

*Journal of Organometallic Chemistry*, 148 (1978) 155–164  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ETUDE DE LA REACTION DE (MCl*diène*)<sub>2</sub> AVEC LES DERIVES DU PHOSPHORE(III) (M = Rh avec *diène* = cod, nbd; M = Ir avec *diène* = cod)

B. DENISE et G. PANNETIER

*Laboratoire de Cinétique Chimique, Université Pierre et Marie Curie, 1 rue Guy de la Brosse, 75230 Paris Cédex 05 (France)*

(Reçu le 23 octobre 1977)

### Summary

A study of the reaction of (MCl*diène*)<sub>2</sub> with phosphorus compounds has shown the greater instability of the Rh—cod bond compared with the Rh—nbd and Ir—cod bonds, and the importance of the size of the phosphorus ligands; electronic factors also intervene, especially with phosphites. We have tried to extend our results to di- $\mu$ -chloro systems and to amines which are weaker  $\pi$  acids.

### Résumé

L'étude de la réaction de (MCl*diène*)<sub>2</sub> avec les dérivés du phosphore (III) nous a conduit à la mise en évidence de la plus grande fragilité de la liaison Rh—cod par rapport aux liaisons Rh—nbd et Ir—cod. Nous avons également montré le rôle très important de l'encombrement stérique du coordinat phosphoré. Toutefois, les facteurs électroniques interviennent aussi, surtout avec les bases faibles (phosphites). Nous avons essayé d'étendre nos résultats d'une part à d'autres systèmes di- $\mu$ -chloro, d'autre part aux amines avec un pouvoir  $\pi$  accepteur moins fort.

### Introduction

Les complexes oléfiniques préparés à partir de (MCl*diène*)<sub>2</sub> (M = Rh, *diène* = cyclooctadiène-1,5 (cod), nobronadiène (nbd); M = Ir, *diène* = cod) présentant de nombreuses applications en catalyse, nous avons étudié la réaction des composés (MCl*diène*)<sub>2</sub> avec les phosphines \* (L) dans le chloroforme. La récente

\* Les coordinats L que nous avons étudiés sont: PPh<sub>3</sub>, PPh<sub>2</sub>Me, PPhMe<sub>2</sub>, PBu<sub>3</sub>, PCy<sub>3</sub>, PPh<sub>2</sub>Cl, PPhCl<sub>2</sub>, PCl<sub>3</sub>, P(OPh)<sub>3</sub>, P(OEt)<sub>3</sub> et P(OMe)<sub>3</sub>.

parution des résultats de Crabtree et Morris [1] sur le complexe  $(\text{IrClcod})_2$ , nous a conduit à publier nos travaux concernant l'influence de la nature du métal, du diène et du coordinaat L sur les réactions observées dans les systèmes  $(\text{MCl diène})_2\text{-L}$ .

### Résultats et discussion

L'ensemble des résultats que nous avons obtenus peut être schématisé par la Fig. 1.

Si l'on excepte quelques cas particuliers ( $(\text{IrClcod})_2$  avec  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{P(OEt)}_3$  et  $\text{P(OMe)}_3$ ), il est possible de distinguer deux étapes de réactions suivant la quantité de coordinaat ajouté par atome de métal.

#### (A) Résultats obtenus pour un rapport coordinaat/métal $< 1$

La réaction qu'on observe généralement est la formation d'un complexe  $(\text{MCl diène L})$  qui résulte de la coupure du pont halogène.

Il est probable qu'elle procède de la fixation d'une molécule de coordinaat sur le dimère conduisant au complexe A (Fig. 2). Celui-ci pouvant évoluer suivant plusieurs directions:

- soit vers la formation d'un adduct; cas de  $\text{PCl}_3$  (réaction k),
- soit, par rupture d'une liaison du pont, vers les composés  $(\text{MCl diène L})$  après réaction d'une deuxième molécule de coordinaat (réaction a),
- soit, par rupture d'une liaison métal-oléfine, vers les complexes (diène  $\text{RhCl}_2\text{RhL}_2$ ) (réaction g).

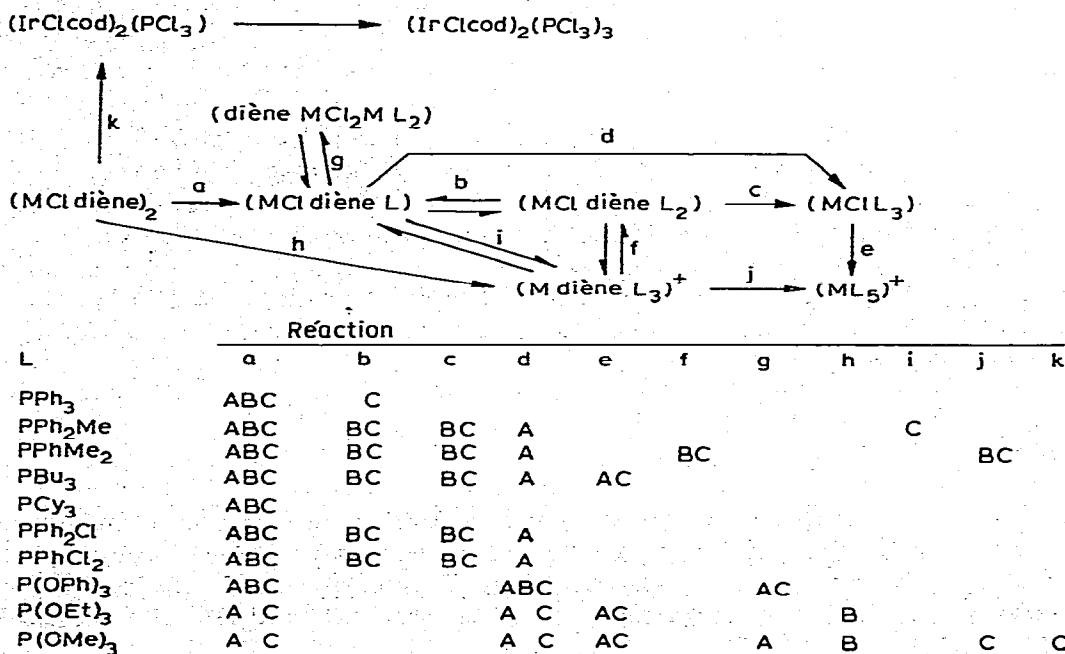


Fig. 1. Réactions observées dans les systèmes  $(\text{MCl diène})_2\text{-L}$  avec A =  $(\text{RhClcod})_2$ , B =  $(\text{IrClcod})_2$  et C =  $(\text{RhClmbd})_2$ .

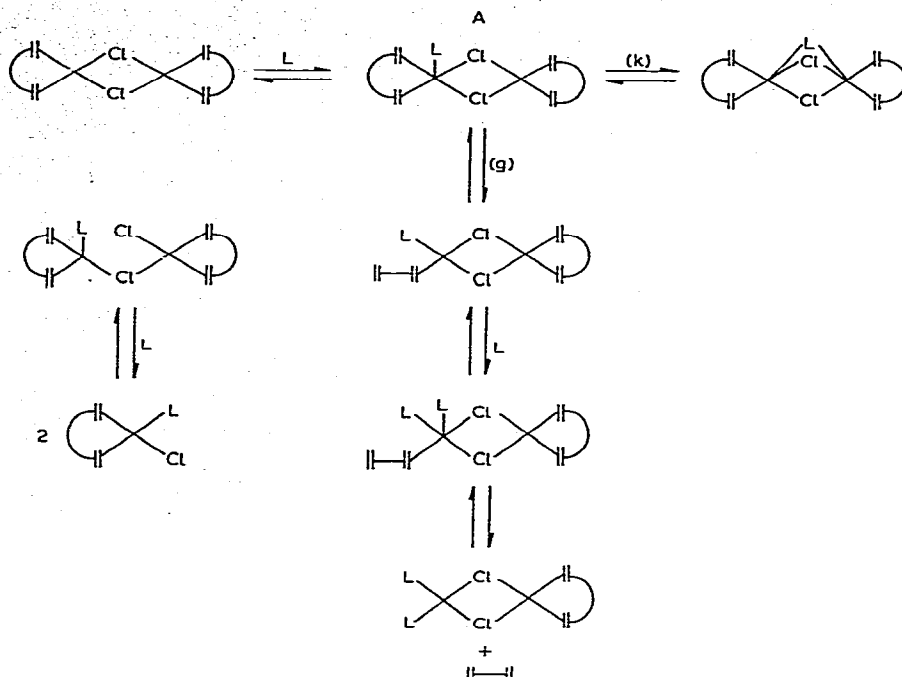


Fig. 2.

Un autre mécanisme possible est la coupure du pont halogène dans le composé de départ, probablement sous l'action du solvant, suivie de l'occupation du site vacant par une molécule du coordinaat L (Fig. 3).

Ces deux types de mécanisme ont été mis en évidence par Vrieze et al. dans leurs études cinétiques de la réaction de  $(MCl\text{diène})_2$  avec  $(MCl\text{diène} L)$  ( $L = PPh_3, AsPh_3$ ) [2-4].

Il est vraisemblable que le modèle de la Fig. 3 joue un rôle d'autant plus important que les phosphines sont plus encombrantes ( $PPh_3, PCy_3$ ) et que le solvant est plus complexant. Rappelons que nous avons uniquement travaillé dans le chloroforme (solvant de capacité complexante moyenne).

Remarquons que, même pour un rapport coordinaat/métal égal à un, les phosphites sont capables de chasser le diène si celui-ci est faiblement lié au métal (cas du rhodium) (réaction g). Par contre, si la liaison métal-oléfine est plus forte (cas de l'iridium) c'est alors l'halogène qui est déplacé, ce qui conduit à la formation d'espèces ioniques (réaction h).

### (B) Résultats obtenus pour un rapport coordinaat/métal > 1

Lorsque le complexe  $(MCl\text{diène}L)$  est formé; il peut à son tour réagir de plusieurs manières à condition que le coordinaat que l'on ajoute ne soit pas trop

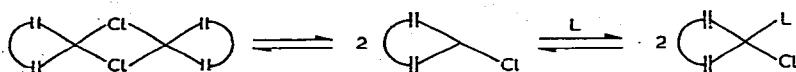


Fig. 3.

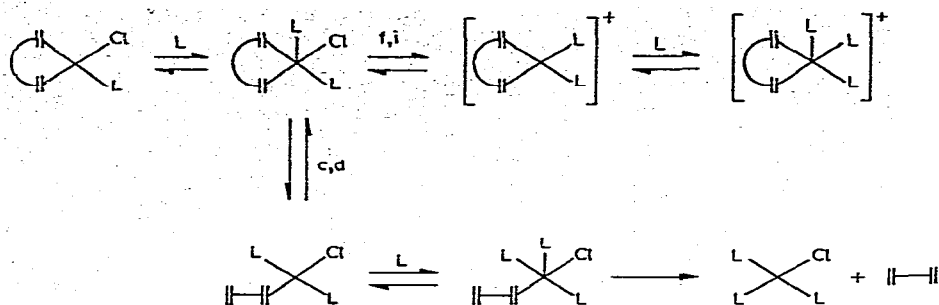


Fig. 4.

encombrant ( $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PCy}_3$ ); dans ce dernier cas, la taille de la phosphine empêche toute évolution. Sinon, par l'intermédiaire d'un complexe pentacoordiné ( $\text{MCl}(\text{diène})\text{L}_2$ ), que nous avons pu mettre en évidence [7], la réaction peut évoluer suivant deux directions (Fig. 4):

- soit, par perte de l'oléfine, conduire à ( $\text{MClL}_3$ ) après réaction (rapide) d'une nouvelle molécule de coordinat (réactions c ou d),
- soit, par perte de l'halogène, donner l'espèce ionique ( $\text{M}(\text{diène})\text{L}_3$ ) $^+\text{Cl}^-$  (réactions f ou i).

Comme pour la réaction de ( $\text{MCl}(\text{diène})_2$ ), le choix d'une direction plutôt que d'une autre est lié à la stabilité d'une part de la liaison métal—oléfine qui croit dans l'ordre  $\text{Rh—cod} < \text{Rh—nbd} < \text{Ir—cod}$ , et d'autre part à la taille de la phosphine. Seuls les coordinats peu encombrants ( $\text{P}(\text{OEt})_3$ ,  $\text{P}(\text{OMe})_3$  et  $\text{PPhMe}_2$ ) conduisent aux espèces ioniques.

Notons que dans de tels complexes ioniques, la liaison métal—oléfine est beaucoup plus stable que dans les espèces neutres correspondantes. C'est ce qu'indiquent, en effet, d'une part les vitesses de décomposition, avec libération du diène, des composés  $[\text{RhCl}(\text{nbd})(\text{PPhMe}_2)_2]^+$  ( $4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) et  $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{PPhMe}_2)_3]^+$  ( $4.3 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ) (cf. partie expérimentale) et d'autre part l'obtention des complexes ( $\text{ML}_4$ ) $^+$  ou ( $\text{ML}_5$ ) $^+$ . Ceux-ci, lorsqu'ils sont obtenus à partir de solution alcoolique (donc en passant par ( $\text{M}(\text{diène})\text{L}_x$ ) $^+$ ) nécessitent en général un chauffage à reflux [5,6], alors que le départ du diène a lieu dès la température ambiante avec les mêmes coordinats dans les solvants non ionisants. Nous avons en effet montré [7] que la libération du diène dépendait de la stabilité de la liaison métal—diène dans le complexe pentacoordiné.

Remarquons que si les complexes tétracoordinés symétriques présentent en RMN des signaux correspondants aux protons oléfiniques du diène à champ plus fort que le signal moyen des mixtes (ex:  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{PPh}_3)_2]^+$ :  $\delta$  4.49,  $[\text{RhCl}(\text{cod})\text{PPh}_3]$ : 4.29 ppm), c'est par contre le phénomène inverse qui a lieu avec les complexes pentacoordinés (ex:  $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{PPhMe}_2)_3]^+$ :  $\delta$  2.97  $[\text{RhCl}(\text{nbd})(\text{PPhMe}_2)_3]$ : 3.52 ppm). Or, plus un signal est à champ faible, plus le pouvoir,  $\pi$ -accepteur de l'oléfine est important et plus la liaison est stable. Il y a donc bien concordance entre la stabilité observée et les résultats obtenus en RMN.

### (C) Etude de l'influence du métal et du diène

D'une manière générale, les réactions de ( $\text{MCl}(\text{diène})_2$ ) et de ses dérivés avec les

TABLEAU 1

DENOMBREMENT DES COMPLEXES OBTENUS DANS LES REACTIONS DE (MCl*diène*)<sub>2</sub> AVEC PR<sub>3</sub>, EN FONCTION DE LA NATURE DE (MCl*diène*)<sub>2</sub>

M<sub>1</sub>: (MCl*diène*L); P<sub>2</sub>: (MCl*diène*L<sub>2</sub>); D<sub>2</sub>: (*diène*MCl<sub>2</sub>ML<sub>2</sub>); M<sub>3</sub>: (MCLL<sub>3</sub>); P<sub>3</sub><sup>+</sup>: (M*diène*L<sub>3</sub>)<sup>+</sup>; P<sub>5</sub><sup>+</sup>: (ML<sub>5</sub>)<sup>+</sup>

	M <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	P <sub>3</sub> <sup>+</sup>	P <sub>5</sub> <sup>+</sup>	Total
"Rhcod"	10	0	2	8	0	3	23
"Ircod"	8	5	0	5	3	1	22
"Rhnbnd"	10	6	1	6	3	3	29

coordinats phosphorés sont à la fois influencées par la nature de l'oléfine, du métal et celle du coordinat.

Nous avons résumé dans le Tableau 1 les divers types de composés que nous avons mis en évidence, en fonction de la nature du métal et de celle du diène.

Comme on le voit, deux types de composés sont très communs et cela quel que soit le dimère de départ. Ce sont les complexes (MCl*diène*L) (M<sub>1</sub>) et (MCLL<sub>3</sub>) (M<sub>3</sub>). Les autres monomères oléfiniques (P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub><sup>+</sup>) n'existent pas lorsque diène = cod et M = Rh, par contre, dans les deux autres cas, le nombre d'espèces observées est important. Cela met très nettement en évidence la fragilité de la liaison Rh—cod par rapport aux deux autres.

Les déterminations structurales de complexes de l'iridium et du rhodium montrent en général, qu'il existe très peu de variation de la liaison métal—coordinat lors du changement de métal. La variation de stabilité de la liaison M—cod entre ces deux métaux doit donc être de nature électronique. Or l'étendue spatiale des orbitales du rhodium est certainement beaucoup plus faible que celle de l'iridium. On comprend facilement que l'on obtienne une meilleure coordination dans le cas de ce dernier. Il est très probable que ce phénomène est dû essentiellement à la liaison  $\pi$ -accepteur, car, l'étude RMN des protons oléfiniques des complexes de l'iridium montre que les signaux correspondants sont systématiquement à champ plus fort que ceux du rhodium (cf. partie expérimentale).

Il n'est pas aussi simple d'expliquer le fait que les espèces pentacoordinées sont plus stables avec du norbornadiène qu'avec du cyclooctadiène. Toutefois, la force de la liaison métal—oléfine semble être essentiellement due à une augmentation du pouvoir  $\pi$  accepteur du diène. Les diènes les plus fortement coordinés en induisant un accroissement de la charge électronique du métal, favorisent la pentacoordination. D'après les travaux de Vrieze et al. [2,4] sur la réactivité de Cl<sup>-</sup> avec le complexe (RhCl*diène*PPh<sub>3</sub>), le pouvoir  $\pi$  accepteur du norbornadiène est plus fort que celui du cyclooctadiène. Cela est d'ailleurs confirmé par un ensemble de résultats montrant une plus grande stabilité de la liaison M—nbd [8,9] et surtout par l'étude de la réaction 1 dans laquelle le cyclo-

$$(MCl*diène*)_2 + \text{diène}^* \rightleftharpoons (MCl*diène*^*)_2 + \text{diène} \quad (1)$$

octadiène est déplacé par le norbornadiène [10].

#### (D) Etude de l'influence du coordinat

Le Tableau 2 présente les divers types des complexes que nous avons observés

TABLEAU 2

DENOMBREMENT DES COMPLEXES OBTENUS DANS LES REACTIONS DE (MCIdiène)<sub>2</sub> AVEC PR<sub>3</sub>, EN FONCTION DE LA NATURE DE PR<sub>3</sub>

	M <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	P <sub>3</sub> <sup>+</sup>	P <sub>5</sub> <sup>+</sup>	θ	Σχ
PCy <sub>3</sub>	3	0	0	0	0	0	179	0.3
PPh <sub>3</sub>	3	1	0	0	0	0	145	12.9
PPh <sub>2</sub> Cl	3	2	0	3	0	0	139	23.4
PPh <sub>2</sub> Me	3	2	0	3	1	0	136	11.2
PPhCl <sub>2</sub>	3	2	0	3	0	0	132	33.9
PBu <sub>3</sub>	3	2	0	3	0	0	130	4.2
PPhMe <sub>2</sub>	3	2	0	3	2	3	127	9.5
P(OPh) <sub>3</sub>	3	0	2	3	0	0	121	29.1
P(OEt) <sub>3</sub>	2	0	0	2	1	2	109	20.4
P(OMe) <sub>3</sub>	2	0	1	2	2	2	107	23.1

en fonction de la nature de L. Nous avons classé les coordinats L par ordre d'encombrement. Pour cela, nous avons utilisé le concept d'angle conique  $\theta$  de Tolman [11,12]. Nous avons aussi reporté sur le Tableau 2 le critère de basicité  $\Sigma\chi$  également défini par Tolman [13].

Comme on le voit, le Tableau 2 met en évidence l'importance de l'encombrement stérique de la phosphine. Pour l'obtention des complexes P<sub>2</sub>, seuls les coordinats dont l'angle conique est compris entre 125 et 145° conduisent à de tels composés. La formation d'espèces ioniques n'est réalisée qu'avec des coordinats de faibles dimension. Ils semblent toutefois qu'il soit, en plus, nécessaire qu'ils possèdent une basicité assez forte, car bien que PPh<sub>2</sub>Me soit plus volumineux que P(OPh)<sub>3</sub>, seul le premier coordiat conduit à des espèces ioniques. De même, l'obtention de dimères dans lesquels un des diènes a été substitué semble nécessiter une petite taille et surtout une faible basicité.

Les cas de PCl<sub>3</sub> devient alors compréhensible, c'est en effet le plus petit ni de rompre le pont halogène. Un exemple très voisin est obtenu lorsqu'on fait réagir l'héxadiène-1,3 (hd) avec [RhCl(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [14]; il se forme un adduit [ {RhCl(CO)<sub>2</sub> }<sub>2</sub>, hd] tandis que les autres oléfines provoquent le départ de l'oxyde de carbone.

## Conclusion

Nous venons de voir que la réaction de (MCIdiène)<sub>2</sub> avec les phosphines (L) était influencée par la stabilité de la liaison métal—diène et par la nature de L. Au niveau de ce dernier facteur, nous avons noté particulièrement l'influence de l'encombrement stérique du coordiat L, les influences électroniques ne jouant que dans certains cas.

Ces résultats semblent applicables aux différents complexes dimères à condition de tenir compte de la stabilité relative du pont par rapport à celle des autres coordinats.

La grande influence des facteurs stériques est parfaitement illustrée par la degré de substitution maximum obtenu à partir de différents complexes di- $\mu$ -chloro (Tab. 3).

Les espèces formées peuvent être dimères (surtout pour les composés carbo-

TABLEAU 3

DEGRE DE SUBSTITUTION MAXIMUM (NOMBRE DU COORDINAT PAR ATOME DE METAL);  
( ) FORMATION REVERSIBLE DE CE COMPLEXE

L	$\theta$	[RhCl(CO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	[RhCl(PF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	[MCl <i>diène</i> ] <sub>2</sub>	[RhCl(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>
PCy <sub>3</sub>	179	2		2	2 [19]
PPh <sub>3</sub>	145	2 [15]	2 [18]	2	(3) [20]
PR <sub>3</sub>	118-130	2 [15]		3	3 [21]
P(OPh) <sub>3</sub>	121	2 [16]	3 [18]	3	
PF <sub>3</sub>	104	3 [17]	4 [17]		4 [22]

nylés) ou monomères (composés dioléfiniques ou avec la trifluorophosphine). Comme avec les diènes, nous retrouvons le fait que l'existence de dimères est beaucoup plus courante avec les phosphites et qu'ils sont absent avec la tricyclo-héxylphosphine. Les autres phosphines semblent occuper une position intermédiaire.

Si maintenant nous comparons la classe des phosphines avec celle des amines, nous nous apercevons qu'elles se différencient surtout à cause de caractères électroniques. En effet, lors de la réaction de (MCl*diène*)<sub>2</sub> avec les amines (am = pyridine, allylamine, hexylamine, *p*-toluidine), il ne se forme que le composé (MCl*diène*am) et cela quelque soit l'encombrement stérique, la basicité de l'amine et, indépendamment, de la valeur du rapport *coordinat/métal* [23]. De même, dans la réaction de [RhCl(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> avec les amines, le seul composé obtenu est [RhCl(CO)<sub>2</sub>am]. Nous pensons que cette différence entre amines et phosphines est due à l'absence de caractère  $\pi$ -accepteur dans les premières ou à son très faible caractère (pour les pyridines). Certains auteurs ont noté, en étudiant l'orientation de la réaction de substitution par rapport à celle de coupure des ponts [24,25] le rôle très important de la nature du *coordinat L*: lorsqu'on fait réagir des complexes di- $\mu$ -chloro avec les *coordinats*  $\pi$  accepteur, c'est la réaction de substitution de l'oxyde de carbone ou du diène qui a lieu, par contre avec les *coordinats*  $\sigma$ -donneur, la réaction obtenue est une coupure du pont. Seuls les *coordinats* qui sont à la fois  $\pi$  accepteur et  $\sigma$ -donneur (comme les phosphines) sont capables de faire les deux. On comprend ainsi mieux la réactivité particulière des phosphites qui, présentant un fort pouvoir  $\pi$  accepteur, tendront à favoriser la substitution. La réaction se ferait donc d'une manière telle qu'elle apporterait le minimum de modification à la répartition électronique; les *coordinats*  $\pi$  accepteur remplaçant des  $\pi$  accepteur, les  $\sigma$  donneur déplaçant des  $\sigma$  donneur. Cela permettrait d'expliquer la très grande stabilité des ponts thio de [RhSR(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [26], les phosphines préférant déplacer l'oxyde de carbone plutôt que de couper le pont, puisque l'un comme l'autre sont des groupes  $\pi$ -accepteur.

### Partie expérimentale

La technique expérimentale a déjà été décrite en détail antérieurement [7]. Elle consiste à mélanger dans un tube de RMN contenant du chloroforme deutérié, les différents réactifs: complexe (MCl*diène*)<sub>2</sub>, phosphines, et à étudier l'intensité relative et la position des signaux correspondants aux divers protons

TABLEAU 4  
 DEPLACEMENT CHIMIQUE DES PROTONS OLEFINIQUES DES DIFFERENTS COMPLEXES OBTENUS

Complexe	L	PPh <sub>3</sub>	PPh <sub>2</sub> Me	PPhMe <sub>2</sub>	PDU <sub>3</sub>	PCy <sub>3</sub>	PPh <sub>2</sub> Cl	PPhCl <sub>2</sub>	P(OPh) <sub>3</sub>	P(OEt) <sub>3</sub>	P(OMe) <sub>3</sub>
RhClcodL		3.11 5.47	3.05 5.48	a	5.52 5.28	3.50 5.17	3.93 5.63	4.87	3.68 5.50	3.83 5.55	3.66 5.50
IrClcodL		2.73 5.15	2.97 5.07	2.90 5.00	3.18 4.88	3.17 4.78	3.36 5.36	3.38 5.70	3.20 5.23		
RhClmbdL		2.98 5.20	3.17 5.00	4.21	3.55 5.12	3.50 5.00	4.50	4.73	4.50	3.80 5.47	4.53 5.45
IrClcodL <sub>2</sub>			3.35	3.25	3.18		3.72	3.78			
RhClmbdL <sub>2</sub>	3.83	3.32	3.53	4.08			3.55	3.78			
Rh <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> codL <sub>2</sub>									3.73		a
Rh <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> mbdL <sub>2</sub>									3.52		
Ir <sub>2</sub> codL <sub>3</sub> <sup>+</sup>				3.20						3.90	3.86
RhmbdL <sub>3</sub> <sup>+</sup>		a	2.97								3.47

a Détermination gênée par la présence d'autres protons.



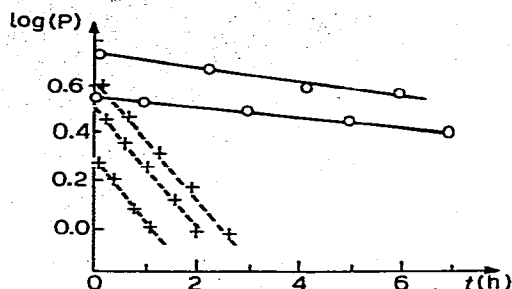


Fig. 5. Cinétique de la décomposition des complexes pentacoordinés (P):  $[\text{Rhnb}(\text{d}(\text{PPhMe}_2)_2)]^+$  (+);  $[\text{Rhnb}(\text{d}(\text{PPhMe}_2)_3)]^+$  (o).

(spécialement les protons oléfiniques du diène). Le rapport coordinat/métal est déduit des pesées du tube de RMN et vérifié par intégration des divers signaux.

Afin de déterminer la présence ou l'absence d'espèces ioniques, nous avons effectué l'étude conductimétrique de solutions contenant 0.2 mol de  $(\text{MCl-diène})_2$  dans 10 ml de  $\text{CHCl}_3$ , dans lesquelles nous avons ajouté, sous courant d'azote, et 0.1 ml par 0.1 ml, une solution de 0.2 mol de phosphine par litre.

Pour confirmer la nature des différentes espèces mises en évidence par RMN, nous avons isolé, lorsque cela était possible, quelques composés types. Les modes de préparations de certains de ces composés ont déjà été décrits [5,7,24]. En utilisant ces techniques nous avons pu synthétiser en plus les complexes  $(\text{MCl-diènePCy}_3)$  et  $(\text{MCl-diènePBu}_3)$ . Il faut toutefois noter que l'obtention des complexes avec  $\text{PBu}_3$  est rendu difficile par leurs très grandes solubilités. Dans ce cas, le lavage se fait avec le minimum de pentane.

Nous donnons, à titre indicatif, la position des signaux correspondants aux protons oléfiniques du diène dans les différents complexes obtenus (Tab. 4). Lorsque des espèces pentacoordinées se forment, elles sont en général instables. Nous avons suivi leur décomposition en RMN par l'évolution des pics RMN correspondant aux protons oléfiniques, ce qui nous a permis de montrer que la cinétique est d'ordre 1 par rapport à l'espèce pentacoordinée (cf. réf. [7]). Nous reproduisons ici les courbes correspondant à la décomposition des deux espèces pentacoordinées (neutre et ionique) contenant du norbornadiène et la diméthylphénylphosphine (Fig. 5). Pour obtenir l'espèce neutre, nous opérons avec un mélange tel que le rapport phosphine/métal est compris entre 1 et 2 tandis que pour l'espèce ionique ce rapport est supérieur à 3. Nous avons reporté les résultats obtenus pour ces deux complexes à diverses concentrations.

## Bibliographie

- 1 R.H. Crabtree et G.E. Morris, *J. Organometal. Chem.*, 135 (1977) 395.
- 2 K. Vrieze, H.G. Volger et A.P. Praat, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 185.
- 3 H.G. Volger, K. Vrieze et A.P. Praat, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 429.
- 4 K. Vrieze, H.G. Volger et A.P. Praat, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 195.
- 5 L. Haines et E. Singleton, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 1891.
- 6 L. Haines, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1685.
- 7 B. Denise et G. Pannetier, *J. Organometal. Chem.*, 99 (1975) 455.
- 8 J.N. Crosby et R.D.W. Kemmitt, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 277.

- 9 G. Mestroni, A. Camus et G. Zassinovich, *J. Organometal. Chem.*, **73** (1974) 119.
- 10 H.C. Volger, M.M.P. Gaasbeck, H. Hogeveen et K. Vrieze, *Inorg. Chim. Acta*, **3** (1969) 145.
- 11 C.A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 2956.
- 12 C.A. Tolman, W.C. Seidel et L.W. Gosser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 53.
- 13 C.A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 2953.
- 14 G. Winkhaus et H. Singer, *Chem. Ber.*, **99** (1966) 3593.
- 15 P. Uguagliati, G. Deganello et U. Belluco, *Inorg. Chim. Acta*, **9** (1974) 203.
- 16 L. Vallarino, *J. Chem. Soc.*, (1957) 2473.
- 17 M.A. Bennett et T.W. Turney, *Aust. J. Chem.*, **26** (1973) 2335.
- 18 M.A. Bennett et T.W. Turney, *Aust. J. Chem.*, **26** (1973) 2321.
- 19 H.L.M. Van Gaal, F.G. Moers et J.J. Steggerda, *J. Organometal. Chem.*, **65** (1974) C43.
- 20 J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1711.
- 21 G.M. Intille, *Inorg. Chem.*, **11** (1972) 695.
- 22 D.A. Clement et J.F. Nixon, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 195.
- 23 P. Fougeroux, B. Denise, R. Bonnaire et G. Pannetier, *J. Organometal. Chem.*, **60** (1973) 375.
- 24 L. Haines, *Inorg. Chem.*, **9** (1970) 1517.
- 25 Y. Varskavsky, T.G. Cherkasova, N.A. Buzina et V.A. Korner, *J. Organometal. Chem.*, **77** (1974) 107.
- 26 P. Kaick et R. Poilblanc, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 2779.