

METALLORGANISCHE LEWIS-SÄUREN

XXVII *. METALLORGANISCHE VERBINDUNGEN MIT ANIONEN DER FLUORSULFONSÄURE, SOWIE VON PERFLUORIERTEN SULFON- UND CARBONSÄUREN

MATHILDE APPEL, KLAUS SCHLOTER, JÜRGEN HEIDRICH und WOLFGANG BECK*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, 8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 1. Oktober 1986)

Summary

The complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MX}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{OSO}_2\text{F}, \text{OSO}_2\text{CF}_3, \text{OSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}, \text{OC}(\text{O})\text{C}_3\text{F}_7$), $(\text{OC})_5\text{MX}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$; $\text{X} = \text{OSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}, \text{OC}(\text{O})\text{C}_3\text{F}_7, \text{OC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$) are obtained from their alkyl complexes and the corresponding acid, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{FeOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$ and $\text{Ph}_3\text{PAuOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$ are obtained from the halide compounds and $\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$. The thermolabile methylene complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{W}=\text{CH}_2]^+ \text{O}_3\text{SCF}_3^-$ is formed by reaction of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{W}-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ with $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$. It decomposes to give $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{WOSO}_2\text{CF}_3$ as the main product.

Zusammenfassung

Die Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MX}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{OSO}_2\text{F}, \text{OSO}_2\text{CF}_3, \text{OSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}, \text{OC}(\text{O})\text{C}_3\text{F}_7$), $(\text{OC})_5\text{MX}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$; $\text{X} = \text{OSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}, \text{OC}(\text{O})\text{C}_3\text{F}_7, \text{OC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$) werden durch Umsetzung der Alkyl-Komplexe und der entsprechenden Säure, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{FeOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$ und $\text{Ph}_3\text{PAuOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$ aus den Halogeno-Verbindungen und $\text{AgOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$ erhalten. Der thermolabile Methylen-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{W}=\text{CH}_2]^+ \text{O}_3\text{SCF}_3^-$ bildet sich aus $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{WCH}_2\text{OCH}_3$ mit $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ und zersetzt sich unter Bildung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{WOSO}_2\text{CF}_3$ als Hauptprodukt.

Einleitung

In Fortführung unserer Arbeiten über metallorganische Verbindungen mit schwach koordinierten Anionen werden im folgenden einige Komplexe mit Anionen

* XXVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

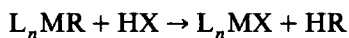
der Fluorschwefelsäure und von perfluorierten Alkansulfon- und -carbonsäuren vorgestellt. Komplexe mit koordiniertem Fluorosulfat, Trifluormethansulfonat und Trifluormethancarboxylat wurden in Übersichtsartikeln zusammengefasst [2]. King und Kapoor erhielten über die Halogenid-Abstraktion mit $C_nF_{2n+1}CO_2Ag$ aus Halogeno-Komplexen eine grosse Zahl von Verbindungen mit koordiniertem Carboxylat [3]. Die Protonierung von Übergangsmetallmethylverbindungen des Typs L_nMCH_3 ($L_n = \eta^5-C_5H_5, CO$) stellt einen bewährten Syntheseweg für Metall-sulfonate und -carboxylate dar. Dies wurde von Wilkinson [4] et al. bereits 1962 beschrieben, und von verschiedenen Arbeitskreisen [5–7] als Darstellungsmethode herangezogen.

Mechanistische Untersuchungen über die Umsetzung von $(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2Fe$ -Alkyl mit $CF_3C(O)OH$ liegen von Wojcicki et al. vor [8]. Perfluoralkancarboxylate und -sulfonate finden als ein- und zweizählige Liganden viel Interesse.

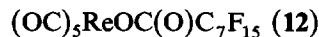
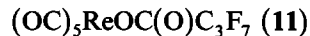
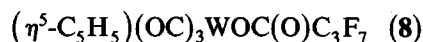
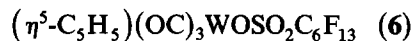
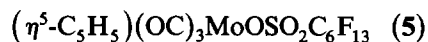
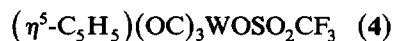
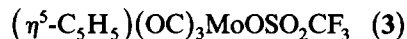
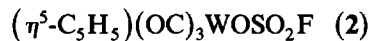
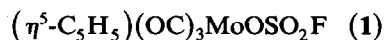
Siedle et al. setzten neben $C_8F_{17}SO_3H$ bevorzugt die CH - und NH -aciden Verbindungen $(CF_3SO_2)_2CH_2$, $(CF_3SO_2)_2CHPh$ und $(CF_3SO_2)_2NH$ ein [9].

Umsetzungen von Alkyl-Komplexen mit Säuren

Die Verbindungen 1–12 entstehen durch Reaktion der entsprechenden Alkyl-Komplexe mit der Säure HX (FSO_3H , CF_3SO_3H , $C_6F_{13}SO_3H$, $C_3F_7CO_2H$, $C_7F_{15}CO_2H$) unter Alkan-Eliminierung in Methylenchlorid:



(R = Me, Et)



Die zu 7 und 8 analogen W- und Mo-Verbindungen mit koordiniertem $OC(O)C_7F_{15}$ -Liganden konnten durch obige Reaktion nicht analysenrein erhalten werden.

Die Komplexe 13 und 14 lassen sich, wie auch 12, durch Abstraktion des

TABELLE 1

$\nu(\text{SO}_3)$ -ABSORPTIONEN DER KOORDINIERTEN SO_3F^- , SO_3CF_3^- -ANIONEN IN 1–6 (in Nujol, in cm^{-1})

Verbindung	$\nu_{as}(\text{SO}_3)(\text{E})$		$\nu_s(\text{SO}_3)A_1$
	A''	A ¹	A ²
FSO_3Ag [33]	1282		1057
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MoOSO}_2\text{F}$ (1)	1341	1218	1038
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{WOSO}_2\text{F}$ (2)	1354	1212	1030
$\text{F}_3\text{CSO}_3\text{Na}$ [16]	1280		1035
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MoOSO}_2\text{CF}_3$ (3)	1320	1198	1005
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{WOSO}_2\text{CF}_3$ (4)	1328	1205	1010
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MoOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ (5)	1330	–	1015
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{WOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ (6)	1330	–	1010
$(\text{OC})_5\text{MnOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ (9)	1328	–	1022
$(\text{OC})_5\text{ReOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ (10)	1328	–	1010

Halogenids aus $(\text{OC})_5\text{ReBr}$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{FeI}$ bzw. Ph_3PAuCl mit dem Silbersalz der perfluorierten Octansäure erhalten.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{FeOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$ (**13**)

$\text{Ph}_3\text{PAuOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$ (**14**)

Die Komplexe $(\text{OC})_5\text{MnOC}(\text{O})\text{CF}_3$ [10], $(\text{OC})_5\text{MOSO}_2\text{CF}_3$ [11] sowie $(\text{OC})_5\text{-MOSO}_2\text{F}$ [12] ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) wurden bereits beschrieben. Phosphan-haltige Verbindungen des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2(\text{R}_3\text{P})\text{MOSO}_2\text{CF}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})(\text{R}_3\text{P})\text{MOSO}_2\text{CF}_3$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) wurden kürzlich von Malisch et al. nach verschiedenen Methoden dargestellt [6]. Die zu **13** und **14** analogen Trifluoracetate sind bekannt [3,13]. **4** bildet sich auch bei der Disproportionierung des Methylene-Komplexes **15** (vgl. unten).

Die Koordination von SO_3F^- und SO_3CF_3^- an das Metall in 1–4 lässt sich eindeutig aus dem IR-Spektrum durch die Aufspaltung der $\nu(\text{SO}_3)$ -Banden entnehmen (vergl. Tab. 1). In den Komplexen **5,6** und **9,10** ist nur die A''-Bande bei grösseren Wellenzahlen eindeutig zu identifizieren. Für **3,4** liegen auch massenspektroskopische Beweise vor. Allerdings konnten die Molekülpeaks nicht beobachtet werden.

Die antisymmetrischen $\nu(\text{CO}_2)$ -Valenzschwingungen (Tab. 2) in **7,8,11,12** sind im Vergleich zu den freien Säuren um $75\text{--}80\text{ cm}^{-1}$ nach tieferen Wellenzahlen verschoben. Die Grösse der Differenz $\Delta = \nu_{as}(\text{CO}_2) - \nu_s(\text{CO}_2)$ in **11** und **12** von 300 (**11**) bzw. 325 cm^{-1} (**12**) kann nach Untersuchungen von Deacon und Phillips [2b]

TABELLE 2

$\nu_{as}(\text{CO}_2)$ -ABSORPTIONEN DER KOORDINIERTEN CARBOXYLATANIONEN IN 7–14 (in Nujol, in cm^{-1})

7	1695	12	1700
8	1695	13	1700
11	1690, 1670sh	14	1700

TABELLE 3

¹H-NMR-DATEN VERSCHIEDENER KOMPLEXE MIT SCHWACH-KOORDINIERTEN ANIONEN

		$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ (ppm)
<i>(\eta^5-C_5H_5)(OC)_3MoX</i>		
FBF ₃		5.98 ^a
OSO ₂ F	(1)	5.88 ^a
OSO ₂ CF ₃	(3)	5.85 ^b
OSO ₂ C ₆ F ₁₃	(5)	5.86 ^b
OC(O)C ₃ F ₇	(7)	5.68 ^b
Cl		5.62 ^b
<i>(\eta^5-C_5H_5)(OC)_3WX</i>		
FBF ₃		6.11 ^a
OSO ₂ F	(2)	6.00 ^a
OSO ₂ CF ₃	(4)	5.96 ^b
OSO ₂ C ₆ F ₁₃	(6)	5.98 ^b
OC(O)C ₃ F ₇	(8)	5.80 ^b
Cl		5.77 ^b
<i>(\eta^5-C_5H_5)(OC)_2FeX</i>		
FBF ₃ [34]		5.26 ^b
OC(O)C ₃ F ₇ [3]		5.02 ^b
OC(O)C ₇ F ₁₅	(13)	5.06 ^b
Cl		5.03 ^b

^a In CD₂Cl₂ (5.33). ^b In CDCl₃ (7.24).

an Trifluoracetat-Komplexen als Hinweis für eine einzählige Koordination gelten.

Durch Protonierung der Methylverbindungen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MCH}_3$ (M = Mo, W) in Methylenchlorid mit HBF₄ · OEt₂ sind auch die Tetrafluorboratokomplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MFBF}_3$ zugänglich. Diese Methode wurde für in situ erzeugte metallorganische Lewis-Säuren bereits mehrmals eingesetzt [14]. Zur Isolierung von $(\text{OC})_5\text{MFBF}_3$ (M = Mn, Re) ist dieser Weg besonders geeignet [15].

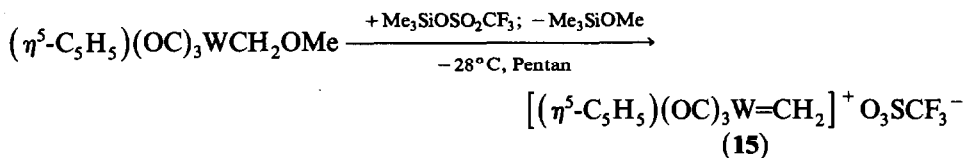
Die Lage der Cyclopentadienyl-Protonen-Signale im ¹H-NMR-Spektrum in den Komplexen 1–8 und 13 gibt Aufschluss über die unterschiedliche Koordinationsstärke der verschiedenen Anionen (Tab. 3). Das Metallcarbonylfragment, d.h. die metallorganische Lewis-Säure, besitzt umso stärker kationischen Charakter je schwächer das Anion koordiniert ist, was sich in einer Tieffeld-Verschiebung des C₅H₅-¹H-NMR-Signals, d.h. zunehmender Entschirmung der C₅H₅-Protonen, äussert. In Übereinstimmung mit dem chemischen Verhalten dieser Komplexe ergibt sich folgende Abstufung der Koordinationsstärke des Anions: BF₄⁻ < SO₃F⁻ ~ SO₃CF₃⁻ ~ SO₃C₆F₁₃⁻ < O₂CC₃F₇⁻ ~ O₂CC₇F₁₅⁻ < Cl⁻.

Eine ähnliche Abstufung fanden Byington und Bull [16] aus den Ligandenfeldparametern der Komplexe des Typs M(Pyridin)₄X₂ (M = Co, Ni).

Darstellung und Reaktionen des Methylen-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{W}=\text{CH}_2]^+\text{O}_3\text{SCF}_3^-$

Wie bereits kurz berichtet [17], entsteht der Methylen-Komplex 15 durch Abstraktion der Methoxy-Gruppe aus $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{WCH}_2\text{OMe}$ mit Trimethyl-

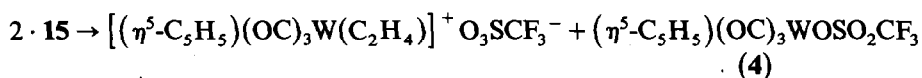
silyltrifluormethansulfonat bei tiefen Temperaturen:



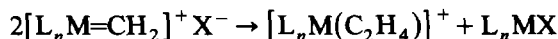
15 fällt als feinpulveriger, hellgelber Niederschlag aus und ist eine äusserst reaktive Substanz, die sich in fester Form ab -20°C , in allen Lösungsmitteln schon bei -80°C spontan zersetzt. Folgende Befunde sprechen für die Formulierung von **15** als kationische Methylen-Spezies:

1. Der bei der Synthese gebildete Trimethylsilylmethylether wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen. Ein Vergleich der Intensitäten der CH_3 -Signale mit denen einer Lösung von Me_3SiOMe von bekannter Konzentration in n-Pentan ergab, dass bei der Umsetzung die stöchiometrische Menge Me_3SiOMe entsteht (Genauigkeit $\pm 10\%$).

2. Eine Reihe von kationischen Methylen-Komplexen, zunächst als Zwischenstufen angenommen [18], konnte inzwischen eingehend charakterisiert und auch isoliert werden [19–22], z.B. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{L}_2\text{Fe}=\text{CH}_2]^+$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{CH}_2]^+$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{ON})(\text{Ph}_3\text{P})\text{Re}=\text{CH}_2]^+$. **15** ist ebenso thermolabil wie der entsprechende Molybdän-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{Mo}=\text{CH}_2]^+$ [18b,20,21]. Die zu **15** analogen phosphan-haltigen Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2(\text{R}_3\text{P})\text{M}=\text{CH}_2]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) [20] sind stabiler als **15**. **15** disproportioniert im festen Zustand unter n-Pentan sowie in Lösung (CH_2Cl_2 , Aceton) gemäss



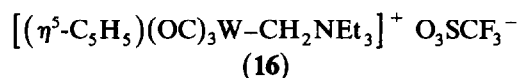
Diese Disproportionierung entsprechend



ist charakteristisch für kationische Methylen-Komplexe [18–22]; für diese Reaktion wurde ein Bis(methylen)- bzw. Ethylen-verbrückter zweikerniger Komplex als Zwischenstufe vorgeschlagen [21b,23]. Auch aus neutralen Fischer-Carben-Komplexen entstehen bei der Zersetzung häufig die entsprechenden Alkene [24].

Die Sulfonato-Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{LFeOSO}_2\text{CF}_3$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PR}_3$) wurden ebenfalls über die Methylen-Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{OC})\text{LFeCH}_2]^+ \text{O}_3\text{SCF}_3^-$ dargestellt [7,21,22,25]. Bei der Zersetzung von **15** treten kleinere Mengen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_4]^+ \text{O}_3\text{SCF}_3^-$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{WCH}_3$ auf. Das Tetracarbonyl-Kation bildet sich durch eine CO-Übertragung an **4** [26]. Der Methyl-Komplex kann durch eine Hydrid-Übertragung (aus Lösungsmittel, einem organischen Liganden oder einem Wolframhydrid) an **15** entstehen.

3. Schliesslich lässt sich Triethylamin quantitativ an den elektrophilen Methylen-Liganden in **15** unter Bildung des stabilen Ammonium-Ylid-Komplexes **16** addieren.



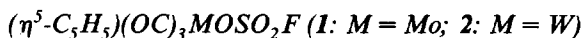
Bei einer analogen Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}=\text{CH}_2]^+$ mit Ammoniak in

der Gasphase wurde die Bildung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{FeCH}_2\text{NH}_3]^+$ beobachtet [27]. Die relativ niedrigen $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ - und $\nu(\text{CO})$ -Werte im $^1\text{H-NMR}$ - bzw. IR-Spektrum (vgl. Experimenteller Teil) beweisen, dass in **16** die positive Ladung nicht am Wolfram-Atom sondern an der Ammoniumgruppe lokalisiert ist [28]. Im Vergleich zu Phosphonium-Ylid-Komplexen [29], wie z.B. die zu **16** P-analoge Verbindung $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{OC})_3\text{WCH}_2\text{PPh}_3]^+\text{Cl}^-$ [30], wurden bisher nur verhältnismässig wenig Ammonium-Ylid-Systeme $\text{L}_n\text{MCH}_2\text{NR}_3$ beschrieben [31,32].

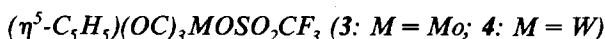
Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Argon in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt.

Die Übergangsmetallalkyle und -halogenide $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MoCH}_3$ [35,36], $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{WCH}_3$ [36], $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{WC}_2\text{H}_5$ [37], $(\text{OC})_5\text{MnCH}_3$ [38], $(\text{OC})_5\text{ReCH}_3$ [39], $(\text{OC})_5\text{ReBr}$ [40], $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{FeI}$ [40] und Ph_3PAuCl [41] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Die perfluorierten Säuren $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3\text{H}$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{H}$ und $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{H}$ wurden freundlicherweise von der Fa. Hoechst AG, Werk Gendorf, zur Verfügung gestellt. FSO_3H und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ wurden von der Fa. Fluka, Neu-Ulm bezogen. $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{Ag}$ wurde aus $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{H}$ und Ag_2CO_3 synthetisiert [42]. IR- und analytische Daten siehe Tab. 4 und Tab. 5.



Zu einer Lösung von 0.300 g (1.15 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MoCH}_3$ bzw. 0.255 g (0.70 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{WC}_2\text{H}_5$ in 10 ml CH_2Cl_2 werden 0.07 ml (1.15 mmol) bzw. 0.04 ml (0.70 mmol) FSO_3H gegeben. Die Lösung färbt sich sofort dunkelrot und es tritt Gasentwicklung (Alkan) ein. Nach 20 min Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung filtriert und das Produkt mit 20 ml n-Pentan ausgefällt. Es wird dreimal mit je 6 ml n-Pentan gewaschen und anschliessend 4 h i.Hochvak. getrocknet. Ausbeuten: **1** 0.385 g (97%); **2** 0.432 g (87%).



Zur gelben CH_2Cl_2 -Lösung von 0.38 g (1.46 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MoCH}_3$ bzw. von 0.29 g (0.83 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{WCH}_3$ werden bei RT stöchiometrische

TABELLE 4

$\nu(\text{CO})$ -ABSORPTIONEN DER VERBINDUNGEN 1–13 (in Nujol, in cm^{-1})

1	2065, 1987, 1958
2	2060, 1975, 1953
3	2073, 1995, 1962
4	2067, 1982, 1945
5	2065, 1985
6	2055, 1985, 1955, 1940
7	2060, 1985, 1955
8	2058, 1975, 1945
9	2160, 2108, 2060, 2032
10	2162, 2100, 2042, 2000sh, 1958
11	2160, 2095, 2040, 1990
12	2160, 2095, 2040, 1985
13	2060, 2000 (sh 2020, 1985, 1965)

TABELLE 5

ANALYSEN DER SULFONATO- UND CARBOXYLATO-KOMPLEXE 1-14

Nr.	Summenformel	Molmasse	Gef. (ber.) (%)	
			C	H
1	$C_8H_5FO_6MoS$	344.1	27.04 (27.92)	2.02 (1.47)
2	$C_8H_5FO_6WS$	432.0	22.18 (22.24)	1.53 (1.17)
3	$C_9H_5F_3MoO_6S$	394.1	25.93 (27.42)	1.67 (1.28)
4	$C_9H_5F_3O_6SW$	482.0	27.56 22.88 (22.42)	1.58 1.46 (1.05)
5	$C_{14}H_5F_{13}MoO_6S$	644.2	23.23 25.21 (26.10)	1.33 0.63 (0.78)
6	$C_{14}H_5F_{13}O_6SW$	732.1	22.59 (22.97)	0.94 (0.69)
7	$C_{12}H_5F_7MoO_5$	458.1	30.83 (31.46)	1.22 (1.10)
8	$C_{12}H_5F_7O_5W$	546.0	25.73 (26.40)	1.06 (0.92)
9	$C_{11}F_{13}MnO_8S$	594.1	21.20 (22.42)	0.19 (0.00)
10	$C_{11}F_{13}O_8ReS$	725.4	18.26 (18.21)	0.37 (0.00)
11	$C_9F_7O_7Re$	539.3	19.48 (20.04)	0.08 (0.00)
12	$C_{13}F_{15}O_7Re$	739.3	20.95 (21.12)	0.16 (0.00)
13	$C_{15}H_5F_{15}FeO_4$	590.0	20.92 30.10 (30.53)	0.20 1.16 (0.85)
14	$C_{26}H_{15}AuF_{15}O_2P$	872.3	36.48 (35.80)	2.20 (1.73)

Mengen von CF_3SO_3H (für M = Mo: 0.13 ml, 1.46 mmol; für M = W: 0.07 ml, 0.83 mmol) unter Rühren zugespritzt. Sofort erfolgt unter Gasentwicklung eine Rotviolett-färbung der Lösung. Nach 30–60 min wird i.Vak. bis zur Trockene eingengt. Enthält die Rohsubstanz noch Ausgangsverbindung, kann diese unter Verwendung eines mit Trockeneis gefüllten Kühlfingers i.Hochvak. heraussublimiert werden, allerdings unter Ausbeuteverlust, weil auch **3** und **4** teilweise sublimieren. Ausbeuten: **3** 0.42 g (73%); **4** 0.38 g (94%).

Alternative Aufarbeitung. Man kühlt die rotgefärbten CH_2Cl_2 -Lösungen auf $-25^\circ C$ ab, fällt und wäscht die Produkte mit Hexan. Sind Spuren von $CF_3SO_3H \cdot nH_2O$ enthalten (farblose Festsubstanz), so können diese durch Sublimation bei RT (Ölpumpenvakuum) an einem Kühlfinger entfernt werden. Die Ausbeuten sind jedoch geringer als nach dem obigen Verfahren. **3** und **4** sind rotviolett.

Massenspektren (RT, 70 eV, 0.01 V)

Die Mo- und W-Fragmente zeigen charakteristische Isotopenmuster. Die angegebenen Massenzahlen sind auf Mo mit $m = 98$ und W mit $m = 184$ bezogen.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_n\text{OSO}_2\text{CF}_3^+$			$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_n^+$		
<i>n</i>	<i>m/z</i>	Int.	<i>m/z</i>	Int.	
0	312	48	163	100	
1	340	5	191	20	
2	368	14	219	27	
3	396	0	247	24	
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_n\text{WOSO}_2\text{CF}_3^+$			$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_n^+$		
<i>n</i>	<i>m/z</i>	Int.	<i>m/z</i>	Int.	
0	398	50	249	48	
1	426	17	277	24	
2	454	19	305	18	
3	482	0	333	19	

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ (5: *M* = Mo; 6: *M* = W) und $(\text{OC})_5\text{MOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ (9: *M* = Mn; 10: *M* = Re)

Die wachsige Säure $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3\text{H}$ (frisch sublimiert) wird in 30 bis 35 ml CH_2Cl_2 vorgelegt und die entsprechende Methylverbindung in geringem Unterschuss hinzugefügt.

L_nMCH_3 (g (mmol))		$\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3\text{H}$ (g (mmol))
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MoCH}_3$	0.22 (0.86)	0.35 (0.87)
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{WCH}_3$	0.34 (0.99)	0.41 (1.01)
$(\text{OC})_5\text{MnCH}_3$	0.22 (1.07)	0.43 (1.08)
$(\text{OC})_5\text{ReCH}_3$	0.17 (0.5)	0.20 (0.5)

Nach eintägigem Rühren bei RT werden die ungelösten Rückstände abzentrifugiert und die Lösungen wie folgt weiterverarbeitet: Für 9 und 10 werden sie total eingeeengt; die Produkte werden i. Hochvak. gut getrocknet. Im Falle von 5 und 6 werden die Lösungen auf ca. 15 ml eingeeengt und auf -68°C abgekühlt; die Produkte werden bei dieser Temperatur mit Hexan ausgefällt, mehrmals mit Hexan gewaschen und getrocknet (bei RT sind 5 und 6 sehr gut in Hexan löslich!).

Verbindung	Farbe	Ausbeute (g (%))
5	erdbeerrot	0.39 (70)
6	orangerot	0.48 (66)
9	gelb	0.14 (22)
10	farblos	0.29 (79)

5 und 6 färben sich bei längerer Lagerung unter Argon oder in Lösung blauviolett bis blauschwarz, obwohl ihre $^1\text{H-NMR}$ -Signale keine Zersetzung anzeigen. Die Substanzen sind wie $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3\text{H}$ hygroskopisch.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MOC}(\text{O})\text{C}_3\text{F}_7$ (7: *M* = Mo; 8: *M* = W) und $(\text{OC})_5\text{ReOC}(\text{O})\text{C}_3\text{F}_7$ (11)

Allgemeine Arbeitsvorschrift. Die Methylverbindungen werden in 20–25 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit stöchiometrischen Mengen flüssiger Heptafluorbuttersäure versetzt (Vorsicht! $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{H}$ riecht auch in kleinen Mengen unangenehm; Abzug!).

Methylverbindungen (g (mmol))		$\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2\text{H}$ (ml (mmol))
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MoCH}_3$	0.3 (1.15)	0.15 (1.15)
$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{WCH}_3$	0.37 (1.05)	0.14 (1.05)
$(\text{OC})_5\text{ReCH}_3$	0.34 (0.98)	0.13 (0.99)

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{WOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_7$ (**8**). Nach dreitägigem Rühren bei RT wird die tiefrote Lösung eingengt. Bei -20°C extrahiert man das rote Öl mit Et_2O (Rückstände werden verworfen), die orangefarbene Et_2O -Lösung wird total eingengt und mit wenig Hexan zweimal gewaschen. Man erhält ein orangefarbenes Pulver.

7 und **8** färben sich bei längerer Lagerung unter Argon rasch dunkelbraun.

$(\text{OC})_5\text{ReOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_7$ (**11**). Nach 1.5-tägigem Rühren engt man die Lösung bis zur Trockene ein. Bei einer Wasserbadtemperatur von $50\text{--}60^\circ\text{C}$ und statischem Ölpumpenvakuum sublimieren farblose Nadeln. Ausbeute: 0.06 g (11%) an Sublimat.

$(\text{OC})_5\text{ReOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$ (**12**). 0.23 g (0.66 mmol) $(\text{OC})_5\text{ReCH}_3$ werden in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 0.27 g (0.66 mmol) fester $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{H}$ versetzt. Nach 2-tägigem Rühren bei RT wird die klare Lösung bis zur Trockene eingengt. Das farblose Rohprodukt sublimiert bei 70°C Ölbadtemperatur i. Hochvak. als farblose kristalline Substanz.

Alternative Darstellung. 0.29 g (0.71 mmol) $(\text{OC})_5\text{ReBr}$ werden mit 0.37 g (0.71 mmol) $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{Ag}$ in ca. 30 ml CH_2Cl_2 suspendiert und über Nacht gerührt. Nach Abfritten wird die Lösung eingengt (starkes Schäumen) und das Produkt i. Hochvak. sublimiert. Ausbeute: 0.06 g (12%).

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{FeOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$ (**13**)

0.30 g (0.82 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{FeI}$ werden in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 1.07 g (2.05 mmol) festem $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{Ag}$ versetzt. Unter Lichtausschluss wird 1 d bei RT gerührt. Nun wird die Lösung bis auf einige ml eingengt und auf eine Säule (Laufmittel: CH_2Cl_2 ; l 10 cm; Kieselgel) übertragen. Am schnellsten wandert nicht umgesetztes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{FeI}$ (braun), das als erste Substanz die Säule verlässt. Anschliessend folgt eine leuchtend orange gefärbte Zone, die aufgefangen und eingengt wird. Nicht umgesetztes Silbersalz bzw. gebildetes AgI werden auf dem Kieselgel festgehalten. Das orangefarbene Produkt wird mehrere h i. Hochvak. getrocknet. Ausbeute: 0.27 g (56%).

$\text{Ph}_3\text{PAuOC}(\text{O})\text{C}_7\text{F}_{15}$ (**14**)

1.11 g (2.25 mmol) Ph_3PAuCl werden mit 1.17 g (2.25 mmol) $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{Ag}$ in 30 ml CH_2Cl_2 suspendiert und unter Lichtausschluss 1.5 d bei RT gerührt. Die Reaktionslösung lässt man über eine Fritte, 5 cm hoch gefüllt mit ausgeheiztem Kieselgel 60, laufen und wäscht dreimal mit CH_2Cl_2 nach. Die vereinigten gelblich gefärbten Eluate werden eingengt. Das so erhaltene Öl wird i. Hochvak. gut getrocknet. Die Verbindung ist farblos. Sie färbt sich am Licht langsam dunkel.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{W}=\text{CH}_2]^+ \text{O}_3\text{SCF}_3^-$ (**15**)

Zu einer Suspension von 580 mg (1.53 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{WCH}_2\text{OCH}_3$ [18b] in 10 ml CH_2Cl_2 gibt man bei -35°C unter Rühren 360 mg (0.3 ml; 1.62 mmol) $\text{Me}_3\text{SiO}_3\text{SCF}_3$ und lässt die Temperatur auf genau -28°C ansteigen. Im Verlauf einer Stunde entsteht ein feiner, gelber Niederschlag von **15**. Man kühlt auf -40°C und dekantiert ab; das Produkt wird viermal mit je 10 ml n-Pentan von -40°C gewaschen und i. Hochvak. 3 h bei -40°C getrocknet. Ausbeute: ca. 600 mg (79%).

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{WO}_3\text{SCF}_3$ (4 aus 15)

Die feste Verbindung **15** zersetzt sich bei +20°C in wenigen min unter Bildung eines rotgelben Gemisches verschiedener Substanzen; die darin enthaltene Verbindung **4** kann durch Extraktion mit wenig CH₂Cl₂ und Übersichten der roten Lösung mit n-Pentan bei -60°C in Form dunkelroter, nadelförmiger Kristalle gewonnen werden. (Gef.: C, 22.93; H, 1.42; C₉H₅F₃O₆SW ber.: C, 22.42; H, 1.05%. Molmasse 482.0) ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ 6.03 (C₅H₅); IR (Nujol, cm⁻¹): ν(CO) 2060, 1983, 1947; ν_{as}(SO₃) 1331, 1207; ν_s(SO₃) 1007.

Die weiteren bei der Zersetzung von **15** entstehenden bereits aus der Literatur bekannten Verbindungen [(η⁵-C₅H₅)(OC)₃W(C₂H₄)]⁺ O₃SCF₃⁻ [¹H-NMR(Aceton-d₆): δ 6.39 (s, C₅H₅); δ 3.22 (s, C₂H₄)], [(η⁵-C₅H₅)(OC)₄W]⁺ O₃SCF₃⁻ [¹H-NMR(Aceton-d₆): δ 6.64 (s, C₅H₅)] und (η⁵-C₅H₅)(OC)₃WCH₃ [¹H-NMR(Aceton-d₆): δ 5.65 (s, C₅H₅); δ 0.40 (s, CH₃)] wurden spektroskopisch identifiziert.

 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{WCH}_2\text{NEt}_3]^+ \text{O}_3\text{SCF}_3^-$ (16)

Zu einer Suspension von 450 mg (0.91 mmol) **15** in 15 ml n-Pentan gibt man bei -40°C unter Rühren 150 mg (0.2 ml; 1.48 mmol) N(C₂H₅)₃ und lässt die Temperatur langsam auf +20°C ansteigen. Es entsteht ein feinkristalliner, gelber Niederschlag von **16**. Man zentrifugiert und dekantiert ab; das Produkt wird dreimal mit je 10 ml n-Pentan gewaschen und i. Hochvak. 1 h bei +40°C getrocknet. Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/(C₂H₅)₂O liefert 510 mg (94%) von **16**, das sich bei 137–139°C zersetzt. (Gef.: C, 32.30; H, 3.77; N, 2.23; C₁₆H₂₂F₃NO₆SW ber.: C, 32.17; H, 3.71; N, 2.35%; Molmasse 597.2) ¹H-NMR(Aceton-d₆): δ 6.00 (s, C₅H₅); 3.89 (s, WCH₂); 3.34 (q, CH₂CH₃, J 7.5 Hz); 1.36 (t, CH₂CH₃, J 7.5 Hz); IR (Nujol, cm⁻¹): ν(CO): 2022, 1947, 1911; (CH₂Cl₂, cm⁻¹): ν(CO): 2029, 1951, 1918.

 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MFBF}_3$ (M = Mo, W)

0.25 g (0.95 mmol) (η⁵-C₅H₅)(OC)₃MoCH₃ bzw. 0.27 g (0.77 mmol) (η⁵-C₅H₅)(OC)₃WCH₃ werden in ca. 20 ml CH₂Cl₂ gelöst und auf -30°C abgekühlt. Bei Zugabe stöchiometrischer Mengen HBF₄·OEt₂ (0.13 bzw. 0.11 ml) verfärben sich die gelben Lösungen sofort über rot nach violett. Nach 30–40 min Rühren fällt und wäscht man zweimal mit Hexan und trocknet kurz bei 0°C. Die so erhaltenen Komplexe sind extrem wasserempfindlich. Ausbeuten: (η⁵-C₅H₅)(OC)₃MoBF₃: 0.22 g (70%); (η⁵-C₅H₅)(OC)₃WBF₃: 0.29 g (88%).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für grosszügige Förderung. Herrn. Dr. K. von Werner und der Höchst AG, Werk Gendorf, danken wir für wertvolle Chemikalien.

Literatur

- 1 M. Appel und W. Beck. J. Organomet. Chem., 319 (1987) C1.
- 2 (a) G.A. Lawrance, Chem. Rev., 86 (1986) 17 und dort zit. Lit.; (b) G.B. Deacon und R.J. Phillips, Coord. Chem. Rev., 33 (1980) 227; (c) C.D. Garner und B. Hughes, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 17 (1975) 1.

- 3 R.B. King und R.N. Kapoor, *J. Organomet. Chem.*, 15 (1968) 457.
- 4 A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3653.
- 5 P.L. Watson und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2055; 102 (1980) 2698.
- 6 K.-H. Griessmann, A. Stasunik, W. Angerer und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) C29.
- 7 M.B. Humphrey, W.M. Lamanna, M. Brookhart und G.R. Husk, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 3355.
- 8 N. de Luca und A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) 359.
- 9 A.R. Siedle, R.A. Newmark, L.H. Pignolet und R.D. Howells, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1510; A.R. Siedle, R.A. Newmark und W.B. Gleason, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 767; A.R. Siedle, R.A. Newmark, L.H. Pignolet, D.X. Wang und T.A. Albright, *Organometallics*, 5 (1986) 38; A.R. Siedle, R.A. Newmark und L.H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 3412.
- 10 F.A. Cotton, D.J. Darensbourg und B.W.S. Kolthammer, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 1287.
- 11 J. Nitschke, S.P. Schmidt und W.C. Trogler, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 1972; W.C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6459.
- 12 S.P. Mallela und F. Aubke, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 2969.
- 13 D.I. Nichols und A.S. Charleston, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2581.
- 14 M. Green, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 93; Ch.C. Tso und A.R. Cutler, *Organometallics*, 4 (1985) 1242; T.C. Forschner und A.R. Cutler, *Inorganic Syntheses*, im Druck.
- 15 K. Raab und W. Beck, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 3169.
- 16 A.R. Byington und W.E. Bull, *Inorg. Chim. Acta*, 21 (1977) 239 und dort zit. Lit.
- 17 W. Beck, K. Schloter und H. Ernst, IX. Int. Conference on Organometallic Chemistry, Sept. 1979, Dijon, France, Abstract No. C53; K. Schloter, Dissertation Universität München, 1979.
- 18 (a) P.W. Jolly und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5044; (b) M.L.H. Green, M. Ishaq und R.N. Whiteley, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1508.
- 19 Für repräsentative Beispiele siehe: R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6577; M. Brookhart und G.O. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6099; W.K. Wong, W. Tam und J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5440; M. Brookhart, J.R. Tucker, T.C. Flood und J. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1203; S.J. Holmes und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4599; A.R. Cutler und T. Bodnar, *J. Organomet. Chem.*, 213 (1981) C31; A.T. Patton, Ch.E. Strouse, C.B. Knobler und J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5804; M. Brookhart, J.R. Tucker und G.R. Husk, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 258 und dort zit. Lit.
- 20 S.E. Kegley, M. Brookhart und G.R. Husk, *Organometallics*, 1 (1982) 760 und dort zit. Lit.
- 21 (a) J. Markham, W. Tolman, K. Menard und A. Cutler, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 45; (b) T.W. Bodnar und A.R. Cutler, *Organometallics*, 4 (1985) 1558 und dort zit. Lit.
- 22 V. Guerschais und D. Astruc, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 835; V. Guerschais und C. Lapinte, *ibid.*, (1986) 663.
- 23 Ch.P. Casey und R.L. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 895; R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 98; J.H. Merrifield, G.-Yu Lin, W.A. Kiel und J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5811; W.A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.*, 20 (1982) 160.
- 24 E.O. Fischer und D. Plabst, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3326; W.A. Herrmann, B. Reiter und H. Biersack, *J. Organomet. Chem.*, 97 (1975) 245; R.R. Schrock und P.R. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2389; Ch.P. Casey, M.A. Andrews, D.R. McAlister, W.D. Jones und St.G. Harsy, *J. Mol. Catal.*, 13 (1981) 43.
- 25 Vgl. auch G. Grötsch, R. Boese und W. Malisch, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 2367.
- 26 Vgl. W. Beck und K. Schloter, *Z. Naturforsch.*, B, 33 (1978) 1214.
- 27 A.E. Stevens und J.L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2584.
- 28 R.B. King, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 454.
- 29 H. Schmidbaur, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 907; W.C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.*, 48 (1983) 1.
- 30 S. Pelling, Ch. Botha und J.R. Moss, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 1495.
- 31 L. Weber in F.R. Hartley, S. Patai (Hrsg.), *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Wiley, Chichester, 1982, S. 91.
- 32 Beispiele für *N*-Ylid-Komplexe aus Metallcarbenen: F.R. Kreissl, E.O. Fischer, C.G. Kreiter und K. Weiss, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 563; F.R. Kreissl und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 183; W.-K. Wong, W. Tam und J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5440.
- 33 Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Silber, Teil B 3, S. 151.
- 34 W.A.G. Graham und B.M. Mattson, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3186.

- 35 W.L. Jolly, *Inorg. Synth.*, 11 (1968) 116.
- 36 R.B. King, *Organometallic Syntheses*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1965, S. 145.
- 37 T.S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 104.
- 38 W. Hieber und G. Wagner, *Liebigs Ann. Chem.*, 618 (1958) 24.
- 39 W. Hieber und G. Braun, *Z. Naturforsch. B*, 14 (1959) 132; W. Hieber, G. Braun und W. Beck, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 901.
- 40 G. Brauer, *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Band, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1981.
- 41 L. Malvano, *Atti della R. Accademia Nazionale dei Lincei* 17 (1908) 857.
- 42 *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4. Auflage, Bd. V/3, S. 326, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1962.