

## Dérivés cycliques de l'acide carbonimidodithioïque en tant que source de carbène: fragmentation de ces ligands lors de leur coordination à un complexe trinuécléaire de ruthénium

Corinne Renouard, Helen Stöckli-Evans, Georg Süss-Fink \*

*Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, Neuchâtel, Switzerland*

Received 16 August 1994

### Abstract

Cyclic carbonimidodithioic acid derivatives were found to undergo fragmentation upon thermal reaction with  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  to give thiolate and aminocarbene fragments which are coordinated to the trinuclear Ru framework, with substitution of two carbonyls and opening of one Ru–Ru bond.

### Résumé

Les dérivés cycliques de l'acide carbonimidodithioïque subissent une fragmentation sous réaction thermique avec le  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  pour donner des fragments thiolate et aminocarbène qui se coordinent à l'entité trinuécléaire de Ru, avec la substitution de deux carbonyles et l'ouverture d'une liaison Ru–Ru.

**Keywords:** Ruthenium; Aminocarbene fragments; Thiolate fragments

### 1. Introduction

Le complexe trinuécléaire  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  manifeste une réactivité très variée vis-à-vis de systèmes trifonctionnels dérivés de l'acide carbonique. Une étude systématique comprend des carbamates, des urées, des guanidines et des thiourées [1] (Fig. 1).

Carbamates, guanidines et isourées se coordonnent par réaction thermique avec  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  au coeur métallique avec transfert d'atome d'H et substitution de trois groupes CO pour donner des complexes de type  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-NRCRX})]$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{NH}$ ) [2]. Les urées réagissent de la même façon pour donner des complexes de type  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})\text{-}\{\mu_3\text{-}\eta^2\text{-NHC(O)NHR}\}]$  [3]; il s'est avéré par la suite que l'atome d'O de la fonction uréato est lié de façon  $\eta^1$ , tandis qu'un atome d'N est lié de façon  $\eta^2$  et non inversement comme escompté originalement [4]. Les thiourées

et les dérivés *N,N'*-disubstitués donnent les complexes  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})\text{-}\{\mu_3\text{-NRC(S)NHR}\}]$  dans lesquels l'atome d'S est coordonné  $\eta^2$  tandis qu'un groupement NR est lié de façon  $\eta^1$  [3]. Le dérivé *N,N'*-diéthylique donne, dans des conditions plus forcées, aussi accès à des clusters tétra- et hexanucléaires contenant des ligands carbéniques:  $[\text{Ru}_4(\text{CO})_7(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_4\text{-S})_2\{\text{C}(\text{NH}^t\text{Et})_2\}]$  [5],  $[\text{Ru}_4(\text{CO})_6(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_4\text{-S})_2\{\text{C}(\text{NH}^t\text{Et})_2\}]$  [5] et  $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{14}(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-S})\text{-}(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-EtNCNH-Et})\text{-}(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-EtNC(S)NH}^t\text{Et})]$  [6]. Le dérivé *N,N'*-diisopropylique donne, dans des conditions forcées, les complexes tétranucléaires  $[\text{Ru}_4(\text{CO})_7(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_4\text{-S})_2\{\text{C}(\text{NH}^i\text{Pr})_2\}]$  et  $[\text{Ru}_4(\text{CO})_6(\mu_2\text{-CO})_3(\mu_4\text{-S})_2\{\text{C}(\text{NH}^i\text{Pr})_2\}]$  [5] et la di-ter-butylthiourée des clusters résultants d'une activation C–H d'un groupement Me,  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-CH}_2\text{CMe}_2\text{NHCNH}^t\text{Bu})]$  et  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})\text{-}\{\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{CMe}_2\text{NHCNH}^t\text{Bu})\}]$  [5]. La chimie la plus riche est manifestée par la tétraméthylthiourée qui réagit avec le  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  selon les conditions pour donner les clusters tétranucléaires,  $[\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_7(\mu_4\text{-}$

\* Corresponding author.

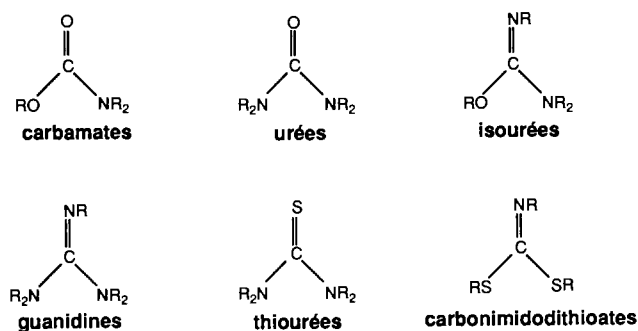


Fig. 1.

$\text{S})_2\{\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}_2$ ] [7],  $[\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_2(\text{CO})_8(\mu_4\text{-S})_2\text{-}\{\text{C}(\text{NMe}_2)_2\}]$  [7] et  $[\text{Ru}_4(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_6(\mu_4\text{-S})_2(\eta^2\text{-Me}_2\text{NCNMeCH}_2\text{CNMe}_2)]$  [8] et pentanucléaires,  $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-S})_2(\mu_2\text{-CNMe}_2)_2]$  [8], ainsi que des clusters résultants d'une activation C–H d'un groupe-ment Me,  $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-CNMe}_2)(\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3\{\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2\})]$  [8],  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-SRu}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2))]$  [7],  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-S})(\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)]$  [7] et  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-CH}_2\text{NMeCNMe}_2)]$  [7]. Même des clusters anioniques,  $[\text{Ru}_5(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_{11}(\mu_2\text{-H})(\mu_4\text{-S})]^-$  [9] et  $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{15}(\mu_3\text{-H})(\mu_3\text{-S})_3]^-$  [10]

Tableau 1

Données spectroscopiques des complexes 1 et 2

	IR: $\nu(\text{co})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	RMN- $^1\text{H}$ : $\delta$ [ppm] <sup>c</sup>	RMN- $^{13}\text{C}$ : $\delta$ [ppm] <sup>c</sup>
1	2096m, 2065vs, 2047s, 2023vs, 2008s, 1999s, 1986m, 1962w <sup>a</sup>	3,99(t, 2H, CH <sub>2</sub> ); 3,13(t, 2H, CH <sub>2</sub> ); 2,07(s, 3H, Me)	219,6(s, Ru=C); 201,7–183,4(m, C=O); 70,8(s, CH <sub>2</sub> ); 33,3(s, CH <sub>2</sub> ); 27,3(s, Me)
2	2079m, 2065vs, 2048s, 2023vs, 2014s, 1999s, 1987s, 1965w <sup>b</sup>	7,81–7,77(2d, 2H, CH); 7,52(t, 1H, CH); 7,32(t, 1H, CH); 1,93(s, 3H, Me)	212,4(s, Ru=C); 201,6–183,4(m, C=O); 154,3–120,5(m, Ar); 27,2(s, Me) 120,5(m, Ar); 27,2(s, Me)

<sup>a</sup> Dans l'heptane; <sup>b</sup> dans le cyclohexane, <sup>c</sup> dans le CDCl<sub>3</sub>.

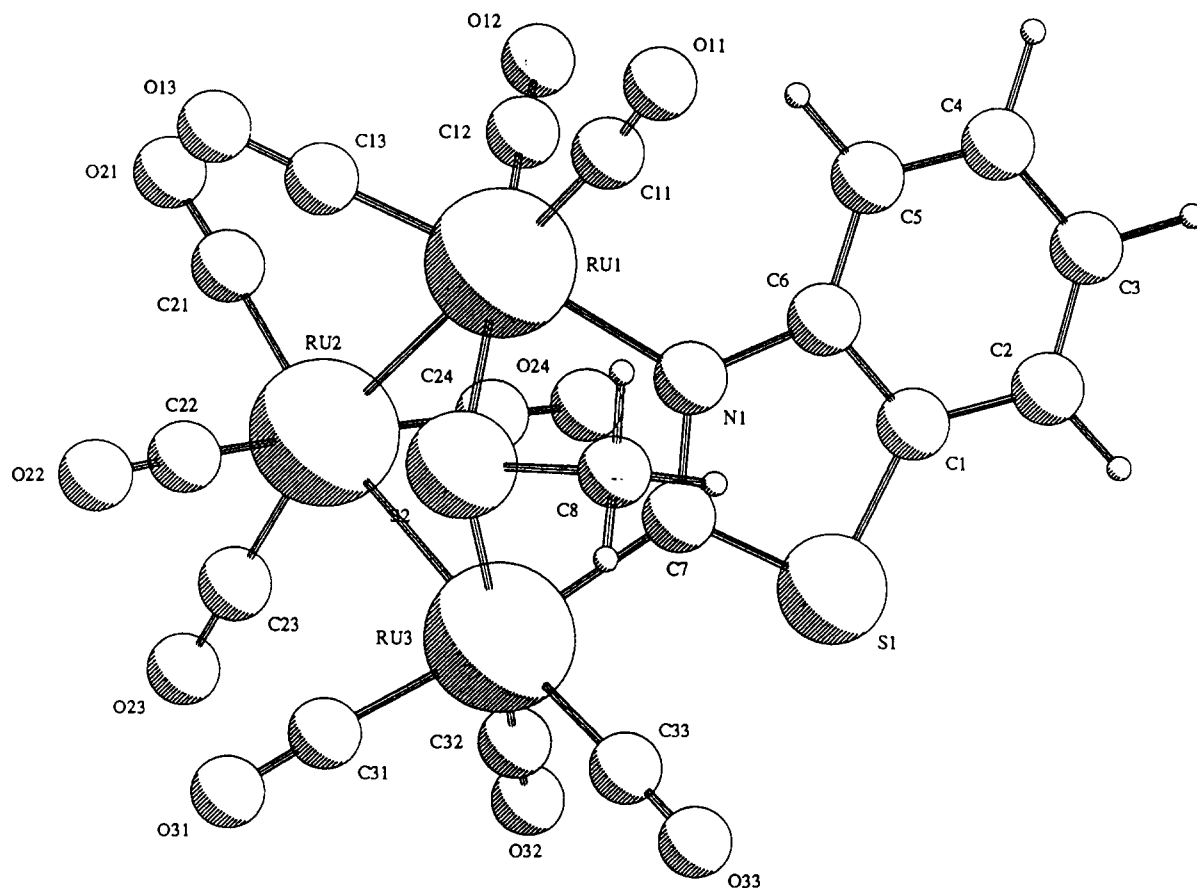


Fig. 2. Structure moléculaire de 2 Dessin PLUTO [17]; numérotation arbitraire.

sont accessibles directement à partir du  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  et de la tétraméthylthiourée.

Dans le présent travail nous décrivons la réaction du  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  avec des carbonimidodithioates qui dérivent de l'acide carbonique par le remplacement des deux fonctions OH par deux groupements SR et le remplacement de la fonction oxo par un groupement NR. Contrairement aux autres dérivés de l'acide carbonique, les carbonimidodithioates mènent à l'ouverture du triangle métallique.

## 2. Résultats

Pour cette étude nous avons engagé le 4,5-dihydro-2-(méthylthio)thiazole et le 2-(méthylthio)benzothiazole, deux dérivés cycliques de l'acide carbonimidodithioïque.

Un mélange équimolaire du  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  et du carbonimidodithioate dans le THF mène, à reflux, à la formation du complexe **1** respectivement **2** (schéma), qui peut être isolé par chromatographie et qui est obtenu sous forme de cristaux jaune-vif. Les complexes **1** et **2** sont stables à l'air et solubles dans tous les solvants organiques.

La grande similarité entre les spectres IR des deux composés **1** et **2** dans le domaine des carbonyles indique une structure analogue. Les spectres IR présentent huit absorptions entre 2100 et 1900  $\text{cm}^{-1}$  (Tableau 1) ce qui signifie que tous les ligands carbonyles sont liés de façon terminale. Les spectres RMN- $^1\text{H}$  montrent la résonance du groupement MeS sous forme d'un s à 2,07 (**1**) respectivement 1,93 ppm (**2**; Tableau 1), alors que les carbonimidodithioates libres résonnent à 2,52 respectivement 2,81 ppm. Ce déplacement est dû à un blindage plus prononcé par la coordination du groupement MeS sur l'atome de Ru.

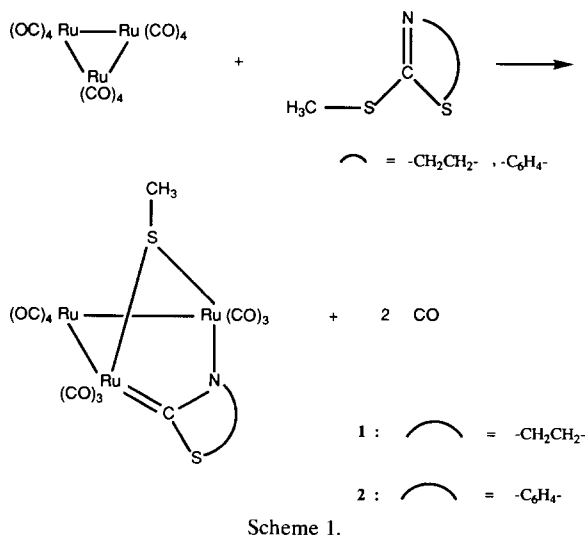


Tableau 2

Distances [Å] et angles [°] de liaisons importants du complexe 2. Numérotation arbitraire

Ru(1)–Ru(2)	2,881(10)	S(1)–C(1)	1,724(11)
Ru(1)–Ru(3)	3,5112(10)	S(1)–C(7)	1,745(10)
Ru(2)–Ru(3)	2,8830(10)	S(2)–C(8)	1,797(11)
Ru(1)–S(2)	2,4152(24)	N(1)–C(6)	1,416(12)
Ru(1)–N(1)	2,135(8)	N(1)–C(7)	1,309(12)
Ru(1)–C(11)	1,936(11)	C(1)–C(2)	1,388(15)
Ru(1)–C(12)	1,917(11)	C(1)–C(6)	1,415(15)
Ru(1)–C(13)	1,887(10)	C(2)–C(3)	1,343(18)
Ru(2)–C(21)	1,922(10)	C(3)–C(4)	1,374(20)
Ru(2)–C(22)	1,940(11)	C(4)–C(5)	1,377(15)
Ru(2)–C(23)	1,926(12)	C(5)–C(6)	1,375(13)
Ru(2)–C(24)	1,930(11)		
Ru(3)–S(2)	2,418(3)		
Ru(3)–C(7)	2,075(9)		
Ru(3)–C(31)	1,945(10)		
Ru(3)–C(32)	1,917(11)		
Ru(3)–C(33)	1,946(11)		
S(2)–Ru(1)–N(1)	85,51(20)	Ru(1)–S(2)–C(8)	106,8(4)
S(2)–Ru(1)–C(11)	94,5(3)	Ru(3)–S(2)–C(8)	108,5(4)
S(2)–Ru(1)–C(12)	167,3(3)	Ru(1)–N(1)–C(6)	127,3(6)
S(2)–Ru(1)–C(13)	91,7(3)	Ru(1)–N(1)–C(7)	117,3(6)
N(1)–Ru(1)–C(11)	93,3(4)	C(6)–N(1)–C(7)	114,7(8)
N(1)–Ru(1)–C(12)	90,1(4)	Ru(1)–S(2)–C(8)	106,8(4)
N(1)–Ru(1)–C(13)	173,5(4)	Ru(3)–S(2)–C(8)	108,5(4)
C(11)–Ru(1)–C(12)	97,7(4)	Ru(1)–N(1)–C(6)	127,3(6)
C(11)–Ru(1)–C(13)	92,7(5)	Ru(1)–N(1)–C(7)	117,3(6)
C(12)–Ru(1)–C(13)	91,4(5)	C(6)–N(1)–C(7)	114,7(8)
C(21)–Ru(2)–C(22)	92,9(5)	S(1)–C(1)–C(2)	130,0(9)
C(21)–Ru(2)–C(23)	101,5(5)	S(1)–C(1)–C(6)	109,5(7)
C(21)–Ru(2)–C(24)	94,6(5)	C(2)–C(1)–C(6)	120,4(10)
C(22)–Ru(2)–C(23)	91,3(5)	C(1)–C(2)–C(3)	118,4(12)
C(22)–Ru(2)–C(24)	169,0(4)	C(2)–C(3)–C(4)	121,8(10)
C(23)–Ru(2)–C(24)	95,1(5)	C(3)–C(4)–C(5)	121,5(10)
S(2)–Ru(3)–C(7)	85,9(3)	C(4)–C(5)–C(6)	118,2(11)
S(2)–Ru(3)–C(31)	88,2(3)	N(1)–C(6)–C(1)	111,9(8)
S(2)–Ru(3)–C(32)	167,1(3)	N(1)–C(6)–C(5)	128,3(10)
S(2)–Ru(3)–C(33)	96,6(3)	C(1)–C(6)–C(5)	119,8(9)
C(7)–Ru(3)–C(31)	173,7(4)	Ru(3)–C(7)–S(1)	122,7(5)
C(7)–Ru(3)–C(32)	90,5(4)	Ru(3)–C(7)–N(1)	125,6(7)
C(7)–Ru(3)–C(33)	90,3(4)	S(1)–C(7)–N(1)	111,7(7)

Sur les spectres RMN- $^{13}\text{C}$ , l'atome de C carbénique se fait remarquer par une résonance autour de 215 ppm (Tableau 1), valeur qui se rapproche de celles de ligands aminocarbéniques, typiquement dans la région 240–250 ppm [11].

La structure du cluster  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-MeS})(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-NC}_6\text{H}_4\text{SC})]$  (**2**) a été résolue par analyse aux rayons X d'un monocristal obtenu par cristallisation de **2** dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexane (Fig. 2). La molécule consiste en une ossature de trois atomes de Ru arrangée en triangle ouvert. L'arête ouverte est pontée par un ligand  $\mu_2$ -MeS et par un ligand  $\mu_2\text{-}\eta^2$ -aminylcarbène. Ces deux ligands fournissent trois électrons, la sphère de coordination est complétée par dix ligands CO terminaux.

Les distances interatomiques et les angles de liaison du complexe **2** sont résumés dans le Tableau 2. Les

Tableau 3  
Données expérimentales de l'analyse cristallographique de 2

Formule brute	C <sub>18</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>10</sub> Ru <sub>3</sub> S <sub>2</sub>
M <sub>r</sub>	764,6
Dimension du cristal (mm)	0,49 × 0,38 × 0,23
Couleur et forme du cristal	bloc jaune
Système cristallin	orthorhombique
Groupe spatial	Fdd2
a(Å)	18,178(1)
b(Å)	30,822(3)
c(Å <sup>3</sup> )	17,008(1)
D <sub>c</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	9529,3(12)
Z	2,132
μ(MoKα) (mm <sup>-1</sup> )	16
F(000)	2,06
Mode de balayage	5794
Nombre de réflexions indépendantes	ω / ϑ 2173
Nombre de réfl. utilisées avec [I > 2σ(I)]	2099
R <sup>a</sup> , (wR <sup>b</sup> )	0,033, (0,042)
Densité électronique résiduelle (maximum/minimum) (eÅ <sup>-3</sup> )	1,00; -0,98

$$^a R = \sum(|F_0 - F_c|) / \sum|F_0|$$

$$^b wR = \sum[w(F_0 - F_c)^2 / \sum(wF_0^2)]^{1/2}; w^{-1} = \sigma^2(F_0) + 0,001(F_0^2)$$

distances Ru(1)–Ru(2) sont pratiquement identiques (valeur moyenne: 2,882 Å) et définissent ainsi un triangle isocèle. La distance Ru(1)–Ru(3) s'élève à 3,511 Å et ne correspond pas à une interaction liante. L'atome d'S portant le groupement Me se trouve symétriquement coordonné entre Ru(1) et Ru(3) avec un angle diédral de 81,5°. Les liaisons Ru–S dans ce pont sont avec 2,416 Å (valeur moyenne) comparables à celles mesurées pour les complexes thiouréato [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(μ<sub>2</sub>-H)(μ<sub>3</sub>-NPhC(S)NH)] (valeur moyenne: 2,413 Å) [3], [[Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(μ<sub>2</sub>-H)]<sub>2</sub>{SC(NPh)N(Et)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH(PhN)-CS)] (valeur moyenne: 2,398 Å) [12] et [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(μ<sub>2</sub>-H)(μ<sub>3</sub>-SC(NH*i*Pr)NHPH)] (valeur moyenne: 2,391 Å) [13]. La longueur de la liaison Ru(1)–N (2,135 Å) est sensiblement plus grande que celle observée pour le cluster mercaptobenzothiazolato [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(μ<sub>2</sub>-H)(μ<sub>3</sub>-η<sup>2</sup>-NS<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>)] (1,777 Å) [14]. La liaison C(7)–N est avec 1,309 Å intermédiaire entre une liaison simple et double, indiquant une certaine délocalisation d'électrons π le long de l'axe N(1)–C(7)–Ru(3). En accord avec ceci, la liaison Ru(3)–C(7) est courte (2,075 Å) ce qui indique le caractère carbénique de l'atome C(7). Des valeurs similaires ont été trouvées dans les complexes carbéniques [Ru<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub>(μ<sub>4</sub>-S)<sub>2</sub>{C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (2,053 Å) [7] et [Ru<sub>4</sub>(μ<sub>2</sub>-CO)<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>(μ<sub>4</sub>-S)<sub>2</sub>{C(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] (2,086 Å) [7].

### 3. Conclusion

Les carbonimidodithioates cycliques engagés réagissent avec le [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] en subissant une rupture C–S

pour donner des fragments thiolato et aminyliocarbènes qui sont fixés en tant que ligands à trois électrons au cluster trinuéculaire. Contrairement aux autres dérivés d'acides carbonique étudiés jusqu'ici, les carbonimidodithioates mènent à des clusters trinuéclaires ouverts.

### 4. Partie expérimentale

Décacarbonyl-1κ<sup>3</sup>C, 2κ<sup>4</sup>C, 3κ<sup>3</sup>C-(μ<sub>2</sub>-4,5-dihydrothiazol-3-ylum-2-ylidène-2κ<sup>2</sup>C<sup>2</sup>, 3κN)-μ<sub>2</sub>-μ<sub>2</sub>-méthylthio-1:3κ<sup>2</sup>S-triruthénium ([Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(μ<sub>2</sub>-MeS)(μ<sub>2</sub>-η<sup>2</sup>-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SC)]; 1. A une soln. de 100 mg (0,16 mmol) de [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] dans 20 ml de THF, 17 ml (0,16 mmol) de 4,5-dihydro-2-(méthylthio)thiazole sont ajoutés. La soln. résultante est agitée à reflux pendant 2 h. Après refroidissement et évaporation, le résidu est dissous dans le minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et soumis à la CCM prép. (alox, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/heptane 1:2). La 2<sup>ème</sup> bande est extraite avec de l'hexane: 52 mg (45%) d'1. Cristaux jaune-vif. Anal. Calc. pour C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>10</sub>Ru<sub>3</sub>S<sub>2</sub>: C, 23,48; H, 0,98; N, 1,95; tr.: C, 23,73; H, 0,94; N, 1,92.

(μ<sub>2</sub>-Benzothiazol-3-ylum-2-ylidène-2κ<sup>2</sup>C<sup>2</sup>,3κCN)-décacarbonyl-1κ<sup>3</sup>C,2κ<sup>4</sup>C,3κ<sup>3</sup>C-μ<sup>2</sup>-méthylthio-1:3κ<sup>2</sup>S-triruthénium ([Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(μ<sub>2</sub>-SMe)(μ<sub>2</sub>-η<sup>2</sup>-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SC)]; 2). Comme décrit pour 1, avec [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] (100 mg, 0,16 mmol), THF (20 ml) et 2-(méthylthio)benzothiazole (29 mg, 0,16 mmol; 12 h). La CCM prép. (alox, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane 1:5) fournit 4 bandes. La 3<sup>ème</sup> bande est extraite avec du cyclohexane et le produit cristallisé à temp. amb.: 60 mg (49%) de 2. Cristaux jaune-vif. Anal. Calc. pour C<sub>18</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>10</sub>Ru<sub>3</sub>S<sub>2</sub>: C, 28,28; H, 0,92; N, 1,83; tr.: C, 28,58; H, 1,03; N, 1,84.

Analyse cristallographique aux rayons X. Les données pour l'analyse ont été recueillies sur un diffractomètre à 4 cercles Stoe-Siemens AED2 à 293 K, avec monochromateur au graphite, rayonnement Mo Kα, λ = 0,71073 Å et 2θ<sub>max</sub> = 50°. La structure a été résolue et affinée avec le programme NRCVAX [15]. Données expér.: v. Tableau 3. Les paramètres atomiques, qui correspondent à la structure absolue SHELXL-93 [16], et les tables complètes des distances et angles de liaison ont été déposés auprès du Cambridge Crystallographic Data Centre, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, Angleterre.

### Bibliographie

- [1] (a) U. Bodensieck, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 1992; (b) U. Bodensieck, H. Stöckli-Evans et G. Süss-Fink, *Bull. Soc. Neuch. Sci. Nat.*, 116 (1993) 79.
- [2] T. Jenke, H. Stöckli-Evans, U. Bodensieck et G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 401 (1991) 347.

- [3] U. Bodensieck, H. Stöckli-Evans et G. Süss-Fink, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 1603.
- [4] U. Bodensieck, J. Santiago, H. Stöckli-Evans et G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 433 (1992) 141.
- [5] U. Bodensieck, J. Santiago, H. Stöckli-Evans et G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1992) 255.
- [6] U. Bodensieck, L. Hoferkamp, H. Stöckli-Evans et G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993) 127.
- [7] U. Bodensieck, H. Stöckli-Evans et G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 433 (1992) 149.
- [8] U. Bodensieck, H. Stöckli-Evans, G. Reinwald and G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.*, 433 (1992) 167.
- [9] U. Bodensieck, G. Meister, H. Stöckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992) 2131.
- [10] U. Bodensieck, H. Stöckli-Evans et G. Süss-Fink, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 1147; *Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 1126.
- [11] R.D. Adams, G. Chen, J.T. Tanner et J. Yin, *Organometallics*, 9 (1990) 596.
- [12] E. Boroni, G. Predieri, A. Tiripicchio et M. Tiripicchio Camellini, *J. Organomet. Chem.*, 451 (1993) 163.
- [13] E. Boroni, G. Predieri, A. Tiripicchio et M. Tiripicchio Camellini, *Organometallics*, 11 (1992) 3456.
- [14] S. Jeannin, Y. Jeannin et G. Lavigne, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2103.
- [15] E.J. Gabe, Y. Le Page, J. -P. Charland, F.L. Lee, P.S. White, NERCVAX, *J. Appl. Crystallogr.*, 22 (1989) 384.
- [16] G.M. Sheldrick, SHELXL-93, *J. Appl. Crystallogr.* 1994, sous presse.
- [17] W.D.S. Motherwell et W. Clegg, PLUTO, Program for Plotting Molecular and Crystal Structures, University of Cambridge, England, 1978.