

Utilisation des ligands aminophosphinephosphinites en hydroformylation catalysée par le rhodium: amélioration de l'énantioselectivité par synthèse selective des hydrures $\text{RhH}(\text{CO})_2\text{L}_2^*$

Y. Pottier, A. Mortreux et F. Petit

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, UA CNRS 402, ENSC Lille, USTL Flandres Artois BP108 59652 Villeneuve d'Ascq (France)

(Reçu le 15 décembre 1988)

Abstract

Asymmetric hydroformylation of styrene by rhodium catalysts modified with aminophosphinephosphinite ligands has been studied. Use of either $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}/\text{L}_2^*$ mixture or RhClCOL_2^* in electroreduction under CO/H_2 , gives interesting results in respect of regio- ($\text{PhCHMeCHO}/\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$) and enantio-selectivity when the ligands $(1R,2S)\text{-PPh}_2\text{NMeCHMeCHPhOPPh}_2$ and $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{N}(\text{Me})\text{PPh}_2)\text{-HCH}_2\text{OPPh}_2$ (e.e. > 30%) are used.

^1H and ^{31}P NMR spectroscopy has indicated the occurrence of the $\text{RhH}(\text{CO})_2\text{L}_2^*$ hydride precursor, suggested to be responsible for catalysis. It is a trigonal complex having an aminophosphine function in a *trans* position to the hydrogen, the equatorial position being occupied by the (P–O) group and the two CO moieties.

Résumé

L'hydroformylation asymétrique du styrène a été étudiée sur des complexes modifiés par des ligands aminophosphinephosphinites $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Me})\text{CH}(\text{R})\text{-CH}(\text{R}')\text{OPPh}_2$.

L'utilisation de la combinaison $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}/\text{L}_2^*$ ou de la réduction électrochimique de complexes RhClCOL_2^* ont permis d'obtenir des résultats encourageants tant du point de vue de la régiosélectivité que de l'énantioselectivité dans le cas des ligands L-EPHOS et L-ValNOP (e.e. > 30%).

La structure de l'hydruire $\text{RhH}(\text{CO})_2\text{L}_2^*$ précurseur supposé responsable de la catalyse a été mise en évidence par RMN du proton et du ^{31}P . Celle-ci correspond à une bipyramide à base triangulaire dans laquelle la fonction aminophosphine du ligand est en position *trans* par rapport à l'hydrogène, les positions équatoriales étant occupées par la fonction phosphinite et deux molécules de CO.

Introduction

La plupart des synthèses asymétriques utilisant la catalyse homogène par les complexes de métaux de transition nécessitent l'emploi de ligands chiraux souvent difficiles d'accès. Ainsi, par réaction d'hydroformylation du styrène, des composés du platine associés à l'étain et modifiés par la DIPHOL ont permis récemment l'obtention de rendements optiques élevés [1,2].

Par ailleurs, l'utilisation de complexes rhodiés chiraux ne s'est révélée jusqu'à présent que peu efficace (e.e. $\approx 25\%$) bien que le rhodium présente une régiosélectivité en aldéhyde branchée supérieure à celle du platine [3].

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'étude de la synthèse catalytique de l'hydratropaldéhyde à l'aide de ligands aminophosphinephosphinites $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Me})\text{CH}(\text{R})\text{CH}(\text{R}')\text{OPPh}_2$ (AMPP), déjà utilisés avec succès dans d'autres réactions catalytiques asymétriques [4].

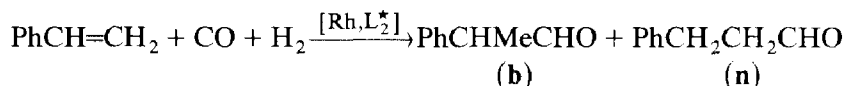
Résultats et discussion

Nous avons donc cherché à synthétiser des complexes rhodiés du type $\text{RhH}(\text{CO})_2\text{L}_2^*$, décrits dans la littérature comme étant les précurseurs du cycle catalytique d'hydroformylation [5,6]. Cette synthèse peut être envisagée selon plusieurs protocoles expérimentaux, à savoir:

- la réaction directe du mélange CO/H_2 sur les complexes RhClCOL_2^*
- l'échange de ligand entre le complexe RhHCOL_3 ($\text{L} = \text{PPh}_3$) et un ligand chiral L_2^* , méthode préconisée par PINO [7],
- l'électroréduction des complexes RhClCOL_2^* en présence du mélange CO/H_2 .
- la réaction cluster $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ sur le ligand L_2^* en présence de ce même mélange.

Ces deux dernières approches sont par ailleurs inédites pour ce qui concerne leur utilisation en réaction d'hydroformylation.

Les deux premières méthodes ont d'abord été utilisées en réaction d'hydroformylation du styrène pour une comparaison de réactivité et sélectivité entre un ligand bidentate diphosphiné classique (DIOP) et un ligand aminophosphinite représentatif, la L-EPHOS ((1*R*,2*S*)- $\text{PPh}_2\text{NMeCHMeCHPhOPPh}_2$).



Les résultats consignés dans le Tableau 1 montrent que l'utilisation directe des complexes RhClCOL_2^* est particulièrement néfaste à l'énantiosélectivité, la formation d'HCl au cours du processus de formation de l'espèce active hydrure pouvant en être la cause.

L'échange de ligand dans le mélange hydrure $\text{RhHCOL}_3\text{-L}_2^*$ permet de pallier cet inconvénient et montre que l'équilibre d'échange est déplacé vers la formation d'un complexe rhodié ligandé par l'aminophosphinephosphinite. Toutefois, la présence de triphénylphosphine dans le milieu ne peut que constituer un inconvénient dans la mesure où ce ligand achiral doit conduire à des productions parallèles d'aldéhyde racémique.

Des synthèses de précurseurs catalytiques dans des conditions telles que ce ligand étranger soit absent ont ainsi été recherchées.

Tableau 1

Hydroformylation asymétrique du styrène sur catalyseurs RhClCOL_2^* et $\text{RhHCOL}_3 + \text{L}_2^*$ ^{a,b}

Essai	Catalyseur	L_2^*/Rh	Temps de réaction (h)	Conversion (%)	b/n	e.e.(%) (conf.)
1	$\text{RhClCO}((-)\text{DIOP})$	1	160	89	13.1	8 (R)
2	$\text{RhClCO}((-)\text{DIOP})$	2	234	17.3	1.9	15.8 (R)
3	$\text{RhClCO}(\text{L-EPHOS})$	1	94	23	19.8	2.4 (R)
4	$\text{RhClCO}(\text{L-EPHOS})$	2	119	51	24.6	1.3 (R)
5	$\text{RhHCOL}_3 + 4 (-)\text{DIOP}$	4	48	44	2.2	18.2 (R)
6	$\text{RhHCOL}_3 + 4 \text{L-EPHOS}$	4	90	90	8.1	18.8 (R)

^a $\text{L} = \text{PPh}_3$, ^b $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$, P 12 atm, T 40 °C, $[\text{Rh}]$ $2.86 \times 10^{-3} \text{ M}$, styrène/Rh 400, solvant benzène (15 cm^3). ^c Rapport aldéhyde branchée/aldéhyde linéaire. ^d Déterminé suivant la méthode de Consiglio [8].

Une première méthode a consisté à envisager l'électroréduction à potentiel cathodique imposé des complexes RhClCOL_2^* selon un protocole déjà décrit pour RhCOL_3^+ [9], en présence du mélange CO/H_2 , dans une cellule en verre à compartiment non séparés, les électrodes étant respectivement en platine (cathode) et en fer (anode soluble). De manière à solubiliser le complexe d'une part, et d'autre part assurer une conductivité suffisante du milieu d'électrolyse (réalisée sans sel de fond pour éviter la destruction des espèces catalytiques), les électrolyses ont été menées dans un mélange $\text{C}_6\text{H}_6/\text{MeCN}$ (80/20) à un potentiel de réduction contrôlé par une électrode de référence et fixé à -1.2 V (vs. Ag/AgCl) après étude voltampérométrique préalable. Après passage de 2 moles d'électrons par atome de rhodium, la solution est transférée sous azote dans l'autoclave. Après élimination de l'acétotriple, la réaction est finalement conduite dans le benzène dans les conditions opératoires habituelles.

Les résultats obtenus à l'aide de ces complexes électroréduits sont reportés dans le Tableau 2.

Ce nouveau mode de génération de l'espèce hydrure permet d'obtenir une augmentation conséquente de l'excès énantiomérique lorsque la L-EPHOS est utilisée à la place de la DIOP.

Tableau 2

Hydroformylation asymétrique du styrène en présence de complexes RhClCOL_2^* électroréduits^{a,b}

Essai	L_2^*	L_2^*/Rh	Temps de réaction (h)	Conversion (%)	b/n	e.e. (%) (conf.)
7	L-EPHOS	1	72	76	9.5	16.3 (R)
8	L-EPHOS	2	111	63	9.1	30.9 (R)
9	L-EPHOS	3	97	66	8	30.6 (R)
10	L-EPHOS	4	122	76.6	10.4	23 (R)
11	L-EPHOS	2	116	15.5	2.7	16.1 (R)
12	$(-)\text{DIOP}$	1	115	82.5	4.3	12.2 (R)
13	$(-)\text{DIOP}$	2	138	73.5	1.75	18.3 (R)

^a Conditions d'électrolyse: CO/H_2 1/1 (1 atm), T 40 °C, temps, environ 1 h pour $2e^-/\text{Rh}$.

^b Conditions catalytiques identiques au Tableau 1, l'ajout de ligand pour $\text{L}_2^*/\text{Rh} > 1$ est effectué après évaporation de la solution électroréduite. ^c $P(\text{CO} + \text{H}_2)$ 45 atm.

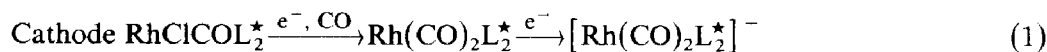
Tableau 3

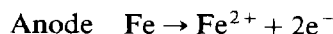
Hydroformylation asymétrique du styrène sur catalyseurs $Rh_4(CO)_{12} + L_2^*$ ^a

Essai	L_2^*	L_2^*/Rh	Temps de réaction (h)	Conversion (%)	b/n	e.e. (%) (Conf.)
14	(-)-DIOP	1	96	70	1.6	17.8 (R)
15	(-)-DIOP	1.5	91	66	2.4	17.9 (R)
16	(-)-DIOP	2	120	59	2.3	17.4 (R)
17	L-EPHOS	1	60	87	6.2	23.9 (R)
18	L-EPHOS	1.5	96	86	7.1	30.3 (R)
19	L-EPHOS	2	64	64	7.5	26.3 (R)

^a Conditions identiques à celle du Tableau 1.

Quel que soit le complexe de départ, la formation des espèces hydrures peut s'expliquer selon l'eq. 1 et 2 [9-14] mettant en évidence la production du



$$\Downarrow$$


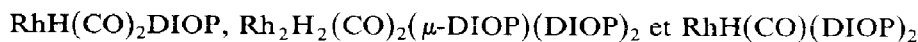
dimère $[Rh(\mu-CO)COL_2^*]_2$ qui sous H_2 permettrait l'obtention des espèces hydrure.

Cette proposition peut être confirmée par la mise en oeuvre de réactions mettant en jeu le cluster $Rh_4(CO)_{12}$ en tant que précurseur. Il a été en effet montré récemment [16] que la réaction du ligand DIOP sur ce cluster fournissait sélectivement le dimère $[Rh(\mu-CO)(CO)(DIOP)]_2$. Si l'hypothèse précédente s'avérait exacte, l'interaction $Rh_4(CO)_{12}/L_2^* + (CO/H_2)$ devrait donner lieu à des résultats similaires aux précédents en réaction d'hydroformylation.

La comparaison L-EPHOS/(-)-DIOP a donc été poursuivie en utilisant comme précurseur catalytique le cluster $Rh_4(CO)_{12}$, auquel la quantité de ligand L_2^* est ajoutée in situ avant la réaction catalytique (Tableau 3).

La similitude des résultats obtenus en catalyse à partir des complexes chlorés électroréduits et du cluster permet de suggérer que les espèces obtenues par ces deux voies sont identiques, et que ces techniques doivent donner des solutions de complexes présentant des analyses spectrales semblables.

Ainsi, l'addition de 4 équivalents de ligand L_2^* à $Rh_4(CO)_{12}$ sous azote conduit à la formation de dimères correspondant à la formule $[Rh(\mu-CO)COL_2^*]_2$ [15,16]. La réaction ultérieure avec le mélange $CO + H_2$ à température ordinaire donne dans le cas du ligand DIOP un mélange d'hydrures mis en évidence par RMN ^{31}P , en équilibre avec le dimère. Ces hydrures donnent plusieurs multiplets situé entre 15 et 30 ppm, correspondant selon Hughes et coll. [17] à 3 formes distinctes:



Par contre (Fig. 1), les spectres de RMN ^{31}P et 1H relatifs au complexe obtenu à partir du ligand L-EPHOS laissent apparaître la présence d'un hydrure majoritaire en équilibre avec le dimère.

L'analyse RMN du ^{31}P non découplé du proton donne un couplage $^2J(PH)$ de 100 Hz à 106 ppm correspondant au groupe P-(N), tandis que le signal du

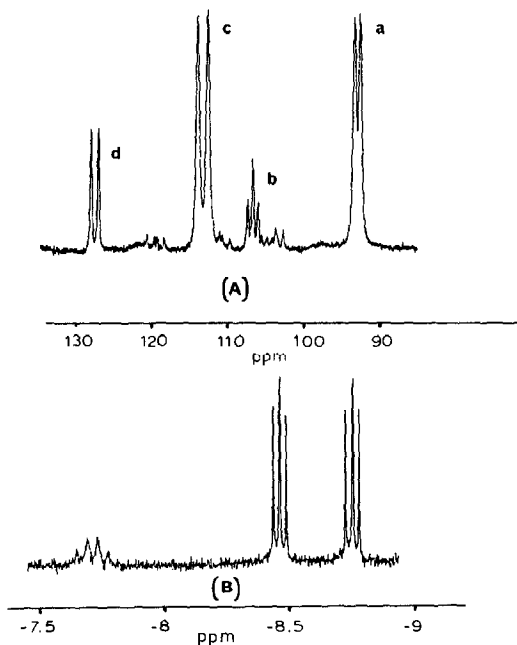
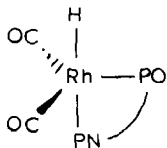


Fig. 1. Spectres de RMN du mélange $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ + LEPHOS traité par CO/H_2 . (A): spectre de RMN ^{31}P ; les signaux a et b sont affectés du dimère et les b et d à l'hydrure (P-N et P-O, respectivement). (B): spectre de RMN ^1H (400 MHz) du même mélange, mettant en évidence les couplages $^1J(\text{RhH})$ et $^2J(\text{PP})$. Les signaux compris entre -7.6 et -7.8 ppm n'ont pas été affectés à une structure définie.

phosphore P-(O) demeure inchangé, indiquant une valeur possible du couplage inférieure à 10 Hz, soit une position *cis* du phosphore par rapport à l'hydrogène.

Le spectre de RMN ^1H mieux défini que le précédent, confirme cette hypothèse, et montre un couplage d'environ 10 Hz caractéristique de cette situation [18,19]. Compte tenu de l'unicité des signaux, une structure trigonale est proposée pour ce complexe:



Il est intéressant de préciser que l'étude spectroscopique des solutions électroréduites du complexe $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{L-EPHOS})$ donne des spectres rigoureusement identiques aux précédents, ce qui montre le bien fondé de l'hypothèse selon laquelle l'électroréduction en présence de CO/H_2 conduit au mélange dimère/hydrure.

Il est probable que l'unicité de structure observée avec le complexe hydrure aminophosphinephosphinite soit en partie responsable de l'énantioselectivité observée et ce bon comportement nous a incité à tester une série de ligands aminophosphinephosphinites en présence de $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ (Tableau 4).

Il ressort que le ligand ValNOP est aussi performant que la L-EPHOS; donc d'autres ligands AMPP pourraient être au moins aussi énantioselectifs.

Tableau 4

Hydroformylation asymétrique du styrène sur catalyseurs $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12} + \text{L}_2^*$: étude comparative des aminophosphine-phosphinites (AMPP)

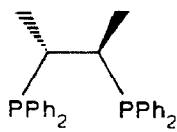
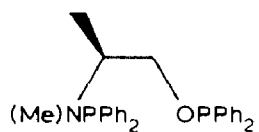
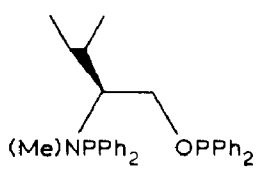
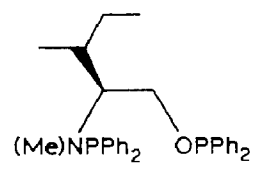
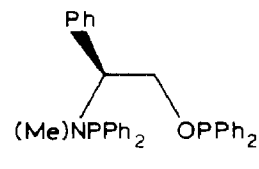
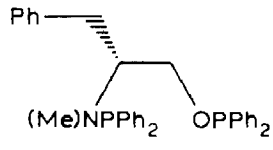
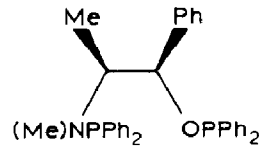
Ligand	Structure	Temps de réaction (h)	Conversion (%)	b/n	e.e. (%) (Conf.)
(<i>S,S</i>)-Chiraphos		72.5	98.5	44	25.3 (<i>R</i>)
(<i>S</i>)-AlaNOP		140	87.5	14.6	6.8 (<i>R</i>)
(<i>S</i>)-ValNOP		165	82	16	30.6 (<i>R</i>)
(<i>S</i>)-IleNOP		47.5	91.5	11.5	7.9 (<i>R</i>)
(<i>S</i>)-PheNOP		145	71.5	12	1.8 (<i>R</i>)
(<i>R</i>)-PheGlyNOP		260	97	18	3.8 (<i>S</i>)
L(+)-EPHOS		96	85.5	7.1	30.3 (<i>R</i>)

Tableau 4 (suite)

Ligand	Structure	Temps de réaction (h)	Conversion (%)	b/n	e.e. (%) (Conf.)
$\psi(+)$ -EPHOS		70	21	7.1	6.7 (<i>S</i>)
(<i>S</i>)-ProNOP		47	98	9.6	14.8 (<i>R</i>)
(2 <i>S</i> ,4 <i>R</i>)-EProNOP		23	78	7.3	0.2 (<i>R</i>)
(2 <i>S</i> ,4 <i>R</i>)-BuProNOP		72	54.5	4.5	1.3 (<i>R</i>)
(<i>R</i> , <i>S</i>)-(-)DIOP		93	77.5	1.8	17.7 (<i>R</i>)

^a Conditions: styrène/Rh 400, [Rh] 2.86×10^{-3} M, solvant benzène, $P(\text{CO}) = \text{H}_2$ 12 atm, T 40 °C, P/Rh = 3.

Par ailleurs, parmi les ligandes possédant deux centres d'asymétrie, les deux centres interviennent dans l'induction asymétrique: tous les ligandes de configurations *S* induisent un centre d'asymétrie dans le produit hydratropaldéhyde de configuration *R*. Par contre, si l'on compare les deux ligands L(+)-EPHOS (1*R*,2*S*) et ψ -(+)-EPHOS (1*S*,2*S*), il est aussi constaté que la configuration *S* du carbone

groupes phosphinite dans le second ligand induit une configuration inverse du groupe P–N.

Cette observation laisse à penser qu'un groupement phosphinite chiral induit une configuration identique à celle du carbone chiral qui le porte. Des manipulations complémentaires sont actuellement en cours pour étayer l'hypothèse avancée.

Conclusion

De cette étude, il apparaît que parmi les techniques de mise en oeuvre des complexes [Rh–AMPP] en catalyse d'hydroformylation, l'utilisation du cluster $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ comme précurseur ou l'électroréduction de complexes RhClCOL_2^* ont des performances équivalentes, bien supérieures à toutes celles mises en oeuvre habituellement pour cette réaction. Dans ces deux cas, l'étude spectroscopique du système initiateur de la réaction révèle la présence d'un dimère en équilibre avec l'hydruire $\text{RhH}(\text{CO})_2\text{L}_2^*$.

Dans ce complexe de structure trigonale, le groupement P–N se trouve coordonné spécifiquement en position *trans* par rapport à l'hydrogène, et la structure unique ainsi obtenue est probablement responsable de la bonne énantiosélectivité observée sur ces complexes rhodiés (e.e. > 30%) avec les ligands L-EPHOS et ValNOP.

Partie expérimentale

Les analyses CPV ont été réalisées sur un appareil Girdel 3000 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (colonne capillaire en silice fondue CP SIL 5 d'une longueur de 25 m).

Les spectres RMN ^{31}P et ^1H ont été enregistrés sur Brücker WP 80 et WP 400.

Les spectres IR ont été tirés sur Perkin–Elmer 680 PE 3500 Data Station.

Le pouvoir rotatoire des échantillons de phényl-2 propanal a été mesuré sur polarimètre Perkin–Elmer 141.

Les AMPP ont été synthétisées selon un mode opératoire précédemment décrit [4]. Les complexes rhodiés ont été préparés sous azote avant utilisation. Toutes les manipulations en présence de rhodium ont été conduites sous azote.

RhClCO(L-EPHOS)

Le complexe est préparé par action de la L-EPHOS sur le dimère $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ et analysé par RMN ^{31}P . Le spectre présente 4 doublets de doublets correspondant à deux isomères plan carrés dans lesquels le groupe P–N est *trans* par rapport à CO: $\delta(\text{P(N)})$ 95.7 ppm, ($^1J(\text{Rh–P(N)})$ 180.2 Hz, $^2J(\text{P–P})$ 33.5 Hz; $\delta(\text{P(O)})$ 111.6 ppm, $^1J(\text{Rh–P(O)})$ 145.7 Hz, $^2J(\text{P–P})$ 33.5 Hz ou *trans* par rapport à Cl: $\delta(\text{P–(N)})$ 90.1 ppm, $^1J(\text{Rh–P(N)})$ 140.8 Hz, $^2J(\text{P–P})$ 33.5 Hz; $\delta(\text{P–(O)})$ 128.7 ppm, $^1J(\text{Rh–P(O)})$ 181.2 Hz; $^2J(\text{PP})$ 33.5 Hz).

Rh₄(CO)₁₂ + 4 L-EPHOS

Le cluster et le ligand sont mis en solution dans le toluène deutérié sous CO/H₂ (1/1) à pression atmosphérique puis transférés sous CO + H₂ dans un tube RMN de diamètre 1 cm pour analyse ^{31}P , ou de 5 mm pour analyse ^1H .

L'analyse du spectre RMN ^{31}P { ^1H } révèle la présence du dimère $\delta(\text{P(O)})$ 113.25 ppm, $^1J(\text{Rh–P(O)})$ 245 Hz (multiplet), $\delta(\text{P(N)})$ 93 ppm, $^1J(\text{Rh–P(N)})$ 115 Hz

(multiplet), et de l'hydrure $\delta(\text{P}(\text{O}))$ 127.7, $^1J(\text{Rh}-\text{P}(\text{O}))$ 158.94 Hz, $^2J(\text{P}-\text{P})$ 21.3 Hz (doublet de doublet), $\delta(\text{P}(\text{N}))$ 106.4 ppm, $^1J(\text{Rh}-\text{P}(\text{N}))$ 106.7 Hz, $^2J(\text{P}-\text{P})$ 21.3 Hz (doublet of doublets).

La présence du groupe Rh-H est confirmée par RMN ^{31}P , ^1H non découplé: $\delta(\text{P}(\text{N}))$ 106.4 ppm; $^2J(\text{P}-\text{H})$ 112 Hz, et par RMN ^1H : δ -8.6 ppm (octuplet). $^1J(\text{Rh}-\text{H})$ 10.1 Hz, $^2J(\text{cis P}-\text{H})$ 9.94 Hz, $^2J(\text{trans P}-\text{H})$ 115.9 Hz.

Electroréduction dans l'acétonitrile

Les réductions électrochimiques sont effectuées dans un mélange benzène/acétonitrile (80-20) dans une cellule en verre non compartimentée, à la température de 40 °C sous atmosphère de CO + H₂ (1/1) en l'absence de sel de fond. La cathode est constituée par un panier de platine cylindrique et l'anode par une plaque de fer cylindrique. Le potentiel de réduction est fixé à -1.2 V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl.

Le catalyseur (1 mmol) est mis en solution dans 60 cm³ de solvant et la coulométrie à potentiel cathodique imposé (-1.2 V par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl) est arrêtée après passage de 2 mol d'électrons par atome de rhodium. La solution est ensuite transférée dans un tube de Schlenk ou dans l'autoclave et le solvant est évaporé sous vide. Le catalyseur est ensuite utilisé en hydroformylation asymétrique selon le protocole habituel.

Mise en oeuvre d'une réaction d'hydroformylation

L'hydroformylation du styrène est conduite dans un autoclave à double enveloppe en acier inoxydable de 250 cm³.

Le catalyseur (0.05 mM) est dissout dans 15 cm³ de benzène sous azote, l'oléfine est ajoutée (2.08 g, 20 mmol) et le mélange est transféré sous azote dans l'autoclave. Après introduction du mélange CO/H₂ à la pression donnée, le réacteur est thermostaté à 40 °C. L'agitation est déclenchée et les prises d'échantillon analysées par CPV.

Remerciements

Nous remercions vivement le Ministère de la Recherche et de la Technologie pour son aide financière dans le cadre du Greco CO.

Bibliographie

- 1 G. Consiglio, P. Pino, L.I. Flowers, C.U. Pittman, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1983) 612.
- 2 G. Parinello, J.K. Stille, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 7122.
- 3 G. Consiglio, P. Pino, Topics Curr. Chem., 105 (1982) 77.
- 4 A. Mortreux, F. Petit, G. Buono, G. Peiffer, Bull. Soc. Chim. Fr., 4 (1987) 631.
- 5 D. Evans, J.A. Osborn, G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A, (1968) 3133.
- 6 W.R. Moser, C.J. Papile, D.A. Brannon, R.A. Duwell, S.J. Weininger, J. Mol. Catal., 41 (1987) 271.
- 7 C. Salomon, G. Consiglio, C. Botteghi, P. Pino, Chimia, 27 (1973) 215.
- 8 G. Consiglio, P. Pino, L.I. Flowers, C.U. Pittman, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1983) 612.
- 9 G. Zotti, S. Zecchin, G. Pilloni, J. Organomet. Chem., 246 (1983) 61.
- 10 D.C. Olson, W. Keim, Inorg. Chem., 8 (1963) 2028.
- 11 G. Pilloni, S. Valcher, M. Martelli, J. Electroanal. Chem., 40 (1972) 63.
- 12 G. Pilloni, E. Vecchi, M. Martelli, J. Electroanal. Chem., 45 (1973) 483.
- 13 J.A. Sofranko, R. Eisenberg, J.A. Kampmeier, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 1042.

- 14 A.J. Kunin, E.J. Nanni, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 1852.
- 15 B.R. James, D. Mahajan, S.J. Rettig, G.M. Williams, *Organometallics*, 2 (1983) 1452.
- 16 R. Mutin, W. Abboud, J.M. Basset, D. Sinou, *J. Mol. Catal.*, 33 (1985) 47.
- 17 O.R. Hughes, D.A. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1982) 6636.
- 18 J. Otto, L.M. Venanzi, C.A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.*, 291 (1985) 89.
- 19 P. Janser, L.M. Venanzi, F. Bachechi, *J. Organomet. Chem.*, 296 (1985) 229.