

Synthese vielkerniger gemischtmetallischer Cluster durch Verknüpfung anionischer Ruthenium-Carbido-Cluster über Palladiumeinheiten

Takayuki Nakajima, Atsushi Ishiguro und Yasuo Wakatsuki*

Vielkern-Clusterkomplexe und speziell heterometallische Cluster haben auf Grund ihrer vielseitigen Eigenschaften große Aufmerksamkeit erregt.^[1, 2] Erwähnt sei hier beispielsweise ihre Verwendung als Vorstufe für metallische Dispersio nen mit diskreter Metallatomverteilung, die als heterogene Katalysatoren eine Rolle spielen könnten.^[3] Die Verknüpfung zweier kleinerer Clustereinheiten über verschiedene, verbrückende Metallatome sollte eine Möglichkeit bieten, schnell und elegant zu größeren Vielkern-Clustern zu gelangen. Eine Vielzahl dieser Verknüpfungen durch Umsetzung anionischer Übergangsmetallcluster mit den Kationen oder Halogeniden von Cu,^[4] Ag,^[5, 6] Au^[4e, 7] und Hg^[7d, 8] ist beschrieben worden. Diese werden hierbei sandwichartig zwischen den beiden Clusterhälften eingebaut.

Dagegen verläuft die Umsetzung von Clusteranionen mit Kationen oder Halogeniden der Übergangsmetalle aus der VIII. Gruppe unter Bildung riesiger Cluster, bestehend aus zwei unterschiedlichen Übergangsmetallen. Beispiele hierfür sind $[Ni_{38}Pt_6(CO)_{48}(H)_{6-n}]^{n-}$ ^[9] $[Pd_{33}Ni_6(CO)_{41}(PPh_3)_6]^{4-}$ ^[10] $[Ni_{36}Pt_4(CO)_{45}]^{6-}$ ^[11] und $[Fe_6Pd_6(CO)_{24}H]^{3-}$ ^[12]. In all diesen Beispielen wird Fragmentierung und anschließende Reorganisation der ursprünglich eingesetzten Clusterkomponente als Hauptreaktion beobachtet. Wir berichten hier über die Kupplung von Ruthenium-Carbido-Carbonyl-Clustern durch Palladiumreagentien zur Erzeugung vielkerniger Ru/Pd-Komplexe eines „Sandwich-Cluster“-Strukturtyps. Im Unterschied zur unvorhersehbaren Clusterbildung durch Fragmentierung und spontane Reaggregation der Edukte erhält man nach dieser Methode Strukturen ähnlich jenen, die durch den Einsatz von Metallen der Gruppen Ib und IIB als Kupplungskomponenten erhalten werden.

Die Verwendung eines Übergangsmetalls der VIII. Gruppe als verbrückendes Reagens sollte die Möglichkeiten dieser Methode zur gezielten Synthese großer, heterometallischer Cluster erweitern, vor allem unter dem Gesichtspunkt der Anwendung auf die rationale Synthese maßgeschneiderter Legierungskatalysatoren. Besonders wichtig erscheint uns dies insofern, als sowohl Ruthenium wie auch Palladium als Heterogenkatalysatoren in vielen industriellen Prozessen Anwendung finden.^[13]

Die Umsetzung des fünfkernigen Ruthenium-Carbido-Anions $[Ru_5C(CO)_{14}]^{2-}$ (Gegenion $PPN = N(PPh_3)_2^+$) mit zwei Äquivalenten $[Pd(C_3H_5)Cl_2]$ in THF bei Raumtemperatur lieferte nach 12 h in 52 % Ausbeute dunkelrote Kristalle des ungeladenen Clusters $[Pd_8Ru_{10}C_2(CO)_{27}(C_3H_5)_4]$ **1**. Die Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 1) ergab, dass dieses

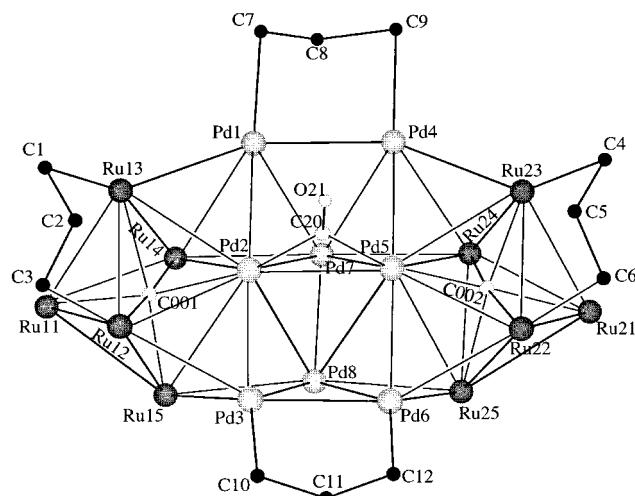


Abbildung 1. Struktur von **1** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden 26 CO-Liganden weggelassen. Vier Pd-Ru-Bindungen (Pd7-Ru14, Pd7-Ru24, Pd8-Ru15, Pd8-Ru25) und eine Pd-Pd-Bindung (Pd2-Pd5) haben verbrückende CO-Liganden, vier Pd-Ru-Bindungen (Pd1-Ru13, Pd3-Ru12, Pd4-Ru23, Pd6-Ru22) haben halbverbrückende CO-Liganden. Alle anderen CO-Liganden sind terminal an Rutheniumatome gebunden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd1-Ru13 2.865(2), Pd1-Ru14 2.977(2), Pd2-Ru12 2.888(2), Pd2-Ru13 2.872(2), Pd2-Ru14 3.037(1), Pd2-Ru15 3.162(2), Pd3-Ru12 2.839(2), Pd3-Ru15 2.956(1), Pd4-Ru22 2.800(2), Pd4-Ru24 2.973(2), Pd5-Ru22 2.874(1), Pd5-Ru23 2.880(2), Pd5-Ru24 3.199(2), Pd5-Ru25 3.079(2), Pd6-Ru22 2.845(2), Pd6-Ru25 2.941(2), Pd7-Ru14 2.757(2), Pd7-Ru24 2.809(2), Pd8-Ru15 2.820(2), Pd8-Ru25 2.780(2), Pd1-C7 2.08(2), Pd4-C9 2.14(2), Ru12-C3 2.23(1), Ru13-C1 2.23(2); Pd2-C001-Ru11 179.8(8), Pd5-C002-Ru21 176.0(8).

Molekül zwei Pseudo-Spiegelebenen aufweist, von denen die eine durch Pd2, Pd5, Ru11, Ru21 und die andere durch Pd7, Pd8, C20, O21, C8, C11 verläuft.

Die Pd₈-Einheit ist an zwei Seiten von jeweils einem quadratisch-pyramidalen Ru₅-Kern flankiert; sie besteht aus zwei coplanar verbundenen Quadranten, Pd1-Pd2-Pd5-Pd4 und Pd2-Pd3-Pd6-Pd5, sowie den beiden Palladiumatomen Pd7 und Pd8, die jedes der Quadrate von derselben Seite her überspannen und sich in Bindungsdistanz befinden (2.720(2) Å). Es liegen 20 heterometallische Pd-Ru-Bindungen vor (Abbildung 1), und als Konsequenz dieser Pd-Ru-Bindungswechselwirkung neigen sich die Grundebenen der Ru-Pyramiden in Richtung auf die Pd7-Pd8-Bindung. Der Diederwinkel zwischen diesen Basalebenen und den verbundenen Pd-Quadranten beträgt 68.89(4) bzw. 71.12(4)°. Vier $\mu_2-\eta^3-C_3H_5$ -Gruppen sind an den Pd1-Pd4-, Pd3-Pd6-, Ru12-Ru13- und Ru22-Ru23-Bindungen lokalisiert. Im ¹H-NMR-Spektrum sind die beiden Signalsätze der Ru-Allyl-^[14] und Pd-Allylgruppen unterscheidbar, sie zeigen auch bei 80 °C keinerlei Veränderung. Das ¹³C-NMR-Spektrum enthält zwei leicht verbreiterte Signale ($\delta = 198.2$ und 196.8, Verhältnis 1:2) im CO-Bereich. Diese können CO-Liganden zugeordnet werden, die mit Palladiumatomen interagieren, und solchen, die nur an Rutheniumatome gebunden sind.

Bei Verwendung des sechskernigen Ruthenium-Carbido-Anions $[Ru_6C(CO)_{16}]^{2-}$ als Edukt verlief die Reaktion mit dem Kation $[Pd(CH_3CN)_4]^{2+}$ glatt, doch hing die Zahl der in das Produkt eingebauten Palladiumatome sehr von den Reaktionsbedingungen ab. So lieferte das Erhitzen von

[*] Dr. Y. Wakatsuki, Dr. T. Nakajima, Dipl.-Chem. A. Ishiguro
RIKEN (The Institute of Physical and Chemical Research)
Wako-shi, Saitama 351-0198 (Japan)
Fax: (+81) 484-62-4665
E-mail: waky@postman.riken.go.jp

[PPN]₂[Ru₆C(CO)₁₆] in CH₂Cl₂ unter Rückfluss mit einem Äquivalent [Pd(CH₃CN)₄][BF₄]₂ an Luft nach 4 h ein dunkelrotes Öl, das nach dem Aufnehmen in einem Gemisch aus CH₂Cl₂/MeOH in 33% Ausbeute Kristalle von [PPN]₂[Pd₂Ru₁₂C₂(CO)₃₀] **2** lieferte. Verwendete man THF statt CH₂Cl₂ und ließ bei Raumtemperatur in einer Argonatmosphäre unter sonst gleichen Bedingungen reagieren, so erhielt man nach 12 h dunkelrote Kristalle der Zusammensetzung [PPN]₂[Pd₄Ru₁₂C₂(CO)₃₂] **3**. Hierbei betrug die Ausbeute 34 % bezogen auf den eingesetzten Rutheniumkomplex und 68 % bezogen auf das Palladiumkation. Verwendete man einen Überschuss an [Pd(CH₃CN)₄][BF₄]₂, so waren die erzielten Ausbeuten an **3** wesentlich schlechter. Erhitzen von **3** in CH₂Cl₂-Lösung ohne Schutzgas lieferte kein **2**, sondern führte lediglich zur partiellen Zersetzung von **3** zu nicht charakterisierbaren Abbauprodukten.

Die Röntgenstrukturanalyse von **2** (Abbildung 2) ergab, dass die beiden Ru₆-Oktaeder durch zwei Palladiumatome verbunden sind. Das Ru₆-Gerüst behält weitgehend seine oktaedrische Geometrie, lediglich die Kante, die mit den

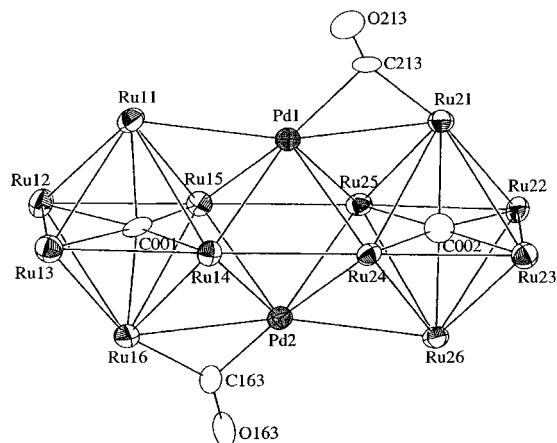


Abbildung 2. Struktur des Anions von **2** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle CO-Liganden, die nur an Rutheniumatome gebunden sind, weggelassen. Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Pd1-Ru11 2.836(1), Pd1-Ru14 2.754(1), Pd1-Ru15 2.788(1), Pd1-Ru21 2.786(1), Pd1-Ru24 2.735(1), Pd1-Ru25 2.767(1), Pd2-Ru14 2.759(1), Pd2-Ru15 2.722(1), Pd2-Ru16 2.762(1), Pd2-Ru24 2.797(1), Pd2-Ru25 2.762(1), Pd2-Ru26 2.848(1), Ru14-Ru15 3.215(2), Ru24-Ru25 3.212(2); Ru11-Pd1-Ru21 165.83(3), Ru16-Pd2-Ru26 165.87(3), Ru12-Ru13-Ru14 94.48(3), Ru13-Ru12-Ru15 93.31(3).

Palladiumatomen interagiert, ist leicht verzerrt; die Ru14-Ru15- und Ru24-Ru25-Abstände betragen 3.215(2) bzw. 3.212(2) \AA . Jedes Palladiumatom weist sechs heterometallische Bindungen auf – jeweils vier zu den Rutheniumatomen der verzerrten Ru-Ru-Kante und zwei weitere zu den apikalischen Rutheniumatomen.

Der Komplex **3** (Abbildung 3) zeichnet sich durch zwei weitere Palladiumatome aus. Sein Pd₄-Gerüst nimmt die Form eines gebogenen Rechtecks an, dessen Ebenen einen Winkel von 107.5° einschließen. Der Pd2-Pd3-Abstand beträgt 3.485(2) \AA . Die beiden Ru₆-Oktaeder haben die gleiche Substruktur wie in **2**, allerdings sind sie nun um fast 90° zueinander verdreht.

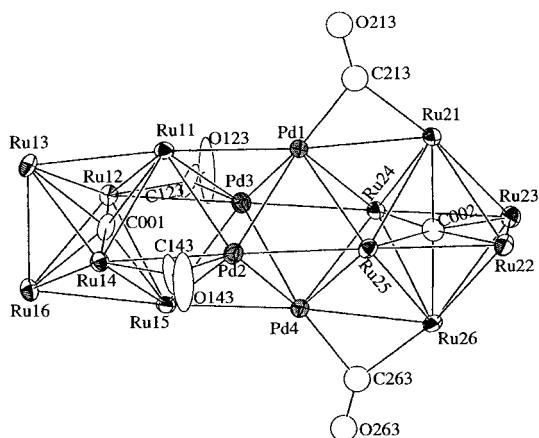


Abbildung 3. Struktur des Anions von **3** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden alle CO-Liganden, die nur an Rutheniumatome gebunden sind, weggelassen. Ausgewählte Bindungsabstände [\AA]: Pd2-Pd2 2.825(4), Pd1-Pd3 2.720(2), Pd2-Pd3 3.485(2), Pd2-Pd4 2.744(2), Pd3-Pd4 2.824(3), Pd1-Ru11 2.774(2), Pd1-Ru21 2.740(2), Pd1-Ru24 2.902(2), Pd1-Ru25 2.840(3), Pd2-Ru11 2.833(3), Pd2-Ru14 2.750(2), Pd2-Ru15 2.905(2), Pd2-Ru25 2.763(2), Pd3-Ru11 2.916(2), Pd3-Ru12 2.748(2), Pd3-Ru15 2.833(3), Pd3-Ru24 2.764(2), Pd4-Ru15 2.771(2), Pd4-Ru24 2.820(4), Pd4-Ru25 2.909(3), Pd4-Ru26 2.744(2), Ru11-Ru15 3.458(4), Ru24-Ru25 3.454(2).

Offensichtlich resultiert die Bildung dieser heterometallischen Clusterkomplexe nicht aus einer einfachen Kombination der anionischen und kationischen Ausgangsverbindungen, sondern wird durch partielle Redoxreaktionen begleitet. Die Bildung von **1** kann formal als das Produkt der Reaktion von zwei Molekülen [Ru₆C(CO)₁₄]²⁻ mit vier Molekülen der {Pd(C₃H₅)Cl}-Spezies betrachtet, in die zusätzlich vier weitere Pd⁰-Atome eingebaut wurden. Bei den Synthesen von **2** und **3** wurden jeweils auch geringe Mengen des neutralen Rutheniumclusters [Ru₆C(CO)₁₇] als Nebenprodukt (ca. 20 %) isoliert. Cyclovoltammetriuntersuchungen in CH₃CN mit [Fe(Cp)₂]/[Fe(Cp)₂]⁺ als Standard ergaben $E_p(\text{Red.})$ von [Pd(CH₃CN)₄]²⁺ bei -0.14 V , wohingegen $E_p(\text{Ox.})$ von [Ru₆C(CO)₁₆]²⁻ -0.01 V betrug ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5^-$). Das Signal der Oxidation des Clusteranions ist allerdings relativ breit, und der untere Teil des Voltammogramms übersteigt -0.14 V , was darauf hindeutet, dass lediglich eine schwache Reduktion des Palladiumkations durch das Clusteranion möglich ist. Die Verwendung von [Fe(Cp)₂]⁺ als mildem Oxidans, das chemisch nicht mit dem Clusteranion oder der zu oxidierenden Clusterspezies reagiert, führte bei der Reaktion mit einem Äquivalent [Ru₆C(CO)₁₄]²⁻ bei 0°C in 83 % Ausbeute unter Selbstkondensation der Rutheniumspezies zu [Ru₁₀C₂(CO)₂₄]²⁻. Dieser Komplex wurde bislang durch Pyrolyse von [Ru₆C(CO)₁₆]²⁻ bei 210°C in einer Ausbeute von 35 % erhalten.^[15] Die Umwandlung dieser vielkernigen, heterometallischen Cluster in trägegebundene, fein verteilte Ru/Pd-Legierungspartikel ist Gegenstand unserer aktuellen Studien.

Experimentelles

Alle Reaktionen (außer der Synthese von **2**) wurden in wasserfreien Lösungsmitteln und in einer Schutzgasatmosphäre aus gereinigtem Argon durchgeführt. Die Produkte wurden durch Chromatographie an Kieselgel und anschließende Kristallisation aus einem Gemisch aus CH₂Cl₂/Hexan

(1) oder aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (2 und 3) gereinigt. Kristallstruktur-Datensammlung: Rigaku-RAXIS-IV-Imaging-Plate-Diffraktometer ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung; Graphitmonochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Lösung mit Direkten Methoden, erweitert mit Fourier-Techniken, Verfeinerung mit Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren. Alle Berechnungen wurden mit dem teXsan-Kristallographie-Programmpaket (Molecular Structure Corporation 1992) durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-135943, -135944 und -135945 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

1: Ausbeute 52 %, dunkelrote Plättchen. $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6 , 25 °C): $\delta = 4.25$ (d, $J = 4.8 \text{ Hz}$, 2 H; syn-H, Pd-Allyl), 4.17 (m, 1 H; zentrales H, Pd-Allyl), 3.39 (d, $J = 7.0 \text{ Hz}$, 2 H; syn-H, Ru-Allyl), 2.89 (d, $J = 12.0 \text{ Hz}$, 2 H; anti-H, Pd-Allyl), 1.99 (m, 1 H; zentrales H, Ru-Allyl), 0.37 (d, $J = 13.0 \text{ Hz}$, 2 H; anti-H, Ru-Allyl); $^{13}\text{C-NMR}$ (500 Hz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, 25 °C): $\delta = 198.2$ (CO), 196.8 (CO), 108.2 (allyl-endständig), 80.4 (allyl-endständig), 65.9 (allyl-zentral), 59.2 (allyl-zentral); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2072$ (m), 2036 (s), 2023 cm^{-1} (s); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{41}\text{H}_{20}\text{O}_{27}\text{Pd}_2\text{Ru}_{10}$: C 17.54, H 0.72; gef.: C 17.43, H 0.79. Kristallstrukturdaten für $1 \cdot 3 \text{CH}_2\text{Cl}_2$: $M_r = 3062.45$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 21.557(2)$, $b = 14.515(4)$, $c = 21.931(3) \text{ \AA}$, $\beta = 101.092(8)^\circ$, $V = 6733(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.019 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 45.61 \text{ cm}^{-1}$, Datensammlung bei -100°C , $R1 = 0.051$, $R2 = 0.049$ für 7401 Reflexe mit $I > 4\sigma(I)$.

2: Ausbeute 33 %, dunkelrote Plättchen. IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2038$ (s), 2008 cm^{-1} (s); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{105}\text{H}_{62}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_{30}\text{P}_4\text{Pd}_2\text{Ru}_{12}$ (ein Molekül CH_2Cl_2 aus Kristallisierungsmittel): C 36.53, H 1.81, N 0.81; gef.: C 36.46, H 1.77, N 0.83. Kristallstrukturdaten für **2** · $2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$: $M_r = 3537.01$, monoklin, Raumgruppe Cc (Nr. 9), $a = 38.271(5)$, $b = 9.973(4)$, $c = 36.093(5) \text{ \AA}$, $\beta = 123.592(8)^\circ$, $V = 11475(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.047 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 20.58 \text{ cm}^{-1}$, Datensammlung bei -100°C , $R1 = 0.043$, $R2 = 0.054$ für 9619 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$.

3: Ausbeute 34 % (bezogen auf Ru), 68 % (bezogen auf Pd), dunkelrote Plättchen. IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2033$ (s), 2021 (s), 2002 cm^{-1} (sh); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{106}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_{32}\text{P}_4\text{Pd}_4\text{Ru}_{12}$: C 35.00, H 1.66, N 0.77; gef.: C 34.90, H 1.62, N 0.72. Kristallstrukturdaten für **3**: $M_r = 3635.97$, monoklin, Raumgruppe Cc (Nr. 9), $a = 23.979(3)$, $b = 31.343(8)$, $c = 19.177(2) \text{ \AA}$, $\beta = 128.613(6)^\circ$, $V = 11262 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.144 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 23.13 \text{ cm}^{-1}$, Datensammlung bei -100°C , $R1 = 0.054$, $R2 = 0.058$ für 7430 Reflexe mit $I > 4\sigma(I)$.

Eingegangen am 2. November 1999 [Z 14206]

- [1] D. A. Roberts, G. L. Geoffroy in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, New York, **1982**, S. 763.
- [2] *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 10 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, New York, **1995**.
- [3] B. C. Gates, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 511.
- [4] a) M. A. Beswick, J. Lewis, P. R. Raithby, M. C. R. Arellano, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2227; b) M. A. Beswick, P. R. Raithby, J. Lewis, M. C. Ramirez, M. C. R.

Arellano, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 303; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 291; c) M. A. Beswick, P. R. Raithby, J. Lewis, M. C. Ramirez, M. C. R. Arellano, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 4033; d) S. M. Draper, A. D. Hattersley, C. E. Housecroft, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1365; e) M. F. Hallam, D. M. P. Mingos, T. Adatia, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 335.

- [5] D. S. Shephard, T. Maschmeyer, B. F. G. Johnson, J. M. Thomas, G. Sankar, D. Ozkaya, W. Zhou, R. D. Oldroyd, R. G. Bell, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2337; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2242.
- [6] a) A. Albinati, K.-H. Dahmen, A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 766; b) M. Fajardo, M. P. Gómez-sal, H. D. Holden, B. F. G. Johnson, J. Lewis, R. C. S. McQueen, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 267, C25; c) B. T. Heaton, L. Strona, S. Martinengo, D. Stremolo, V. G. Albano, D. Braga, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2175.
- [7] a) A. J. W. Johnson, B. Spencer, L. F. Dahl, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 227, 269; b) R. C. B. Copley, C. M. Hill, D. M. P. Mingos, *J. Cluster Sci.* **1997**, 6, 71; c) C. E. Housecroft, A. L. Rheingold, M. S. Shongwe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1630; d) S. R. Drake, K. Henrick, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, J. Morris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 928; e) B. F. G. Johnson, D. A. Kaner, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 753.
- [8] a) R. Reina, O. Riba, O. Rossell, M. Seco, P. Gomez-Sal, A. Martín, D. Montauzón, A. Mari, *Organometallics* **1998**, 17, 4127; b) L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, H. R. Powell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 921; c) B. F. G. Johnson, W.-L. Kwik, J. Lewis, P. R. Raithby, V. P. Saharan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1037; d) L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, H. R. Powell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 110; e) L. J. Farrugia, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 147; f) P. Braunstein, J. Rose, A. Tiripicchio, M. T. Camellini, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 761; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 767; g) M. P. Gómez-sal, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, S. N. A. B. Syed-Mustaffa, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 272, C21; h) S. Ermer, K. King, K. I. Hardcastle, E. Rosenberg, A. M. M. Lanfredi, A. Tiripicchio, M. T. Camellini, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1339.
- [9] A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna, G. Piva, M. Sansoni, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 697.
- [10] M. Kawano, J. W. Bacon, C. F. Campana, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7869.
- [11] a) F. Demartin, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, P. Macchi, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 552; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 531; b) A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, G. Piva, G. Piro, M. Sansoni, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 301, C5.
- [12] G. Longoni, M. Massero, M. Sansoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3242.
- [13] a) S. R. Tennison in *Catalytic Ammonia Synthesis* (Hrsg.: J. R. Jennings), Plenum, New York, **1991** S. 303; b) I. I. Moiseev, *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 1755.
- [14] T. Chihara, K. Aoki, H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 383, 367.
- [15] C.-M. T. Haward, J. R. Sharpley, M. R. Churchill, C. Bueno, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7347.