

Die Koordinationschemie C=S-funktioneller Verbindungen

VIII *. Addition aktivierter Alkine an Wolfram-CS₂-Komplexe und Aufbau tetraedrischer Methylidindicobaltwolfram-Cluster

Wolfdieter A. Schenk *, Dagmar Kuemmerle und Christian Burschka

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, 8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 1. Februar 1988)

Abstract

Compounds of the type $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{diphosphine})(\text{CS}_2)]$ add activated alkynes ($\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$, $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$) to give complexes of 1,3-dithiole-2-ylidenes. The unstable intermediate $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{CS}_2)]$ can be trapped by a similar reaction. The cyclic dithiocarbene complexes thus formed undergo ring opening with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ to give tetrahedral methylidyne clusters, one of which has been characterized by X-ray structure analysis. $[\text{Co}_2\text{W}(\text{dpme})(\text{CO})_7(\mu_3\text{-CSC}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{CF}_3)\mu_2\text{-S})]$ crystallizes orthorhombic (a 1058.9(3), b 1584.1(5), c 3380.2(8) pm) with 8 molecules in the unit cell, ρ 2.08 mg/mm³.

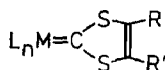
Zusammenfassung

Verbindungen vom Typ $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{diphosphin})(\text{CS}_2)]$ addieren aktivierte Alkine ($\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$, $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$) unter Bildung von 1,3-Dithiol-2-yliden-Komplexen. Mit einer analogen Reaktion kann das instabile Intermediat $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_2(\text{CS}_2)]$ abgefangen werden. Die so erhaltenen cyclischen Dithiocarbenkomplexe reagieren mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ unter Ringöffnung, dabei entstehen tetraedrische Methylidincluster, von denen einer strukturanalytisch charakterisiert wurde. $[\text{Co}_2\text{W}(\text{dpme})(\text{CO})_7(\mu_3\text{-CSC}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{CF}_3)\mu_2\text{-S})]$ kristallisiert orthorhombisch (a 1058.9(3), b 1584.1(5), c 3380.2(8) pm) mit 8 Molekülen in der Elementarzelle, ρ 2.08 mg/mm³.

Mit der Synthese der ersten Carbenkomplexe durch Fischer und Maasböl [1] begann die Entwicklung eines überaus fruchtbaren Teilgebietes der metall-

* Für Mitteilung VII siehe Ref. 13.

organischen Chemie [2]. Neben die klassischen "Fischer-Carbenkomplexe" traten bald solche, die am Carben-Kohlenstoff zwei Heteroatom-Substituenten tragen [2]. Unter diesen sind Metallkomplexe des 1,3-Dithiol-2-ylidens (A) wegen ihrer leichten



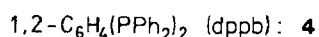
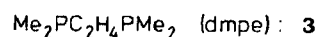
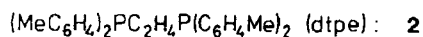
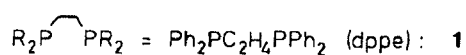
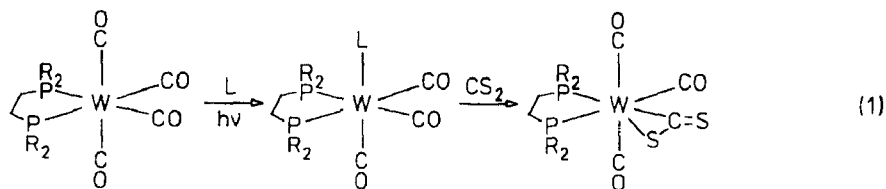
A

Zugänglichkeit durch Addition von Alkinen an CS_2 -Komplexe besonders hervorzuheben [3–5]. Verbindungen vom Typ A gehen eine Reihe interessanter Folgereaktionen ein, z. B. Anlagerung eines weiteren Alkins [6] oder Abspaltung des Carbenliganden unter Oxidation [7] bzw. Dimerisierung zum Tetrathiafulvalen [8]. Ist der CS_2 -Komplex besonders elektronenreich, dann kann die Addition des Alkins auch an die MCS-Einheit unter Bildung von Metallacyclopententhionen erfolgen [3,9].

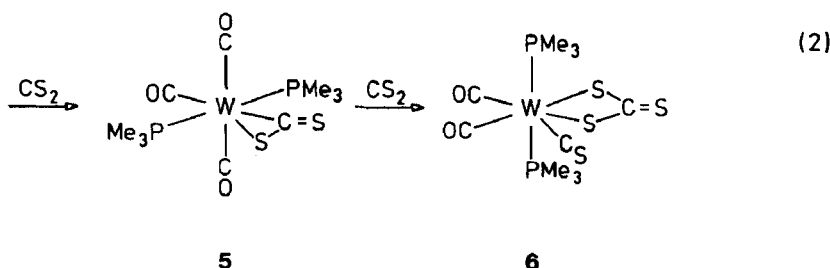
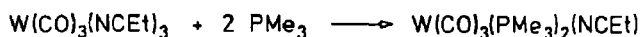
Wolfram-Kohlenstoffdisulfid-Komplexe des Typs $[W(CO)_3(\text{diphosphin})(\eta^2-CS_2)]$ zeigen eine überaus reichhaltige Reaktivität [10–13]. In diesem Zusammenhang interessieren wir uns auch für den Verlauf der Addition von Alkinen und für weitere Reaktionen von Komplexen des Typs A. Erste Ergebnisse wurden bereits kurz mitgeteilt [10].

Synthese der CS_2 -Komplexe

Die Darstellung der CS_2 -Komplexe **1**, **2** und **4** nach Gl. 1 wurde von uns schon früher beschrieben [10,12,13]. Verbindung **3** konnte auf analogem Wege als orange-farbener zersetzlicher Feststoff erhalten werden, der infrarotspektroskopisch charakterisiert und als Rohprodukt für die weiteren Umsetzungen verwendet wurde. Der Versuch, einen CS_2 -Komplex mit einzähnigen Phosphinliganden zu synthetisieren, führte auch bei Einsatz einer stöchiometrischen Menge CS_2 zum Thiocarbonyl-trithiocarbonato-Komplex **6** (Gl. 2). Die in Gl. 2 gezeigte Konstitution von **6** lässt sich

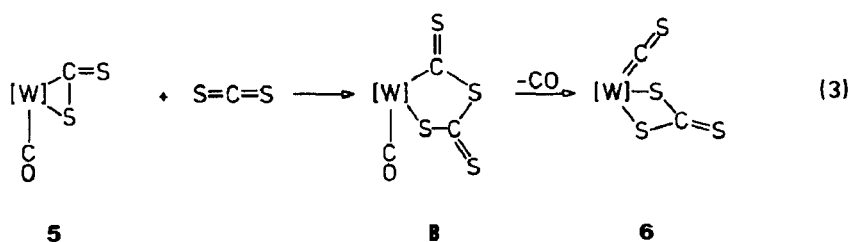


1 - 4



aus den spektroskopischen Daten ableiten: Ein Singulett im ^{31}P -NMR-Spektrum bei -5.0 ppm weist die beiden Phosphinliganden als äquivalent aus, die Kopplung $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ liegt mit 164 Hz weit niedriger, als für einen sechsfach-koordinierten Wolfram(0)-Komplex zu erwarten wäre [14] und muss als Indiz für eine höhere Koordinationszahl gewertet werden [15]. Zwei etwa gleich intensive CO-Valenzschwingungsabsorptionen bei 1924 und 1828 cm^{-1} belegen die *cis*-Stellung der Carbonylgruppen, zwei weitere starke Absorptionen bei 1228 und 944 cm^{-1} ordnen wir den metallgebundenen bzw. ringständigen CS-Gruppen zu.

Dass der an sich gesuchte CS_2 -Komplex **5** eine Zwischenstufe bei der Bildung von **6** ist, lässt sich durch eine Abfangreaktion zeigen (siehe unten). **5** addiert offenbar sehr leicht ein weiteres Molekül CS_2 . Dabei entsteht vermutlich zunächst ein Metallacyclus **B**, der unter Abspaltung einer CO-Gruppe und Wanderung des Schwefelatoms zum Metall in das Endprodukt **6** übergeht (Gl. 3). Ein Reaktions-



verlauf nach diesem Schema wird allgemein für die metallvermittelte Dismutierung von zwei Molekülen CE_2 in CE und CE_3^{2-} ($\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) diskutiert [16,17], Addukte vom Typ **B** wurden dabei häufig isoliert [18] und auch strukturell charakterisiert [19].

Cycloaddition mit elektronenarmen Alkinen

Führt man die Umsetzung nach Gl. 2 in Gegenwart eines Überschusses Acetylendicarbonsäuredimethylester durch, dann erhält man in guten Ausbeuten den tiefviolettten Dithiocarbenkomplex **7** (Gl. 4). Die Konstitution von **7** wird von

Tabelle 1
Spektroskopische Daten der Carbenkomplexe

Verb.	IR			³¹ P-NMR			¹³ C-NMR	
	ν(CO) (cm ⁻¹)			δ (ppm)	¹ J(W-P) (Hz)	² J(P-P) (Hz)	δ(Carben-C) (ppm)	² J(P-C) (Hz)
7	1964m	1882m	1850s ^a	-35.5 ^b	271		224.0 ^{b,c}	7
8	1974w	1905m	1869s ^d	39.4 ^e	210	6	226.6 ^{f,g}	6, 18
				39.1	228			
9	1969w	1890m	1860s ^a	36.8 ^b	231	5	226.8 ^{b,h}	6, 18
				36.4	208			
10	1963w	1889m	1850s ⁱ	9.7 ^k	223	< 3	222.6 ^{k,l}	5, 13
				6.0	195			
11	1973w	1890m	1857s ^m	46.3 ^b	217	7		
				44.5	230			
12	1974w	1900m	1865s ^a	40.6 ^{b,n}		5		
				37.4				
13	1969w	1891m	1848s ⁱ	8.2 ^{b,o}	225	< 3		
				3.7	190			
14	1965w	1896m	1851s ⁱ	8.3 ^b	223	3		
				5.5	200			
15	1942s	1860s ^a		38.9 ^b	225		223.1 ^{b,p}	6
16	1940s	1845s ⁱ		6.5 ^k	216			
17	1948s	1865m ^a		40.6 ^b				
18	1932s	1842s ⁱ		5.5 ^b	219			

^a Toluol. ^b C₆D₆. ^c ¹J(W-C) 100 Hz; weitere Signale: CO (*trans* zu Carben) 221.1 (t, 7 Hz, ¹J(W-C) 105 Hz), CO (*cis* zu Carben) 203.8 (t, 5 Hz, ¹J(W-C) 125 Hz), CO (Ester) 159.4(s), C=C 147.8(s), OCH₃ 52.6(s) PCH₃ 20.4 (vt, *N* 27 Hz). ^d Methylcyclohexan. ^e CDCl₃. ^f Aceton-*d*₆. ^g Weitere Signale: CO (Ester) 159.8(s), C=C 148.6(s), OCH₃ 53.9(s). ^h Weitere Signale: CO (*trans* zu P) 217.9 (dd, 6, 24 Hz), CO (*cis* zu P) 205.0 (t, 6 Hz), CO (Ester), 158.7(s), C=C 152.0(s), C (Aryl) 140-132(m), OCH₃ 52.7(s), PC₂H₄P 31-30(m), CH₃ (*p*-Tolyl) 21.0(s). ⁱ CH₂Cl₂. ^k CD₂Cl₂. ^l Weitere Signale: CO (*trans* zu P) 219.8 (dd, 5, 20 Hz), CO (*cis* zu P) 204.1 (t, 7 Hz), CO (Ester) 159.8(s), C=C 152.4(s), OCH₃ 53.3(s), PC₂H₄P 32.5-31.5(m), PCH₃ 19.1 (d, 25 Hz), 15.2 (d, 25 Hz). ^m CHCl₃. ⁿ ¹⁹F-NMR (Standard CFCl₃) 81.1(s). ^o ¹⁹F-NMR (Standard CFCl₃) 80.9(s). ^p Weitere Signale: CO (*trans* zu Carben) 220.7 (t, 6 Hz), CO (*cis* zu Carben) 215.0 (dd, 6, 30 Hz), CO (Ester) 159.3(s), C=C 152.0(s), C (Aryl) 140-132(m), OCH₃ 52.5(s). PC₂H₄P (vt, *N* 40 Hz), CH₃ (*p*-Tolyl) 21.0 (s).

setzen. Kernresonanzspektren wurden deshalb nur von äquilibrierten Isomerengemischen erhalten. Die Tendenz zur Umlagerung nimmt mit zunehmender Elektronendichte am 1,3-Dithiolring zu, vom Isomerenpaar **14**/**18** konnte nur noch das thermodynamisch wesentlich stabilere *fac*-Isomer **18** rein isoliert werden.

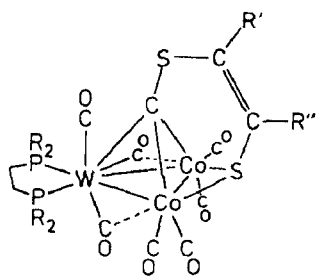
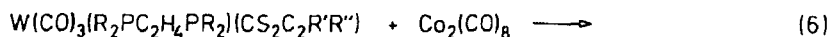
Die spektroskopischen Daten der neuen Carbenkomplexe sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Infrarotspektren zeigen neben der typischen Schwingung der Estergruppe bei 1730 cm⁻¹ bei den meridionalen Verbindungen wie erwartet drei, bei den facialen Komplexen zwei CO-Valenzschwingungsabsorptionen im erwarteten Intensitätsverhältnis. Die recht langwellige Bandenlage deutet auf das gute Donorvermögen des Dithiocarbenliganden hin. Die ³¹P-NMR-Spektren der meridionalen Verbindungen zeigen zwei Resonanzen, von denen eine wegen des schon erwähnten hohen *trans*-Einflusses des Carbenliganden eine auffallend kleine Kopplung ¹J(¹⁸³W-³¹P) aufweist. Die Resonanzen der Carben-Kohlenstoffatome treten in den ¹³C-NMR-Spektren wieder bei 220 bis 230 ppm im erwarteten

Aufspaltungsmuster auf. Olefinische C-Atome und Estergruppen sind bei den Acetylendicarbonsäureester-Addukten jeweils äquivalent.

Aufbau tetraedrischer Methylidin-Cluster

Zahlreiche Versuche, an die Schwefelatome oder die olefinische Doppelbindung der Carbenkomplexe **8–18** weitere Metallfragmente wie $M(\text{CO})_5$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), $\text{W}(\text{CO})_3(\text{dppe})$, $\text{cpMn}(\text{CO})_2$ oder $\text{Fe}(\text{CO})_4$ anzulagern, verliefen ohne positives Ergebnis. Die Umsetzung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ergibt dagegen in recht glatter Reaktion die dunkelgrünen Clusterverbindungen **19–23** (Gl. 6). Reaktion 6 erfordert einen peinlichen Ausschluss von Luftsauerstoff, den Edukten **8–18** ggf. anhaftendes überschüssiges Alkin senkt die Ausbeuten erheblich. Der *trans*-Bis(phosphin)-Komplex **7** und die ähnlich aufgebaute Eisenverbindung $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{CS}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2]$ [3] reagieren unter vergleichbaren Bedingungen nicht mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Der in Gl. 6 gezeigte Aufbau der Cluster liess sich zwar aus den spektroskopischen Daten (Tab. 2) weitgehend herleiten, zur vollständigen Absicherung wurde von **22** zusätzlich eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Deren Ergebnis ist in den Tabellen 3 bis 5 zusammengefasst, die Fig. 1 und 2 zeigen das Molekül in perspektivischer bzw. stereoskopischer Ansicht. Kernstück des Moleküls ist ein nahezu gleichschenkeliges Dreieck aus einem Wolfram- und zwei Cobaltatomen, das vom Methylidin-Kohlenstoffatom C(1) überbrückt wird. Während die Metall-Kohlenstoff-Abstände etwa denen in den analogen Clustern $[\text{Co}_2\text{Mo}(\mu\text{-CPh})(\text{cp})(\text{CO})_8]$ [22] und $[\text{Co}_2\text{W}(\mu\text{-CC}_6\text{H}_4\text{Me})(\text{cp})(\text{CO})_8]$ [23] gleichen, ist der Co-Co-Abstand mit 248.8 pm deutlich verkürzt. Ursache hierfür ist die zusätzliche Überbrückung dieser beiden Atome durch ein Schwefelatom, das seinerseits als Teil einer Dithiolenbrücke mit dem Methylidin-Kohlenstoff verbunden ist. Die Abmessungen der $\text{W}(\text{dmpe})$ -Einheit weisen keinerlei Besonderheiten auf: Die W-P-Abstände liegen im üblichen Bereich [24] und sind, obwohl ein Phosphoratom *trans* zu einer CO-Gruppe und das andere *trans* zur CCO_2 -Einheit steht, nahezu gleich, der Winkel P(1)-W-P(2) ist mit 77.9° kaum kleiner als in einfachen oktaedrischen Komplexen mit fünfgliedrigen Chelatringen [25]. Von den sieben Metall-gebundenen CO-Gruppen sind zwei (C(10)-O(5) und C(12)-O(7)) nach den Kriterien von Crabtree und Lavin [26] als



Nr.	R	R'	R''
19	Ph	CO_2Me	CO_2Me
20	Me	CO_2Me	CO_2Me
21	Ph	CF_3	CF_3
22	Me	CF_3	CF_3
23	Me	CO_2Me	H (2 Isomere)

Tabelle 2
Spektroskopische Daten der Methylidincluster

Verb.	IR				³¹ P-NMR		
	$\nu(\text{CO}) (\text{cm}^{-1})$				δ (ppm)	$^1J(\text{W-P})$ (Hz)	$^2J(\text{P-P})$ (Hz)
19	2050m	2018s	1999m		28.8 ^b	162	3
	1985sh	1880sh	1860w	1835sh ^a	27.4	220	
20	2045m	2014s	1993m ^a		10.9 ^b		< 3
	1980sh	1910sh	1885w		-2.5		
21	2055s	2023s	2004m ^c		28.3 ^b	162	< 3
	1990sh	1890sh	1862m		27.9	219	
22	2052m	2020s	2000m ^c		11.6 ^d		< 3
	1990sh	1880w	1840w		-2.4		
23	2041m	2006s	1991m ^a		11.7 ^{d,e}	157	< 3
	1868w	1835w			-2.2	213	
					12.0 ^{d,f}		< 3
					-2.6		

^a CH₂Cl₂, ^b CD₂Cl₂, ^c CHCl₃, ^d CDCl₃, ^e Hauptisomer; ¹H-NMR (CD₂Cl₂): =CH 8.31(s), OCH₃ 3.88(s), PCH₂CH₂P 2.15–1.95(m), PCH₃ 1.89 (d, 9 Hz), 1.59 (d, 9 Hz). ^f Nebenisomer; ¹H-NMR (CD₂Cl₂): =CH 9.14(s), OCH₃ 3.86(s), PCH₂CH₂P 2.15–1.95(m), PCH₃ 1.88 (d, 9 Hz), 1.55 (d, 8 Hz).

semiverbrückend zwischen Wolfram und Cobalt zu klassifizieren. Brückenständige CO-Gruppen sind bessere π -Akzeptoren als terminal gebundene [26,27]. Bei den Verbindungen 19–23 übernehmen die beiden semiverbrückenden CO-Liganden offenbar einen Teil der negativen Ladung, die den beiden Cobaltatomen von der Thiolatbrücke aufgezwungen wird. Die Geometrie der Brücken wird zusätzlich von den Liganden am Wolframatom bestimmt: Bedingt durch das Donorvermögen des Phosphors weist die zu P(1) *trans*-ständige Gruppe C(12)–O(7) einen verkürzten W–C- und verlängerten C–O-Abstand auf. Diese Gruppe bildet auch eine deutlich stärkere Wechselwirkung mit dem benachbarten Cobaltatom aus als die zu einem CO-Liganden *trans*-ständige Gruppe C(10)–O(5).

Die semiverbrückenden Carbonylgruppen geben sich auch in den Infrarotspektren durch mittelstarke Absorptionen unterhalb 1900 cm⁻¹ zu erkennen [28*]. Deren Lage variiert erheblich bei geringfügigen Änderungen in der Ligandensphäre des Clusters, ein Ausdruck der hohen strukturellen und elektronischen Flexibilität der CO-Brücke [26,27].

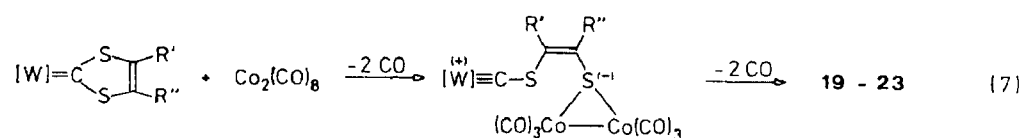
In den ³¹P-NMR-Spektren erweisen sich beide Phosphorkerne als nichtäquivalent. Auffällig sind die sehr unterschiedlichen Werte von $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$, von denen einer im normalen Bereich um 220 Hz liegt [14], der andere jedoch wesentlich kleiner ist. Dies deutet darauf hin, dass das Wolfram-6s-Orbital in erheblichem Masse zur Bindung innerhalb des Clusters herangezogen wird, so dass für die W–P(2)-Bindung nur ein stark verringerter s-Anteil zur Verfügung steht. Bemerkenswerterweise äussert sich dies nicht in unterschiedlichen W–P-Bindungslängen, ein weiteres Beispiel dafür, dass zwischen strukturanalytisch und spektroskopisch ermitteltem *trans*-Einfluss nicht immer ein einfacher Zusammenhang besteht [20]. ¹H- und ³¹P-NMR-Spektrum weisen 23 als Gemisch zweier Isomere aus, die sich offenbar in der Orientierung der unsymmetrischen Dithiolenbrücke unterscheiden.

Tabelle 3

Atomkoordinaten von $[\text{Co}_2\text{W}(\text{dmpe})(\text{CO})_7(\mu_3\text{-CSC}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{CF}_3)\mu_2\text{-S})]$ (**22**) (*B*-Werte in 10^4 pm^2)

Atom	x	y	z	B
W	0.12212(3)	0.34535(2)	0.10068(1)	3.17(1)
Co(1)	-0.10377(9)	0.37544(6)	0.13789(3)	3.76(5)
Co(2)	-0.10773(9)	0.27474(6)	0.08561(3)	3.68(4)
S(1)	0.0061(2)	0.1947(1)	0.1668(1)	4.2(1)
S(2)	-0.2625(2)	0.2835(1)	0.1311(1)	4.5(1)
P(1)	0.2492(2)	0.3913(1)	0.1597(1)	4.4(1)
P(2)	0.3221(2)	0.3964(1)	0.0692(1)	4.5(1)
F(1)	-0.3954(6)	0.1056(4)	0.1946(3)	11.7(5)
F(2)	-0.4691(6)	0.1845(4)	0.1523(2)	9.4(5)
F(3)	-0.4280(6)	0.2355(5)	0.2061(2)	10.4(4)
F(4)	-0.1861(6)	0.0279(3)	0.2018(2)	7.9(3)
F(5)	-0.0235(6)	0.0837(4)	0.2241(2)	9.6(9)
F(6)	-0.2027(8)	0.1234(4)	0.2450(2)	11.0(4)
O(1)	-0.0746(7)	0.4122(4)	0.2214(2)	7.8(4)
O(2)	-0.2422(7)	0.5245(4)	0.1095(2)	7.9(4)
O(3)	-0.0640(7)	0.1065(4)	0.0546(2)	7.6(4)
O(4)	-0.2473(7)	0.3586(5)	0.0220(2)	8.8(5)
O(5)	0.0430(6)	0.5349(4)	0.0872(2)	7.5(4)
O(6)	0.2553(7)	0.1653(4)	0.1021(2)	8.9(5)
O(7)	0.0687(6)	0.3200(4)	0.0102(2)	7.4(4)
C(1)	-0.0072(6)	0.2742(4)	0.1330(2)	3.1(3)
C(2)	-0.2507(8)	0.2018(5)	0.1674(2)	4.8(4)
C(3)	-0.1488(8)	0.1687(4)	0.1816(2)	4.1(4)
C(4)	-0.3809(10)	0.1826(7)	0.1819(4)	6.8(6)
C(5)	-0.1448(10)	0.1021(5)	0.2135(3)	5.8(5)
C(6)	-0.0866(8)	0.3998(5)	0.1884(3)	5.0(4)
C(7)	-0.1866(8)	0.4666(5)	0.1205(3)	5.2(5)
C(8)	-0.0836(8)	0.1726(5)	0.0666(2)	5.0(4)
C(9)	-0.1948(8)	0.3263(5)	0.0463(3)	5.0(4)
C(10)	0.0620(7)	0.4673(5)	0.0942(2)	4.4(4)
C(11)	0.2096(8)	0.2292(5)	0.1017(2)	4.8(4)
C(12)	0.0727(8)	0.3259(5)	0.0446(2)	4.9(4)
C(13)	0.4160(7)	0.4013(6)	0.1456(3)	5.6(5)
C(14)	0.4266(8)	0.4511(6)	0.1060(2)	5.3(5)
C(15)	0.2574(9)	0.3231(6)	0.2028(2)	6.6(6)
C(16)	0.2159(10)	0.4974(6)	0.1815(3)	7.0(6)
C(17)	0.4248(9)	0.3130(6)	0.0479(3)	7.1(6)
C(18)	0.3045(9)	0.4732(6)	0.0289(2)	6.4(5)

Die Bildung der Methylidincluster aus Carbenkomplex und Dicobaltoctacarbonyl dürfte folgenden Verlauf nehmen (Gl. 7): Elektrophiler Angriff des Cobalts



$[\text{W}] = \text{W}(\text{CO})_3(\text{R}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PR}_2)$

c

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungsabstände in $[\text{Co}_2\text{W}(\text{dmpe})(\text{CO})_7(\mu_3\text{-CSC}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{CF}_3)\mu_2\text{-S})]$ (22) (in pm, Standardabweichungen in Klammern)

W–Co(1)	274.4(1)	S(1)–C(1)	170.6(7)
W–Co(2)	272.7(1)	S(1)–C(3)	176.3(8)
W–P(1)	251.4(2)	S(2)–C(2)	178.8(8)
W–P(2)	250.4(2)	C(2)–C(3)	129(1)
W–C(1)	208.3(6)	C(2)–C(4)	150(1)
W–C(10)	204.5(7)	C(3)–C(5)	151(1)
W–C(11)	206.0(8)	C(4)–F	132 ^a
W–C(12)	198.9(8)	C(5)–F	132 ^a
Co(1)–Co(2)	238.1(1)	P(1)–C	184 ^a
Co(1)–S(2)	223.5(2)	P(2)–C	186 ^a
Co(2)–S(2)	225.1(2)	C(13)–C(14)	156(1)
Co(1)–C(1)	190.9(6)	C(6)–O(1)	114(1)
Co(2)–C(1)	192.3(6)	C(7)–O(2)	115(1)
Co(1)–C(6)	175.9(9)	C(8)–O(3)	114(1)
Co(1)–C(7)	178.9(9)	C(9)–O(4)	112(1)
Co(1)–C(10)	271.6(8)	C(10)–O(5)	112(1)
Co(2)–C(8)	176.1(9)	C(11)–O(6)	112(1)
Co(2)–C(9)	181.2(9)	C(12)–O(7)	117(1)
Co(2)–C(12)	249.5(8)		

^a Mittelwert.

an einem Schwefelatom des Carbenliganden führt unter Ringöffnung in der bekanntesten Weise [29] zur Bildung eines intermediären Carbinkomplexes C. Dieser Schritt wird offenbar durch die Anwesenheit eines Donors in *trans*-Stellung zum Carbenli-

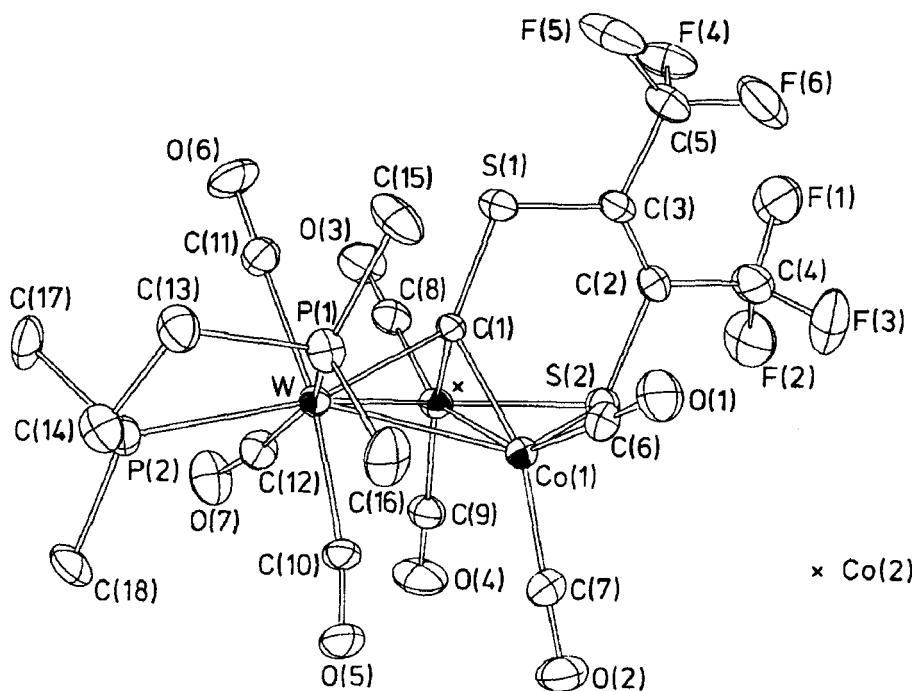


Fig. 1. ORTEP-Plot der Molekülstruktur von $[\text{Co}_2\text{W}(\text{dmpe})(\text{CO})_7(\mu_3\text{-CSC}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{CF}_3)\mu_2\text{-S})]$ (22) (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%).

Tabelle 5

Ausgewählte Bindungswinkel in $[\text{Co}_2\text{W}(\text{dmpe})(\text{CO})_7(\mu_3\text{-CSC}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{CF}_3)\mu_2\text{-S})]$ (22) (in Grad, Standardabweichungen in Klammern)

Co(1)-W-Co(2)	51.60(3)	W-Co(1)-Co(2)	63.82(3)
Co(1)-W-C(1)	44.0(2)	W-Co(1)-C(1)	49.3(2)
Co(1)-W-P(1)	93.02(5)	W-Co(1)-S(2)	119.68(7)
Co(1)-W-P(2)	151.15(5)	W-Co(1)-C(6)	113.1(3)
Co(1)-W-C(10)	67.3(2)	W-Co(1)-C(7)	114.6(3)
Co(1)-W-C(11)	122.7(2)	W-Co(1)-C(10)	44.0(2)
Co(2)-W-C(1)	44.7(2)	Co(2)-Co(1)-S(2)	58.27(6)
Co(2)-W-P(1)	138.15(5)	Co(2)-Co(1)-C(1)	51.9(2)
Co(2)-W-P(2)	143.89(5)	Co(2)-Co(1)-C(6)	150.3(3)
Co(2)-W-C(11)	92.2(2)	Co(2)-Co(1)-C(7)	106.8(3)
Co(2)-W-C(12)	61.6(2)	S(2)-Co(1)-C(1)	81.2(2)
C(1)-W-P(1)	95.3(2)	S(2)-Co(1)-C(6)	108.7(3)
C(1)-W-P(2)	162.5(2)	S(2)-Co(1)-C(7)	97.1(3)
C(1)-W-C(10)	111.3(3)	C(1)-Co(1)-C(6)	102.3(3)
C(1)-W-C(11)	78.7(3)	C(1)-Co(1)-C(7)	155.8(3)
C(1)-W-C(12)	104.1(3)	C(6)-Co(1)-C(7)	101.1(4)
P(1)-W-P(2)	77.94(7)	W-Co(2)-Co(1)	64.59(3)
P(1)-W-C(10)	88.8(2)	W-Co(2)-C(1)	49.6(2)
P(1)-W-C(11)	90.3(2)	W-Co(2)-S(2)	119.79(6)
P(1)-W-C(12)	160.3(3)	W-Co(2)-C(8)	108.4(3)
P(2)-W-C(10)	85.0(2)	W-Co(2)-C(9)	114.0(3)
P(2)-W-C(11)	85.1(2)	W-Co(2)-C(12)	44.5(2)
P(2)-W-C(12)	82.4(3)	Co(1)-Co(2)-S(2)	57.63(6)
C(10)-W-C(11)	170.1(3)	Co(1)-Co(2)-C(1)	51.3(2)
C(10)-W-C(12)	87.8(3)	Co(1)-Co(2)-C(8)	152.2(2)
C(11)-W-C(12)	89.7(3)	Co(1)-Co(2)-C(9)	104.6(3)
S(2)-Co(2)-C(1)	80.5(2)	Co(1)-C(6)-O(1)	177.3(8)
S(2)-Co(2)-C(8)	114.3(3)	Co(1)-C(7)-O(2)	178.6(8)
S(2)-Co(2)-C(9)	95.9(3)	Co(1)-C(10)-O(5)	120.9(6)
C(1)-Co(2)-C(8)	102.7(3)	Co(2)-C(8)-O(3)	177.8(8)
C(1)-Co(2)-C(9)	153.4(3)	Co(2)-C(9)-O(4)	179.2(8)
C(8)-Co(2)-C(9)	102.7(4)	Co(2)-C(12)-O(7)	119.9(6)
W-C(1)-Co(1)	86.7(3)	W-C(10)-O(5)	170.3(7)
W-C(1)-Co(2)	85.7(3)	W-C(11)-O(6)	178.8(7)
W-C(1)-S(1)	134.2(4)	W-C(12)-O(7)	166.1(7)
Co(1)-C(1)-Co(2)	76.8(2)		
Co(1)-C(1)-S(1)	127.4(4)		
Co(2)-C(1)-S(1)	127.3(4)		
Co(1)-S(1)-Co(2)	64.10(6)		
Co(1)-S(2)-C(2)	110.4(3)		
Co(2)-S(2)-C(2)	111.9(3)		
S(2)-C(2)-C(3)	127.4(7)		
S(2)-C(2)-C(4)	107.9(6)		
S(1)-C(3)-C(2)	125.2(6)		
S(1)-C(3)-C(5)	109.9(6)		
C(2)-C(4)-F	114.2 ^a		
C(3)-C(5)-F	112.9 ^a		
W-P(1)-C(13)	109.6(3)		
W-P(1)-C(15)	119.3(3)		
W-P(1)-C(16)	118.2(3)		
W-P(2)-C(14)	111.4(3)		
W-P(2)-C(17)	115.5(3)		
W-P(2)-C(18)	116.3(3)		
P(1)-C(13)-C(14)	109.6(6)		
P(2)-C(14)-C(13)	107.1(6)		

^a Mittelwert.

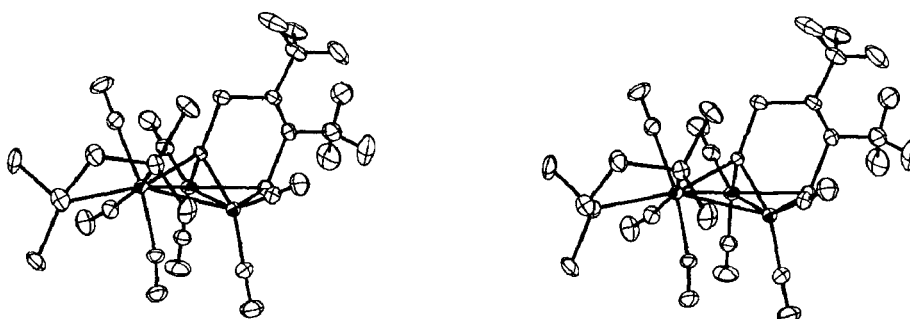


Fig. 2. Stereoskopische Ansicht von $[\text{Co}_2\text{W}(\text{dmpe})(\text{CO})_7(\mu_3\text{-CSC}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{CF}_3)\mu_2\text{-S})]$ (22).

ganden erleichtert. Die zu einem Alkin isolobale $\text{W}\equiv\text{C}$ -Gruppe [30] addiert sich anschliessend unter weiterem CO-Verlust an die Co_2 -Einheit.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Inertgas durchgeführt. NMR-Spektren: ^1H , ^{13}C : Bruker WM 400, ^{19}F , ^{31}P : Bruker WH 90, IR-Spektren: Perkin-Elmer 283. 1,2-Bis(di-*p*-tolylphosphino)ethan [31] und Tricarbonyl-tris(propionitril)wolfram [32] wurden nach Literaturvorschriften erhalten. Die Synthesen der CS_2 -Komplexe 1, 3 und 4 sind an anderer Stelle beschrieben [10–12].

1. Tetracarbonyl-1,2-bis(di-*p*-tolylphosphino)ethan-wolfram

2.33 g Tetracarbonyl(dipiperidin)wolfram [32] (5.0 mmol) und 2.27 g 1,2-Bis(di-*p*-tolylphosphino)ethan (5.0 mmol) werden in 70 ml Dichlormethan 2 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wird auf 20 ml eingengt und das Produkt mit Hexan gefällt. Man filtriert ab, wäscht mit Hexan und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 3.11 g (83%), hellgelbes Kristallpulver. IR (CHCl_3): $\nu(\text{CO})$ 2015 m, 1915sh, 1900s, 1880sh cm^{-1} . ^{31}P -NMR (CDCl_3): 38.4 ppm, $^1J(^{183}\text{W}-^{31}\text{P})$ 231 Hz. (Gef.: C, 54.10; H, 4.25. $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{P}_2\text{W}$ ber.: C, 54.42; H, 4.30%).

2. Tricarbonyl-kohlenstoffdisulfid-1,2-bis(di-*p*-tolylphosphino)ethan-wolfram (2)

0.75 g Tetracarbonyl-1,2-bis(di-*p*-tolylphosphino)ethan-wolfram (1.0 mmol) werden in 350 ml Aceton bei 0°C bis zur vollständigen Abspaltung von einem Äquivalent CO bestrahlt (125 W-Hg-Hochdruckbrenner, IR-Kontrolle). Man engt anschliessend auf 5 ml ein und versetzt mit 10 ml CS_2 . Nach 30 min wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, das verbleibende bräunlich-orange Rohprodukt kann ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt werden. Ausbeute: 0.75 g (94%). IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 2025w, 1975m, 1914s cm^{-1} .

3. Dicarbonyl-thiocarbonyl-trithiocarbonato-bis(trimethylphosphin)-wolfram (6)

0.43 g Tricarbonyl-tris(propionitril)wolfram (1.0 mmol) werden in 10 ml THF gelöst und mit 0.20 ml Trimethylphosphin (2.0 mmol) versetzt. Nach 2 h werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Rückstand wird in 10 ml Dichlormethan gelöst und mit 1 ml CS_2 versetzt. Nach 24 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 0.15 g (27%), dunkelbraunes Kristallpulver. (Gef.: C, 21.98; H, 3.43; S, 22.64. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_4\text{W}$ ber.: C, 22.07; H, 3.33; S, 23.56%).

4. *Tricarbonyl-bis(trimethylphosphin)-[4,5-bis(methoxycarbonyl)-1,3-dithiol-2-yliden]-wolfram (7)*

Man führt die Reaktion wie unter 3. beschrieben durch, setzt jedoch im letzten Schritt ein Gemisch aus 1 ml CS₂ und 1 ml Acetylendicarbonsäuredimethylester zu. Nach 24 h wird die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 5 ml Dichlormethan aufgenommen und über eine Kieselsäule mit Dichlormethan als Laufmittel chromatographiert. Die erste violette Zone enthält das Produkt, das nach Einengen und Umkristallisieren aus Toluol/Hexan in schwarzglänzenden Kristallen anfällt. Ausbeute: 0.40 g (63%), Schmp. 145 °C (Gef.: C, 30.07; H, 3.65; S, 9.60. C₁₆H₂₄O₇P₂S₂W ber.: C, 30.11; H, 3.79; S, 10.05%).

5. *Umsetzung der CS₂-Komplexe 1–4 mit Alkinen, allgemeine Arbeitsvorschrift*

0.5 mmol CS₂-Komplex wird bei 0 °C in 5 ml Dichlormethan gelöst und mit 1 ml Alkin versetzt (Hexafluorbutin wird durch Umkondensieren in ein Bombenrohr mit Teflon-Nadelventil dosiert), dabei schlägt die Farbe der Lösung nach dunkelrot um. Nach Beendigung der Reaktion (IR-Kontrolle, ca. 1–5 h) wird die Lösung zur Trockne gebracht, überschüssiges Alkin mit Hexan ausgewaschen und der Rückstand mit Dichlormethan über Kieselsäule chromatographiert. Die erste rote Zone enthält das Produkt, das durch Eindampfen und Umkristallisieren aus den angegebenen Lösungsmitteln als tiefrotes Kristallpulver isoliert wird.

- 8: Ausbeute: 85% (Aceton/Hexan), Schmp. 159 °C (Gef.: C, 48.10; H, 3.70; S, 7.03. C₃₆H₃₀O₇P₂S₂W ber.: C, 48.88; H, 3.42; S, 7.25%).
- 9: Ausbeute: 36% (Dichlormethan/Hexan). (Gef.: C, 50.20; H, 4.27; S, 7.93. C₄₀H₃₈O₇P₂S₂W ber.: C, 51.07; H, 4.07; S, 6.82%).
- 10: Ausbeute: 43% (Dichlormethan/Hexan). (Gef.: C, 30.36; H, 3.49; S, 8.93. C₁₆H₂₂O₇P₂S₂W ber.: C, 30.20; H, 3.49; S, 10.08%).
- 11: Ausbeute: 36% (Dichlormethan/Hexan). (Gef.: C, 51.25; H, 3.28; S, 7.95. C₄₀H₃₀O₇P₂S₂W ber.: C, 51.52; H, 3.24; S, 6.88%).
- 12: Ausbeute: 63% (Dichlormethan/Hexan). (Gef.: C, 43.70; H, 2.57; S, 8.32. C₃₄H₂₄F₆O₃P₂S₂W ber.: C, 45.15; H, 2.67; S, 7.10%).
- 13: Ausbeute: 30% (Hexan), Schmp. 95 °C. (Gef.: C, 24.90; H, 2.33; S, 10.89. C₁₄H₁₆F₆O₃P₂S₂W ber.: C, 25.63; H, 2.46; S, 9.77%).
- 18: Ausbeute: 53% (Toluol/Hexan). (Gef.: C, 28.89; H, 3.60; S, 10.78. C₁₄H₂₀O₅P₂S₂W ber.: C, 29.08; H, 3.49; S, 11.09%).

6. *Umsetzung der Carbenkomplexe mit Octacarbonyldicobalt, allgemeine Arbeitsvorschrift*

0.5 mmol Carbenkomplex und 0.17 g Octacarbonyldicobalt (0.5 mmol) (frisch aus Hexan umkristallisiert) werden unter sorgfältigem Luftausschluss in 10 ml Dichlormethan gelöst. Nach 12 h ist die Reaktion beendet, das dunkelgrüne Produkt wird mit 10 ml Hexan gefällt, abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

- 19: Ausbeute: 81%, Schmp. 58 °C (Gef.: C, 43.32; H, 3.01; Co, 10.12; S, 6.10. C₄₀H₃₀Co₂O₁₁P₂S₂W ber.: C, 43.11; H, 2.71; Co, 10.58; S, 5.75%).
- 20: Ausbeute: 66%. (Gef.: C, 28.46; H, 3.23; S, 8.84. C₂₀H₂₂Co₂O₁₁P₂S₂W ber.: C, 27.73; H, 2.56; S, 7.40%).
- 21: Ausbeute: 39%. (Gef.: C, 38.74; H, 1.95; S, 6.58. C₃₈H₂₄Co₂F₆O₇P₂S₂W ber.: C, 40.23; H, 2.13; S, 5.65%).

22: Ausbeute: 45%. (Gef.: C, 24.28; H, 1.86; S, 7.29. $C_{18}H_{16}Co_2F_6O_7P_2S_2W$ ber.: C, 24.40; H, 1.82; S, 7.24%).

23: Ausbeute: 80%, Schmp. $124^\circ C$. (Gef.: C, 26.87; H, 2.48; S, 7.50. $C_{18}H_{20}Co_2O_9P_2S_2W$ ber.: C, 26.75; H, 2.50; S, 7.93%).

7. Röntgenstrukturanalyse von 22

Durch langsames Eindunsten einer Dichlormethanolösung wurden schwarze nadelförmige, für Diffraktometermessungen geeignete Kristalle gewonnen. Orientierungsaufnahmen um die kristallographischen Achsen und eine kleinste-Quadrate-Rechnung mit 25 zentrierten Reflexen eines Einkristallbruchstücks im Bereich von $2\theta = 18-24^\circ$ ergaben eine rhombische Elementarzelle mit a 10.589(3), b 15.841(5), c 33.802(8) Å (V 5670 Å³), die Raum für 8 Moleküle bietet ($Z = 8$). Im Bereich von $2\theta = 5-50^\circ$ wurde ein Oktant der Reflexionssphäre vermessen (SynTex-P2₁-Diffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, λ 0.71069 Å, Graphit-Monochromator, ω -Abtastung, $\Delta\omega = 0.9^\circ$, Kristallabmessungen ca. $0.6 \times 0.8 \times 0.5$ mm³, ρ_{rs} 2.08, ρ_{exp} 2.08 mg/mm³). Von den 5597 Intensitäten waren 5001 symmetrieunabhängig und 4059 als beobachtet klassifiziert ($I_0 \geq 3.92\sigma(I_0)$). Auf der Grundlage der ψ -Abtastungen von 8 Reflexen wurde eine empirische Absorptionskorrektur vorgenommen (μ_{Mo} 5.82 mm⁻¹), wobei der Korrekturfaktor von 0.8–1.0 variierte. Die Lösung der Struktur gelang über direkte Methoden (Programm MULTAN 78) in der Raumgruppe $Pbca$ (Nr. 61). Die Verfeinerung des Strukturmodells über mehrere least-squares-Zyklen (Programm SYNTEX-XTL) mit 343 Parametern und 4059 Reflexen (Gewichtung entsprechend der Zählstatistik) führte zu einem R -Wert von $R_1 = 0.036$ ($R_2 = 0.039$). Die abschliessende Differenzfouriersynthese enthielt nur Maxima $< 1.0 e/\text{Å}^3$. Für die Rechnungen wurden analytisch approximierte Atomfaktoren für ungeladene Atome verwendet unter Berücksichtigung anomaler Dispersion. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52916, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 E.O. Fischer und A. Maasböl, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 645; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 580; idem, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445.
- 2 Diverse Autoren in *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim (B.R.D.), 1983.
- 3 H. Le Bozec, A. Gorgues und P.H. Dixneuf, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2486.
- 4 J.Y. Le Marouille, C. Lelay, A. Benoit, D. Grandjean, D. Touchard, H. Le Bozec und P.H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 133.
- 5 C.C. Frazier, N.D. Magnussen, L.N. Osuji und K.O. Parker, *Organometallics*, 1 (1982) 903.
- 6 C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli und M. Sabat, *Organometallics*, 4 (1985) 421; C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, J. Silvestre und R. Hoffmann, *ibid.*, 5 (1986) 1733.
- 7 M. Ngounda, H. Le Bozec und P.H. Dixneuf, *J. Org. Chem.*, 47 (1980) 4000; D.V. Khasnis, H. Le Bozec, P.H. Dixneuf und R.D. Adams, *Organometallics*, 5 (1986) 1772.

- 8 H. Le Bozec und P.H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1462; C. Bianchini, A. Meli und G. Scapacci, *Organometallics*, 4 (1985) 246.
- 9 Y. Wakatsuki, H. Yamazaki und H. Iwasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5781.
- 10 W.A. Schenk, T. Schwietzke und H. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 232 (1982) C41.
- 11 W.A. Schenk und T. Schwietzke, *Organometallics*, 2 (1983) 1905.
- 12 W.A. Schenk und D. Kuemmerle, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) C25.
- 13 W.A. Schenk, D. Kuemmerle und T. Schwietzke, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) 163.
- 14 W.A. Schenk und W. Buchner, *Inorg. Chim. Acta*, 70 (1983) 189.
- 15 J.F. Nixon und A. Pidcock in E.F. Mooney (Hrsg.), *Annual Review of NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1969, Bd. 2, S. 345.
- 16 J. Chatt, M. Kubota, G.J. Leigh, F.L. Marsh, R. Mason und D.J. Yarrow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 1033.
- 17 H. Werner, W. Bertleff, B. Zimmer-Gasser und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1004.
- 18 O. Kolb und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) 49; H. Werner, M. Ebner und W. Bertleff, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 1351; M. Ebner und H. Werner, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 482.
- 19 T. Herskovitz und L.J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1615; H. Werner, O. Kolb, R. Feser und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 283.
- 20 W. Buchner und W.A. Schenk, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 132, und dort zitierte Literatur.
- 21 Für den vergleichbaren Eisen-Komplex $\text{Fe}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{CS}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2$ wird ein Verschiebungswert von 239.4 ppm angegeben: H. Le Bozec, H. Gorgues und P.H. Dixneuf, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3946.
- 22 H. Beurich und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 915; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 863; idem, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2385.
- 23 M.J. Chetcuti, P.A.M. Chetcuti, J.C. Jeffery, R.M. Mills, R. Mitprachachon, S.J. Pickering, F.G.A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 699.
- 24 F.A. Cotton, D.J. Darensbourg und B.W.S. Kolthammer, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 4440.
- 25 I. Bernal, G.M. Reisner, G.R. Dobson und C.B. Dobson, *Inorg. Chim. Acta*, 121 (1986) 199
- 26 R.H. Crabtree und M. Lavin, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 805.
- 27 F.A. Cotton, *Progr. Inorg. Chem.*, 21 (1976) 1.
- 28 Semiverbrückende Carbonylliganden wurden in ähnlichen Systemen vermutet, konnten aber nicht strukturanalytisch belegt werden [23].
- 29 E.O. Fischer, G. Kreis, C.G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 618; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 564; E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 651; E.O. Fischer und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 100 (1975) 59.
- 30 F.G.A. Stone, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 85; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 89.
- 31 L.J. Archer und T.A. George, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2079.
- 32 G.J. Kubas, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 692.