02 (12H, $\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_3$); 2.69 (3H, CH_3CN). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 212.02$ (CO), 176.28, 167.63 ($\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_3$), 156.23 (CH_3CN), 134.04, 131.29, 131.50, 129.41 (alle br. PPh_3), 123.10 (q, CF_3), 18.67, 16.44 ($\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_3$). – $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = -77.21$. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -30°C): $\delta = 14.97$, 10.14 [beide d, AB-Spinsystem, $^2J(\text{P}, \text{P}) = 33.6$ Hz]; bei $+30^\circ\text{C}$ zwei breite Signale bei $\delta = 15.0$, 11.0. – $\text{C}_{49}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{MoNO}_7\text{P}_2\text{S}_2$ (1095.9): ber. C 53.70, H 4.14, N 1.28; gef. C 52.96, H 4.10, N 1.41.

[1] M. Wieser, C. Missling, Ch. Robl, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 479, 227–235.

[2] [2a] G. A. Lawrence, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 17–33. – [2b] W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1405–1421. – [2c] M. Bochmann, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1206–1207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1181–1182. – [2d] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 927–942. – [2e] K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1074–1076; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1025–1027. – [2f] Z. Xie, T. Jelinek, R. Bau, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1907–1913.

[3] Z. Xie, R. Bau, C. A. Reed, *Angew. Chem.* **1994**, 2566–2568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2433–2434.

[4] R. Krämer, E. Lippmann, K. Noisternig, M. Steinmann, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 927–932, und dort zitierte Literatur.

[5] E. A. Ganja, T. B. Rauchfuss, C. L. Stern, *Organometallics* **1991**, 10, 270–275.

[6] P. J. Stang, Y.-H. Huang, A. M. Arif, *Organometallics* **1992**, 11, 231–237.

[7] L. Wang, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3169–3170.

[8] C. M. Bolinger, N. Story, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4582–4587.

[9] G. R. Frauenhoff, S. R. Wilson, J. R. Shapley, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 78–85.

- [10] [10a] R. Colton, I. B. Tomkins, *Aust. J. Chem.* **1966**, *19*, 1519–1521. – [10b] M. G. B. Drew, I. B. Tomkins, R. Colton, *Aust. J. Chem.* **1970**, *23*, 2517–2570. – [10c] M. W. Anker, R. Colton, I. B. Tomkins, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 9–12.
- [11] [11a] P. Kubacek, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4320–4332. – [11b] R. S. Herrick, M. S. George, R. R. Duff, Jr., F. H. D'Aulnois, R. M. Jarret, J. L. Hubbard, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3711–3718.
- [12] [12a] A. D. Westland, N. Muriithi, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2356–2361. – [12b] A. Anillo, R. Obeso-Rosete, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *453*, 71–75.
- [13] P. Rosendorfer, C. Robl, W. Beck, *Gazz. Chim. Ital.* **1993**, *123*, 145–147.
- [14] P. Rosendorfer, Dissertation, Universität München, **1994**.
- [15] A. R. Byington, W. E. Bull, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *21*, 239–244.
- [16] S. Arabi, C. Berthelot, J. P. Barry, F. Belanger-Gariepy, A. L. Beauchamp, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *120*, 159–164.
- [17] A. Ford, E. Sinn, S. Woodward, *Polyhedron* **1994**, *13*, 635–645.
- [18] P. Gowik, T. Klapötke, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *372*, 33–40.
- [19] J. L. Templeton, B. C. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3288–3290.
- [20] [20a] J. L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *29*, 1–100. – [20b] P. K. Baker, K. R. Flower, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 67–70. – [20c] T. Ajayi-Obe, E. M. Armstrong, P. K. Baker, S. Prakash, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 165–170.
- [21] J. L. Davidson, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2531–2534.
- [22] [22a] P. K. Baker, P. D. Jackson, M. E. Harman, M. B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 171–174, und dort zitierte Literatur. – [22b] P. K. Baker, M. E. Harman, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, D. J. Muldoon, A. Shawcross, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *484*, 169–174.
- [23] P. K. Baker, E. M. Keys, *Polyhedron* **1986**, *5*, 1233–1235. [95014]