

- [23] A. Krief, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2531–2640.
- [24] A. I. Meyers, L. M. Fuentes, Y. Kubota, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1361–1370.
- [25] a) J. Ren, D. B. Workman, R. R. Squires, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2330–2332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2230–2232; b) J. Ren, D. B. Workman, R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10511–10522.
- [26] J. M. Van Doren, S. E. Barlow, C. H. DePuy, V. M. Bierbaum, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1987**, *81*, 85–100.
- [27] a) S. T. Graul, R. R. Squires, *Mass Spectrom. Rev.* **1988**, *7*, 263–358; b) P. J. Marinelli, J. A. Paulino, L. S. Sunderlin, P. G. Wentholt, J. C. Poutsma, R. R. Squires, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, *130*, 89–105.
- [28] Flowing-Afterglow-Geräte oder SIFT-FA-Massenspektrometer sind nicht im Handel erhältlich.
- [29] F. Cacace, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 215–222.
- [30] Siehe hierzu z. B. die folgenden Übersichtsartikel: a) M. Speranza, *Mass Spectrom. Rev.* **1992**, *11*, 73–117; b) S. Fornarini, *Mass Spectrom. Rev.* **1996**, *15*, 365–389.
- [31] Übersicht zur Gasphasenchemie des protonierten Benzols und protonierter Alkylbenzole: D. Kuck, *Mass Spectrom. Rev.* **1990**, *9*, 583–630.
- [32] a) S. Sieber, P. von R. Schleyer, J. Gauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6987–6988; b) M. N. Glukhovtsev, A. Pross, A. Nicolaides, L. Radom, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2347–2348; c) E. del Rio, R. López, T. L. Sordo, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 10090–10094.
- [33] Weitere neuere Arbeiten zur Chemie von protoniertem Benzol und protonierten Alkylbenzolen: a) D. Kuck, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1992**, *117*, 441–455; b) F. Cacace, M. E. Crestoni, S. Fornarini, D. Kuck, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1024–1031; c) S. T. Howard, K. Woźniak, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *212*, 1–4; d) R. S. Mason, C. M. Williams, P. D. J. Anderson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1027–1028; e) T. Xu, D. H. Barich, P. D. Torres, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 406–414; f) D. Kuck, A. Petersen, U. Fastabend, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1998**, *179/180*, 129–146; g) D. Kuck, U. Fastabend, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1998**, *179/180*, 147–163; h) M. Tanaka, M. Fujiwara, Q. Xu, H. Ando, T. J. Raeker, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4408–4412; i) P. C. Miklis, R. Ditchfield, T. A. Spencer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10482–10489; j) G. Bouchoux, M. Yáñez, O. Mó, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *185/186/187*, 241–251; k) M. Mormann, D. Kuck, *J. Mass Spectrom.* **1999**, *34*, 384–394.
- [34] F. Cacace, M. E. Crestoni, S. Fornarini, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6776–6784.
- [35] a) B. Chiavarino, M. E. Crestoni, C. H. DePuy, S. Fornarini, R. Gareyev, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16201–16208; b) C. H. DePuy, R. Gareyev, S. Fornarini, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, *151*, 41–45; c) S. Fornarini, M. E. Crestoni, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 827–834.
- [36] a) G. A. Olah, R. H. Schlosberg, D. P. Kelly, G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2546–2548; b) G. A. Olah, R. H. Schlosberg, R. D. Porter, Y. K. Mo, D. P. Kelly, G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2034–2043; c) G. A. Olah, J. S. Staral, G. Ascensio, G. Liang, D. A. Forsyth, G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6299–6308.
- [37] Zu Anwendungen der FT-ICR-Massenspektrometrie in der Organischen Chemie siehe: J. S. Pyrek, *Synlett* **1999**, 249–266.
- [38] M. Schlosser, J. Porwisiak, F. Mongin, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 895–900.
- [39] M. Schlosser, F. Mongin, J. Porwisiak, W. Dmowski, H.-H. Büker, N. M. M. Nibbering, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1281–1286.
- [40] J. L. Devlin III, J. F. Wolf, R. W. Taft, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1990–1992.
- [41] G. I. Mackay, R. S. Hemsworth, D. K. Bohme, *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 1624–1642.
- [42] a) S. Ingemann, N. M. M. Nibbering, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 837–840; b) siehe auch: J. J. Grabowski, P. D. Roy, R. Leone, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 1627–1632.
- [43] a) J. B. Cummings, P. Kebarle, *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 1–9; b) J. E. Bartmess, J. A. Scott, R. T. McIver, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6046–6056.
- [44] a) M. Eckert-Maksić, M. Klessinger, Z. B. Maksić, *J. Phys. Org. Chem.* **1995**, *8*, 435–441; b) M. Eckert-Maksić, M. Klessinger, Z. B. Maksić, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1251–1257; c) Z. B. Maksić, B. Kovačević, D. Kovaček, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7446–7453.

„Einfache“ Rutheniumcarbonyle: neue Anwendungsmöglichkeiten der Hieber-Basenreaktion

Anthony F. Hill*

Die Entwicklung immer komplexerer und höher entwickelter Übergangsmetallkatalysatoren mit Hilfe einfallsreicher Entwürfe von Liganden macht große Fortschritte. In dieser Atmosphäre ist es erfrischend und ernüchternd zugleich, wenn sich aus den Ergebnissen früherer Untersuchungen von einfachen metallorganischen Verbindungen wesentliche Erkenntnisse ableiten lassen, die erfolgreich in technisch wichtigen Prozessen verwertet werden können. Letztlich gilt: Je einfacher das System, desto allgemeiner anwendbar sind die daraus gezogenen Lehren. Ein solches System sind die

[*] Dr. A. F. Hill

Centre for Chemical Synthesis, Department of Chemistry
Imperial College of Science, Technology and Medicine
London, SW7 2AY (Großbritannien)
Fax: (+44) 207 594 5804
E-mail: a.hill@ic.ac.uk

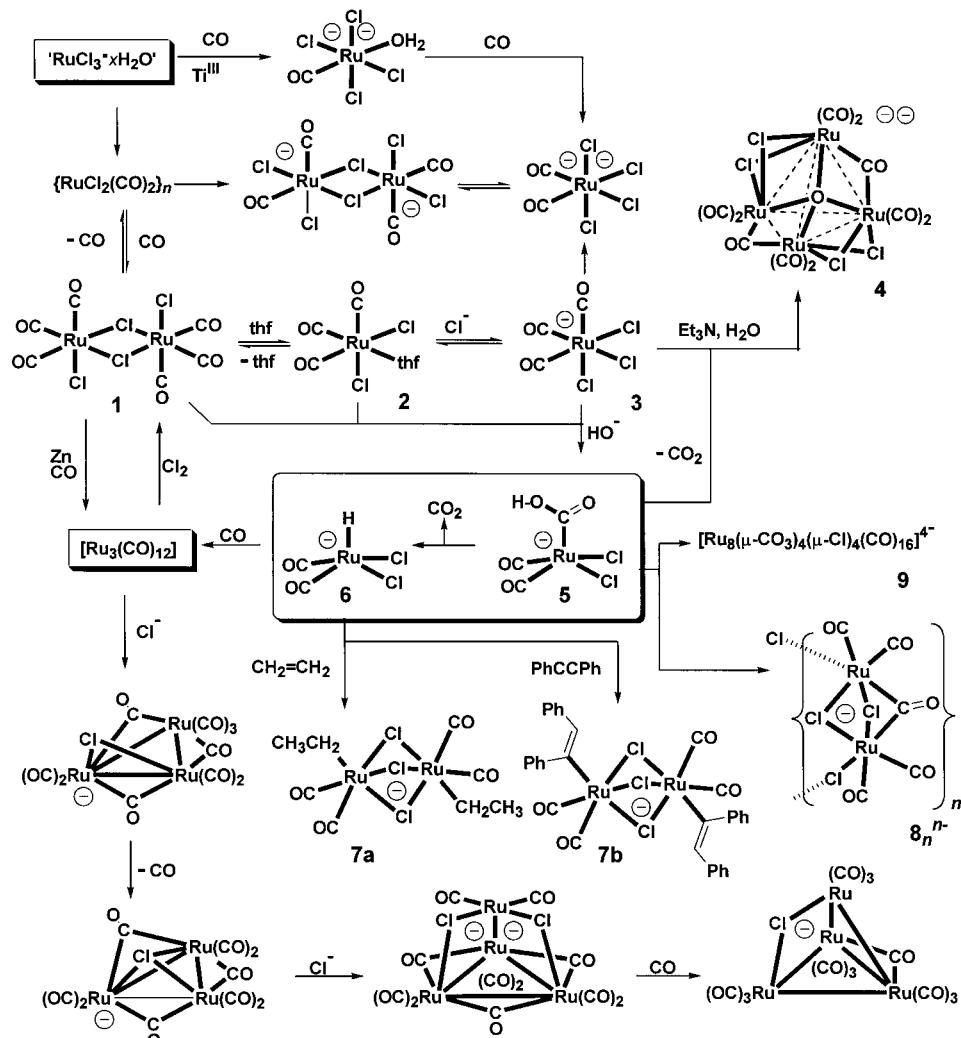
Ruthenium(II)-Carbonylchloride, die sich bei der Carbonylierung von handelsüblichem $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in Alkohol bilden. Die dabei erhaltene gelbe Lösung, die „species of doubtful composition prepared in situ“ enthält,^[1a] wird zur Herstellung zahlreicher Komplexe des Typs $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{L}_2]$ (L = Phosphane, Arsane, Thioether etc.) verwendet.^[1] Ausgehend von diesen Lösungen sind jedoch nicht nur Ruthenium(II)-Carbonyle zugänglich, sondern auch Ruthenium(0)-Carbonyle, wie Bruce und Stone mit der Synthese des binären Komplexes $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ durch Zn-Reduktion erstmals gezeigt haben.^[2] Diese Verbindung, deren Reaktionen in unzähligen Publikationen beschrieben wurden,^[3] wird immer noch bevorzugt nach dieser Methode hergestellt. Wesentliche Ergebnisse dieser frühen Untersuchung sind unter anderem die Isolierung des dimeren Komplexes $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{CO})_6]$ **1** und der Nachweis, dass die Halogenbrücken leicht und reversibel

durch das schwache Nucleophil THF unter Bildung von *fac*-[RuCl₂(thf)(CO)₃] **2** gespalten werden. Chloridionen spalten das dimere **1** ebenfalls reversibel und verdrängen THF aus **2**, wobei *fac*-[RuCl₃(CO)₃]⁻ **3** entsteht. In den folgenden 33 Jahren wurde die Unkenntnis der Zusammensetzung der eigentlichen Agentien in den alkoholischen Lösungen des carbonylierten Rutheniumtrichlorids durch den enormen synthetischen Nutzen mehr als entschuldigt. Wohl auch wegen der vielseitigen Verwendbarkeit von Ruthenium(II)-Carbonylhogeniden in katalytischen Prozessen wurde in neueren Arbeiten, besonders von Lavigne et al.,^[4] die Zusammensetzung dieser Reaktionsgemische untersucht. Zu diesen katalytischen Reaktionen gehört das Wassergleichgewicht und mittelbar auch die Hieber-Basenreaktion,^[5] deren Untersuchung zu einigen überraschenden Resultaten geführt hat. In diesem Bericht sollen einige besonders interessante, aktuelle Untersuchungsergebnisse hervorgehoben und erläutert werden.^[6-8]

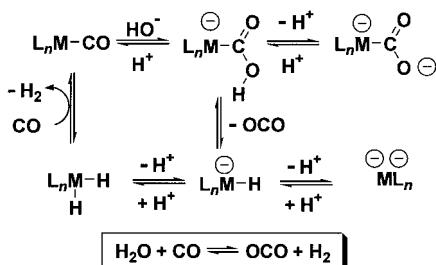
In Schema 1 sind mehrere eindeutig charakterisierte Carbonylchlororuthenium(II)-Komplexe abgebildet. Die detaillierten Reaktionsbedingungen, die zur bevorzugten Bildung oder Isolierung der einzelnen Komplexe führen, können in der Originalliteratur nachgelesen werden.^[4, 6, 7] Wichtig je-

doch ist, dass jede dieser Verbindungen als potentieller Katalysator in den Reaktionsgemischen von carbonyliertem Rutheniumtrichlorid oder in Mischungen aus [Ru₃(CO)₁₂] und Chloridquellen vorliegen könnte. Trotz der komplexen Reaktionsvielfalt war die Untersuchung der Einzelverbindungen und ihrer Beziehungen untereinander möglich, da jede Verbindung einfach und zuverlässig synthetisiert werden konnte. Besonders das Carbonylruthenat **3** kann bequem als Cs⁺^[9] oder [PPN]⁺-Salz (PPN = (PPh₃)₂N) hergestellt werden.^[10] Die Reaktionen von **1**, **2** und [PPN]**3** mit dem Hydroxidion verdienen besondere Aufmerksamkeit: Die Reaktionsbedingungen sind für den Reaktionsverlauf wesentlich. Während die Umsetzung mit Wasser und Triethylamin den μ_4 -Oxocluster **4** liefert, führt die Reaktion mit KOH bei Raumtemperatur zu dem intermediären, wahrscheinlich Lösungsmittel-stabilisierten Hydroxycarbonylkomplex **5**, der mit der Hieber-Basenreaktion^[5] und dem Ru(II)-katalysierten Wassergleichgewicht^[11] in Verbindung gebracht wird.^[12, 13]

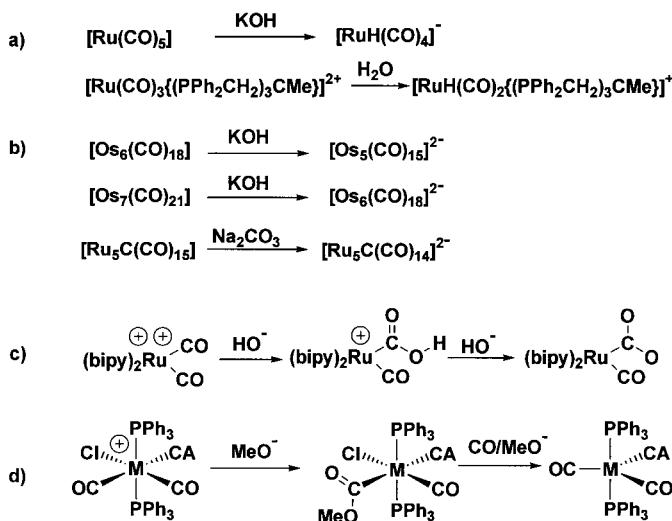
Mit der zu den klassischen Reaktionen der metallorganischen Chemie zählenden Hieber-„Basenreaktion“ konnten nicht nur die urtypischen Metallhydride K[HFe(CO)₄] und [H₂Fe(CO)₄]^[5] synthetisiert werden, sondern auch der Mechanismus des Metall-katalysierten Wassergleichgewichts rationell erklärt werden (Schema 2):^[11]



Schema 1.



Schema 2. Metall-katalysiertes Wassergasgleichgewicht.



M = Fe, Ru, Os; A = O, S, Se, Te, NR; (nicht alle Kombinationen)

Schema 3. Hieber-Basenreaktion mit Ruthenium- und Osmiumkomplexen.

Ligand in der Koordinationssphäre verbleibt (Schema 3c).^[13] Die nucleophile Reaktion des Methoxidions am CO-Liganden führt ebenfalls, wenn auch nach einem anderen Mechanismus, zur Reduktion von Ruthenium(II)- und Osmium(II)-Carbonylverbindungen (Schema 3d).^[16, 17]

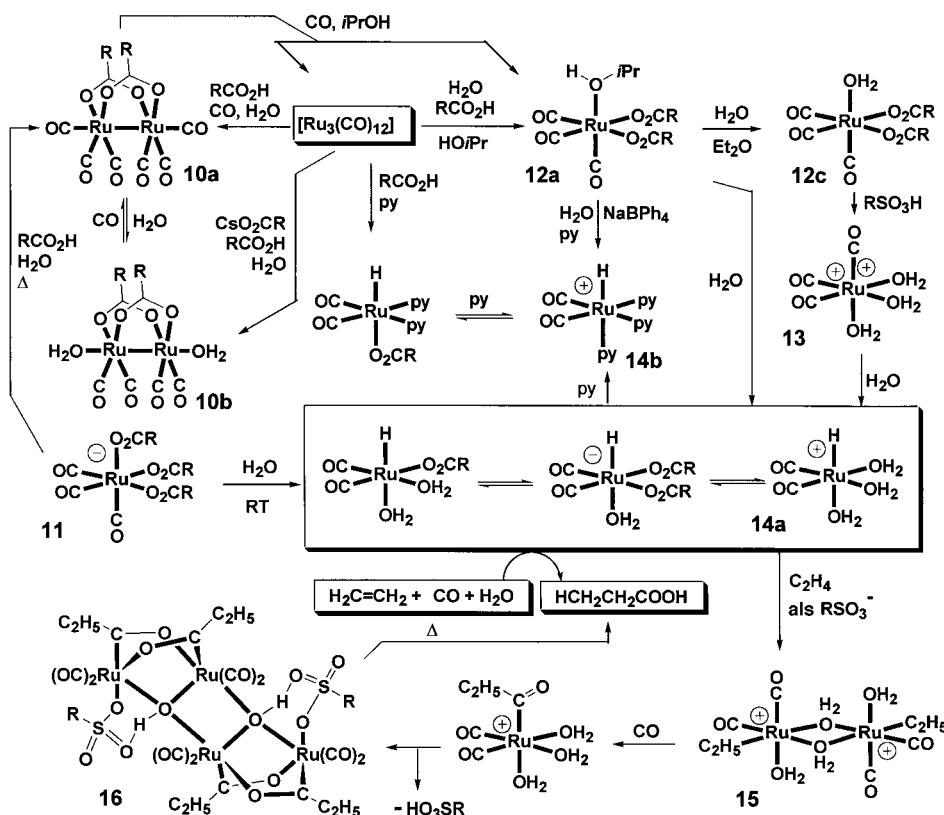
Man nimmt an, dass das Intermediat K[5] beim Erhitzen langsam zum Hydridokomplexsalz K[6] decarboxyliert, das vermutlich wegen der ausgeprägten Brønsted-Acidität bisher nicht isoliert werden konnte.^[7] Die Versuche, diesen 16-Elektronen-Komplex, der möglicherweise auch ein Solvatkomplex oder Dimer sein könnte, durch Carbonylierung als K[RuHCl₂(CO)₃] zu isolieren, führten letztlich wegen der Erhöhung der Acidität und einer begünstigten reduktiven Eliminierung nicht unerwartet zu [Ru₃(CO)₁₂] in exzellenten Ausbeuten. Werden alle Schritte ausgehend von RuCl₃ · xH₂O in einer Eintopfreaktion bei niedrigem Druck durchgeführt, erhält man [Ru₃(CO)₁₂] in 86 % Ausbeute! Dadurch ist diese schon intensiv untersuchte Verbindung äußerst leicht zugänglich, zumal auf die Verwendung einer Hochdruckapparatur verzichtet werden kann. Die Behauptung, dass die Reaktion tatsächlich über einen Hydridokomplex verläuft, wird durch Abfangreaktionen mit einer Reihe von ungesättigten organischen Verbindungen bestätigt: Das Erhitzen von K[5] in Gegenwart von Ethen oder Tolan liefert die zweikernigen Ethyl- bzw. Stilbenylkomplexe [Ru₂(μ-Cl)₃R₂(CO)₄]⁻ (R = CH₂CH₂H **7a**, CPh=CHPh **7b**; Schema 1), die *in situ* als

synthetische Äquivalente für „RuCl(CO)₂R“ in Reaktionen mit Liganden wie PPh₃ dienen.^[7]

In neueren Untersuchungen über **5** haben Lavigne et al. eine deutliche Abhängigkeit der Bildung von den Reaktionsbedingungen und der Hydroxidquelle festgestellt: Die Umsetzung von **2** mit [Et₄N]OH in hochprozentigem Methanol liefert die polymere Verbindung {[Et₄N][Ru₂(μ-Cl)₂(μ-CO)-(CO)₄](μ-Cl)}_n ([Et₄N][**8**]), in der möglicherweise benachbarte Ru^I-Ru^I-Einheiten in gleichen Abständen durch einen einzelnen Chloridliganden verbunden sind. Allerdings könnten auch Ru^{II}-Ru⁰-Einheiten vorliegen, da man das Polymer als Kombination aus **3** und „Ru(CO)₂“ sehen kann. Tatsächlich wird anstelle von **8** ein Gemisch aus [Ru₃(CO)₁₂] und Et₄N[**3**] erhalten, wenn die Reaktion in einer CO-Atmosphäre stattfindet. Das Polymer zerfällt in Acetonitril vermutlich zu einer solvatisierten Form des „Ru₂(μ-Cl)₂(CO)₅(NCMe)_x“-Anions, die Ausgangspunkt vieler Folgereaktionen sein könnte.^[8]

Bei der Reaktion von **2** mit [Et₄N]OH (und zufällig anwesenden Na⁺-Ionen) werden geringe Mengen eines zweiten Nebenprodukts gebildet, dessen Ausbeute durch die Zugabe von NaHCO₃ gesteigert werden kann. Das so erhaltene, vierfach negativ geladene Anion **9** hat eine besonders schöne, käfigartige Struktur, in der vier „Ru₂(CO)₄“-Einheiten über Chlorid- und Carbonationen als Stützpfiler verbrückt sind. Letztere entstehen aus dem von der Hydroxycarbonylkomplex-Vorstufe freigesetzten CO₂. Wird dieses CO₂ während der Reaktion aus dem Reaktionsgemisch entfernt, ist die Bildung von **9** zugunsten der von **4**, das bereits durch die Umsetzung von **3** mit feuchtem Et₃N erhalten wurde, verhindert.^[8]

Bei allen erwähnten Reaktionen spielen die Chloridliganden keineswegs nur eine untergeordnete Rolle; sie bilden leicht Brücken in di-, oligo- und polymeren Verbindungen, wobei sie potentielle Koordinationsstellen nur schwach blockieren, und als π-Donoren modulieren sie wahrscheinlich die Reaktivität der Carbonylliganden. Eine entsprechende „halogenfreie“ Chemie wurde in der Arbeitsgruppe von Fachinetti und Funaioli betrieben (Schema 4, R = CF₃),^[18–20] und die Übereinstimmungen in beiden Systemen sind bemerkenswert. Diese halogenfreie Chemie entwickelte sich aus einer eingehenden Untersuchung des [Ru₃(CO)₁₂]-katalysierten Wassergasgleichgewichts in saurer Lösung (CF₃CO₂H, H₂O, Diglyme). Die Komplexe [Ru₂(μ-O₂CCF₃)₂(CO)] **10a** und *fac*-[Ru(O₂CCF₃)₃(CO)]⁻ **11** sind als potentielle Wassergasgleichgewichts-Katalysatoren interessant, aber ihr Nutzen für die Synthese scheint von größerer Bedeutung. In Gegenwart von Trifluoracetat im Überschuss disproportioniert **10a** leicht zu **11** und [Ru₃(CO)₁₂] (vgl. die einfache Carbonylierung von **8** zu **3** und [Ru₃(CO)₁₂]). Unter sauren Bedingungen reagiert **11** mit Wasser unter Bildung von [Ru₂(μ-O₂CCF₃)₂(CO)₄(OH₂)₂] **10b**, Wasserstoff und CO₂. **10b** ist mit dem von Bruce et al. aus [Ru₃(CO)₁₂] und CF₃CO₂H in Acetonitril in hoher Ausbeute hergestellten [Ru₂(μ-O₂CCF₃)₂(CO)₄(NCMe)₂] **10c** verwandt.^[21] In säurefreiem THF führt die Umsetzung von **11** mit Wasser zu den im Gleichgewicht stehenden Hydridokomplexen [RuH(CO)₂(O₂CCF₃)_nL_{4-n}]⁻ⁿ (L = THF, H₂O); für n = 1 liefert die Thermolyse der Produkte **10b** und Wasserstoff. Als ein nützliches Substrat erwies sich



Schema 4.

[Ru(O₂CCF₃)₂(CO)₃(iPrOH)] **12a**. Obwohl der thf-Ligand in dem aus [Ru₂(μ-O₂CCF₃)₄(thf)₂] durch Carbonylierung synthetisierten [Ru(O₂CCF₃)₂(CO)₃(thf)] **12b** weniger labil ist als der in **2**,^[22] wird der iPrOH-Ligand in **12a** schon beim Umkristallisieren aus feuchtem Diethylether leicht durch H₂O ersetzt, wobei [Ru(O₂CCF₃)₂(CO)₃(OH₂)] **12c** entsteht. Diese Verbindung ist der Ausgangspunkt für eine umfangreiche Chemie wasserlöslicher Organorutheniumverbindungen. So wird beispielsweise beim Lösen in mit CF₃SO₃H angesäuertem Wasser [Ru(CO)₃(OH₂)₃]⁺ **13** erhalten, während bei höherem pH-Wert die Carbonylliganden dieses Komplexes durch Wasser unter Bildung des Hydridokomplexes *fac*-[RuH(CO)₂(OH₂)₃]OTf ([**14a**]OTf) angegriffen werden. Wie **4** reagiert auch **14a** mit Ethen zu einem Ethylkomplex, wobei in diesem Fall Wasser- anstelle von Chloridliganden die Brücken in dem zweikernigen Komplex **15** bilden. Die Carbonylierung von **15** ergibt unter CO-Einschiebung den Propionoyl-verbrückten Komplex **16** mit koordinierten Triflatliganden (Triflat = Trifluormethansulfonat). In dem vierkernigen Komplex sind die Metallzentren durch zwei μ₃-Hydroxidbrücken verbunden, die intramolekulare Wasserstoffbrücken zu den Triflatliganden bilden. Bei höheren Temperaturen katalysiert der Propionoylkomplex ebenso wie **14a** die Bildung von Propionsäure aus Ethen, CO, Wasser und Wasserstoff. Das Auftreten solcher thermisch stabiler und säureunempfindlicher Hydrido-, Alkyl- und Acylkomplexe in diesem System ist besonders eindrucksvoll.

Durch die Untersuchungen der „einfachen“ Ruthenium(II)-Carbonyle wurden, wie oben gezeigt wurde, viele wichtige Erkenntnisse gewonnen, aber vieles bleibt noch zu erfor-

schen, wobei einige Richtungen bereits vorgegeben sind. Untersuchungen der Kinetik der Reaktionen von KOH mit Pentacarbonylen [M(CO)₅] weisen darauf hin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihenfolge M = Fe < Ru < Os steigt.^[14] Diese Tendenz könnte durchaus auch bei den M(II)-Verbindungen auftreten, wodurch Osmium(II)-Carbonylchloride sehr interessant wären, besonders für katalytische Prozesse. Leider sind die Synthesen von Verbindungen wie [Os₂(μ-Cl)₂Cl₂(CO)₆] weitaus aufwändiger als die der Ru(II)-Verbindungen.^[23] Die Veröffentlichung einer Multigramm-Synthese (83 % Ausbeute) ausgehend von SiO₂-gebundenem Osmiumchlorid ist jedoch ermutigend.^[24] Andere anionische Liganden sind ebenfalls interessant. Bei den Untersuchungen der Rutheniumcarbonyle mit Chlorid- (Lavigne et al.) und Trifluoracetatliganden (Fachinetti et al.) traten Parallelen auf, obwohl sich diese Liganden auf den

ersten Blick kaum ähneln. Das Chloridion ist eine weiche π-Base, das Trifluoracetat eine harte Base, und doch wurden ähnliche Umwandlungen bewirkt. Somit bieten sich viele Möglichkeiten, verschiedene Liganden einzusetzen. In dieser Hinsicht ist die von der Arbeitsgruppe von Holloway und Hope beschriebene Synthese von Carbonylfluoriden wie [Ru₂(μ-F)₂F₂(CO)₆] interessant.^[25] Die potentielle π- und/oder Brønsted-Basizität des koordinierten Fluoridions bietet viele Möglichkeiten (in geeigneten Lösungsmittelsystemen), und vielleicht werden dadurch die Eigenschaften der Chlorid- und Trifluoracetatliganden sinnvoll ergänzt. Diese Bemerkungen zur Diversifikation sollen jedoch keineswegs von der umfangreichen Chemie ablenken, die sich auch weiterhin aus den (gar nicht so) einfachen Chloro- und Trifluoracetatocarbonylruthenium(II)-Komplexen entwickeln wird.

- [1] M. A. Bennett, M. I. Bruce, T. W. Matheson in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, 1982, S. 692–694; J. P. Collman, W. R. Roper, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4008.
- [2] M. I. Bruce, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1238.
- [3] A. F. Hill, A. J. Deeming, R. K. Pomeroy, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 7 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, 1995.
- [4] G. Lavigne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 917.
- [5] W. Hieber, E. Becker, *Chem. Ber.* **1930**, 63, 1405; W. Hieber, H. Vetter, *Chem. Ber.* **1931**, 64, 2340.
- [6] S. Fabre, P. Kalck, G. Lavigne, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1167; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1092.
- [7] M. Faure, L. Maurette, B. Donnadieu, G. Lavigne, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 539; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 518.

- [8] L. Maurette, B. Donnnadieu, G. Lavigne, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3919; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3707.
- [9] M. J. Cleare, W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 372.
- [10] N. Lughan, G. Lavigne, J. M. Soulle, S. Fabre, P. Kalek, J. Y. Saillard, J. F. Halet, *Organometallics* **1995**, *14*, 1712.
- [11] P. C. Ford, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 31; P. C. Ford, A. Rokicki, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 139.
- [12] D. Choudhury, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1855; D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1213.
- [13] H. Tanaka, H. Nagao, S.-M. Peng, K. Tanaka, *Organometallics* **1992**, *11*, 1450.
- [14] D. C. Gross, F. C. Ford, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1703.
- [15] G. R. John, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169*, C9; A. G. Cowie, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, C63.
- [16] W. Hieber, V. Frey, P. John, *Chem. Ber.* **1967**, *101*, 1961.
- [17] K. R. Grundy, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, C45; W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 167.
- [18] G. Fachinetti, T. Funaioli, F. Marchetti, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, C20.
- [19] G. Fachinetti, T. Funaioli, L. Lecci, F. Marchetti, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7217.
- [20] T. Funaioli, C. Cavazza, F. Marchetti, G. Fachinetti, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3361.
- [21] M. I. Bruce, B. W. Skelton, A. H. White, N. N. Zaitseva, *Aus. J. Chem.* **1999**, *52*, 621.
- [22] A. J. Lindsay, G. Wilkinson, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2723.
- [23] L. A. W. Hales, R. J. Irving, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1932; W. A. Herrmann, E. Herdtweck, A. Schaefer, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1907; W. Hieber, H. Stallmann, *Chem. Ber.* **1942**, *75*, 1472; R. Psaro, C. Dossi, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *77*, L255.
- [24] D. Roberto, R. Psaro, R. Ugo, *Organometallics* **1993**, *12*, 2292.
- [25] K. S. Coleman, J. H. Holloway, E. G. Hope, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1713.