

Schwefelmonoxid als Ligand in kationischen Halbsandwich-Komplexen des Eisens und Rutheniums [1]

Sulfur Monoxide as Ligand in Cationic Halbsandwich Type Complexes of Iron and Ruthenium [1]

Wolfdieter A. Schenk*, Ute Karl, Michael R. Horn und Stefan Müssig

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Z. Naturforsch. **45b**, 239–244 (1990); eingegangen am 26. Oktober 1989

Iron Complexes, Ruthenium Complexes, Sulfur Monoxide

Cationic halbsandwich type iron sulfur monoxide complexes $[\text{cpFe}(\text{L-L})(\text{SO})]^+$ (L-L = dppe, cdpe) and $[\text{cp}^*\text{Fe}(\text{PMe}_3)_2(\text{SO})]^+$ are obtained by transition metal-induced SO transfer from thiirane-1-oxide. With the sterically unhindered fragment $[\text{cpFe}(\text{dmpe})]^+$ a binuclear SO-bridged dication is formed instead. Reaction of $[\text{cpRu}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}]$ (R = Me, Ph) and $[\text{cpRu}(\text{dppe})\text{Cl}]$ with thiirane-1-oxide gives mixtures of the known cations $[\text{cpRuL}_2(\text{SO}_2)]^+$ and $[(\text{cpRuL}_2)_2(\mu\text{-S}_2)]^{2+}$, probably *via* the expected mononuclear SO complexes which disproportionate at low temperature. The more electron-rich cation $[\text{cp}^*\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{SO})]^+$, however, is stable. Reactions with pyridine, PMe_3 , and 3-chloroperbenzoic acid demonstrate that the coordinated SO can be attacked by nucleophiles as well as electrophiles.

Einleitung

Das in freiem Zustand instabile und hochreaktive Schwefelmonoxid [2] kann durch Koordination an Übergangsmetalle stabilisiert werden [3]. Die bisher bekannten einkernigen Komplexe enthalten SO als terminalen Liganden [1, 4–8]. In mehrkernigen Verbindungen tritt SO zwei- [5, 9–15] oder dreifach [16–20] verbrückend auf. Zur Reaktivität dieser Verbindungen liegen noch kaum Untersuchungen vor. Die quadratisch-planaren Komplexe $[\text{IrCl}(\text{PR}_3)_2(\text{SO})]$ addieren CO [5], H_2 und HCl [7], die Carbonylierung eröffnet einen Weg, das Schwefelmonoxid freizusetzen und Abfangreaktionen zuzuführen [21]. Einziges Beispiel für eine Reaktion am koordinierten SO ist die elektrophile Oxidation zu SO_2 , die an einkernigen Komplexen mit 3-Chlorperbenzoesäure [5] oder Disauerstoff [8] erzielt werden kann. Mit zweikernigen Komplexen ist eine analoge Oxidation nur möglich, wenn das SO als Zwei-Elektronen-Ligand fungiert [12, 14, 15].

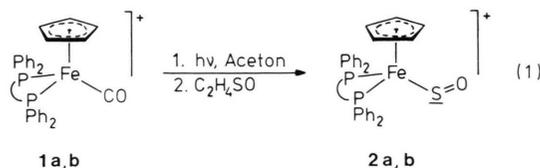
Zwischen Komplexverbindungen von Schwefelmonoxid und Schwefeldioxid besteht eine recht enge Analogie [5]. Nachdem wir gefunden hatten, daß kationische SO_2 -Komplexe gute Elektrophile

sind [22], haben wir in unsere Untersuchungen über SO-Komplexe nun auch kationische Systeme einbezogen, um deren Eignung als elektrophile SO-Übertragungsreagenzien zu erkunden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese der neuen Schwefelmonoxid-Komplexe lehnt sich eng an die der analogen SO_2 -Komplexe an [23]. Als SO-Quelle dient das hierzu bestens bewährte Thiiran-1-oxid [3].

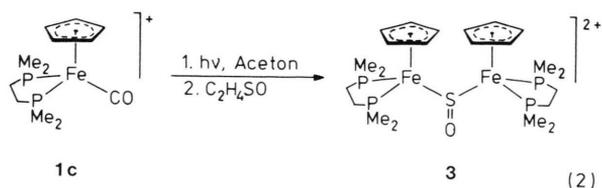
Aus den Carbonylen **1a, b** kann CO photochemisch leicht gegen Aceton ausgetauscht werden [24, 25]. Die als schwarze Rohprodukte isolierbaren Acetonkomplexe reagieren mit Thiiran-1-oxid auch bei 0 °C sofort unter Gasentwicklung zu den olivgrünen SO-Komplexen **2a, b** (Gl. (1)), die als PF_6^- -Salze isoliert werden. Eine analoge Umsetzung mit dem dmpe-Komplex **1c** führte dagegen überraschend zu einem tiefviolettten Produkt, das



a: $\text{Ph}_2\text{P} \text{---} \text{PPh}_2 = \text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$ (dppe)

b: $\text{Ph}_2\text{P} \text{---} \text{PPh}_2 = \text{cis-Ph}_2\text{PCH=CHPPh}_2$ (cdpe)

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. A. Schenk.

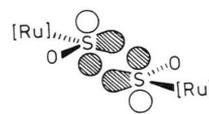


analytisch als der Zweikernkomplex **3** charakterisiert werden konnte (G. (2)). Für eine Verbindung dieser Art sind wie bei μ -ER-Komplexen (E = P, As, Sb, S) zwei valenztautomere Formen möglich [26, 27], eine offene mit planarer Umgebung von E und eine geschlossene mit Metall-Metall-Bindung und pyramidalem E. Typisch für die offene, planare Form ist ein intensiver, langwelliger $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang. Der zu **3** isoelektronische und ebenfalls tiefviolette Mangankomplex $[(\text{cpMn}(\text{CO})_2)_2(\mu\text{-SO})]$ liegt in der offenen Form vor [10], die tiefe Farbigkeit und die Äquivalenz der vier Phosphorkerne legen eine analoge Struktur auch für **3** nahe. Die Bildung von **3** verläuft sicherlich über einen einkernigen SO-Komplex (**2c**), der aber wegen der geringen sterischen Abschirmung durch den kleinen Liganden *dmpe* sofort ein zweites Metallfragment addiert.

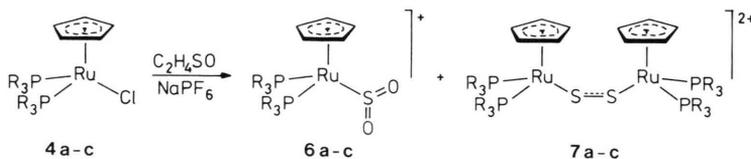
Bei der Umsetzung der Rutheniumverbindungen **4a-c** mit Thiiran-1-oxid und Natriumhexafluorophosphat (Gl. (3)) entstanden tiefgrüne Reaktionsmischungen, die aber nicht die erwarteten SO-Komplexe **5a-c** enthielten. Spektroskopische Messungen (IR, ^1H -, ^{31}P -NMR) ergaben, daß sich vielmehr die von uns kürzlich auf direktem Wege erhaltenen SO_2 -Komplexe **6a-c** [23] und die von Rauchfuss *et al.* synthetisierten tiefgrünen $\mu\text{-S}_2$ -Zweikernkomplexe **7a-c** [28] gebildet hatten. Um einen näheren Einblick in den Ablauf dieser Reaktion zu gewinnen, wurde das bei der Umsetzung

entweichende Gas infrarotspektroskopisch analysiert. Schon bei -40°C entweicht Ethen, SO_2 konnte dagegen auch bei Raumtemperatur nicht nachgewiesen werden. Dies legt nahe, daß der SO_2 -Ligand in **6a-c** in der Koordinationssphäre des Rutheniums aufgebaut wird. Verfolgt man die Reaktion NMR-spektroskopisch, dann findet man zunächst bei -40°C neue Singulets für Cyclopentadienylprotonen bzw. koordiniertes Phosphin eines instabilen Zwischenproduktes, die beim Aufwärmen auf 0°C zugunsten der Signale der Endprodukte **6** und **7** verschwinden. Offenbar handelt es sich bei den Intermediaten um die eigentlich gesuchten SO-Komplexe **5a-c**.

Diese Befunde lassen sich folgendermaßen deuten: SO-Komplexe zeichnen sich, wie ihre tiefe Farbigkeit augenfällig demonstriert, durch einen sehr geringen HOMO-LUMO-Abstand aus [5]. Dadurch eröffnet sich, ähnlich wie bei den isolobalen Stannylene [29], die Möglichkeit zur Bildung mehr oder weniger locker gebundener Dimere.



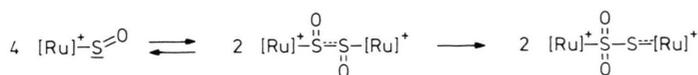
Ebenso wie bei Disulfan-S,S'-dioxiden [30] kann im Dimer ein O-Atom verschoben werden (Gl. (4)), das unsymmetrische Zwischenprodukt liefert dann nach Spaltung der S-S-Bindung und Rekombination die Endprodukte **6** und **7**. Entscheidend für diesen Reaktionsverlauf ist damit wahrscheinlich der größere Kovalenzradius des Rutheniums, der die Dimerisierung im ersten Schritt ermöglicht.



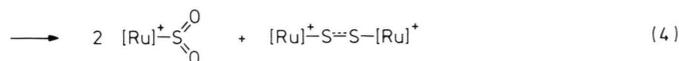
a: $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$

b: $\text{PR}_3 = \text{PMe}_3$

c: $(\text{PR}_3)_2 = \text{dppe}$



5 a - c

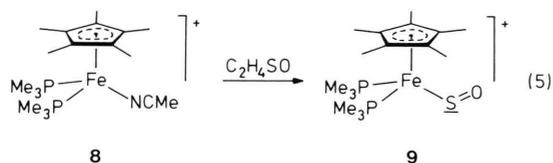


6 a - c

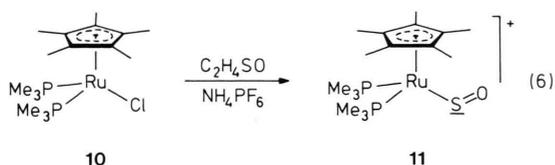
7 a - c



Stabile einkernige Schwefelmonoxid-Komplexe erhält man dagegen wieder in der Reihe der Pentamethylcyclopentadienyl-Komplexe. Zur Synthese der Eisenverbindung **9** bewährt sich als Edukt der Acetonitrilkomplex **8** (Gl. (5)), Cl^- -Abspaltung

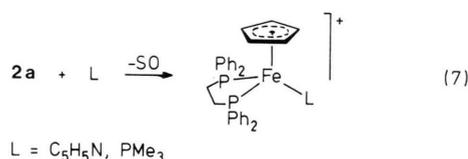


aus **10** liefert problemlos den analogen Rutheniumkomplex **11** (Gl. (6)). Beide Reaktionen verlaufen unter sichtbarer Gasentwicklung, die Produkte fallen wiederum als olivgrüne Kristallpulver an.



Die spektroskopischen Daten der neuen Verbindungen sind in Tab. I zusammengestellt. Die Anwesenheit des SO-Liganden macht sich im Infrarotspektrum durch eine intensive Absorption im Bereich um 1050 cm^{-1} bemerkbar, lediglich der Zweikernkomplex **3** besitzt wie erwartet eine etwas langwelligere SO-Valenzschwingung. Die Kernresonanzdaten gleichen weitgehend denen der analogen SO_2 -Komplexe [23].

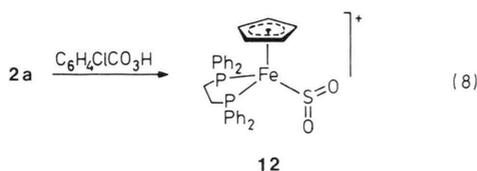
Orientierende Versuche zur Ermittlung der Reaktivität dieser Verbindungen ergaben folgendes Bild. Mit Kohlenmonoxid tritt bei Raumtemperatur keine Umsetzung ein. SO-Verlust nach einem dissoziativen Mechanismus kann daher ausgeschlossen werden. Die stärkeren Nukleophile Pyridin und PMe_3 dagegen verdrängen das SO vom Metall (Gl. (7)), sicherlich über einen direkten nukleophilen Angriff am Schwefel [22]. Im letzten Fall tritt als Nebenprodukt $\text{Me}_3\text{P}=\text{S}$ auf, aller-



Verbindung Nr.	IR (Nujol) $\nu(\text{SO})$ (cm^{-1})	NMR (Aceton- d_6) $\delta(\text{H})$ (Ring) ^a	$\delta(^{13}\text{C})$ C (Ring)	$\delta(^{31}\text{P})$ ^b CH_3 (Ring)
2a	1062	5,90 (s)	80,2 (s)	94,7
2b	1055		95,1 (s)	99,5
3	1016	5,35 (t) ^c	87,6 (s)	13,4
9	1046	1,86 (s) ^d	107,6 (s)	10,6 (s) ^e 15,1
11	1064	1,96 (t) ^f	107,9 (s)	9,7 (s) ^g - 0,6

Tab. I. Spektroskopische Daten der kationischen SO-Komplexe.

^a CH bei **2a**, **3**, CH_3 bei **9**, **11**; ^b PF_6^- : -144,7 (sept), $J(\text{P}-\text{F})$ 708 Hz; ^c $J(\text{P}-\text{H})$ 1,4 Hz; ^d PCH_3 1,54 (vt), $N = 10,5$ Hz; ^e PCH_3 18,9 (vt), $N = 30$ Hz; ^f $J(\text{P}-\text{H})$ 1,3 Hz, PCH_3 1,61 (vt), $N = 10,2$ Hz; ^g PCH_3 17,9 (vt), $N = 36$ Hz.



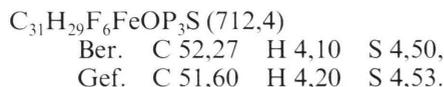
dings in deutlich weniger als der stöchiometrischen Menge. Offenbar findet das hochreaktive SO noch weitere Reaktionspartner in der Lösung. Mit 3-Chlorperbenzoesäure gelingt es, das koordinierte SO in guter Ausbeute zu SO₂ zu oxidieren (Gl. (8)). Damit ist demonstriert, daß auch kationische SO-Komplexe sowohl Nukleophile als auch elektrophile Eigenschaften besitzen. Dies sollte Wege zu ihrem Einsatz als SO-Übertragungsreagenzien eröffnen.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff in gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen wurden nach den zitierten Literaturangaben erhalten. IR: Perkin-Elmer 283, Bruker IFS 25; NMR: Jeol FX 90Q, Bruker WH 90, Bruker AC 200; Standard: ¹H, ¹³C: TMS, ³¹P: 85% H₃PO₄.

[cpFe(dppe)(SO)]PF₆ (**2a**)

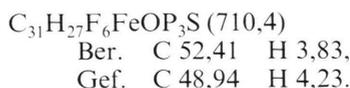
Eine Lösung von 0,69 g **1a** (1,00 mmol) in 250 ml Aceton wird nach [24] bis zur vollständigen Abspaltung des CO bestrahlt (Tauchlampe Philips HPK 125). Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt und der grauschwarze ölige Rückstand sofort mit 0,2 ml Thiiran-1-oxid (3,40 mmol) versetzt. Diese Mischung wird bei 0 °C mit 5 ml Dichlormethan aufgenommen, mit 5 ml Hexan versetzt und auf -30 °C gekühlt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und aus Dichlormethan/Hexan umgefällt. Ausbeute 0,45 g (63%), olivgrünes Kristallpulver, Schmp. 170 °C (Zers.).



[cpFe(cdpe)(SO)]PF₆ (**2b**)

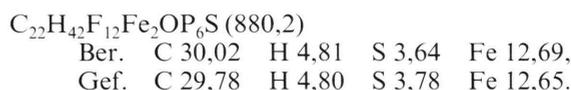
Diese Verbindung erhält man wie oben beschrieben aus **1b** [25] in 54% Ausbeute als olivgrünes

Pulver, das wegen zu geringer Löslichkeit nicht befriedigend gereinigt werden konnte.



[(cpFe(dmpe))₂(μ-SO)](PF₆)₂ (**3**)

Eine Lösung von 0,10 g **1c** [31] (0,23 mmol) in 40 ml Aceton wird bei -40 °C bestrahlt, bis die CO-Absorption bei 1960 cm⁻¹ verschwunden ist. Die Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der tiefrote Rückstand mit 0,6 ml Thiiran-1-oxid, gelöst in 5 ml Dichlormethan, versetzt, dabei schlägt die Farbe sofort nach violett um. Man kühlt auf -20 °C, filtriert den ausgefallenen Niederschlag ab und kristallisiert aus Aceton/Dichlormethan um. Ausbeute 42 mg (42%), tiefviolettes Kristallpulver.



Umsetzung von *[cpRu(PPh₃)₂Cl]* (**4a**) mit Thiiran-1-oxid

Eine Lösung von 0,25 g **4a** [32] (0,35 mmol) in 6 ml Dichlormethan wurde bei -40 °C mit 60 μl Thiiran-1-oxid (0,87 mmol) und 60 mg NaPF₆ (0,36 mmol) versetzt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Freigesetztes Gas wurde mit einem schwachen Stickstoffstrom in eine IR-Küvette überführt und durch Spektrenvergleich mit einer authentischen Probe als Ethen identifiziert. Das Solvens wurde im Vakuum bei -40 °C entfernt und der dunkelbraune Rückstand in CD₂Cl₂ aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. Die zunächst bei -40 °C noch zu beobachtenden Singulets bei 5,32 ppm (¹H) bzw. 34,7 ppm (³¹P) verschwanden beim Erwärmen auf 0 °C zugunsten der Signale von **6a** [23] und **7a** [28], deren Identität durch direkten Vergleich mit authentischen Proben sichergestellt wurde. **6a** konnte zusätzlich durch Kristallisation aus Dichlormethan/Hexan abgetrennt und IR-spektroskopisch identifiziert werden. Entsprechende Umsetzungen mit **4b** und **4c** [33] verliefen analog.

*[cp*Fe(PMe₃)₂(SO)]PF₆* (**9**)

0,30 g **8** [34] (0,57 mmol) werden ohne Lösungsmittel mit 0,10 ml Thiiran-1-oxid (1,45 mmol) in einem evakuierten Gefäß verrührt. Nach 3 h nimmt man in 2 ml THF auf und fällt das Produkt

der Ether. Ausbeute 0,29 g (95%), olivgrünes Kristallpulver, Schmp. 193 °C (Zers.).

$C_{16}H_{33}F_6FeOP_3S$ (536,3)

Ber. C 35,84 H 6,20,

Gef. C 33,74 H 5,99.

$[cp^*Ru(PMe_3)_2(SO)]PF_6$ (**11**)

0,10 g **10** [35] (0,24 mmol), 0,07 g NH_4PF_6 (0,43 mmol) und 0,05 ml Thiiran-1-oxid (0,72 mmol) werden ohne Lösungsmittel in einem evakuierten Gefäß miteinander verrührt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Dann nimmt man bei -50 °C in 2 ml Dichlormethan auf, hebt die klare Lösung mit einer Spritze ab und fällt das Produkt mit Ether aus. Ausbeute 0,07 g (50%), blaßgrünes Kristallpulver, Zers.-P. 187 °C.

$C_{16}H_{33}F_6OP_3RuS$ (581,5)

Ber. C 33,05 H 5,72,

Gef. C 33,22 H 5,99.

Umsetzung von $[cpFe(dppe)SO]PF_6$ (**2a**) mit Pyridin

0,05 g **2a** (0,07 mmol) wurde bei 20 °C in 1 ml Pyridin gelöst. Nach 1,5 h wurden 5 ml Hexan zugegeben, dabei schied sich ein dunkles Öl ab, das nach mehrmaligem Auswaschen mit Hexan schließlich kristallisierte. Es wurde ein schwarzes Pulver erhalten, das im Infrarotspektrum keine SO-Bande, dafür aber typische Absorptionen des Pyridins bei 745 und 695 cm^{-1} aufwies.

Umsetzung von $[cpFe(dppe)(SO)]PF_6$ (**2a**) mit Trimethylphosphin

Eine Lösung von 0,05 g **2a** (0,07 mmol) in 0,5 ml Dichlormethan wurde mit 0,05 ml PMe_3

(0,46 mmol) versetzt und 19 h bei 20 °C stehen gelassen. Dann wurden 2 ml Methanol zugetropft und der dabei ausgefallene Niederschlag aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert. Ausbeute 20 mg (38%), orangefarbenes Kristallpulver.

$C_{34}H_{38}F_6FeP_4$ (740,4)

Ber. C 55,16 H 5,17,

Gef. C 55,20 H 5,42.

Die ^{31}P -NMR-Daten (92,9 (d), 14,2 (t), $J(P-P)$ 52 Hz, CD_2Cl_2) stimmen befriedigend mit den Literaturangaben [36] überein. (In Tab. IV von Lit. [36] wurden die Daten von $[cpFe(dppm)(PMe_3)]^+$ und $[cpFe(dppe)(PMe_3)]^+$ offensichtlich vertauscht.) Ein analog im NMR-Rohr durchgeführter Versuch ließ erkennen, daß außerdem $Me_3P=S$ gebildet wurde.

Oxidation von $[cpFe(dppe)(SO)]PF_6$ (**2a**) mit 3-Chlorperbenzoesäure

Eine Lösung von 0,05 g **2a** (0,07 mmol) in 2 ml Dichlormethan wurde bei -30 °C langsam mit einer Lösung von 12 mg (0,07 mmol) wasserfreier 3-Chlorperbenzoesäure in 3 ml Dichlormethan versetzt. Dabei hellte sich die Farbe langsam nach orange auf. Nach Einengen auf 2 ml und Fällen mit Ether fiel ein orangefarbenes Pulver an, das durch Spektrenvergleich (IR, ^{31}P -NMR) als der SO_2 -Komplex **12** [6, 23] identifiziert wurde. Ausbeute 37 mg (73%).

Den Firmen Degussa AG und Hoechst AG, Werk Knapsack, danken wir für wertvolle Chemikalienspenden. Diese Arbeit wurde finanziell von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

- [1] VII. Mitteil. der Reihe „Schwefelmonoxid-Komplexe“. VI. Mitteil.: W. A. Schenk und U. Karl, Z. Naturforsch. **44b**, 988 (1989).
- [2] P. W. Schenk und R. Steudel, Angew. Chem. **77**, 437 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 402 (1965); Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Schwefel, Ergänzungsband 3 (Schwefeloxide), S. 40 ff., Springer, Berlin (1980).
- [3] Übersicht hierzu: W. A. Schenk, Angew. Chem. **99**, 101 (1987); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **26**, 98 (1987).
- [4] W. A. Schenk, J. Leissner und C. Burschka, Angew. Chem. **96**, 787 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 806 (1984).
- [5] W. A. Schenk, J. Leissner und C. Burschka, Z. Naturforsch. **40b**, 1264 (1985).
- [6] W. A. Schenk und S. Müssig, J. Organomet. Chem. **320**, C 23 (1987).
- [7] W. A. Schenk und J. Leissner, Z. Naturforsch. **42b**, 967 (1987).
- [8] I. P. Lorenz, W. Hiller und M. Conrad, Z. Naturforsch. **40b**, 1383 (1985).
- [9] M. Höfler und A. Baitz, Chem. Ber. **109**, 3147 (1976).
- [10] I. P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller und K. Haug, Angew. Chem. **97**, 234 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24**, 228 (1985).
- [11] M. Herberhold und R. Schmidkonz, J. Organomet. Chem. **308**, 35 (1986).
- [12] I. P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller und M. Conrad, J. Organomet. Chem. **316**, 121 (1986).
- [13] C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli und M. Sabat, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1985**, 1024; idem, Inorg. Chem. **25**, 4617 (1986).
- [14] C. L. Lee, G. Besenyei, B. R. James, D. A. Nelson und M. A. Lilga, J. Chem. Soc. Chem. Commun.

- 1985, 1175; G. Besenyei, C. L. Lee, J. Gulinski, S. J. Rettig, B. R. James, D. A. Nelson und M. A. Lilga, *Inorg. Chem.* **26**, 3622 (1987).
- [15] C. S. Browning und D. H. Farrar, *Organometallics* **8**, 813 (1989).
- [16] L. Markó, B. Markó-Monostory, T. Madach und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **92**, 225 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 226 (1980).
- [17] A. Winter, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **234**, 337 (1982).
- [18] I. P. Lorenz und J. Messelhäuser, *Z. Naturforsch.* **39b**, 403 (1984).
- [19] J. E. Hoots, D. A. Lesch und T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **23**, 3130 (1984).
- [20] A. Müller, E. Krickemeier, R. Jostes, H. Bögge, E. Diemann und U. Bergmann, *Z. Naturforsch.* **40b**, 1715 (1985).
- [21] W. A. Schenk und J. Leissner, *Z. Naturforsch.* **42b**, 799 (1987).
- [22] W. A. Schenk und U. Karl, *Z. Naturforsch.* **44b**, 993 (1989).
- [23] W. A. Schenk, U. Karl und M. R. Horn, *Z. Naturforsch.* **44b**, 1513 (1989).
- [24] D. Sellmann und E. Kleinschmidt, *J. Organomet. Chem.* **140**, 211 (1977).
- [25] D. Sellmann und W. Weber, *J. Organomet. Chem.* **304**, 195 (1986).
- [26] G. Huttner und K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* **19**, 406 (1986); G. Huttner, *Pure Appl. Chem.* **58**, 585 (1986).
- [27] H. Braunwarth, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **100**, 731 (1988); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27**, 698 (1988).
- [28] J. Amarasekera, T. B. Rauchfuss und S. R. Wilson, *Inorg. Chem.* **26**, 3328 (1987).
- [29] A. H. Cowley und N. C. Norman, *Progr. Inorg. Chem.* **34**, 1 (1986).
- [30] F. Freeman, *Chem. Rev.* **84**, 117 (1984).
- [31] S. G. Davies und S. J. Simpson, *J. Organomet. Chem.* **268**, C53 (1984).
- [32] M. I. Bruce, C. Hameister, A. G. Swincer, R. C. Wallis und S. D. Ittel, *Inorg. Synth.* **21**, 78 (1982).
- [33] P. M. Treichel und D. A. Komar, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **10**, 205 (1980).
- [34] D. Catheline und D. Astruc, *J. Organomet. Chem.* **269**, C33 (1984).
- [35] T. D. Tilley, R. H. Grubbs und J. E. Bercaw, *Organometallics* **3**, 274 (1984).
- [36] H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **320**, 145 (1987).