

133. Etude sur les composés organométalliques III [1] Action d'organomagnésiens sur des complexes du tétrachlorure de titane

par Kamel S. Boustany, Klaus Bernauer et André Jacot-Guillarmod

(22 IV 67)

On sait [2] [3] que la réaction d'un organomagnésien avec le tétrachlorure de titane peut conduire à la formation d'un organotitanique(IV). Les rendements observés sont toutefois peu élevés puisqu'il y a réduction du titane(IV) en titane(III) ou en titane(II), avec couplage des restes organiques.

Selon CHATT [4], l'état des orbitales *d* des éléments de transition est responsable de l'instabilité des dérivés organiques de ces éléments. En effet, ces orbitales *d*, qui sont partiellement ou complètement occupées, sont à un niveau énergétique voisin des orbitales *s* et *p* correspondantes. Ce voisinage permet à l'électron de la liaison métal-carbone de se placer sur une orbitale *d* vide ou sur une orbitale *d* partiellement occupée. L'adjonction de molécules ligandes aux composés organométalliques des métaux de transition peut d'une manière générale augmenter leur stabilité [4] [5]. Ce fait paraît se vérifier dans le cas du titane, car, selon THIELLE & MUELLER [6] et RAZUVAEV & BOBINOVA [7], l'addition ultérieure de pyridine ou de tétrahydrofurane au tétraméthyltitane ou au trichlorure de méthyltitane renforcerait la stabilité de ces composés.

Nous avons pensé que la présence initiale du ligand dans l'opération de synthèse aurait un grand effet stabilisateur et permettrait ainsi une augmentation sensible du rendement; à cet effet, nous avons mis en jeu, à la place de tétrachlorure de titane, des complexes du type $TiCl_4 \cdot 2L$ ($L =$ pyridine, pipéridine, quinoléine).

Ce point de vue a été confirmé par les résultats des essais décrits dans le tableau 1; les taux de réduction de Ti^{IV} (% Ti^{III}/Ti^{IV} initial) que nous avons observés sont en effet très inférieurs à ceux signalés lors des réactions entre le tétrachlorure de titane et un magnésien [3]. Rappelons que dans le cas du chlorure de benzylmagnésium cette décomposition atteignait 70% pour une proportion molaire $RMgX/TiCl_4 = 1$; avec le bromure de phénylmagnésium, dans les mêmes conditions, la décomposition était de l'ordre de 17%. L'emploi d'un ligand permet donc d'abaisser ces taux respectivement à environ 17% et 6%. L'amélioration est plus frappante pour une proportion $RMgX/TiCl_4 = 2$, puisque ce taux est ramené de 97% à 29% pour le chlorure de benzylmagnésium, et de 67% à 16% pour le bromure de phénylmagnésium. Par ailleurs relevons que le ligand favorise la décomposition intramoléculaire des benzyltitanes¹⁾ au détriment du processus intermoléculaire, processus qui prédominait dans les réactions sans ligand. Toutefois, comme l'indiquent les résultats des essais 5 et 6, la vitesse d'introduction du magnésien paraît jouer un rôle important.

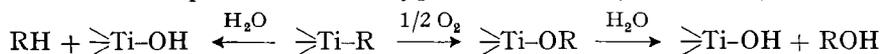
¹⁾ Il y a disparition de deux restes R par ion Ti^{III} formé; le rapport $(Ti^{+3} \text{ dosé})/(RMgX \text{ initial}-RH \text{ retrouvé après hydrolyse})$ est voisin de 0,5.

Tableau 1. *Addition de RMgX à TiCl₄, 2L à -16°*
 Analyse des produits de réaction après hydrolyse

Essai N°	C ₆ H ₅ CH ₂ MgCl						C ₆ H ₅ MgBr	
	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Conditions expérimentales</i>								
mmoles RX	55	45	45	91	50	50	45	90
mmoles RMgX	48	39,5	37,5	79	45	45	38,5	80
en sol. ml éther	50	40	40	80	40	40	50	50
mmoles TiCl ₄ , 2L	48	39,5	37,5	40	40	40	38,5	40
en disp. dans ml éther	65	65	65	65	65	65	70	70
L ^{a)}	Py	Pi	Q	Py	Py	Py	Py	Py
Proportion mol. RMgX/TiCl ₄ , 2L	1	1	1	2	1	1	1	2
Durée (min) de l'introduction de RMgX	30	30	30	60	120	30	40	75
Durée totale (min) de réaction	90	90	90	190	180	180	90	120
<i>Résultats des analyses</i>								
ions-mg Ti ³⁺	8,1	6,6	6,0	11,6	15	8,3	2,5	6,3
mmoles RH	29,1	26,1	23,4	51,6	30,5	29	36,0	73
mmoles R-R ^{b)}	11,7	9,0	9,9	18,6	—	—	—	—
% [Ti ³⁺]/[Ti ⁴⁺ initial]	16,8	16,6	15,7	29	37	18	6,2	15,6
[Ti ³⁺]/([RMgX]-[RH])	0,4	0,5	0,5	0,4	1,0	0,5	1,0	0,9
R total retrouvé (méqu.)	52,5	44,1	53,1	88,8	—	—	—	—

^{a)} Py = pyridine, Pi = pipéridine, Q = quinoléine; ^{b)} Y compris la quantité formée lors de la préparation de RMgX.

L'existence de la liaison titane-carbone a déjà été démontrée par HERMAN & NELSON [8] dans le cas du tributoxy-phényl-titane. A l'instar de ces auteurs nous avons procédé à la destruction de l'excès éventuel du magnésien par passage de CO₂. La liaison titane-carbone (qui n'est pas attaquée par CO₂) a ensuite été caractérisée par le dosage et de l'hydrocarbure formé après hydrolyse du mélange réactionnel et de l'alcool obtenu après action de l'oxygène moléculaire (v. tableau 2):



On constate en outre qu'il y a décomposition ultérieure si le milieu est chauffé à l'ébullition une fois la réaction achevée; cette décomposition se traduit par un accroissement de la teneur en Ti^{III} et en produit de couplage (tableau 2).

Préparation de R₄Ti. La filtration des mélanges réactionnels nous a permis d'éliminer la majeure partie des produits de réduction: les solutions étherées résultantes ne contiennent en effet qu'une faible proportion de Ti^{III} (v. tableaux 3 et 4); elles renferment essentiellement R₄Ti au détriment de R₃TiCl, R₂TiCl₂ et RTiCl₃, et cela quelle que soit la proportion initiale RMgX/TiCl₄, 2L. La présence de R₄Ti est confirmée par la valeur du rapport RH/Ti²) qui égale sensiblement 4. Certes, nous retrouvons dans les filtrats hydrolysés une certaine quantité d'halogénures; toutefois le

²⁾ Dans le calcul de ce rapport, nous tenons compte de RH provenant de l'hydrolyse du magnésien encore présent dans le filtrat; ce rapport devient [(RH) - (1/2 Mg²⁺)]/Ti⁴⁺. On peut aussi tenir compte de RH provenant de l'hydrolyse des organotitanes réduits; ces derniers sont du type R₂Ti, étant donné que la décomposition des organotitanes (IV) est essentiellement intramoléculaire; le rapport devient alors [(RH) - (2Ti³⁺ + 1/2 Mg²⁺)]/Ti⁴⁺

Tableau 2. *Addition de C₆H₅CH₂MgCl à TiCl₄, 2L à -16°*
 Action du CO₂ ou de O₂ ou élévation de la température avant l'hydrolyse
 (Analyse des produits de la réaction après hydrolyse)

Essai No	9	10	11	12	13	14	15	16	17
mmoles RX	45	46	45	45	48	45	45	45	45
mmoles RMgX	37	38,5	37,6	37	36,2	39,5	37,5	36,5	39
en sol. ml éther	40	40	40	40	40	40	40	40	100
mmoles TiCl ₄ , 2L	37	38,5	37,6	37,0	36	39,5	37,5	36,5	–
en disp. dans ml éther	65	65	65	65	65	65	65	65	–
L ^{a)}	Py	Pi	Q	Py	Pi	Q	Py	Py	–
Durée (min):									
de l'introduction de RMgX	30	30	30	30	30	30	30	30	–
du passage de CO ₂	–	30	30	30	30	30	30	480	30
du passage d'O ₂	150	30	30	–	–	–	–	–	–
du chauffage à reflux	–	–	–	2h	2h	3h	–	–	–
totale de réaction	210	105	120	210	210	270	150	600	30
<i>Résultats des analyses</i>									
ions-mg Ti ³⁺	–	–	–	12,8	13,1	12,8	5,5	5,7	–
mmoles toluène	6,1	13,0	10,0	11,9	11,8	11,7	22	21,2	–
mmoles alc. phénylacétique	–	trace	trace	–	–	trace	0,6	1,4	31
mmoles ac. benzylique	14,0	10,5	13,5	–	–	–	–	–	–
mmoles dibenzyle ^{b)}	11,3	11,4	10	16,8	18,4	16,3	9,5	10,1	–
[Ti ³⁺]/2D ^{c)}	–	–	–	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	–
mmoles retrouvées	42,6	46,3	43,2	45,5	48	44,5	42	43	–

a) Py = pyridine, Pi = pipéridine, Q = quinoléine

b) Y compris la quantité formée lors de la préparation de RMgX

c) Ce rapport a la même signification que $[Ti^{3+}]/([RMgX]-[RH])$; $D = [R-R\ total]^{-1/2}([RX]-[RMgX])$.

rapport Cl⁻/Mg²⁺ nous indique que cet halogène a dû se trouver dans le filtrat étheré sous forme de complexe RMgX, MgX₂³⁾; ce dernier est d'ailleurs détruit par l'action du CO₂⁴⁾.

L'addition du complexe au magnésien favorise la formation de R₄Ti, par rapport à l'effet de l'addition inverse (v. tableau 4); ainsi, par exemple, nous avons obtenu en solution étherée du tétrabenzyltitane avec un rendement voisin de 90% (essai 27).

Il est intéressant de relever que les tétraorganotitanes que nous avons obtenus à partir des complexes TiCl₄, 2L sont dépourvus de ligand; celui-ci est retrouvé presque quantitativement dans le précipité, probablement sous forme de complexe avec l'halogénure de magnésium⁵⁾. Ce fait peut être interprété par un affaiblissement progressif de la liaison de coordination L → Ti au prorata du degré de substitution. Un tel affaiblissement a d'ailleurs déjà été signalé par GOLDSHTEIN et coll. [11] dans

3) La solubilisation de l'halogénure de magnésium dans une solution étherée de sel organomagnésien est connue [9].

4) Essai 33: Action du CO₂ sur le filtrat de [2 C₆H₅CH₂MgCl + TiCl₄, 2L]. (Conditions générales de l'essai 19, tableau 3; mmoles RMgX = 84.) – Analyse du filtrat (mmoles ou ions-mg): Ti³⁺ 1,3; Ti³⁺ + Ti⁴⁺ 13,2; Cl⁻ 15,2; Mg²⁺ 11,0; RH 47; RCOOH 4,8; pyridine 0,8. Les proportions Cl⁻/Mg²⁺, RCOOH/Mg²⁺ et RCOOH/Cl⁻ sont respectivement 1,4; 0,4; 0,3. Pour le composé RMgX, MgX₂ les proportions théoriques sont 1,5; 0,5; 0,3.

5) Les complexes MgX₂, n pyridine ont été décrits [10].

le cas des composés organiques de l'étain. La compétition existant entre la liaison $L \rightarrow Ti$ et la liaison $L \rightarrow Mg$ se traduit donc par la migration de la pyridine sur le magnésium au fur et à mesure de l'affaiblissement de la liaison de coordination $L \rightarrow Ti$; ce phénomène se manifeste probablement déjà au niveau des composés R_2TiCl_2 et R_3TiCl .

Tableau 5. Addition de pyridine à R_4Ti ou à $RTiCl_3$.
Filtration puis analyse du filtrat (fi.) et du précipité (pr.) formé

Essai No	R = benzyle		R = phényle					
	34	35	36	37				
<i>Conditions expérimentales</i>								
mmoles $RMgX$	80	80	40	40				
en sol. ml éther	80	80	50	50				
mmoles $TiCl_4, 2Py$ ou $TiCl_4$	40	40	—	—				
en disp. dans ml éther	70	70	40	40				
mmoles pyridine ajoutée	24 ^{a)}	240 ^{a)}	75	75				
			0	80 ^{b)}				
<i>Résultats des analyses</i>								
(exprimés en ions-mg ou en mmoles)	fi.	pr.	fi.	pr.	fi.	pr.	fi.	pr.
Ti^{3+}	0	—	0	—	0	6,5	0	6,0
$Ti^{3+} + Ti^{4+}$	10,2	1,4	11,2	1,5	10,3	—	2,6	35,0
X^-	1,3	7,4	2,1	12,2	28,5	—	7,8	178
Mg^{2+}	1,5	4,0	2,3	7,3	0	—	0,5	37,5
pyridine	14,5	8,6	—	13,6	—	—	4	75
RH	—	—	50,4	2,8	10,2	21,4	—	—

^{a)} La pyridine a été ajoutée au filtrat d'une première filtration

^{b)} La pyridine a été ajoutée au mélange réactionnel

Selon THIELLE & MUELLER [6] et RAZUVAEV & BOBINOVA [7], l'addition de pyridine ou de tétrahydrofurane à une solution étherée de tétraméthyltitane ou de trichlorure de méthyltitane conduit à la formation de complexes solubles; cette affirmation est fondée notamment sur l'apparition d'un changement de couleur. L'addition de pyridine à une solution de tétrabenzyltitane a provoqué la précipitation de l'halogénure de magnésium encore dissous (essais 34 et 35, tableau 5); le tétrabenzyltitane reste en solution. En revanche, le trichloro-phényl-titane⁶⁾ est précipité de sa solution étherée par ce ligand (essai 37, tableau 5).

La solubilité des composés R_4Ti dans l'éther, à -16° environ, paraît varier considérablement selon la nature du reste R; ainsi le tétrabenzyltitane et le tétrabutyltitane sont plus solubles que le tétraphényltitane. LATJAEVA & coll. [12] avaient rapporté que ce dernier composé était insoluble dans l'éther; point de vue confirmé par l'essai 31. Néanmoins, dans les essais 25, 26 et 30, dans lesquels nous avons mis à contribution un ligand: la pyridine, capable de fixer MgX_2 , nous retrouvons une quantité appréciable de tétraphényltitane en solution. Il est donc probable qu'en absence de ligand, il se forme $(C_6H_5)_4Ti, (MgX_2)_n$, insoluble dans l'éther⁷⁾; en présence

⁶⁾ Composé préparé en solution, selon les conditions décrites dans l'essai 36 (tableau 5); v. aussi [2].

⁷⁾ $C_6H_5-Ti(O-Pr)_3$ forme avec des sels de lithium un complexe insoluble dans l'éther [8].

de pyridine on aboutit à $(C_6H_5)_4Ti$, soluble dans l'éther⁸⁾. En revanche la solubilité du tétrabenzyltitane est, à première vue, indépendante de la présence de $MgCl_2$ (essais 27 et 28) et de la présence de $MgBr_2$ (essai 29).

La prolongation de la durée totale de la réaction favorise la consommation du réactif de GRIGNARD sans pour autant influencer le rendement en tétrabenzyltitane (essais 21 et 22, tableau 3). Dans l'essai de courte durée (essai 22) nous avons, à côté du produit tétrasubstitué, essentiellement du produit monosubstitué⁹⁾; dans l'essai de longue durée, les produits accompagnants sont principalement R_2TiCl_2 et R_3TiCl ¹⁰⁾.

La réaction du magnésien sur le chlorure de titane ou sur le chlorure de titane complexé:



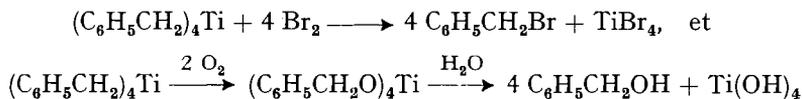
est probablement accompagnée d'une réaction d'équilibre:



L'expérience révèle, à ce propos, que l'addition de tétrachlorure de titane à une solution de tétrabenzyltitane provoque une décomposition de ce composé, avec formation de titane réduit et de dibenzyle (essai 42, tableau 6). Cette décomposition est sans doute due à la formation d'organotitane moins substitués, produits moins stables que R_4Ti [2]. Cette décomposition est moindre avec $TiCl_4 \cdot 2Py$ (essai 43, tableau 6).

Nous avons montré que les mélanges réactionnels subissaient une décomposition importante par élévation de la température (essais 12–14, tableau 2). Il est apparu toutefois que les solutions étherées de tétrabenzyltitane peuvent être soumises à l'ébullition sans dommage¹¹⁾ (essais 40 et 41, tableau 6). Ces résultats confirment que l'instabilité doit se situer au niveau des produits de substitution organique avec n inférieur à 4.

Le brome et l'oxygène respectivement réagissent avec le tétrabenzyltitane, comme avec un organomagnésien, selon:



La solution aqueuse obtenue après traitement à l'oxygène et hydrolyse (essais 9, 10, 11 et 39) est jaune orangé et absorbe à 405 nm, comme une solution aqueuse contenant Ti^{4+} et H_2O_2 [3]; on peut penser que, comme dans le cas des magnésiens¹²⁾, l'oxydation passe par le stade d'un benzylperoxytitane.

⁸⁾ Nous avons eu l'occasion de préparer $(C_6H_5)_4Ti$ selon une autre méthode; ce composé, exempt de sel de magnésium, est soluble dans l'éther (JACOT-GUILLARMOD, TABACCHI & BOUSTANY; Helv., à paraître).

⁹⁾ Dans la fraction insoluble le rapport $RH/(Ti \text{ total})$ égale 0,7, et le rapport $(Cl \text{ lié au titane})/(Ti \text{ total})$, c'est-à-dire le rapport $[(Cl^-) - (2Mg^{2+})]/(Ti \text{ total})$, 2,9.

¹⁰⁾ Dans la fraction insoluble, $RH/Ti \text{ total} = 2,6$ et $[(Cl^-) - (2Mg^{2+})]/Ti \text{ total} = 1,5$.

¹¹⁾ Il en est de même pour le tétraphényltitane (JACOT-GUILLARMOD, TABACCHI & BOUSTANY, Helv., à paraître).

¹²⁾ WUYTS [13] propose le mécanisme d'oxydation suivant: $RMgX \xrightarrow{O_2} ROOMgX \xrightarrow{RMgX} 2ROMgX$. WALLING & BUCKLER [14] ont mis en évidence la formation de $ROOMgX$ lorsqu'on ajoute à basse température le réactif de GRIGNARD à de l'éther saturé d'oxygène.

Tableau 6. *Etude de la stabilité du tétrabenzyltitane* (en solution étherée)

Solution étherée de R_4Ti : filtrat de la réaction de 80 mmoles de $C_6H_5CH_2MgCl$ dans 80 ml d'éther ajoutés à 40 mmoles de $TiCl_4 \cdot 2Py$ en disp. dans 70 ml d'éther, ou de 20 mmoles de $TiCl_4$ dans 20 ml d'heptane ajoutés à 80 mmoles de $C_6H_5CH_2MgCl$ dans 80 ml d'éther à -16° .

Essai 38: addition de 6 g de brome à température ambiante

Essai 39: passage d'un courant de O_2 à température ambiante pendant 1 h 30

Essais 40 et 41: ébullition de la solution étherée sous N_2 pendant 1 h 30

Essai 42: addition de 11 mmoles de $TiCl_4$ puis repos à température ambiante pendant 2 h

Essai 43: addition de 13 mmoles de $TiCl_4 \cdot 2Py$ puis ébullition à reflux pendant 2 h

Résultats des analyses après hydrolyse (ions-mg ou mmoles)

Essai No	38	39	40	41	42 ^{b)}	43
Ti^{3+}	0	0	1,1 ^{a)}	1,1 ^{a)}	18,7	8,4
$Ti^{3+} + Ti^{4+}$	12,0	9,8	7,5	10,3	24,8	24,0
Cl^-	2,5	11,7	23,0	3,8	49,5	70
Mg^{2+}	1,3	7,9	16,1	2,1	3,2	12,5
Br^-	36,0	—	—	—	—	—
Pyridine	trace	0,3	0,3	0,3	—	26
Toluène	16,0	11,7	37,5	43	23	34
Bromure de benzyle	31,0	—	—	—	—	—
Alc. benzylique	—	30,6	—	—	—	—

a) D'après le dosage d'un aliquot avant ébullition, cette quantité de Ti^{3+} était initialement présente.

b) mmoles de dibenzyle retrouvées: 21,5.

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE de l'aide financière qu'il a bien voulu nous accorder pour ce travail.

Partie expérimentale – 1. *Produits de départ:*

1.1. Le tétrachlorure de titane, le chlorure de benzyle, le bromure de benzyle, le bromure de phényle, le chlorure de butyle, produits du commerce (FLUKA), ont été distillés avant emploi.

1.2. $TiCl_4 \cdot 2L$; complexes obtenus selon [1].

1.3. $C_6H_5CH_2MgCl$, $C_6H_5CH_2MgBr$, C_6H_5MgBr et C_4H_9MgCl ont été préparés de façon habituelle [15]. Le magnésium est en excès de 10% par rapport à l'halogénure organique. Le titre des solutions est déterminé par acidimétrie [15].

2. *Réactions des organomagnésiens avec le tétrachlorure de titane complexé.* – 2.1. Opérations sans filtration (tableaux 1 et 2). L'addition de la solution étherée de réactif de GRIGNARD au tétrachlorure de titane complexé a été effectuée sous agitation, température à l'intérieur du ballon -16° , à l'abri de l'air et de l'humidité (sous azote sec). La fin de la réaction a été déterminée au moyen du test de GILMAN & SCHULZE [16]. L'excès éventuel de $RMgX$ non décelé par ce test est détruit par passage de CO_2 sec pendant 30–40 min à -16° .

Dans les essais 10, 11, 12, 13 et 14, le passage de CO_2 a précédé l'action de l'oxygène ou l'élévation de température.

L'hydrolyse a été réalisée à -16° par addition d'acide sulfurique 4N.

2.2. Opérations avec filtration (tableaux 3 et 4). Jusqu'à la filtration, les essais sont conduits comme décrit sous 2.1., mais dans un ballon muni d'un disque de verre fritté à travers lequel le mélange réactionnel est filtré, sous pression d'azote, à la fin des opérations. Le précipité est lavé avec 3×50 ml d'éther anhydre.

Dans les essais 27, 30 et 32, $TiCl_4 \cdot 2Py$ est maintenu en suspension dans l'éther, par un vibreur et introduit à l'aide de l'entonnoir à robinet.

Dans les essais 28, 29 et 31, une solution heptanique du tétrachlorure de titane est introduite goutte à goutte.

3. *Analyses.* – 3.1. Ti^{3+} , Ti^{4+} , Mg^{2+} , halogénures, toluène, benzène, dibenzyle, diphenyle: voir [3].

3.2. Alcool benzylique, bromure de benzyle et butane; dosés à partir de la couche étherée par chromatographie de partage gaz-liquide, avec étalon interne (diphényle pour l'alcool benzylique et le bromure de benzyle; heptane pour le butane). Appareil: PERKIN-ELMER modèle F7 (détecteur à ionisation de flamme); colonne: longueur 2 m, diamètre 3 mm; phase fixe: 5% de silicone caoutchoutée SE 52 sur célite.

3.3. L'acide phénylacétique est extrait de la couche étherée par une solution aqueuse de NaOH, puis libéré par HCl (PM. déterminé par acidimétrie: 134).

3.4. Pyridine et quinoléine: dosées sur une quantité aliquote de la couche aqueuse, acidulée à un pH < 2,5, par spectrophotométrie UV à 256 nm et 234 nm respectivement [17].

SUMMARY

The reaction between RMgX and $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$ ($\text{L} = \text{pyridine, piperidine or quinoline}$) is shown to give a high yield of organo-titanium (IV) compounds. As expected, the decomposition of the latter is reduced to a minimum by the ligand L initially present, allowing the preparation of ethereal solutions of R_4Ti ($\text{R} = \text{benzyl, phenyl or butyl}$). R_4Ti is obtained whatever may be the initial molar ratio of $\text{RMgX}/\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$.

The $\text{L} \rightarrow \text{Ti}$ dative bond in R_4Ti complexes is found to be weaker than the bond $\text{L} \rightarrow \text{Mg}$ in MgX_2 complexes. The reaction between RMgX and $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{L}$ yields free R_4Ti .

Tetrabenzyltitanium in ether is stable at boiling temperature; it reacts at room temperature with bromine or oxygen to give (after hydrolysis) benzyl bromide or benzyl alcohol, respectively. Decomposition of tetrabenzyltitanium occurs after addition of titanium tetrachloride, probably by production of $\text{R}_n\text{TiCl}_{4-n}$ ($n < 4$), which are less stable than R_4Ti .

Institut de Chimie
Université de Neuchâtel

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Partie II: *Helv. 50*, 1120 (1967).
- [2] H. GILMAN & R. G. JONES, *J. org. Chemistry 10*, 505 (1945); J. RICHARDS & A. JINKS, *J. Chem. Soc.* 125, 874 (1924).
- [3] K. S. BOUSTANY, K. BERNAUER & A. JACOT-GUILLARMOD, *Helv. 50*, 1080 (1967).
- [4] J. CHATT, *Record Chemical Progress 27*, 147 (1960).
- [5] H. D. KAESZ, *J. chem. Education 40*, 159 (1963).
- [6] K. H. THIELLE & J. MÜLLER, *Z. Chem. 4*, 273 (1964).
- [7] G. A. RAZUVAEV & L. M. BOBINOVA, *Chem. Abstr. 60*, 1784b (1964).
- [8] D. F. HERMAN & W. K. NELSON, *J. Amer. chem. Soc. 75*, 3877, 3882 (1953).
- [9] W. E. VON DOERING & C. R. NOLLER, *J. Amer. chem. Soc. 67*, 3436 (1939); C. R. NOLLER & D. C. RANEY, *ibid. 62*, 1749 (1940); *64*, 2509 (1942).
- [10] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Vol. 27B, Verlag Chemie, Berlin 1939.
- [11] I. P. GOLDSHTEIN, E. N. GOUR'YANOVA, E. D. DELINSKAJA & K. A. KOCHESHKOV, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR 136*, 1079 (1961), *Chem. Abstr. 55*, 17557h (1961).
- [12] V. N. LATJAEVA, G. A. RAZUVAEV, A. V. MALISHEVA & G. A. KILJAKOVA, *J. Organometal Chemistry 2*, 388 (1964).
- [13] H. WUYTS, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 148*, 930 (1909).
- [14] C. WALLING & C. A. BUCKLER, *J. Amer. chem. Soc. 75*, 4372 (1953).
- [15] H. GILMAN, E. A. ZOLLNER & J. B. DICKEY, *J. Amer. chem. Soc. 57*, 1576 et 1583 (1929).
- [16] H. GILMAN & F. SCHULZE, *J. Amer. chem. Soc. 47*, 2002 (1925).
- [17] V. ZANNER & W. SCHMID, *Chem. Ber. 90*, 2253 (1957).