

Journal of Organometallic Chemistry, 78 (1974) 303–311
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

EFFETS DE SELS DANS LES REACTIONS DES ORGANOMETALLIQUES

ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION D'ORGANOMAGNESIENS SUR LE BENZONITRILE

M. CHASTRETTE, R. AMOUROUX et M. SUBIT

Laboratoire de Chimie Organique Physique, Département de Chimie Organique, Université Claude Bernard Lyon I, 43 Bd du 11 novembre 1918, 69100 — Villeurbanne (France)

(Reçu le 25 avril 1974)

Summary

Enhancement of the reaction rate of organomagnesium compounds by the addition of lithium or quaternary ammonium halides or perchlorates was studied kinetically for the systems benzonitrile—*n*-PrMgBr and benzonitrile—*n*-Pr₂Mg. With the Grignard reagent the effects of the salts follow the sequences Bu₄NClO₄ ≫ Bu₄NCl > Bu₄NBr ≈ Bu₄NI; Bu₄NCl > *n*-Pr₄NCl > Et₄NCl ≈ Me₄NCl; and LiClO₄ > Bu₄NClO₄ > Et₄NClO₄.

These results are related to the formation of complexes between the organomagnesium compounds and the salt. Perchlorates which have the greatest effect form 1/1 complexes while halides form 1/2 complexes (R₄NX, 2R'MgX'). With *n*-Pr₂Mg some tetrabutylammonium halides are effective while lithium perchlorate has only a small adverse effect.

Résumé

L'augmentation de la réactivité des organomagnésiens sous l'action d'halogénures ou de perchlorates d'ammonium quaternaire ou de lithium est mise en évidence par l'étude cinétique des réactions benzonitrile—*n*-PrMgBr et benzonitrile—*n*-Pr₂Mg.

Avec le réactif de Grignard les effets observés dépendent de l'anion (Bu₄NClO₄ ≫ Bu₄NCl > Bu₄NBr ≈ Bu₄NI) et du cation (Bu₄NCl > *n*-Pr₄NCl > Et₄NCl ≈ Me₄NCl et LiClO₄ > Bu₄NClO₄ > Et₄NClO₄). Ces résultats sont attribués à la formation de complexes magnésien-sel. Les perchlorates, qui ont les effets les plus importants, forment des complexes de stoechiométrie 1/1 et les halogénures des complexes de stoechiométrie 1/2 (R₄NX, 2R'MgX').

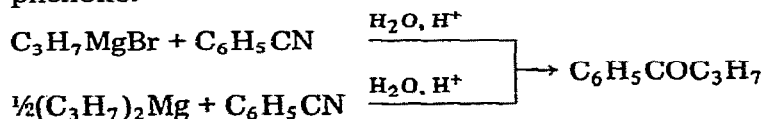
La réactivité du magnésien symétrique est augmentée en présence de certains halogénures d'ammonium quaternaire mais très légèrement diminuée en présence de perchlorate de lithium.

Introduction

Des travaux antérieurs concernant l'action des organomagnésiens sur les cétones [1] et du dipropylzinc sur le benzaldéhyde dans l'éther [2] nous ont conduits à admettre que les organométalliques complexés avec des sels d'ammonium quaternaire ou de lithium ont une réactivité accrue.

La rapidité des réactions des organomagnésiens, complexés ou non, avec les composés carbonylés ne permettant pas une étude cinétique commode des complexes mis en jeu, nous avons réalisé une telle étude sur la réaction des organomagnésiens avec les nitriles. Dessy et Coe [3] ont montré, en comparant les rendements au bout d'un temps de réaction limité, que certains des sels que nous avons utilisés augmentent les vitesses des réactions du bromure de *n*-butylmagnésium et du di-*n*-butylmagnésium sur le benzonitrile.

Nous avons étudié [4] les cinétiques des réactions du bromure de *n*-propylmagnésium et du di-*n*-propylmagnésium sur le benzonitrile dans l'éther éthylique en présence d'halogénures ou de perchlorates d'ammonium quaternaire ou de lithium. Après hydrolyse ces réactions conduisent exclusivement à la butyro-phénone:



Effets de sels dans la réaction du bromure de *n*-propylmagnésium sur le benzonitrile

Les résultats expérimentaux correspondent à une cinétique du deuxième ordre (ordre un par rapport à chacun des deux réactifs) conformément aux études précédentes [5-8]. Les constantes de vitesse obtenues, mesurées à 5% près, sont rassemblées dans le Tableau 1 qui montre que tous les sels utilisés (à l'exception du bromure de lithium) augmentent la vitesse de la réaction.

L'influence des chlorures de tétraalkylammonium croît dans l'ordre: $\text{Me}_4\text{NCl} \approx \text{Et}_4\text{NCl} < \text{Pr}_4\text{NCl} < \text{Bu}_4\text{NCl}$, et celle des halogénures de tétrabutylammonium dans l'ordre: $\text{Bu}_4\text{NI} \approx \text{Bu}_4\text{NBr} < \text{Bu}_4\text{NCl}$. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus avec les cétones puisque les sels qui augmentent le

TABLEAU 1

REACTION DU BROMURE DE *n*-PROPYLMAGNESIUM SUR LE BENZONITRILE DANS L'ETHER A 20° EN PRESENCE DE SEL ^a
Constantes de vitesse $k \times 10^4$ en l mole⁻¹ s⁻¹

Anion	Cation					Sans sel
	Me ₄ N ⁺	Et ₄ N ⁺	Pr ₄ N ⁺	Bu ₄ N ⁺	Li ⁺	
ClO ₄ ⁻		6		14	23	
Cl ⁻	2	2	3.3	5		1.7
Br ⁻				4.3	1.7	
I ⁻				4.2		

^a Les concentrations initiales en nitrile et en magnésien sont de 0.505 mole l⁻¹. La concentration en sel est de 0.101 mole l⁻¹.

rapport addition/réduction dans la réaction de Grignard sur les cétones [1] augmentent la vitesse de cette réaction sur les nitriles.

Pour un cation donné les effets dus aux perchlorates sont beaucoup plus importants que ceux dus aux halogénures correspondants. En fonction du cation ils augmentent dans l'ordre: $\text{Et}_4\text{NClO}_4 < \text{Bu}_4\text{NClO}_4 < \text{LiClO}_4$. Ainsi le perchlorate de lithium permet de multiplier la constante de vitesse par 13 et d'atteindre un rendement de 80% en cétone au bout d'une heure de réaction au lieu de 20 h sans sel, en accord avec les résultats de Dessy et Coe [3].

L'action du sel sur la vitesse de la réaction étudiée peut résulter:

(a) *d'une modification de la polarité du milieu par le sel.* Le résultat obtenu avec le bromure de lithium, soluble dans l'éther et susceptible de modifier la polarité du milieu réactionnel, montre que ce mode d'action est certainement peu probable.

(b) *d'une complexation du sel avec le benzonitrile* augmentant la polarité du groupement $\text{C}\equiv\text{N}$. L'étude de la complexation sel-benzonitrile par spectroscopie infrarouge montre que la bande de valence de la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ n'est pas modifiée par introduction de perchlorate de tétrabutylammonium (sel apparemment insoluble dans le benzonitrile et dans l'éther) mais qu'elle est dédoublée en présence de perchlorate ou de bromure de lithium (Tableau 2) conformément à des résultats antérieurs [9, 10]. Les intensités relatives des bandes obtenues avec les sels de lithium indiquent que la complexation sel-benzonitrile est importante dans le cas du perchlorate (résultat en accord avec les données fournies par les études de solubilité [11]) alors qu'elle est plus faible dans le cas du bromure de lithium.

Les résultats cinétiques et spectroscopiques obtenus avec les trois sels précédents montrent que l'efficacité d'un sel n'est pas absolument liée à sa complexation avec le benzonitrile. Cette complexation ne peut donc pas être la seule cause des effets cinétiques obtenus avec les perchlorates par exemple, ce qui nous conduit à envisager une troisième hypothèse.

(c) *d'une complexation du sel avec l'organomagnésien.* Les sels peu solubles dans le réactif de Grignard comme les chlorures de tétraméthyl ou de tétraéthylammonium ont très peu d'effet sur la vitesse de la réaction. Par contre les sels solubles dans le réactif de Grignard bien qu'insolubles dans l'éther augmentent cette vitesse. Ces observations, semblables à celles faites lors des études réalisées sur les cétones [1], montrent qu'une complexation sel-magnésien a bien lieu et qu'elle est en relation directe avec les effets observés.

Dans le cas des aluminiques [12] la complexation sel-organométallique

TABLEAU 2

INFLUENCE DE CERTAINS SELS SUR LA BANDE DE VALENCE DE LA LIAISON $\text{C}\equiv\text{N}$ DU BENZONITRILE EN INFRAROUGE

Sel introduit ^a	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (cm^{-1})
aucun	2230 s
Bu_4NClO_4	2230 s
LiClO_4	2230 m, 2255 m
LiBr	2230 s, 2255 w

^a On utilise des solutions environ 1 M en nitrile et en sel dans l'éther.

est d'autant plus importante que l'interaction entre les deux ions du sel est plus faible. Nous pensons qu'il en est de même dans le cas des organomagnésiens. Avec les sels d'ammonium quaternaire, pour un anion donné, le magnésien est d'autant plus complexé que le cation est plus gros. Dans le cas des sels de lithium la solvation du cation par l'éther facilite la complexation; cependant le bromure de lithium n'a pas d'influence car il est peu dissocié et son anion est peu complexant.

Les études réalisées sur les réactions organomagnésien-cétone ont montré [13] que l'influence de certains sels, comme le perchlorate de lithium, peut être différente suivant que l'on considère le réactif de Grignard ou le magnésien symétrique. Ainsi, par suite de l'existence de l'équilibre de Schlenk, nos études cinétiques sur le réactif de Grignard ne nous permettent pas de savoir si le sel complexe préférentiellement une des formes du magnésien ni de distinguer les effets cinétiques de ces deux complexations.

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'action des sels, nous avons étudié leur influence sur la vitesse de la réaction du di-n-propylmagnésium sur le benzonitrile.

Effets de sels dans la réaction du di-n-propylmagnésium sur le benzonitrile

Storfer et Becker [14] indiquent qu'un seul des groupes alkyles du diéthylmagnésium réagit avec le benzonitrile dans le tétrahydrofurane. Ashby et coll. [15] ont montré que, dans l'éther, les deux groupes méthyles du diméthylmagnésium réagissent, quoiqu'avec des vitesses très différentes. Dans nos expériences conduites dans l'éther les deux groupes propyles du dipropylmagnésium ont réagi puisque nous obtenons 86% de cétone avec un rapport molaire nitrile/magnésien égal à deux.

Les constantes de vitesse mesurées sont rassemblées dans le Tableau 3. Toutes les réactions étudiées se déroulent en trois étapes, d'ordre 1 en réactif magnésien et en nitrile, dont les constantes de vitesse sont notées k_1 , k_2 et k_3 . Les deux premières étapes couvrent respectivement environ 25 et 50% de la réaction globale. La constante k_3 est calculée en admettant que le réactif magnésien est l'iminate $C_6H_5(R)C=NMgR$.

Storfer et Becker [14] ont observé seulement les deux premières étapes et proposent le schéma réactionnel suivant faisant intervenir un complexe (A) entre l'iminate et le magnésien symétrique.

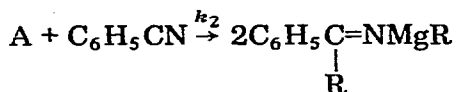
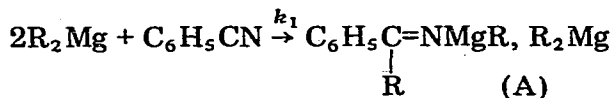
TABLEAU 3

REACTION DU DI-N-PROPYLMAGNESIUM SUR LE BENZONITRILE DANS L'ETHER A 20° EN PRESENCE DE SEL ^a

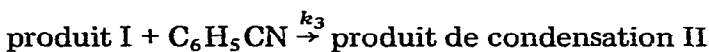
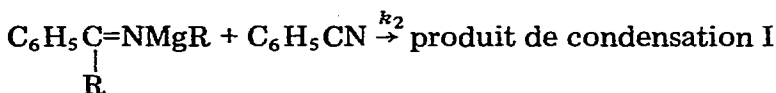
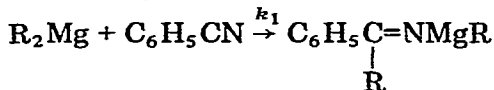
Constantes de vitesse $k_1 \times 10^4$ en $l \text{ mole}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Sel utilisé	k_1	k_2	k_3
Aucun	10.5	6.7	1.1
Bu ₄ NCl	13.6	8.3	0.2
Bu ₄ NBr	17.9	12.8	0.5
Bu ₄ NI	9.3	4.9	0.8
LiClO ₄	9.5	6	0.9

^a Les concentrations initiales en nitrile et en magnésien symétrique sont respectivement de 0.505 et de 0.2525 mole l⁻¹. La concentration en sel est de 0.0505 mole l⁻¹.



Ce schéma a été critiqué par Ashby et coll. [15] qui excluent l'existence d'un complexe entre l'iminate et le diméthylmagnésium et proposent le schéma:



Les produit de condensation ont été observés lorsque la réaction est faite en présence d'un grand excès de nitrile. Cependant avec un rapport molaire magnésien/nitrile de 1 et une concentration voisine de 0.4 M ces auteurs obtiennent un rendement en cétone de 100%.

Pour notre part, en opérant à une concentration 0.5 M en nitrile et 0.25 M en dipropylmagnésium, nous n'avons pas observé de produits de condensation. Nos expériences réalisées dans le but d'étudier la complexation des organomagnésiens avec certains sels ne nous permettent pas de choisir entre les mécanismes proposés.

Nous en retiendrons seulement que les sels étudiés ont une influence très nette sur les constantes de vitesse des deux premières étapes. Etant donné la vitesse particulièrement faible de la troisième étape et l'avancement de la réaction lorsque nous pouvons commencer à la mesurer, les valeurs de k_3 sont peu précises. Ces valeurs sont données seulement à titre indicatif et leurs variations en fonction du sel introduit ne seront pas discutées.

Les résultats montrent d'une part que le magnésien symétrique réagit vis à vis du benzonitrile plus rapidement que le réactif de Grignard correspondant (cf. réf. 8, 14, 15) et d'autre part que chaque sel modifie sensiblement de la même façon les vitesses des deux premières étapes de la réaction. L'examen du Tableau 3 fait en outre apparaître que le bromure et le chlorure de tétrabutylammonium accélèrent les deux premières étapes de la réaction alors que le perchlorate de lithium et l'iodure de tétrabutylammonium les ralentissent légèrement (dans ces deux derniers cas les écarts par rapport à la réaction sans sel sont toutefois peu significatifs).

Comme dans le cas de la réaction de Grignard, l'influence d'un sel est liée à sa solubilité dans l'organomagnésien. Le chlorure et le bromure de tétrabutylammonium sont solubles et augmentent la réactivité de l'organomagnésien. Nous ne sommes pas en mesure d'expliquer pourquoi dans ce cas le bromure est

plus efficace que le chlorure. L'iodure de tétrabutylammonium qui est très peu soluble dans le magnésien symétrique n'augmente pas la vitesse de réaction. On peut penser que l'acidité du magnésium dans le magnésien symétrique n'est pas suffisante pour qu'il soit complexé par l'iodure. Il en est de même avec le perchlorate de lithium qui ne se complexe pas non plus avec les zinciques symétriques [13].

Les résultats obtenus montrent que ni la modification de la polarité du milieu, ni la complexation sel—nitrile ne sont à l'origine de l'accroissement de la réactivité des organomagnésiens vis à vis des nitriles en présence de sel.

Cette étude fait apparaître l'existence de deux groupes de sels: (i), les perchlorates qui complexent uniquement la forme mixte du magnésien, et (ii), les halogénures d'ammonium quaternaire qui complexent les deux formes de magnésien. Les halogénures de tétrabutylammonium ont cependant moins d'effet sur la réaction du magnésien symétrique que sur celle du réactif de Grignard.

Nous admettons que dans les complexes l'anion du sel, jouant le rôle de base de Lewis, se coordine à l'atome de magnésium, augmentant ainsi le caractère anionique du carbone lié au métal et par suite la réactivité de l'organométallique. Cette interprétation est compatible avec les séquences observées dans les effets des halogénures d'ammonium quaternaire sur la réaction de Grignard. Cependant elle ne permet pas d'expliquer le comportement particulier des perchlorates. Pour préciser la stoechiométrie de ces complexes et interpréter le comportement de l'anion perchlorate nous avons étudié l'influence de la quantité de sel sur la vitesse de la réaction de Grignard.

Influence de la quantité de sel sur la réaction du bromure de n-propylmagnésium sur le benzonitrile

Pour un sel donné l'effet croît avec sa concentration (Tableau 4) et les variations du logarithme de la constante de vitesse en fonction du logarithme de la concentration en sel sont linéaires (Fig. 1). Les ordres en sel, représentés par les pentes de ces droites, sont indiqués dans le Tableau 4. Ces résultats montrent d'une part que le sel intervient dans l'état de transition de la réaction et, d'autre part, qu'aux concentrations utilisées, les complexes halogénure d'ammonium quaternaire—magnésien sont surtout des complexes 1/2 (R_4NX , $2R'MgX'$) alors que les complexes perchlorate—magnésien sont principalement des complexes

TABLEAU 4

REACTION DU BROMURE DE N-PROPYLMAGNESIUM SUR LE BENZONITRILE DANS L'ETHER A 20°^a: INFLUENCE DE LA QUANTITE DE SEL
Constantes de vitesse $k \times 10^4$ en l mole⁻¹ s⁻¹

Sel utilisé	Pourcentage de sel ^b					Ordre en sel
	0	5	10	15	20	
Bu ₄ NCl		2.5	3.4	3.8	5	0.5
Bu ₄ NClO ₄	1.7	5.2	10	13.8	14 ^c	0.9
LiClO ₄		6.1	13	16.9	23	0.9

^a Les concentrations initiales en nitrile et en organomagnésien sont de 0.505 mble l⁻¹. ^b Pourcentage molaire par rapport à la concentration initiale en magnésien. ^c Le faible écart par rapport à la valeur obtenue avec 15% de sel signifie que l'on a atteint la limite de solubilité du complexe sel—magnésien (avec 20% de sel le milieu est hétérogène).

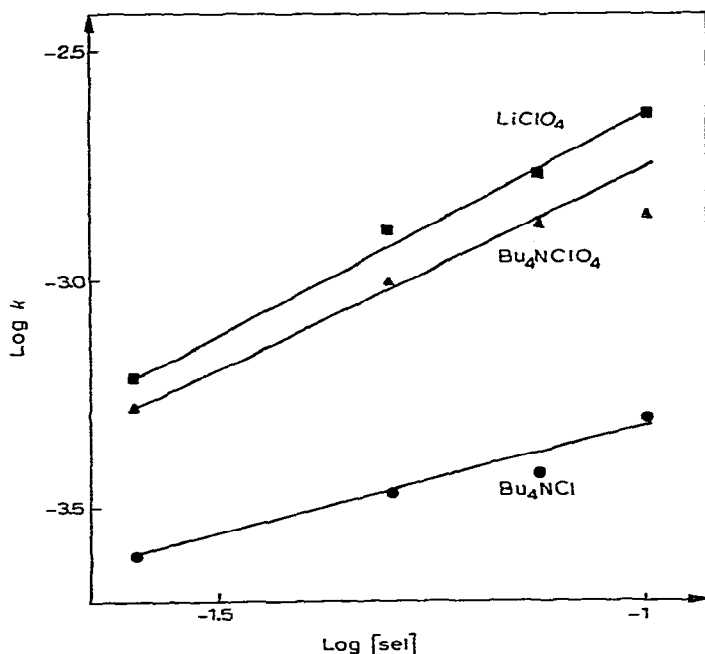


Fig. 1. Influence de la quantité de sel sur la vitesse de la réaction de PhCN avec n-PrMgBr.

1/1 ($MClO_4$, $RMgX$). De telles stoechiométries ont également été observées dans les complexes de divers dérivés organométalliques de l'aluminium et du zinc [12, 16], du béryllium [17] et du cadmium [18] avec des halogénures de métaux alcalins ou d'ammonium quaternaire.

Les effets importants obtenus avec les perchlorates sont attribués au fait qu'un anion perchlorate complexe une seule molécule de magnésien alors qu'un anion halogénure en complexe deux. La possibilité qu'à l'anion perchlorate, dont les atomes d'oxygène sont situés aux sommets d'un tétraèdre, de se comporter vis à vis de l'organomagnésien comme un ligande bidenté peut aussi être l'une des causes de sa grande efficacité.

Partie expérimentale

Produits

Le bromure de n-propylmagnésium est préparé de la manière habituelle (concentration voisine de 2 M), le di-n-propylmagnésium est préparé à partir du réactif de Grignard par précipitation au dioxanne et filtration (concentration voisine de 0.5 M). Ces solutions sont stockées à l'abri de l'air et dosées à intervalles réguliers par la méthode acide-base. Le benzonitrile, d'origine commerciale, est purifié par distillation. Le chlorure de tétrapropylammonium est préparé en neutralisant une solution commerciale d'hydroxyde de tétrapropylammonium à 20% dans l'eau jusqu'à pH 4-5 par de l'acide chlorhydrique. Le perchlorate de tétrabutylammonium est obtenu par action du perchlorate d'argent sur le bromure de tétrabutylammonium dans l'éthanol absolu. Après synthèse ces sels

sont recristallisés dans l'acétate d'éthyle. Tous les autres sels sont des produits commerciaux. Avant usage ils sont séchés à l'étude sous vide en présence d'anhydride phosphorique.

Appareillage et mode opératoire

Les réactions sont effectuées dans un réacteur de 250 ml muni d'un agitateur, d'un réfrigérant, d'une arrivée d'azote sec et d'une ampoule de coulée. L'ensemble est isolé de l'atmosphère par une valve à mercure branchée à la sortie du réfrigérant et les réactions se font sous une légère pression d'azote. Le corps du réacteur plonge dans un bain thermostaté à 20°.

Pour la réaction de Grignard nous utilisons 25 ml de réactif de Grignard. Les quantités des autres produits sont calculées chaque fois en fonction de la molarité du magnésien afin que les concentrations initiales soient celles indiquées dans le Tableau 1. Dans le réacteur on introduit successivement le sel avec 25 ml d'éther puis la solution de magnésien. Lorsque la dissolution du sel est terminée on introduit rapidement par l'ampoule de coulée la solution de benzonitrile dans l'éther préalablement thermostatée à 20°. Les cinétiques de ces réactions sont suivies jusqu'à la précipitation de l'iminate $C_6H_5C(C_3H_7)NMgBr$ (entre 20 et 50% de réaction suivant le sel utilisé et sa concentration).

Pour les réactions du magnésien symétrique, nous opérons comme pour le réactif de Grignard avec 50 ml de solution de magnésien, les concentrations initiales devant être celles indiquées dans le Tableau 3. Durant ces réactions nous n'observons pas la précipitation de l'iminate d'alkylmagnésium.

Des prélèvements du milieu réactionnel (environ 1 ml) sont effectués au cours du temps. Chaque prélèvement est hydrolysé à la température ambiante pendant une nuit par une solution d'acide chlorhydrique, extrait à l'éther et séché sur du sulfate de magnésium. Les pourcentages de cétone formée et de benzonitrile restant sont déterminés à l'aide des surfaces des pics obtenus en chromatographie gaz-liquide (colonne: 10% Carbowax 20 M, 7% Apiezon M sur Chromosorb W 80/100, longueur 3 m, diamètre 1/8", température 160°; gaz vecteur: hydrogène, débit 30 ml/mn). Les surfaces sont mesurées à l'aide d'un intégrateur électronique, un étalonnage préalable permettant de relier pourcentages en surface et pourcentages molaires.

Les études infra-rouge sont réalisées dans des cellules en chlorure de sodium de 0.05 mm d'épaisseur avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 177.

Conclusion

Les halogénures et les perchlorates d'ammonium quaternaire ou de lithium n'augmentent les vitesses des réactions du bromure de n-propylmagnésium et du di-n-propylmagnésium sur le benzonitrile dans l'éther que s'ils forment un complexe avec l'organomagnésien. Les effets obtenus dépendent essentiellement de l'anion mais aussi du cation du sel.

Aux concentrations utilisées la stoechiométrie de ces complexes dépend du sel introduit:

(i) les perchlorates ne complexent par la forme symétrique du magnésien et forment principalement des complexes 1/1 avec la forme mixte. Ils accélèrent fortement l'addition du réactif de Grignard sur le nitrile alors qu'ils ralentissent très légèrement la réaction du magnésien symétrique.

(ii). Les halogénures d'ammonium quaternaire forment surtout des complexes 1/2 avec le réactif de Grignard. Ils augmentent les réactivités des deux types d'organomagnésien mais leurs effets sont proportionnellement plus importants sur la vitesse de réaction de la forme mixte. Avec le réactif de Grignard ces sels ont cependant des effets beaucoup moins importants que ceux dus aux perchlorates.

Bibliographie

- 1 M. Chastrette et R. Amouroux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 4348.
- 2 M. Chastrette et R. Amouroux, *Tetrahedron Lett.*, 59 (1970) 5165.
- 3 (a) R.E. Dessy, AD 611 152, U.S. Govt. Res. Rept., 40 (1965) 35; *Chem. Abstr.*, 63 (1965) 6809c;
(b) G.R. Coe, Thèse, University of Cincinnati, 1964; *Diss. Abstr.*, 25 (1965) 5545.
- 4 M. Chastrette, M. Subit et R. Amouroux, Communication aux Journées de Chimie Organique, Orsay, 1973.
- 5 C.G. Swain, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2306.
- 6 A.A. Scala et E.I. Becker, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 3491.
- 7 A. Bruylants, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1958) 1291.
- 8 E.C. Ashby, Li-Chung Chao et H.M. Neumann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4896.
- 9 Z. Kecki et J. Witanowski, *Rocz. Chem.*, 38 (1964) 691; *Chem. Abstr.*, 62 (1965) 70f.
- 10 A.Z. Gadzhiev, *Zh. Prikl. Spectrosk.*, 10 (1969) 534; *Chem. Abstr.*, 72 (1970) 11861u.
- 11 M.M. Markowitz, W.N. Hawley, D.A. Boryta et R.F. Harris, *J. Chem. Eng. Data*, (1961) 6325.
- 12 K. Ziegler, R. Koster, H. Lehmkühl et K. Reinert, *Ann. Chem.*, 629 (1960) 33.
- 13 R. Amouroux, Thèse, Lyon, 1973.
- 14 S.J. Storfer et E.I. Becker, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 1868.
- 15 E.C. Ashby, Li-Chung Chao et H.M. Neumann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5186.
- 16 R. Dotzer, G. Raab, E. Todt et G. Urban, *Chemie-Ing. Techn.*, 6 (1964) 616.
- 17 W. Stohmeier et W. Haecker, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 70 (1966) 838.
- 18 F. Heip et H. Pauling, *Z. Phys. Chem., Abt. A*, 165 (1933) 338.