

# Massenspektrometrische Untersuchungen an Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(thioamidato)-Komplexen von Molybdän und Wolfram

Henri Brunner, Klaus K. Mayer\* und Joachim Wachter

Institut für Chemie der Universität Regensburg,  
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg

Eingegangen am 14. Mai 1976

Die Massenspektren einiger Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(thioamidato)-Komplexe von Mo und W und die der zugehörigen freien Thioamide werden angegeben und die Fragmentierungsprozesse diskutiert. Der organische Ligand unterliegt im ionisierten Komplex tiefgreifenden strukturellen Umlagerungen, für die sich in den Spektren der freien Thioamide keine Parallelen finden läßt.

## Mass Spectrometrical Investigations of Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(thioamidato) Complexes of Molybdenum and Tungsten

The mass spectra of several dicarbonyl(cyclopentadienyl)(thioamidato) complexes of Mo and W and of the corresponding free thioamides are reported and the fragmentation processes are discussed. The fragmentation modes of the ionized complexes reveal structural rearrangements of the organic ligands, which cannot be observed in the spectra of the free thioamides.

Der elektronenstoßinduzierte Zerfall organischer Moleküle, die an Übergangsmetalle komplexgebunden sind, unterscheidet sich oft erheblich vom Fragmentierungsverhalten der freien Liganden<sup>1, 2)</sup>. Das Zentralatom beeinflußt die massenspektrometrischen Abbauprozesse wesentlich. Seine Tendenz, bevorzugt die positive Ladung zu übernehmen und neue koordinative Bindungen auszubilden, führt in geeigneten Fällen zu neuartigen Umlagerungsreaktionen der organischen Reste, die in den Spektren der freien Verbindungen nicht nachzuweisen sind.

Bei der massenspektrometrischen Untersuchung einiger Carbonylkomplexe des Kobalts<sup>3)</sup> sowie des Chroms, Molybdäns und Wolframs<sup>4, 5)</sup> mit Schiff-Basen als Chelatliganden wurden komplizierte Umlagerungen der organischen Bindungspartner beobachtet. Nach Abspaltung der Carbonylgruppen muß dem weiteren Zerfall der metallhaltigen Fragment-Ionen eine tiefgreifende strukturelle Umorganisation der Imin-Moleküle vorgeschaltet sein; deren freie Molekül-Ionen hingegen durchlaufen diese Prozesse nicht.

Auch die Anionen von Thiocarbonsäureamiden lassen sich als Chelatliganden in Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-Komplexe des Molybdäns und Wolframs<sup>6, 7, 8)</sup> einführen.

<sup>1)</sup> J. Müller, Angew. Chem. **84**, 725 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 653 (1972).

<sup>2)</sup> J. Müller, Mass Spectrometry of Metal Compounds (Herausgeber J. Charalambous), S. 127ff, Butterworths, London 1975.

<sup>3)</sup> H. Brunner und W. Rambold, J. Organomet. Chem. **64**, 373 (1974); W. Rambold, Dissertation, Techn. Univ. München 1973.

<sup>4)</sup> H. Brunner und W. A. Herrmann, J. Organomet. Chem. **57**, 183 (1973); **63**, 339 (1973).

<sup>5)</sup> H. Brunner und J. Wachter, J. Organomet. Chem. **107**, 307 (1976).

<sup>6)</sup> J. Wachter, Dissertation, Univ. Regensburg 1976.

<sup>7)</sup> H. Brunner und J. Wachter, Chem. Ber. **110**, 721 (1977), vorstehend.

<sup>8)</sup> E. Bauer, Zulassungsarbeit, Univ. Regensburg 1976.

Ein Vergleich der Massenspektren dieser Komplexe mit denen der freien Thioamide sollte zeigen, inwieweit das Zentralmetall den elektronenstoßinduzierten Fragmentierungsablauf dieser koordinativ gebundenen Säurederivate steuert. Das Verhalten von Thioamiden im Massenspektrometer ist bisher nur wenig<sup>9, 10, 11)</sup>, das entsprechender Chelatkomplexe noch nicht untersucht worden.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<b>R<sup>1</sup>-CS-NH-R<sup>2</sup></b>		
<b>1a-h</b>		
<b>a</b>	H	CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>b</b>	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> ) - (o)	CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>d</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OCH <sub>3</sub> ) - (p)	CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>e</b>	2 - Naphthyl	CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>f</b>	1 - Naphthyl	CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>g</b>	1 - Naphthyl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>h</b>	1 - Naphthyl	CH <sub>3</sub>

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Thiocarbonsäureamide

Die Massenspektren der untersuchten Thiocarbonsäureamide **1a-h** stimmen mit den bisher gewonnenen Kenntnissen über den elektronenstoßinduzierten Zerfall dieser Verbindungsklasse<sup>11)</sup> gut überein.

In Tab. 1 sind alle prominenten Ionen ( $\geq 2\%$  rel. Int.) im oberen Massenbereich ( $m/e > 100$ ) aufgeführt. Als wesentlich soll hier hervorgehoben werden, daß vom Molekül-Ion ausgehende Umlagerungsreaktionen nur in untergeordnetem Maß stattfinden<sup>12)</sup>. Die Hauptzerfallsprozesse sind einfache Bindungsspaltungen, die zu analytisch eindeutigen Fragmenten führen. Nur die Ionen der formalen Struktur  $[R^1 - C \equiv N - H]^+$  entstammen, wie Signale für die entsprechenden metastabilen Übergänge beweisen, einer unter Wasserstoffwanderung ablaufenden Eliminierung von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (Styrol?) aus dem Bruchstück  $[R^1 - C \equiv N - CH(CH_3)C_6H_5]^+$ . Der Verlust eines Wasserstoffatoms aus den Molekül-Ionen, der insbesondere bei den Verbindungen **1g** und **1h** zu intensiven Signalen führt, entspricht einem analogen Prozeß bei Amiden aromatischer Carbonsäuren<sup>13)</sup>.

### 2. Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(thioamidato)-Komplexe

Die in allen Fällen den Molekülpeak enthaltenden Massenspektren der untersuchten Komplexverbindungen **2a-c**, **3a-g** und **4a-c** sind in den Tab. 2, 3 und 4 zusammengefaßt.

<sup>9)</sup> W. Walter, R. F. Becker und H. F. Grützmacher, Tetrahedron Lett. **1968**, 3515.

<sup>10)</sup> J. L. Holmes und F. Benoit, Org. Mass Spectrom. **5**, 525 (1971).

<sup>11)</sup> F. C. V. Larsson, S. O. Lawesson, J. Möller und G. Schroll, Scand. Chem. Acta **27**, 747 (1973).

<sup>12)</sup> Eine ausführliche Diskussion der Massenspektren dieser Verbindungen erfolgt an anderer Stelle.

<sup>13)</sup> A. M. Duffield, G. de Martino und C. Djerassi, Org. Mass Spectrom. **9**, 137 (1974).

Tab. 1. Auszug aus den Massenspektren (70 eV) der Thioamide **1a–h** (isotopenkorrigiert)

Ion	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>	<i>m/e</i> (% rel. Int.)				<b>1h</b>
				<b>1d</b>	<b>1e</b>	<b>1f</b>	<b>1g</b>	
<b>M<sup>+</sup></b>	165 (72)	179 (25)	271 (73)	271 (100)	291 (46)	291 (73)	263 (77)	201 (95)
<b>[M – H]<sup>+</sup></b>	164 (14)	178 (2)	270 (5)	270 (13)	290 (7)	290 (7)	262 (55)	200 (100)
<b>[M – SH]<sup>+</sup></b>	132 (49)	146 (23)	238 (55)	238 (84)	258 (32)	258 (6,5)	230 (12)	168 (17)
<b>[R<sup>1</sup>CS(NH)]<sup>+</sup></b>	—	74 (6)	166 (0,5)	166 (4)	186 (1)	186 (21)	186 (0,5)	186 (1)
<b>[R<sup>1</sup>CS]<sup>+</sup></b>	—	59 (15)	151 (17)	151 (54)	171 (41)	171 (23)	171 (100)	171 (40)
<b>[R<sup>1</sup>CNH]<sup>+</sup></b>	—	42 (68)	134 (67)	134 (85)	154 (58)	154 (23)	—	—
<b>[R<sup>1</sup>]<sup>+</sup></b>	—	—	107 (24)	107 (16)	127 (34)	127 (25)	127 (19)	127 (15)
<b>[C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup></b>	105 (100)	105 (100)	105 (100)	105 (76)	105 (100)	105 (100)	—	—

Tab. 2. Auszug aus den Massenspektren (70 eV) der Dicarbonylcyclopentadienyl[thioamidato]-Komplexe **3a–g** (isotopenkorrigiert; bezogen auf <sup>98</sup>Mo)

Ion	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>	<i>m/e</i> (% rel. Int.)				<b>3g</b>
				<b>3d</b>	<b>3e</b>	<b>3f</b>	<b>3g</b>	
<b>M<sup>+</sup></b>	383 (51)	397 (23)	459 (16)	489 (24)	489 (8)	509 (11)	509 (5)	
<b>[M – CO]<sup>+</sup></b>	355 (14)	369 (5)	431 (6)	461 (12)	461 (4)	481 (6)	481 (3)	
<b>[M – 2CO]<sup>+</sup></b>	327 (100)	341 (43)	403 (39)	433 (76)	433 (31)	453 (37)	453 (13)	
<b>[M – 2CO – R<sup>1</sup>CN]<sup>+</sup></b>	300 (69)	300 (39)	300 (47)	300 (76)	300 (49)	300 (52)	300 (45)	
<b>[M – 2CO – C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup></b>	223 (15)	237 (8)	299 (17)	329 (12)	329 (4)	349 (9)	349 (3)	
<b>[M – 2CO – C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup></b>	—	236 (25)	298 (58)	328 (49)	328 (37)	348 (33)	348 (21)	
<b>[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>MoSC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup></b>	272 (50)	(22)	(21)	(22)	(15)	(13)	(14)	
<b>[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>MoSC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup></b>	223 (2)	(1)	(0,5)	(1)	—	—	—	
<b>[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>MoSH]<sup>+</sup></b>	196 (38)	(27)	(17)	(5)	(3)	(12)	(13)	
<b>[C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>MoS]<sup>+</sup></b>	195 (75)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	
<b>[C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>MoS]<sup>+</sup></b>	169 (6)	(14)	(11)	(9)	(8)	(8)	(10)	

2a	$R^2$	$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{N} \\ \text{C} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Me} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{N} \\ \text{C} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} - \text{CH}_3$	$3, 4a$ $3 \text{ (Me} = \text{Mo)}$ $4 \text{ (Me} = \text{W)}$	$R^1$
	CH <sub>3</sub>				H
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>				CH <sub>3</sub>
c	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>				C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
					C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> - <i>(o)</i>
					C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> - <i>(p)</i>
					2-Naphthyl
					1-Naphthyl

Tab. 3. Auszug aus den Massenspektren (70 eV) der Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(thioamidato)-Komplexe 2a-c (isotopenkorrigiert; bezogen auf <sup>98</sup>Mo)

Ion	2a	m/e (% rel. Int.)	
		2b	2c
M <sup>++</sup>	419 (14)	481 (31)	495 (14)
[M - CO] <sup>++</sup>	391 (4)	453 (2)	467 (5)
[M - 2CO] <sup>++</sup>	363 (55)	425 (100)	439 (43)
[M - 2CO - R <sup>2</sup> NC] <sup>++</sup>	322 (100)	322 (94)	322 (5)
[M - 2CO - C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> CN] <sup>++</sup>	210 (2)	272 (12)	286 (36)
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> MoS] <sup>+</sup>	195 (38)	195 (19)	195 (100)
[C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> MoS] <sup>+</sup>	169 (11)	169 (6)	169 (11)
[M - 2CO - C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>	-	-	348 (29)

Tab. 4. Auszug aus den Massenspektren (70 eV) der Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(thioamidato)-Komplexe 4a-c (isotopenkorrigiert; bezogen auf <sup>184</sup>W)

Ion	4a	m/e (% rel. Int.)	
		4b	4c
M <sup>++</sup>	459 (44)	483 (75)	545 (37)
[M - CO] <sup>++</sup>	431 (<0.1)	455 (<0.1)	517 (<0.1)
[M - 2CO] <sup>++</sup>	413 (69)	427 (83)	489 (49)
[M - 2CO - R <sup>1</sup> CN] <sup>++</sup>	386 (30)	386 (51)	386 (79)
[M - 2CO - C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ] <sup>++</sup>	309 (65)	323 (27)	385 (36)
[M - 2CO - C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> ] <sup>+</sup>	308 (7)	322 (48)	384 (100)
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> WSC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>++</sup>	358 (52)	(82)	(46)
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> WSC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	309 (11)	(12)	(9)
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> WSH] <sup>++</sup>	282 (41)	(26)	(14)
[C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> WS] <sup>+</sup>	281 (100)	(100)	(81)
[C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> WS] <sup>+</sup>	255 (16)	(11)	(11)

Allen ionisierten Komplexen ist unabhängig von der Art des Chelatliganden ein gemeinsames Fragmentierungsverhalten eigen. Daneben findet man spezifische Zerfallsprozesse, die von der Natur des jeweiligen organischen Moleküls abhängen. Wie bei Dicarbonylkomplexen mit starken Donorliganden zu erwarten<sup>1, 14)</sup>, verlieren die Molekül-Ionen

<sup>14)</sup> J. Müller und M. Herberhold, J. Organomet. Chem. 13, 399 (1968).

primär die beiden Carbonylgruppen unter Bildung der Ionen  $[M - 2CO]^{+}$ , die in der Regel zu Signalen hoher relativer Intensität führen. Für  $Me = Mo$  verläuft die Abspaltung der CO-Liganden stufenweise, wie es entsprechende „metastabile Peaks“ beweisen, im Falle der W-Verbindungen treten sehr intensive Übergangsspitzen auf, die einen synchronen<sup>15)</sup>, wahrscheinlicher jedoch einen sehr rasch aufeinanderfolgenden<sup>16, 17)</sup> Verlust der beiden Neutralteilchen nahelegen. Den Fragment-Ionen  $[M - 2CO]^{++}$  stehen nun zwei miteinander konkurrierende Reaktionswege a und b (s. Schema 1) offen, die beide letztlich zu den sehr stabilen Ionen  $[C_5H_5MeS]^{+}$ <sup>18)</sup> und von dort unter Abgabe von  $C_2H_2$  zu den metallhaltigen Bruchstücken geringster Masse,  $[C_3H_3MeS]^{+}$ , führen.

Die Variation der Reste  $R^1$  und  $R^2$  im Thioamidliganden beweist die in Schema 1 aufgestellten Fragmentierungsfolgen; für alle Schritte wurden Signale für die zugehörigen metastabilen Übergänge gefunden. Offen bleibt, ob die neutralen Bruchstücke  $[R^1CN]$  und  $[R^2NC]$ , wie angegeben, als Nitril bzw. Isonitril abgespalten werden. Ebenso ist eine Entscheidung nicht möglich, ob der im ladungstragenden Molekültrumpf verbleibende Rest  $R^1$  bzw.  $R^2$  eine neue Bindung zum Zentralatom oder zum Schwefel aufnimmt. Zur Klärung dieser auch bei analogen H-Wanderungen strittigen Frage<sup>19-21)</sup> sind weitere Untersuchungen notwendig. Einen ersten Hinweis, daß eine Bindung vom Rest  $R^2$  zum Schwefel geknüpft werden könnte, liefern die Spektren der Komplexe 3a-g und 4a-c ( $R^2 = -CH(CH_3)C_6H_5$ ; siehe Tab. 2 und 4): die Fragment-Ionen  $[M - 2CO - R^1CN]^{+}$  gehen unter Abspaltung von  $C_8H_8$  (Styrol?) in die Ionen  $[C_5H_5MeSH]^{+}$  über. Derartige Olefineliminierungen wurden an Komplexverbindungen mit geeigneten Alkythioliganden mehrfach beobachtet<sup>22, 23)</sup>.

Der Einbau des Restes  $R^2 = 1$ -Phenylethyl anstelle einfacher aliphatischer (H;  $CH_3$ ) oder aromatischer ( $C_6H_5$ ;  $CH_2C_6H_5$ ) Gruppen in die Liganden führt zu einem erheblich komplizierteren Fragmentierungsverhalten der entsprechenden Chelatkomplexe. Ebenso wie bei den bisher diskutierten Fällen verlieren die Molekül-Ionen stufenweise ( $Me = Mo$ ) bzw. in rascher Folge ( $Me = W$ ) die beiden CO-Liganden. Den sich dabei bildenden Ionen  $[M - 2CO]^{+}$  stehen jedoch neben der allgemein möglichen Abspaltung von  $[R^1CN]$  weitere, für den neueingeführten organischen Rest charakteristische Zerfallswege offen, denen tiefgreifende Umstrukturierungen des Thioamids unter Wanderung von Wasserstoff und organischen Molekülteilen vorausgegangen sein müssen. Die eindeutig mit Hilfe metastabiler Übergänge nachweisbaren Reaktionsfolgen sind in Schema 2 zusammengefaßt.

Von besonderem Interesse sind die vom Ion  $[M - 2CO - R^1CN]^{+}$  nebeneinander ausgehenden Reaktionsfolgen, die auf getrennten Wegen zu den Endprodukten  $[C_5H_5MeS]^{+}$  und  $[C_3H_3MeS]^{+}$  führen. Der Verlust eines Phenylradikals mit sukzessiver Ethylenabspaltung bzw. der umgekehrte Prozeß kann mit der Wanderung des organischen Restes an den an das Zentralmetall gebundenen Schwefel oder an das Zentralmetall

<sup>15)</sup> J. Müller und K. Fenderl, J. Organomet. Chem. **19**, 123 (1969).

<sup>16)</sup> L. P. Hills und J. H. Futrell, Org. Mass Spectrom. **5**, 1019 (1971).

<sup>17)</sup> S. Meyerson, R. W. van der Haar und E. K. Fields, J. Org. Chem. **37**, 4114 (1972).

<sup>18)</sup> J. A. McCleverty und D. Seddon, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 2588.

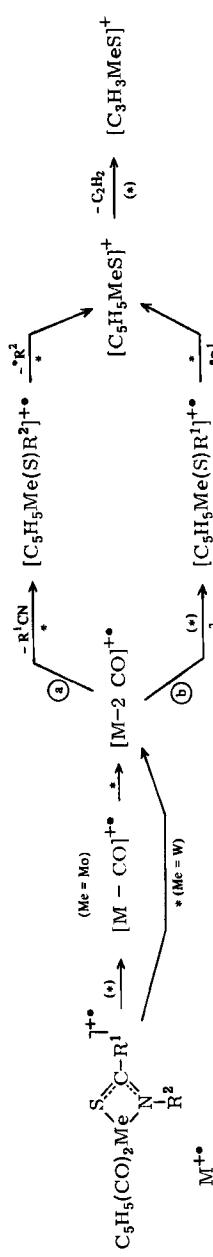
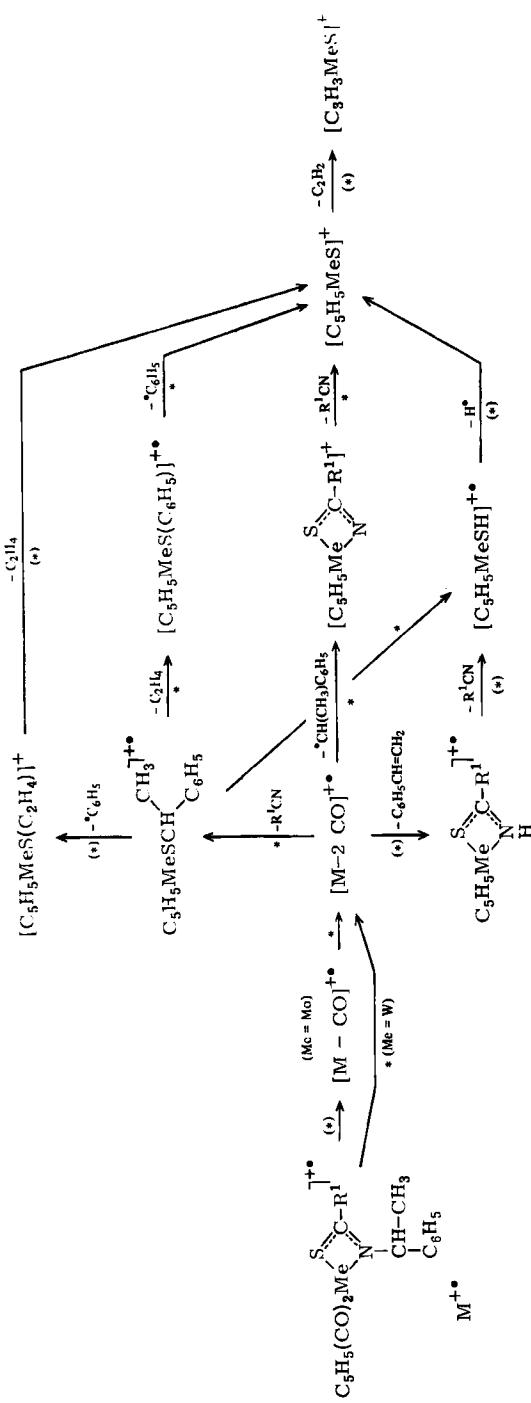
<sup>19)</sup> B. F. G. Johnson, J. Lewis, I. G. Williams und J. M. Wilson, J. Chem. Soc. A **1967**, 338.

<sup>20)</sup> P. S. Braterman, J. Organomet. Chem. **11**, 198 (1968).

<sup>21)</sup> M. Cais, M. S. Lupin, N. Maoz und J. Sharvit, J. Chem. Soc. A **1968**, 3086.

<sup>22)</sup> K. Edgar, B. F. G. Johnson, J. Lewis, I. G. Williams und J. M. Wilson, J. Chem. Soc. A **1967**, 379.

<sup>23)</sup> R. B. King, Fortschr. Chem. Forsch. **14**, 92 (1970).

Schema 1. Allgemeines Fragmentierungsschema der Dicarbonylcyclopentadienyl(thioamidato)-Komplexe 2, 3 und 4 (Me = Mo; W)<sup>a)</sup>Schema 2. Fragmentierungsschema der Dicarbonylcyclopentadienyl(thioamidato)-Komplexe 3a-g und 4a-c (Me = Mo; W)<sup>a)</sup>

a) \* = metastabile Übergänge in allen untersuchten Fällen beobachtet; (\*) = metastabile Übergänge nur für einige Beispiele gefunden.

selbst gedeutet werden. Beide Zerfallsfolgen machen die grundsätzlich mögliche und energetisch attraktive Umwandlung des 1-Phenylethyl-Restes in eine Methyltropylium-Einheit unter Bildung eines entsprechenden sandwich-artigen Komplex-Ions<sup>24, 25)</sup> wenig wahrscheinlich. Die Abspaltung des 1-Phenylethyl-Restes aus dem  $[M - 2CO]^{+}$ -Ion lässt sich mit der Stabilität des entstehenden Radikals plausibel erklären; analog verhält sich auch die Komplexverbindung **2c** ( $R^2 = CH_2C_6H_5$ ), nicht aber **2a** ( $R^2 = CH_3$ ) oder **2b** ( $R^2 = C_6H_5$ ).

Ein Vergleich der Massenspektren der Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(thioamidato)-Komplexe mit denen der freien Liganden zeigt deutlich, wie stark das relativ einfache Zerfallsmuster der Thioamide nach Einbau in den Chelatkomplex durch das Zentralatom verändert wird. Einfache Bindungsbrüche werden zugunsten komplizierter Umlagerungsreaktionen unter Wanderung von Wasserstoffatomen und organischen Resten weitgehend zurückgedrängt. Die beobachteten Fragmentierungsfolgen beweisen eine Umorganisation des organischen Moleküls durch das nach Abspaltung der beiden CO-Gruppen koordinativ ungesättigte Metallatom.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Die Messungen wurden an einem Massenspektrometer CH 5 der Fa. Varian MAT, Bremen, durchgeführt. Die Spektren der wie bereits beschrieben<sup>6, 7, 8)</sup> dargestellten und gereinigten Verbindungen wurden über das Direkteinlasssystem (Einlasstemperatur in Abhängigkeit von der Flüchtigkeit der Verbindungen 25–200°C) bei 70 eV, 300 µA Emission und 120°C Quellentemperatur bei einem Quellendruck  $< 10^{-6}$  Torr aufgenommen.

Die angegebenen Ionenintensitäten wurden auf  $^{98}Mo$  bzw.  $^{184}W$  bezogen und auf Isotopenbeiträge von Nachbar-Ionen korrigiert.

<sup>24)</sup> E. O. Fischer und H. W. Werner, *J. Organomet. Chem.* **11**, 29 (1968).

<sup>25)</sup> K. Yasufuku und H. Yamazaki, *Org. Mass Spectrom.* **3**, 23 (1970).