

C-C-Bindungsknüpfung durch reduktive Kupplung von CS₂ an Uran zur Bildung von Tetrathiooxalat- und Ethylentetrathioltkomplexen**

Oanh P. Lam, Frank W. Heinemann und Karsten Meyer*

Die Aktivierung und Funktionalisierung von CO₂^[1-4] und seinem Schwefelanalogon CS₂^[5-7] sind im Hinblick auf C-C-Bindungsknüpfungen aktuell von großem Interesse. Die Auswahl des richtigen Metalls und geeigneter Liganden ist dabei entscheidend, um die anspruchsvolle Aufgabe der Aktivierung der relativ stabilen C=O- und C=S-Bindungen zu bewältigen. Schon seit längerem ist bekannt, dass mit CS₂ Trithiocarbonatkomplexe hergestellt werden können.^[8-10] Die Bildung von C₂S₄ⁿ⁻-Einheiten durch reduktive Kupplung von CS₂ ist allerdings ungewöhnlich,^[11-17] obwohl verbrückende C₂S₄-Einheiten eine wichtige Rolle in elektrisch leitenden Multimetallkomplexen spielen.^[18-20] Im Unterschied zum dianionischen C₂O₄²⁻ kann C₂S₄ⁿ⁻ verschiedene Oxidationsstufen annehmen, die vom tetraanionischen Ethylentetrathiolt (C₂S₄⁴⁻) bis zum dianionischen Tetrathiooxalat (C₂S₄²⁻) reichen. Die Leitfähigkeit des C₂S₄ⁿ⁻-Liganden ist daher in der Fähigkeit begründet, sowohl als Elektronendonator als auch als -akzeptor zu fungieren.

Die C-C-Bindungslänge wird oft zur Bestimmung der Oxidationsstufe der C₂S₄-Liganden herangezogen. Für C₂S₄⁴⁻-Liganden wurden C-C-Abstände von ca. 1.35 Å beobachtet, für C₂S₄²⁻-Liganden dagegen Abstände von ca. 1.46 Å.^[21] Die bislang längste C-C-Bindung, die in einem durch reduktive Kupplung von CS₂ synthetisierten C₂S₄-Liganden gefunden wurde, beträgt 1.41 Å, entsprechend einer intermediären Oxidationsstufe zwischen der von C₂S₄²⁻ und C₂S₄⁴⁻.^[15] Alle bislang bekannten Beispiele für rein dianionische Tetrathiooxalatkomplexe wurden aus den jeweiligen Tetrathiooxalatverbindungen synthetisiert, nicht etwa durch direkte reduktive Kupplung von CS₂.^[18-20] Die ersten Beispiele für eine CS₂-Reduktion wurden 1980 veröffentlicht, wobei durch eine reduktive Kopf-Schwanz-Kupplung (C-S-Bindungsknüpfung) die Synthese von Komplexen des Typs {RhC=S(S)C=S(S)} und {RhSC=S(S)CSRh} gelang.^[11,12] Kürzlich wurde über einen Sm^{II}-Komplex berichtet, der durch reduktive CS₂-Kupplung zum Komplex [(Giso)₂Sm(μ-η²:η²-S₂CSCS)Sm(Giso)₂] (Giso = [(ArN)₂CNCy₂], Ar = 2,6-Diiso-

propylphenyl, Cy = Cyclohexyl) führte.^[22] Durch reduktive Kopf-Kopf-Kupplung (C-C-Bindungsknüpfung) von CS₂ konnten bislang nur Ethylentetrathiolt (C₂S₄⁴⁻)^[13,14,16,17] oder C₂S₄⁴⁻-artige Thiooxalatkomplexe^[15] hergestellt werden. Verglichen mit der C-C-σ-Bindung im Oxalat-Dianion C₂O₄²⁻ ist die C-C-σ-Bindung in C₂S₄ relativ schwach. Die deutlich größere Zahl an Ethylentetrathioltkomplexen ist somit auf eine zusätzliche Stabilisierung durch eine C-C-π-Bindung im C₂S₄⁴⁻-Liganden zurückzuführen.^[13]

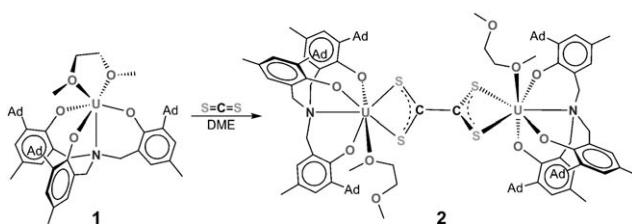
Wir berichten hier über den ersten zweikernigen U^{IV}-Tetrathiooxalatkomplex [{((^{Ad}ArO)₃N)U}₂(μ-κ²:κ²-C₂S₄)] (**2**; Ad = Adamantyl), der durch reduktive Kopf-Kopf-Kupplung von CS₂ gebildet wurde. Die Reaktion geht von dem U^{III}-Komplex [{((^{Ad}ArO)₃N)U}] (**1**) aus und führt zu einem Tetrathiooxalatkomplex, der eine nicht-planare C₂S₄²⁻-Einheit in einer bislang unbekannten Koordinationsweise enthält. Der Tetrathiooxalatkomplex **2** (Ladung: C₂S₄²⁻) kann weiter um zwei Elektronen reduziert werden, und es bildet sich dabei der Ethylentetrathioltkomplex [Na(DME)₃]₂-[{((^{Ad}ArO)₃N)U}₂(μ-C₂S₄)] (**3**; Ladung: C₂S₄⁴⁻). Kürzlich konnte gezeigt werden, dass die dreiwertigen Urankomplexe **1** und [{((^{Bu}ArO)₃mes)U}] Kohlendioxid reduktiv spalten und die zweikernigen, Carbonat-verbrückten U^{IV}-Komplexe [{((^{Ad}ArO)₃N)U}₂(μ-η¹:κ²-CO₃)] bzw. [{((^{Bu}ArO)₃mes)U}₂(μ-κ²:κ²-CO₃)] entstehen.^[23] Dabei wurde experimentell nachgewiesen, dass sowohl [{((^{Ad}ArO)₃N)U}₂(μ-η¹:κ²-CO₃)] als auch das entsprechende [{((^{Bu}ArO)₃mes)U}₂(μ-κ²:κ²-CO₃)] über isolierbare Oxo-verbrückte Zwischenstufen [{U}₂(μ-O)] gebildet werden.^[23] Im Fall von [{((^{Bu}ArO)₃mes)U}₂(μ-κ²:κ²-CO₃)] wurde die intermediär auftretende Oxo-Spezies auch mithilfe von DFT-Rechnungen bestätigt.^[24] Hier berichten wir über den reduktiven Reaktionsweg, der ausgehend von der Reaktion des dreiwertigen Urankomplexes **1** mit CS₂ zur Bildung des Thiooxalatderivats **2** anstelle eines Thiocarbonats führt. Des Weiteren werden Einkristallstrukturanalysen sowie spektroskopische Untersuchungen sowohl für den Tetrathiooxalatkomplex **2** als auch für den Ethylentetrathioltkomplex **3** vorgestellt.

Behandelt man eine braune Suspension des U^{III}-Komplexes **1** in DME (1,2-Dimethoxyethan) 3 h mit drei Äquivalenten CS₂, erhält man einen violetten Niederschlag aus einer dunkelgrünen Lösung. Dieser Niederschlag wurde isoliert und als der zweikernige Tetrathiooxalat-verbrückte Urankomplex **2** identifiziert (Schema 1). Dunkelgrüne, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Lösung von **2** in DME erhalten. Die Molekülstruktur zeigt einen zweikernigen Komplex, in dem die beiden Uranzentren eine verzerrt pentagonal-bipyramidal Koordination aufweisen (Abbildung 1).

[*] Dr. O. P. Lam, Dr. F. W. Heinemann, Prof. Dr. K. Meyer
Department für Chemie und Pharmazie, Lehrstuhl für Anorganische und Allgemeine Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-852-7367
E-Mail: karsten.meyer@chemie.uni-erlangen.de
Homepage: <http://www.inorganic-chemistry.net/>

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 583, ME1754/2-1) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Beschreibungen der Synthese sowie spektroskopische und kristallographische Details aller Verbindungen) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201101185> zu finden.



Schema 1. Bildung von $\{[(^{\text{Ad}}\text{ArO})_3\text{N}]_{\text{U}}\}_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{:}\kappa^2\text{-}\text{C}_2\text{S}_4)$ (**2**) durch reduktive Kupplung von CS_2 .

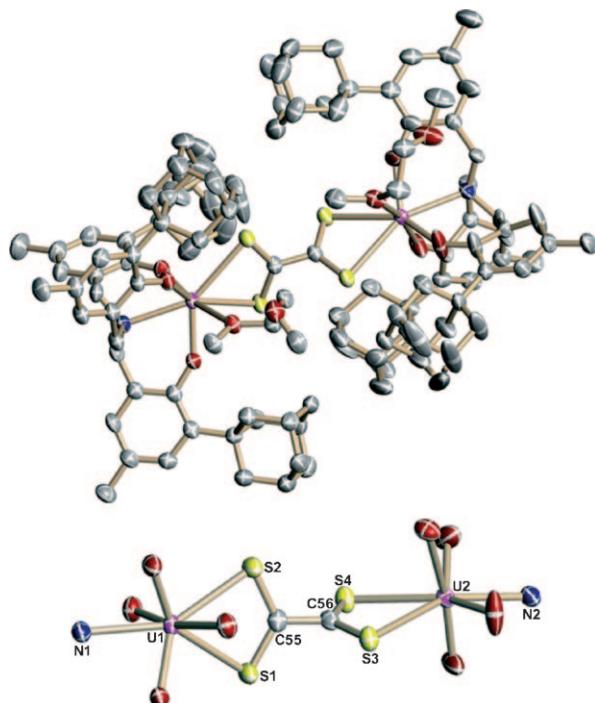
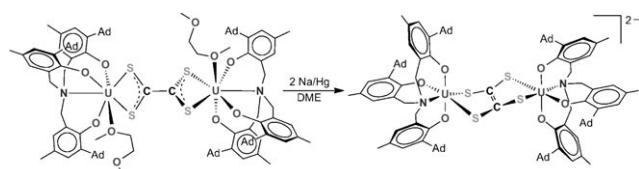


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** sowie Koordinationsphäre um die Uranzentren. Cokristallisierte Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die pentagonale Ebene um jedes Uranatom enthält zwei Sulfidliganden der Tetrathiooxalat-Einheit, zwei Aryloxid-Sauerstoffatome und den N-Anker des vierzähligen Chelatliganden. Der dritte Aryloid-Arm und ein η^1 -koordiniertes DME-Molekül vervollständigen die Koordinationsphäre um die beiden vierwertigen Uranzentren. Das verbrückende, dianionische Thiooxalatfragment ist in ungewöhnlicher $\mu\text{-}\kappa^2\text{-}(\text{S},\text{S}): \kappa^2\text{-}(\text{S}^{\prime\prime},\text{S}^{\prime\prime\prime})$ -Koordination gebunden – eine Koordinationsweise, die, soweit uns bekannt, noch nie zuvor für den $\text{C}_2\text{S}_4^{2-}$ -Liganden beobachtet wurde. In allen bislang berichteten Fällen, bei denen die Komplexe ein Metall-Ligand-Verhältnis von $n+1:n$ ($n=1, 2, \dots$) haben, bindet das C_2S_4 -Fragment in einer Weise an das Metall (M), dass ein fünfgliedriger metallhaltiger Ring des Typs MSCS entsteht.^[18–21,25] Die Bildung eines viergliedrigen Rings des Typs MSCS, wie er in **2** vorliegt, war bislang nicht beobachtet worden. Das Vorliegen einer nicht-planaren $\text{C}_2\text{S}_4^{2-}$ -Einheit im Komplex **2** ist ebenfalls ungewöhnlich und kann durch eine Betrachtung der möglichen Bindungsweisen der $\text{C}_2\text{S}_4^{2-}$ -Ein-

heit erklärt werden. Eine Drehung um die C-C-Bindungsachse ist in **2** möglich, wenn das $\text{C}_2\text{S}_4^{2-}$ -Fragment in einer $\mu\text{-}\kappa^2\text{-}(\text{S},\text{S}): \kappa^2\text{-}(\text{S}^{\prime\prime},\text{S}^{\prime\prime\prime})$ -Weise gebunden ist, wohingegen bei allen bekannten Tetrathiooxalatkomplexen der fünfgliedrige MSCS-Ring eine planare C_2S_4 -Einheit erzwingt. Die vier U-S-Bindungen sind mit 2.914(1), 2.946(1), 2.959(1) und 2.984(1) Å länger als in verwandten U^{IV} -S-Dithiolatkomplexen.^[26,27] Die zentrale C-C-Bindung C55–C56 in **2** ist mit 1.498(5) Å die zweitlängste bekannte Bindung dieser Art^[18–21,25,28] und etwas länger als die entsprechende Bindung in $[\text{PPh}_3]_2[\text{C}_2\text{S}_4]$ (1.461 Å).^[29] Infolgedessen sind die vier C-S-Bindungen mit 1.679(4), 1.671(4), 1.690(4) und 1.687(4) Å deutlich kürzer als für vergleichbare C-S-Bindungen berichtet wurde.^[18,19,21,25]

Setzt man Komplex **2** in DME mit zwei Äquivalenten Na/Hg um, erhält man einen orangefarbenen Niederschlag, der durch Filtration isoliert und als der Ethylentetrathiolatkomplex **3** charakterisiert wurde (Schema 2). Für die Röntgen-



Schema 2. Zwei-Elektronen-Reduktion von $\{[(^{\text{Ad}}\text{ArO})_3\text{N}]_{\text{U}}\}_2(\mu\text{-}\kappa^2\text{:}\kappa^2\text{-}\text{C}_2\text{S}_4)$ (**2**) zur Synthese von $[\text{Na}(\text{DME})_3]_2\{[(^{\text{Ad}}\text{ArO})_3\text{N}]_{\text{U}}\}_2(\mu\text{-}\text{C}_2\text{S}_4)\}$ (**3**).

strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Lösung von **3** in DME erhalten. Komplex **3** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P1*. Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle von **3**, die sich jeweils auf einem kristallographischen Inversionszentrum innerhalb der Elementarzelle befinden. Demzufolge wurde für jedes unabhängige Molekül nur die Hälfte der Bindungslängen experimentell bestimmt, während die zweite Hälfte durch Anwendung der entsprechenden Symmetrieroberoperation erzeugt werden kann. Die beiden symmetrieeunabhängigen Moleküle weisen sehr ähnliche geometrische Strukturparameter auf, weshalb im Folgenden der Mittelwert der metrischen Parameter beider Komplexe diskutiert wird. Die zweifach negative Ladung von **3** wird im Kristall durch zwei Na^+ -Ionen ausgeglichen, die jeweils von drei DME-Molekülen koordiniert sind. Die Molekülstruktur im Festkörper zeigt, dass durch die Reduktion von **2** eine signifikante Strukturumlagerung stattgefunden hat (Abbildung 2).

Die beiden vierwertigen Uranzentren in **3** weisen nun eine verzerrt oktaedrische Ligandenumgebung auf. Der tetraanionische $\text{C}_2\text{S}_4^{4-}$ -Ligand ist planar und hat sich von der in **2** beobachteten $\mu\text{-}\kappa^2\text{-}(\text{S},\text{S}): \kappa^2\text{-}(\text{S}^{\prime\prime},\text{S}^{\prime\prime\prime})$ -Koordination in eine MSCS-Koordination umgelagert. Im Unterschied zu den meisten Komplexen mit MSCS-Bindungsweise ist der fünfgliedrige Ring in **3** nicht planar und erinnert an den Tetrathiolatkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-}\text{C}_2\text{S}_4)$.^[15] Der Faltungswinkel, der zwischen den äquatorialen Uran-Ebenen und der C_2S_4 -Ebene aufgespannt wird, beträgt 62.1° und ist damit signifikant größer als der entsprechende im Titankomplex

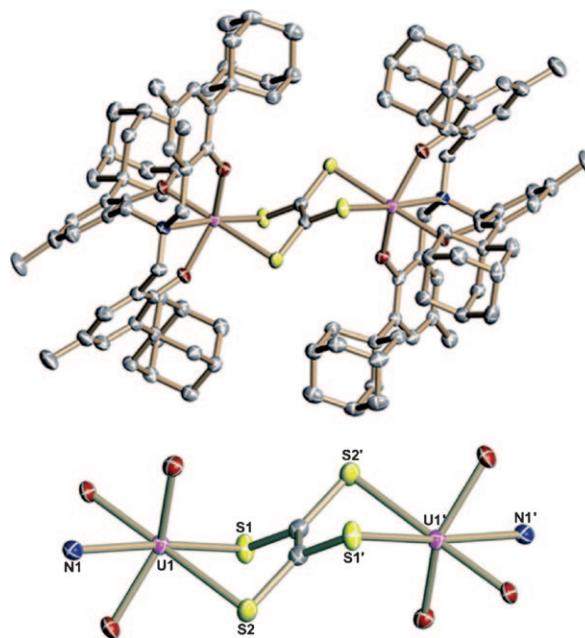


Abbildung 2. Molekülstruktur von **3** sowie Koordinationssphäre um die Uranzentren. Cokristallisierte Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome wurden weggelassen. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}]_2(\mu\text{-C}_2\text{S}_4)$] beobachtete Winkel von 46° .^[15] Der große in **3** beobachtete Winkel ist vergleichbar mit den Fal tungswinkeln des Uran-Dithiolatkomplexes $[\text{U}(\text{cot})(\text{dddt})_2]^-$ (65.7° und 76.2°)^[26] und deutet auf eine signifikante molekulare Stabilisierung durch die Überlappung der Metallorbitale mit den π -Akzeptororbitalen des $\text{C}_2\text{S}_4^{4-}$ -Liganden hin.^[15,26] Die U1-S1- und U1-S2-Bindungen sind in Komplex **3** mit $2.700(1)$ und $2.682(1)$ Å deutlich kürzer als in Komplex **2** (Tabelle 1) und gut mit den U-S-Bindungen des Uran-Dithiolatkomplexes $[\text{U}(\text{cot})(\text{dddt})_2]^-$ vergleichbar (Mittelwert

ein magnetisches Moment von 0.52 B.M. bei 2 K und von 3.61 B.M. bei 300 K auf, während Komplex **3** magnetische Momente von 0.55 B.M. bei 2 K und 3.40 B.M. bei 300 K besitzt (Abbildung 3). Diese Werte beschreiben ein tempera-

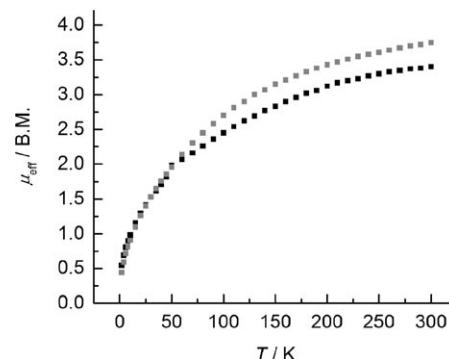


Abbildung 3. Temperaturabhängige SQUID-Magnetisierungsdaten für die Komplexe **2** (grau) und **3** (schwarz).

turabhängiges magnetisches Verhalten, das für U^{IV} -Verbindungen typisch ist und bestätigen, dass sich die Oxidationsstufe der Uranzentren durch die Reduktion von **2** zu **3** nicht ändert. Weiter zeigen die Auftragungen der molaren magnetischen Suszeptibilität (χ_M) gegen die Temperatur (T), dass **2** und **3** sich wie „normale“ Curie-Paramagneten verhalten; ein antiferromagnetischer Austausch wird nicht beobachtet (siehe Hintergrundinformationen).

Der dunkelgrüne Komplex **2** und der orangefarbene Komplex **3** haben deutlich verschiedene elektronische Absorptionspektren, insbesondere im sichtbaren Spektralbereich. Das Spektrum von **2** zeigt zwei ausgeprägte Charge-Transfer-Übergänge bei $\lambda_{\text{max}} = 375$ nm ($\epsilon = 9000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und $\lambda_{\text{max}} = 500$ nm ($\epsilon = 1715 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), während das Spektrum von **3** nur einen Übergang bei $\lambda_{\text{max}} = 508$ nm ($\epsilon = 1600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) aufweist (siehe Hintergrundinformationen). Zusätzlich finden sich sowohl für **2** als auch für **3** breite Absorptionsbanden geringer Intensität bei $\lambda = 700$ – 1600 nm mit $\epsilon = 50$ – $500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Diese Banden können metallzentrierten f-f-Übergängen zugeordnet werden. Die f-f-Übergänge von **2** und **3** sind bis auf kleine Änderungen in der Intensität nahezu identisch, was zusätzlich das Ergebnis der Magnetisierungsmessungen stützt, dass die vierwertigen Uranzentren bei der Reduktion von **2** unverändert bleiben.

Bedenkt man, dass CS_2 als Modellverbindung für CO_2 aufgefasst werden kann, so erscheint die Bildung des Tetra thiooxalatkomplexes **2** in der Reaktion von **1** mit CS_2 anstelle der Bildung eines verbrückten Trithiocarbonatkomplexes überraschend. Dies ist insbesondere bemerkenswert ange sichts der Synthese des Uran-verbrückenden Carbonatkomplexes $[\{(\text{AdArO})_3\text{N}\}\text{U}]_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\kappa^2\text{-CO}_3)]$ aus **1** mit CO_2 , über die wir kürzlich berichteten.^[23] Dieser Komplex bildet sich durch CO_2 -Anlagerung an das $\mu\text{-O}^{2-}$ -Intermediat, wobei die Bildung eines thermodynamisch stabilen $\mu\text{-O}^{2-}$ -Komplexes^[24] bei gleichzeitiger Freisetzung des sehr stabilen CO -Moleküls als Triebkraft wirkt. Die Bildung von CS ist dagegen energetisch ungünstig, denn seine Bildungsenthalpie beträgt $+64.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ^[30] im Vergleich zu $-26.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ für

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen für Komplexe **2** und **3** [Å].

Strukturparameter	2	3
U1,2–N1,2	$2.577(3)$; $2.595(3)$	$2.641(3)$
U1,2–OAr1,2 (gemittelt)	2.145 ; 2.123	2.187
U–S (gemittelt)	2.951	2.691
C55–C56,55'	$1.498(5)$	$1.383(8)$
C–S (gemittelt)	1.682	1.779

2.69 Å).^[26] In Übereinstimmung mit einer Zweielektronenreduktion erhöht sich die Bindungsordnung der zentralen C-C-Bindung auf die einer C=C-Doppelbindung, wie die C55-C55'-Bindungslänge von $1.383(8)$ Å zeigt. Dieser Wert ist vergleichbar mit den Bindungslängen anderer Ethylentetrathiolatkomplexe.^[13,16,17] Die C55-S1- und C55-S2-Bindungen ($1.789(4)$ Å und $1.766(4)$ Å) sind in **3** länger als in **2** und anderen Ethylentetrathiolatkomplexen (1.70 – 1.76 Å).^[13,16,17]

Die temperaturabhängigen SQUID-Magnetisierungsdaten von **2** und **3** sind einander recht ähnlich. Komplex **2** weist

CO.^[31] Dieser Stabilitätsunterschied zwischen CS und CO führt dazu, dass die Bildung des analogen Trithiocarbonatkomplexes gehemmt ist.

Zusammenfassend haben wir bei der Synthese des ersten durch reduktive Kupplung von CS₂ erhaltenen Tetrathiooxalatkomplexes $\left[\left(\left({}^{\text{Ad}}\text{ArO}\right)_3\text{N}\right)\text{U}\right]_2\left(\mu-\kappa^2:\kappa^2-\text{C}_2\text{S}_4\right)$ (**2**; Ladung C₂S₄²⁻) eine bei niedervalenten Uranverbindungen^[32] selten auftretende C-C-Bindungsknüpfung beobachtet. Der Komplex **2** weist eine neue $\kappa^2:\kappa^2$ -Bindungsweise für den Tetrathiooxalatliganden auf und stellt das bislang einzige Beispiel für Verbindungen dieser Art dar, die ein f-Element enthält. Darüber hinaus sind Tetrathioltatkomplexe von Uran bislang unbekannt. Bei der Reduktion von **2** wird eine C=C-Doppelbindung gebildet, und durch eine signifikante Strukturumlagerung des C₂S₄-Liganden bildet sich der Ethylentetrathioltatkomplex $[\text{Na}(\text{DME})_3]_2\left[\left(\left({}^{\text{Ad}}\text{ArO}\right)_3\text{N}\right)\text{U}\right]_2\left(\mu-\text{C}_2\text{S}_4\right)$ (**3**). Das Tetrathiooxalat- und Ethylentetrathioltat-Komplexpaaßt die Möglichkeit eines direkten Strukturvergleichs, da sowohl die Ligandenumgebung durch den Chelatliganden als auch die Oxidationsstufe der Uranatome identisch sind. Künftige Arbeiten werden der Reaktivität des dreiwertigen Trisaryloxid-Urankomplexes **1** gegenüber weiteren Heteroallenreagentien wie COS und CSe₂ gelten. Des Weiteren soll aufgeklärt werden, welche Faktoren darüber bestimmen, ob bei der Synthese entweder Oxalat oder Carbonat entsteht.

Eingegangen am 16. Februar 2011
Online veröffentlicht am 10. Mai 2011

Stichwörter: C-C-Kupplungen · Ethylentetrathioltat · Reduktive Kupplung · Tetrathiooxalat · Urankomplexe

- [1] R. Angamuthu, P. Byers, M. Lutz, A. L. Spek, E. Bouwman, *Science* **2010**, *327*, 313–315.
- [2] D. H. Gibson, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2063–2096.
- [3] L. Natrajan, J. Pecaut, M. Mazzanti, *Dalton Trans.* **2006**, 1002–1005.
- [4] X. Yin, J. R. Moss, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 27–59.
- [5] I. S. Butler, A. E. Fenster, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *66*, 161–194.
- [6] Y. Chen, Y. Peng, P. Chen, J. Zhao, L. Liu, Y. Li, S. Chen, J. Qu, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3020–3025.
- [7] J. G. Brennan, R. A. Andersen, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1756–1760.
- [8] A. Shaver, B. El Mouatassim, F. Mortini, F. Bélanger-Gariépy, A. Lough, *Organometallics* **2007**, *26*, 4229–4233.
- [9] B. Li, X. Tan, S. Xu, H. Song, B. Wang, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 667–674.
- [10] W. J. Mace, L. Main, B. K. Nicholson, M. Hagyard, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *664*, 288–293.
- [11] M. Cowie, S. K. Dwight, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *198*, C20–C24.
- [12] H. Werner, O. Kolb, R. Feser, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *191*, 283–293.
- [13] C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, M. Sabat, P. Zanello, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 185–198.
- [14] P. V. Broadhurst, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 140–141.
- [15] H. A. Harris, A. D. Rae, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4739–4741.
- [16] J. J. Maj, A. D. Rae, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4278–4280.
- [17] N. L. Cromhout, A. R. Manning, C. J. McAdam, A. J. Palmer, A. L. Rieger, P. H. Rieger, B. H. Robinson, J. Simpson, *Dalton Trans.* **2003**, 2224–2230.
- [18] A. E. Pullen, S. Zeltner, R.-M. Olk, E. Hoyer, K. A. Abboud, J. R. Reynolds, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4420–4426.
- [19] A. E. Pullen, S. Zeltner, R.-M. Olk, E. Hoyer, K. A. Abboud, J. R. Reynolds, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4163–4171.
- [20] K. Kubo, A. Nakao, H. M. Yamamoto, R. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12358–12359.
- [21] G. A. Holloway, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3018–3019.
- [22] D. Heitmann, C. Jones, D. P. Mills, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1877–1882.
- [23] O. P. Lam, S. C. Bart, H. Kameo, F. W. Heinemann, K. Meyer, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3137–3139.
- [24] L. Castro, O. P. Lam, S. C. Bart, K. Meyer, L. Maron, *Organometallics* **2010**, *29*, 5504–5510.
- [25] L. K. Hansen, J. Sieler, P. Strauch, W. Dietzsch, E. Hoyer, *Acta Chem. Scand. A* **1985**, *39*, 571–575.
- [26] T. Arliguie, M. Fourmigué, M. Ephritikhine, *Organometallics* **2000**, *19*, 109–111.
- [27] M. Roger, T. Arliguie, P. Thuéry, M. Fourmigué, M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 594–600.
- [28] F. Guyon, I. V. Jourdain, M. Knorr, D. Lucas, T. Monzon, Y. Mugnier, N. Aavarvari, M. Fourmigué, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2026–2033.
- [29] H. Lund, E. Hoyer, R. G. Hazell, *Acta Chem. Scand. Ser. B* **1982**, *36*, 207–209.
- [30] E. K. Moltzen, K. J. Klabunde, A. Senning, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 391–406.
- [31] R. C. Weast, M. J. Astle, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC, Boca Raton, **1980**.
- [32] C. Camp, V. Mougel, P. Horeglad, J. Pécaut, M. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17374–17377, zit. Lit.