

## Metallorganische Lewis-Säuren

### XXXIII \*. Kationische Carbonyl-Molybdän- und -Rhenium-Komplexe mit *N*-Heterocyclen und Tetrathiafulvalen

Mathilde Appel, Wolfgang Sacher und Wolfgang Beck\*

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

(Eingegangen den 31. März 1987)

#### Abstract

The tetrafluoroborato complexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MoFBF}_3$  and  $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$  react with *N*-heterocycles and tetrathiafulvalene (TTF) to give the ionic compounds  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MoL}]^+\text{BF}_4^-$  and  $[(\text{OC})_5\text{ReL}]^+\text{BF}_4^-$ , respectively (L = imidazole, pyrazole, pyridine, pyrimidine, pyrazine, TTF). The heterocycle-bridged binuclear complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MoLMo}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$  and  $[(\text{OC})_5\text{ReLRe}(\text{CO})_5]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$  (L = pyrazine, 4,4'-bipyridine, TTF) have also been obtained.

#### Zusammenfassung

Die Tetrafluoroborato-Komplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MoFBF}_3$  und  $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$  setzen sich mit *N*-Heterocyclen und Tetrathiafulvalen (TTF) zu den ionischen Verbindungen  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MoL}]^+\text{BF}_4^-$  und  $[(\text{OC})_5\text{ReL}]^+\text{BF}_4^-$  um (L = Imidazol, Pyrazol, Pyridin, Pyrimidin, Pyrazin, TTF). Auch die zweikernigen Komplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MoLMo}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$  und  $[(\text{OC})_5\text{ReLRe}(\text{CO})_5]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$  (L = Pyrazin, 4,4'-Bipyridin, TTF) mit Heterocyclen-Brücken konnten erhalten werden.

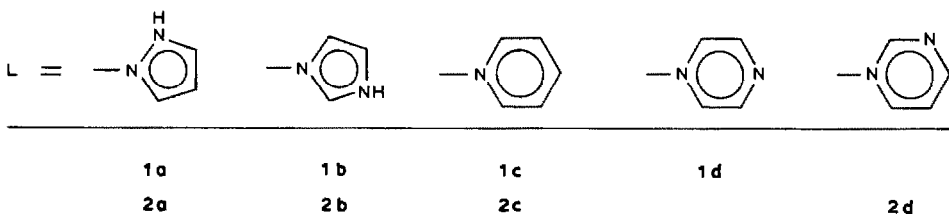
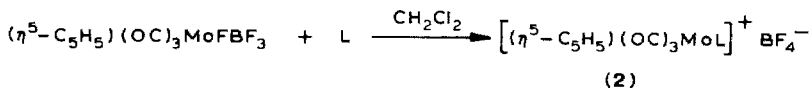
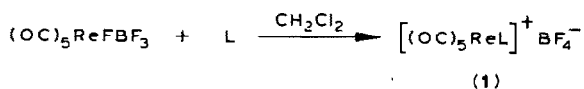
---

Carbonyl-Metallkomplexe mit einem schwach-koordinierten Anion, wie  $\text{FAsF}_5^-$  [2],  $\text{OCIO}_3^-$  [3],  $\text{OPOF}_2^-$  [3],  $\text{OSO}_2\text{CF}_3^-$  [4],  $\text{OTeF}_5^-$  [5],  $\text{FPF}_5^-$  und  $\text{FBF}_3^-$  [6–8] verhalten sich wie koordinativ und elektronisch ungesättigte 16-Elektronensysteme. Die Substitution dieser Anionen durch neutrale Donorliganden führt auch unter sehr milden Bedingungen zu kationischen Carbonylkomplexen.

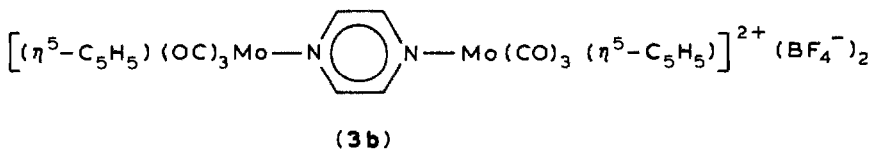
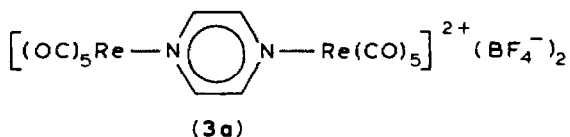
\* XXXII. Mitteilung siehe Ref. 1.

Im folgenden werden die Reaktionen von  $(OC)_5ReFBF_3$  und  $(\eta^5-C_5H_5)(OC)_3-MoFBF_3$  mit einigen *N*-Heterocyclen sowie mit Tetrathiafulvalen beschrieben.

$(OC)_5ReFBF_3$  und  $(\eta^5-C_5H_5)(OC)_3MoFBF_3$  setzen sich mit verschiedenen Heterocyclen zu den ionogenen Komplexen **1** und **2** um:



Analoge Substitutionsreaktionen mit *N*-Donoren wurden z.B. an  $(OC)_5MnOCIO_3$  [3a,c] und  $(Ph_3P)_2(H)(Et)Pt(FBF_3)_2$  [9] durchgeführt. Mit Pyrazin sind auch die Ligand-verbrückten Verbindungen **3a** und **3b** zugänglich:



Eine Reihe Pyrazin-verbrückter Komplexe von Fe, Ru, Os, Cr, Mo, W, Mn und Ir ist bekannt [10], wobei vor allem die "gemischt-valenten" Verbindungen (Creutz-Taube-Komplex) Interesse finden [11]. Die Kationen von **1a,b,d** und **3a** sind isoelektronisch zu den neutralen  $(OC)_5W$ -Verbindungen [12].

Ebenso liefert 4,4'-Bipyridin den zweikernigen Komplex **3c**.

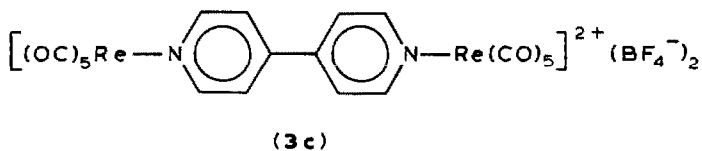
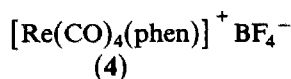


Tabelle 1

Charakteristische  $\nu(\text{CO})$ - und einige  $\nu(\text{NH})$ -Frequenzen der Verbindungen 1–5 (in Nujol, in  $\text{cm}^{-1}$ )

Verbindung	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{NH})$
<b>1a</b>	2162w, 2100w, 2055vs, 2020s	3240s
<b>1b</b>	2161m, 2100m, 2040s, 1995vs	3300s
<b>1c</b>	2162w, 2100sh, 2055s, 2000vs	
<b>1d</b>	2162m, 2100sh, 2050vs, 2020s	
<b>2a</b>	2060vs, 1980vs, br, 1955vs, br	3260vs, 3165m
<b>2b</b>	2065vs, 1995vs, br, 1950vs, br	3280vs, 3160m, sh, 3150m
<b>2c</b>	2060vs, 1978 vs, br, 1955vs, br	
<b>2d</b>	2065vs, 2010vs, 1985vs	
<b>3a</b>	2162m, 2102m, 2050vs, 2038vs	
<b>3b</b>	2065vs, 1995vs, 1965vs, br	
<b>3c</b>	2164m, 2105sh, 2050vs, 2005sh	
<b>4</b>	2125m, 2030s, 2010s, 1965s	
<b>5a</b>	2160vs, 2095vs, 2065vs, sh, 2040vs, br, 2000m	
<b>5b</b>	2163vs, 2095vs, 2070vs, sh, 2045vs, br	

Die Umsetzung von  $(\text{OC})_5\text{ReBF}_3$  mit *ortho*-Phenanthrolin (phen) führt dagegen unter Freisetzung von CO zum bereits bekannten [13] Chelat-Komplex **4**



Carbonylrhenium- und -mangan-Komplexe [14] wurden wie andere Metallcarbonyl-Verbindungen [10,15] mit heterocyclischen Liganden vor allem im Hinblick auf ihr photochemisches und ihr Charge- und Elektronen-Transfer-Verhalten untersucht. Das unterschiedliche  $\sigma$ -Donor-/ $\pi$ -Acceptorvermögen der *N*-Heterocyclen macht sich bei den Rhenium-Verbindungen **1a–d** in der Lage der  $A_1^2$ -CO-Bande im IR-Spektrum bemerkbar (siehe auch Tab. 1).

	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>	<b>1d</b>
$\nu(\text{CO})(A_1^2)$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (in $\text{CH}_3\text{NO}_2$ )	2022	2020	2026	2035

Nach diesen Daten ist unter diesen Heterocyclen Pyrazin der stärkere  $\pi$ -Akzeptor bzw. schwächere  $\sigma$ -Donor. Mit dieser Abstufung konform ist die Verschiebung des  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Signals und der charakteristischen Multipletts der *N*-Heterocyclen von **2a–d** im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (siehe auch Tab. 2).

	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>	<b>2d</b>
$\delta(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ (ppm) (in Aceton- $d_6$ )	6.12	6.11	6.22	6.29

Tetrathiafulvalen(TTF)-Kationen mit anionischen Metallkomplexen werden als elektrische Leiter intensiv untersucht [16]. Komplexe mit neutralem TTF, wie z.B.  $(\text{TTF})\text{Pd}(\text{acac})_2$  wurden unseres Wissens nur selten beschrieben [17]. Solche

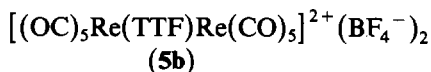
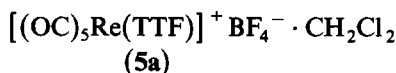
Tabelle 2

<sup>1</sup>H-NMR-Daten der Verbindungen 1–4

Verbindung	$\delta$ (Heterocyclus) (ppm)
<b>1a</b>	6.63m, 8.15m, 8.38m <sup>a</sup>
<b>1b</b>	7.51m, 7.61m, 8.71m <sup>a</sup>
<b>1c</b>	7.73m, 8.24m, 9.30m <sup>a</sup>
<b>1d</b>	8.93m <sup>b</sup>
<b>2a</b>	6.64m, 7.93m, 8.15m <sup>a</sup>
<b>2b</b>	8.26m, 7.48m, 7.20m <sup>a</sup>
<b>2c</b>	8.88m, 8.18m, 7.66m <sup>a</sup>
<b>2d</b>	9.46m, 9.4–9.0m, 7.77m <sup>a</sup>
<b>3a</b>	9.19s <sup>b</sup>
<b>3b</b>	8.93m, 8.87m <sup>a</sup>
<b>3c</b>	8.20m, 9.43m <sup>a</sup>
<b>4</b>	7.80s, 8.10m, 8.85m, 9.38m <sup>c</sup>

<sup>a</sup> In Aceton-*d*<sub>6</sub>. <sup>b</sup> In CD<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>. <sup>c</sup> In CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Verbindungen konnten wir mit dem reaktiven (OC)<sub>5</sub>ReFBF<sub>3</sub> erhalten. Abhängig von der Stöchiometrie des Ansatzes entstehen die schwerlöslichen Verbindungen



Die Metallcarbonylbanden im IR-Spektrum (Nujol) von **5a** und **5b** unterscheiden sich in Lage, Intensität und Anzahl kaum. Sie sind typisch für kationische Pentacarbonyle. Eine Chelatringbildung, wie sie für (TTF)<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub> (M = Pd, Pt) angenommen wurde [17], kann somit ausgeschlossen werden. Eine Unterscheidung der Koordination von TTF über das S-Atom oder über die C=C-Doppelbindung lässt sich aus den vorliegenden spektroskopischen Daten nicht treffen.

### Experimenteller Teil

Die Eduktkomplexe ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(OC)<sub>3</sub>MoFBF<sub>3</sub> und (OC)<sub>5</sub>ReFBF<sub>3</sub> wurden nach bewährten Verfahren dargestellt [7,18]. Pyridin wurde vor der Verwendung destilliert; Imidazol und Pyrazol wurden frisch sublimiert. Pyrazin und Pyrimidin (Fa. Alfa), sowie TTF (Fa. Fluka) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Analysendaten siehe Tab. 3.

#### *Pentacarbonyl(pyrazol)rhenium-tetrafluoroborat (1a)*

130 mg (0.31 mmol) (CO)<sub>5</sub>ReFBF<sub>3</sub> werden in 3 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert und mit 25 mg (0.36 mmol) Pyrazol in 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> versetzt. Die Suspension wird 20 h gerührt, abzentrifugiert und der farblose Rückstand mit 2 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 5 ml Diethylether gewaschen. Das Produkt wird i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 116 mg (78%). Schmp. 133–135°C.

Tabelle 3  
 Analysendaten von 1–5

Verbindung	Summenformel	Molmasse	Analysen (Gef. (ber.) (%))		
			C	H	N
<b>1a</b>	$C_8H_4BF_4N_2O_5Re$	481.0	19.54 (19.95)	1.06 (0.83)	5.74 (5.82)
<b>1b</b>	$C_8H_4BF_4N_2O_5Re$	481.0	19.90 (19.95)	0.97 (0.83)	5.85 (5.82)
<b>1c</b>	$C_{10}H_5BF_4NO_5Re$	492.2	24.19 (24.38)	1.08 (1.01)	2.90 (2.84)
<b>1d</b>	$C_9H_4BF_4N_2O_5Re$	493.0	21.23 (21.89)	0.88 (0.81)	4.91 (5.67)
<b>2a</b>	$C_{11}H_9BF_4MoN_2O_3$	400.0	32.80 (33.03)	2.59 (2.27)	7.30 (7.00)
<b>2b</b>	$C_{11}H_9BF_4MoN_2O_3$	400.0	33.33 (33.03)	2.60 (2.27)	7.07 (7.00)
<b>2c</b>	$C_{13}H_{10}BF_4MoNO_3$	410.9	37.53 (38.00)	3.09 (2.45)	3.49 (3.41)
<b>2d</b>	$C_{12}H_9BF_4MoN_2O_3$	412.0	36.40 (34.99)	2.77 (2.20)	6.50 (6.80)
<b>3a</b>	$C_{14}H_9B_2F_8O_{10}Re_2$	906.2	19.15 (18.54)	0.44 (0.54)	2.99 (3.08)
<b>3b</b>	$C_{20}H_{14}B_2F_8Mo_2N_2O_6$	743.8	32.87 (32.30)	2.60 (1.90)	3.67 (3.77)
<b>3c</b>	$C_{20}H_8B_2F_8N_2O_{10}Re_2$	982.6	23.48 (24.42)	1.00 (0.81)	2.93 (2.85)
<b>4</b>	$C_{16}H_8BF_4N_2O_4Re$	565.0	34.86 (33.98)	1.68 (1.41)	5.15 (4.95)
					S
<b>5a</b>	$C_{11}H_4BF_4O_5ReS_4 \cdot CH_2Cl_2$	702.3	20.28 (20.52)	0.76 (0.86)	17.88 (18.26)
<b>5b</b>	$C_{16}H_4B_2F_8O_{10}Re_2S_4$	1030.5	18.04 (18.65)	0.50 (0.39)	12.59 (12.44)

*Pentacarbonyl(imidazol)rhenium-tetrafluoroborat (1b)*

160 mg (0.38 mmol)  $(OC)_5ReFBF_3$  werden in 3 ml  $CH_2Cl_2$  suspendiert und mit 27 mg (0.4 mmol) Imidazol in 2 ml  $CH_2Cl_2$  versetzt. Die Suspension wird 15 h gerührt, zentrifugiert und die schwach gelbe Lösung abgetrennt. Der Rückstand wird 3 mal mit je 2 ml  $CH_2Cl_2$  extrahiert und die Extrakte mit der bereits abgetrennten Lösung vereinigt. **1b** wird durch Eintropfen der Lösung in 20 ml Diethylether als farbloser Niederschlag gefällt, mit 5 ml Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 150 mg (82%). Schmp. 142–145 °C.

*Pentacarbonyl(pyridin)rhenium-tetrafluoroborat (1c)*

130 mg (0.31 mmol)  $(OC)_5ReFBF_3$  werden in 5 ml  $CH_2Cl_2$  suspendiert und 41  $\mu$ l (0.5 mmol) Pyridin zugegeben. Es wird 3 h gerührt und **1c** durch Eintropfen der schwach gelben Lösung in 20 ml Diethylether als farbloser Niederschlag gefällt, zweimal mit je 3 ml Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 140 mg (92%). Schmp. 136–137 °C.

*Pentacarbonyl(pyrazin)rhenium-tetrafluoroborat (1d)*

Zu einer Suspension von 120 mg (0.29 mmol)  $(OC)_5ReFBF_3$  in 3 ml  $CH_2Cl_2$  wird eine Lösung von 25 mg (0.31 mmol) Pyrazin in 2 ml  $CH_2Cl_2$  zugetropft. Es wird 24 h gerührt, die Suspension abzentrifugiert, die überstehende Lösung verworfen und der farblose Rückstand mit 2 ml  $CH_2Cl_2$  und 2 ml Diethylether gewaschen. Das Produkt wird i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 114 mg (80%). Zers. ab 150 °C.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 2a–d und 3b*

$(\eta^5-C_5H_5)(OC)_3MoFBF_3$  wird für alle Umsetzungen frisch dargestellt, kurz i. Hochvak. getrocknet, anschliessend bei –25 °C erneut in 25 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst und der entsprechende Heterocyclus in stöchiometrischer Menge zugesetzt.

$(\eta^5-C_5H_5)(OC)_3MoFBF_3$ (g (mmol))	Heterocyclus (g (mmol))	Produkt
0.30 (0.91)	Pyrazol 0.06 (0.91)	<b>2a</b>
0.24 (0.72)	Imidazol 0.05 (0.72)	<b>2b</b>
0.23 (0.68)	Pyridin 0.06 ml (0.68)	<b>2c</b>
0.29 (0.88)	Pyrimidin 0.06 ml (0.88)	<b>2d</b>
0.49 (1.47)	Pyrazin 0.06 (0.74)	<b>3b</b>

Nach 1–2 h Reaktionszeit mit gleichzeitigem Auftauen der Lösung wird mit Hexan gefällt und das Produkt mehrmals mit Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Im Falle von **2a** wird mit wenig Hexan ein Niederschlag erhalten, der abgetrennt und verworfen wird. Nach Einengen der Lösung ist eine Umfällung aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan notwendig, um analysenreines **2a** zu erhalten. Pyrazin setzt man im Molverhältnis von 2/1 (Mo-Komplex/Pyrazin) ein. Bereits nach 10 min fällt eine orangefarbene Substanz aus, die zur weiteren Reinigung nochmals umgefällt wird. Alle Salze sind orangefarbene Pulver und kurzzeitig an der Luft stabil. Unter Argon bei ca. –10 °C kann man sie ohne Veränderung längere Zeit lagern. Ausb. ca. 60–70%.

 *$\mu$ -Pyrazin-bis(pentacarbonylrhenium)-bis(tetrafluoroborat) (3a)*

140 mg (0.34 mmol)  $(OC)_5ReFBF_3$  werden in 3 ml  $CH_2Cl_2$  suspendiert und mit einer Lösung von 13.6 mg (0.17 mmol) Pyrazin in 2 ml  $CH_2Cl_2$  versetzt. Es wird 2 d gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand dreimal mit je 2 ml trockenem Aceton und zweimal mit je 3 ml Diethylether gewaschen. Das farblose Produkt wird i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 84 mg (55%). Zers. ab 160 °C.

 *$\mu$ -4,4'-Bipyridin-bis(pentacarbonylrhenium)bis(tetrafluoroborat) (3c)*

Zu einer Suspension von 125 mg (0.3 mmol)  $(OC)_5ReFBF_3$  in 3 ml  $CH_2Cl_2$  wird eine Lösung von 23 mg (0.15 mmol) 4,4'-Bipyridin in 2 ml  $CH_2Cl_2$  zugetropft. Es wird 2 h gerührt, zentrifugiert und **3c** durch Eintropfen der gelben Lösung in 20 ml Diethylether als farbloser Niederschlag gefällt. Das Produkt wird zweimal mit je 3 ml Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 134 mg (91%). Zers. ab 200 °C.

*Tetracarbonyl(ortho-phenanthrolin)rhenium-tetrafluoroborat (4)*

135 mg (0.32 mmol)  $(OC)_5ReFBF_3$  werden in 5 ml  $CH_2Cl_2$  suspendiert und zur Suspension 57 mg (0.32 mmol) ortho-Phenanthrolin zugegeben. Es wird 20 min

gerührt, zentrifugiert und **4** durch Eintropfen der schwach gelben Lösung in 15 ml Diethylether als farblos bis schwach gelber Niederschlag gefällt. Das Produkt wird aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Diethylether umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet. Ausb.: 101 mg (56%). Zers. ab  $145^\circ\text{C}$ .

*Pentacarbonyl(tetrathiafulvalen)rhenium-tetrafluoroborat (5a)*

0.23 g (0.56 mmol)  $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ , in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert, werden auf  $-25^\circ\text{C}$  abgekühlt. Man setzt 0.11 g (0.54 mmol) festes TTF unter Rühren zu und taut die Lösung innerhalb 20 min auf. Nach weiteren 2 h Rühren bei Raumtemp. wird der ockergelbe Niederschlag durch Zentrifugieren von der überstehenden Lösung abgetrennt, zunächst mit 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , dann viermal mit je 10 ml Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.19 g (57%).

Eine KBr-Verreibung führt zur Zersetzung und Bildung von  $(\text{OC})_5\text{ReBr}$ .

*$\mu$ -Tetrathiafulvalen-bis(pentacarbonylrhenium)bis(tetrafluoroborat) (5b)*

Zu 0.36 g (0.86 mmol)  $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ , die in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  suspendiert sind, gibt man bei Raumtemp. 0.1 g (0.47 mmol) TTF. Nach 3 d Rühren wird die gelbrote  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung vom ockergelben Niederschlag abdekantiert, dieser zweimal mit wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , anschliessend mit 5 ml Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Eine KBr-Verreibung führt zur Zersetzung und Bildung von  $(\text{OC})_5\text{ReBr}$ .

## Literatur

- 1 M. Appel, J. Heidrich und W. Beck, Chem. Ber., im Druck.
- 2 R. Mews, Angew. Chem., 87 (1975) 669; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 14 (1975) 640; G. Hartmann und R. Mews, Chem. Ber., 119 (1986) 374; M. Oltmanns und R. Mews, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 1324.
- 3 (a) F.L. Wimmer und M.R. Snow, Aust. J. Chem., 31 (1978) 267; (b) E. Horn und M.R. Snow, Aust. J. Chem., 33 (1980) 2369; 37 (1984) 1375; (c) R. Usón, V. Riera, J. Gimeno, M. Laguna und M.P. Gamasa, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1979) 996.
- 4 J. Nitschke, St.P. Schmidt und W.C. Trogler, Inorg. Chem., 24 (1985) 1972.
- 5 St.H. Strauss, K.D. Abney, K.M. Long und O.P. Anderson, Inorg. Chem., 23 (1984) 1994.
- 6 K. Richter, E.O. Fischer und C.G. Kreiter, J. Organomet. Chem., 122 (1976) 187; E.O. Fischer, S. Walz, A. Ruhs und F.R. Kreissl, Chem. Ber., 111 (1978) 2765; B.M. Mattson und W.A. Graham, Inorg. Chem., 20 (1981) 3186.
- 7 W. Beck und K. Schloter, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 1214; K. Raab, B. Olgemöller, K. Schloter und W. Beck, J. Organomet. Chem., 214 (1981) 81; K. Raab, U. Nagel und W. Beck, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 1466; K. Raab und W. Beck, Chem. Ber., 117 (1984) 3169, 3830.
- 8 G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews und G.M. Sheldrick, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 1234.
- 9 L. Olgemöller, Dissertation, Universität München 1985.
- 10 R. Gross und W. Kaim, Inorg. Chem., 25 (1986) 498 und dort zitierte Lit.
- 11 C. Creutz und H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 1086; H. Taube, Angew. Chem., 96 (1984) 315; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 329.
- 12 J.Ch. Weis und W. Beck, Chem. Ber., 105 (1972) 3203; A.D. Garnovskii, N.E. Kolobova, O.A. Osipov, K.N. Anisimov, I.B. Zlotina, G.K. Mitina und Yu.V. Kolodyazhnyi, Zhur. Obsheh. Khim., 42 (1972) 929; A.D. Garnovskii, O.A. Osipov, L.I. Kuznetsova und N.N. Bogdashev, Russ. Chem. Rev. (Engl.), 42 (1973) 89; M. Herberhold und M. Süß-Fink, Z. Naturforsch. B, 31 (1976) 1489; A.J. Lees, J.M. Fobare und E.F. Mattimore, Inorg. Chem., 23 (1984) 2709; D.M. Manuta und A.J. Lees, Inorg. Chem., 25 (1986) 3212.
- 13 Th. Kruck und M. Höfler, Chem. Ber., 96 (1963) 3035; Th. Kruck und M. Noack, Chem. Ber., 97 (1964) 1693; H. Behrens, R.-J. Lampe, P. Merbach und M. Moll, J. Organomet. Chem., 159 (1978) 201.

- 14 Vgl. z.B. (a) W. Hieber und W. Schropp Jr., *Z. Naturforsch. B*, 15 (1960) 271; W. Hieber, W. Beck und G. Zeitler, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 364; (b) S.M. Fredericks, J.C. Luong und M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7415; (c) J.V. Caspar, B.P. Sullivan und Th. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 2104; T.D. Westmoreland, K.S. Schanze, P.E. Neveux, Jr., E. Danielsen, B.P. Sullivan, P. Chen und Th.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 2596; (d) J. Hawecker, J.-M. Lehn und R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 536; H. Hukkanen und T.T. Pakkanen, *Inorg. Chim. Acta*, 114 (1986) L43; (e) A. Vogler und J. Kisslinger, *Inorg. Chim. Acta*, 115 (1986) 193.
- 15 W. Kaim, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 910; W. Kaim und St. Kohlmann, *Inorg. Chim. Acta*, 101 (1985) L21; *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 3306; S. Ernst und W. Kaim, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 430; *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 3578.
- 16 A.R. Siedle in J.S. Miller (Hrsg.), *Extended Linear Chain Compounds*, Plenum-Press, New York and London, 1982, Band 2, Kapitel 11 und dort zit. Lit.
- 17 A.R. Siedle, T.J. Kistenmacher, R.M. Metzger, Ch.-Sh. Kuo, R.P. van Duyne und T. Cape, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2048.
- 18 K. Sünkel, H. Ernst und W. Beck, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 474.