

BIS(DIALKYLMETALL)SULFATE DER ELEMENTE GALLIUM, INDIUM UND THALLIUM*

H. OLAPINSKI und J. WEIDLEIN

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart (Deutschland)

(Eingegangen den 9. Oktober 1972)

SUMMARY

The reaction of trialkylgallium, -indium and -thallium with anhydrous sulfuric acid in a 2/1 molar ratio leads to dialkylmetal sulfates of the composition $(R_2M)_2SO_4$ with $R = CH_3, C_2H_5$ and $M = Ga, In, Tl$. These compounds are dissociated in water in R_2M^+ and SO_4^{2-} ions. According to the data of the vibrational spectra this is not the case in the solid state.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktion wasserfreier Schwefelsäure mit den Trialkylen des Galliums, Indiums oder Thalliums im Verhältnis 2/1 führt zu Dialkylmetallsulfaten der Zusammensetzung $(R_2M)_2SO_4$ mit $R = CH_3, C_2H_5$ und $M = Ga, In, Tl$. In Wasser sind diese Verbindungen in R_2M^+ - und SO_4^{2-} -Ionen dissoziiert. Nach Aussage der Schwingungsspektren bleibt das ionische Bauprinzip im festen Zustand nicht erhalten.

I. EINLEITUNG

Die einfachen Trialkyle des Aluminiums, Galliums, Indiums und Thalliums reagieren mit einbasigen Säuren zum Teil sehr heftig nach der allgemeinen Reaktionsgleichung (1). Dabei wird eine der drei Alkylgruppen unter Abspaltung von Alkan gegen

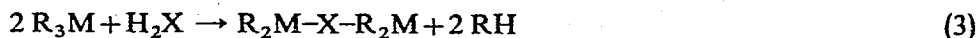


den Säurerest X ausgetauscht (siehe z.B. Ref. 2). Ist der Rest X eine Gruppierung, die als zweizähliger Ligand fungieren kann, so erhält man häufig monomere oder dimere metallorganische Verbindungen der genannten Elemente mit vier- oder achtgliedrigen Ringgerüsten³.

Handelt es sich bei dem Reaktanden HX um eine zweibasige Säure, so sind zwei Reaktionsmöglichkeiten denkbar:



oder



* Teil der Ref. 1.

Die Reaktion der Trimethyl- und Triäthyl-derivate des Ga, In und Tl mit einem einfachen Vertreter organischer Dicarbonsäuren, der Oxalsäure, verläuft^{4,5} nach Gl. 3.

In dieser Arbeit berichten wir über die entsprechend durchgeführten Umsetzungen der Metalltrialkyle mit wasserfreier Schwefelsäure. Die ¹H-NMR- und die Schwingungs-Spektren werden zur Charakterisierung der Substanzen herangezogen.

II. DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN

Zu einer verdünnten Lösung der Trialkyle des Galliums, Indiums oder Thalliums (hauptsächlich die Trimethyl-derivate) in Pentan wird bei -40 bis -50° eine Emulsion von Schwefelsäure in CH_2Cl_2 langsam unter heftigem Rühren zugetropft (Gl. 3). Die Schwefelsäure ist frisch destilliert und zur Entfernung von Wasser mit einer geringen Menge an SO_3 versetzt. Die bei der angegebenen Temperatur nur zögernd einsetzende Reaktion kann durch allmähliches Anwärmen der Mischung beschleunigt und vervollständigt werden. Erst nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung der gebildeten Schwefelsäurederivate. Man erwärmt noch etwa eine Stunde auf $30-40^\circ$, filtriert die entstandenen Feststoffe ab, wäscht mehrmals mit reinem Pentan nach und trocknet im Vakuum. Die Bis(dialkylmetall)sulfate des Galliums, Indiums und Thalliums stellen farblose Festkörper dar, die thermisch bis etwa 250° stabil sind. Sie sind in unpolaren organischen Lösungsmitteln unlöslich, doch scheint diese Unlöslichkeit nur für "gealterte" Sulfate zu gelten. Stellt man z.B. $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}]_2\text{SO}_4$ oder $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ga}]_2\text{SO}_4$ nach Gl. (3) in Benzol als Lösungsmittel her (da nicht stark gekühlt werden kann, muss die Zugabe der Säure sehr langsam erfolgen) so ist nach beendeter Gasentwicklung zunächst kein Festkörper zu beobachten. Entfernt man aber das Lösungsmittel im Vakuum, so ist der verbleibende Feststoff nur mehr in geringem Ausmass in Benzol löslich. Nach mehrtägigem Lagern bei Raumtemperatur ist keine Löslichkeit mehr festzustellen.

Die "gealterten" Sulfaten lösen sich noch in Pyridin, Aceton oder Acetonitril merklich, eine gute Löslichkeit des Galliums- und Thalliumprodukts besteht in kaltem Wasser und in Methanol. Das Indiumhomologe löst sich in diesen polaren Lösungsmitteln nur wenig. Die wässrigen Lösungen reagieren sauer. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Wasser ergaben jeweils $1/3$ des Molgewichts für das Monomere (also $1/3 (\text{R}_2\text{M})_2\text{SO}_4$), was auf die Dissoziation in R_2M^+ und SO_4^{2-} -Ionen schliessen lässt. Da die Verbindungen weder durch Umkristallisieren noch durch Sublimation gereinigt werden können, ist die Qualität der Ausgangssubstanzen für die Reinheit der Endprodukte von ausschlaggebender Bedeutung.

Man kann die Sulfate auch aus den Dialkylmetallchloriden und Ag_2SO_4 herstellen. Die Trennung des Sulfats vom entstandenen AgCl ist erst nach beendeter Reaktion (Auswaschen des Rückstands mit Wasser) möglich. Bis(dialkylthallium)sulfate mit grösseren Alkylresten sind auf diese Weise dargestellt worden⁶. Die Stabilität des Ga- bzw. In-homologen in Wasser ist aber wesentlich geringer, daher ist dieser Darstellungsweg zunehmend ungeeignet.

Versuche zur Darstellung der entsprechenden Aluminiumverbindung aus $(\text{CH}_3)_3\text{Al} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und H_2SO_4 scheiterten aufgrund der extremen Reaktionsfähigkeit des Trialkyls. Man erhält bei der Umsetzung nach Gl. (3) stets nur das Trisulfat,

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, neben unumgesetztem Trialkyl. Dieses Sulfat hat nach der oben beschriebenen Behandlung zunächst die merkwürdige Eigenschaft, bei Berührung mit Luft-sauerstoff zu verpuffen oder zu verglimmen und mit Wasser explosionsartig zu reagieren. Erst nach mehrstündigem Erwärmen auf 50–70° in Hochvakuum verhält es sich wie natürliches Aluminiumsulfat. Dem primär anfallenden Produkt dürften geringe, spektroskopisch nicht nachweisbare Anteile des unumgesetzten Trialkyls anhaften, was die Reaktivität zwanglos erklärt*.

III. SPEKTREN UND STRUKTUREN

Die Protonenresonanzspektren der D_2O -Lösungen von $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}]_2\text{SO}_4$ und $[(\text{CH}_3)_2\text{In}]_2\text{SO}_4$ zeigen nur ein Singulettsignal mit den für die R_2M^+ -Gruppen spezifischen Lagen. Beim $[(\text{CH}_3)_2\text{Tl}]_2\text{SO}_4$ ist die erwartete Aufspaltung in ein Dublett, bedingt durch die Kopplung mit den Tl-Isotopen 203 und 205, zu beobachten ($J(^{205}\text{TlCH}) = 406$ Hz, die Kopplungskonstante für ^{203}Tl ist 3–4 Hz geringer). Tabelle 1 enthält die Werte der chemischen Verschiebungen für die untersuchten Sulfate, nebst den Daten einiger zum Vergleich herangezogener Verbindungen.

TABELLE 1 ^1H -NMR-DATEN

Verbindung	$\delta(\text{CH}_3\text{-M})$ in Lösungsmittel ^a			
	D_2O	CCl_4	CH_3CN	Lit.
$[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}]_2\text{SO}_4$	+ 11		+ 21	
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ga}]_2\text{SO}_4$	- 61	- 66		
	$(\delta(\text{CH}_2)) - 26$	- 37		
$(\text{CH}_3)_2\text{GaClO}_4$	+ 11.4			7
$(\text{CH}_3)_2\text{GaNO}_3$	+ 11.4			7
$[(\text{CH}_3)_2\text{In}]_2\text{SO}_4$	+ 5		+ 24	
$(\text{CH}_3)_2\text{InO}_3\text{SCH}_3$	+ 4			8
$(\text{CH}_3)_2\text{InO}_2\text{CCH}_3$	+ 4			9
$[(\text{CH}_3)_2\text{Tl}]_2\text{SO}_4$	- 70			
$(\text{CH}_3)_2\text{TlO}_3\text{SCH}_3$	- 67			

^a δ in Hz bei 60 MHz, TMS als Standard (0 Hz), Signale bei höherem Feld positiv bezeichnet.

Neben den Molekulargewichtsbestimmungen und den ^1H -NMR-Daten lassen auch die Schwingungsspektren der wässrigen Lösungen der Bis(dialkylmetall)sulfate die Dissoziation in R_2M^+ - und SO_4^{2-} -Ionen erkennen. Während D_2O oder H_2O geeignete Lösungsmittel für die Ramanspektroskopie darstellen, können die zugehörigen IR-Spektren wegen der starken Eigenabsorptionen des Wassers nur unvollständig ausgewertet werden. So findet man in Raman sämtliche Linien des Sulfations¹⁰, im IR kann nur die Valenzbewegung der Klasse F_2 beobachtet werden. Für den Nachweis des SO_4^{2-} -Ions reicht aber das Ramanspektrum völlig aus.

Für die Struktur der MR_2^+ -Kationen ist der Bereich der MC_2 -Valenzschwin-

* Bis(dialkylaluminium) sulfate sind nur aus den entsprechenden Dialkylaluminiumchloriden und Natrium- oder Silbersulfat zugänglich^{1,19}.

gungen von Bedeutung. Hier kann man Unterschiede zwischen dem Gallium- und Indiumderivat einerseits und dem Thalliumprodukt andererseits erkennen. Wie bei einer Reihe anderer R_2TlX -Verbindungen¹¹ ist im Ramanspektrum nur die symmetrische, im IR-Spektrum nur die asymmetrische Valenzschwingung zu finden. Dem (hydratisierten) R_2Ti^+ -Ion muss demnach ein lineares Bauprinzip (Symmetrie $D_{\infty h}$) zukommen. In den Spektren der D_2O -Lösungen des Bis(dimethylgallium oder -indium)sulfats tritt im Bereich der MC_2 -Valenzen kein derartiges Alternativverhalten auf, was auf ein gewinkeltes Strukturprinzip der Symmetrie C_{2v} schliessen lässt^{1,8}. Die ungewöhnlich hohen Intensitätsunterschiede zwischen der symmetrischen und asymmetrischen Bewegung (im Raman) deuten aber auf einen grossen C-M-C-Valenzwinkel hin.

Tabelle 2 enthält die Frequenzwerte der Ramanspektren von D_2O -Lösungen der untersuchten Bis(dialkylmetall)sulfate des Galliums, Indiums und Thalliums.

TABELLE 2 RAMANDATEN DER WÄSSRIGEN LÖSUNGEN^a

$[(CH_3)_2Ga]_2SO_4$ RE (Int.)		$[(C_2H_5)_2Ga]_2SO_4$ RE (Int.) ^b	$[(CH_3)_2In]_2SO_4$ RE (Int.)	$[(CH_3)_2Tl]_2SO_4$ RE (Int.)	Zuordnung
2988 s-m	dp ^c	2960 m	3001 s, br	3045 s, br	$\nu_{as}(CH_3)$
2929 st	p	2922 st	2930 st	2955 st	$\nu_s(CH_3)$
1410 sss	dp	1465 s-m	1415 sss	1420 ss	$\delta_{as}(CH_3)$
1220 st-m	p	1214 st	1185 st	1206 st	$\delta_s(CH_3)$
710 ss, br	dp	(620)	720 ss	n. beob.	$\rho(CH_3)$
[618]	dp	578 ss	558 sss		$\nu_{as}(MC_2)$
556 sst	p	528 sst	502 sst	505 sst	$\nu_s(MC_2)$
275 ss	p	272 s	n. beob.		$\delta_s(MC_2) + \delta(GaCC)$
1125 sss	dp	1125 ss	1125 sss	1120 ss, br	$\nu_{as}(SO_4)(F_2)^d$
1057 s	p	1055 s	n. beob.	1062 s	Hydrolyse
988 st	p	985 st	987 st	990 st	$\nu_s(SO_4)(A_1)$
620 s-m	dp	620 ss, br	622 s, br	620 s, br	$\delta(SO_4)(F_2)$
455 s, br	dp	455 s, br		450 ss	$\delta(SO_4)(E)$

^a Angaben in cm^{-1} , st = stark, m = mittel, s = schwach, br = breit. ^b Es sind nicht alle Eigenschwingungen der Äthylgruppen aufgeführt. ^c Die Angaben der Polarisationsverhältnisse gelten für alle Spektren.

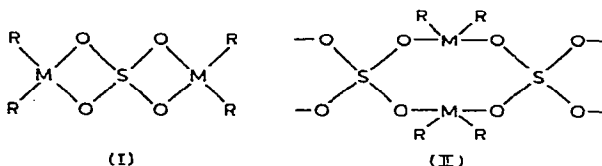
^d Schwingungsklassen.

Die Ramanlinie geringer Intensität im Spektrum des gelösten Gallium- oder Thalliumsulfats bei etwa 1060 cm^{-1} kann weder dem SO_4^{2-} noch den R_2M^+ -Ionen zugeordnet werden. Da diese Lösungen aber sauer reagieren, dürfte sie mit einiger Sicherheit dem Hydrolyseprodukt (evt. HSO_4^-) dieser Salze zuzuordnen sein. Dafür spricht auch die Intensitätsänderung der fraglichen Linie bei Veränderung der Substanzkonzentrationen. Im Spektrum des $[(CH_3)_2In]_2SO_4$, das nur schwer in Wasser zu lösen ist, kann sie nicht beobachtet werden.

Die Spektren der festen Sulfate unterscheiden sich wesentlich von denen der wässrigen Lösungen: die asymmetrische SO_4 -Valenzschwingung ist aufgespalten. Sie stellt das intensivste Bandenpaar im IR-Spektrum der Feststoffe dar und zeigt beim Übergang vom Gallium- über das Indium- zum Thalliumderivat hin eine stufenweise Frequerniedrigung von etwa 60 Wellenzahlen (Mittelwert der beiden Banden beim Ga: 1130 cm^{-1} , beim In: 1110 cm^{-1} , beim Tl: 1070 cm^{-1}). Entsprechendes gilt für

die zugehörige symmetrische Bewegung, die im Gegensatz zu den wässrigen Lösungen auch im IR-Spektrum, mit sehr geringer Intensität, zu beobachten ist. Aufspaltungen der SO_4 -Valenz- und Deformationsschwingungen in den Spektren fester Sulfate sind nicht ungewöhnlich und z.B. auch bei Organozinn- und Bleisulfaten gefunden worden^{12,13}. Sie deuten auf eine starke Verzerrung des SO_4 -Tetraeders hin.

Die beschriebenen Frequenzverschiebungen, die Aufspaltungen der S-O-Schwingungen und die Löslichkeitseigenschaften des Ga- und In-sulfats sprechen gegen ein ionisches Bauprinzip im festen Zustand. Die folgenden Einheiten können als Bausteine der Festkörper angesehen werden:



Modell (I) würde die zunächst gute Löslichkeit der beiden Bis(dialkylgallium)sulfate in unpolaren Lösungsmitteln erklären. Die Alterungserscheinungen lassen sich durch die Umwandlung von (I) in (polymeres) (II) deuten, wobei die MSO_2 -Vierringe in miteinander verknüpfte $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Achtringe übergehen. Die Indium- und Thalliumsulfate fallen sofort in der Form (II) an. Unter Erhöhung der Koordinationszahlen der Metallatome (auf 5 oder 6) und der Sauerstoffatome (auf 3) kann es zu weiteren Assoziationen der Bauelemente (I) oder (II) kommen. Hochpolymere Produkte mit verzerrten SO_4 -Elementen sind jeweils die Folge. Vergleichbare "zusätzliche" Verknüpfungen von Einzelmolekülen unter Erhöhung der Koordinationszahlen der Zentralatome und eines Teils der Liganden sind röntgenographisch bei Organogallium-, -indium- und -thalliumverbindungen nachgewiesen worden^{11,14,15}.

Nennenswert ist noch der Bereich der MC_2 -Valenzschwingungen. Man beobachtet, auch beim $[(\text{CH}_3)_2\text{TI}]_2\text{SO}_4$, sowohl die symmetrische, als auch die asymmetrische Bewegung im IR- und Ramanspektrum. Es kann demnach den Molekülbausteinen " GaR_2 " und " $\text{In}(\text{CH}_3)_2$ " die Teilsymmetrie C_{2v} zugeordnet werden. Beim Thallium ist aufgrund der grossen Intensitätsunterschiede zwischen den beiden fraglichen Schwingungsfrequenzen eine wesentliche Veränderung der ursprünglichen Struktur $D_{\infty h}$ unwahrscheinlich. Schon die Hinderung der freien Rotation der Methylgruppen im festen Zustand kann zum Auftreten der verbotenen bzw. inaktiven Schwingungen Anlass geben.

In Tabelle 3 sind die wichtigsten IR- und Ramanfrequenzen der festen Bis(dimethylmetall)sulfate des Galliums, Indiums und Thalliums einander gegenübergestellt. Die relativ lagekonstanten Eigenschwingungen der Methylgruppen sind nicht mit aufgeführt worden. Wie bei einer Vielzahl metallorganischer Verbindungen von Elementen der III. Hauptgruppe, konnten auch hier die M-O-Valenzschwingungen nicht mit Sicherheit ermittelt werden³.

IV. EXPERIMENTELLES

Durch Umalkylieren von GaBr_3 mit $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ bzw. $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ stellten wir die beiden Trialkyle des Galliums her¹⁶. Das Indium- und Thalliumtrimethyl wurde

TABELLE 3

IR- UND RAMANDATEN DER FESTEN BIS(DIMETHYLMETALL)SULFATE

[(CH ₃) ₂ Ga] ₂ SO ₄		[(CH ₃) ₂ In] ₂ SO ₄		[(CH ₃) ₂ Tl] ₂ SO ₄		Zuordnung
IR (Int.)	RE (Int.)	IR (Int.)	RE (Int.)	IR (Int.)	RE (Int.)	
1153 sst	1156 ss	1129 sst	1122 sss	1070 sst, br	1067 s-m	ν _{as} (SO ₄)
1106 sst	1108 m	1087 sst	1085 ss		978 m	
1025 ss, Sch	1033 st-m	1000 Sch	1016 m			δ _{as} (SO ₄)
			1003 s-m	630 st	637 sss	
659 m		643 m		598 sch	594 s	ν _{as} (MC ₂)
620 st-m	624 st-m	620 s, br	618 s	587 st		
		596 st		560 m-st	567 ss	ν _s (MC ₂)
588 m	592 ss	553 st	555 s-m	500 ss, br	507 sst	
552 m	555 sst	495 s-m	496 sst	475 s, br		δ _s (SO ₄) + ν(MO)?
494 s, br	475 m-s	474 s-m	446 ss	413 } 408 } m	422 s	
	286 s-m		264 s			δ _s (MC ₂)

nach ebenfalls beschriebenen Grignardverfahren gewonnen^{17,18}. Sämtliche Reaktionen wurden unter sauerstofffreiem Stickstoff durchgeführt, die Glasapparaturen waren sorgfältig vorgetrocknet.

Für die einzelnen Umsetzungen setzten wir jeweils zwischen 3 und 5 g der Trialkyle in etwa 40 ml reinem Pentan in der beschriebenen Weise mit einem geringen Unterschuss an H₂SO₄ innerhalb von 50–60 Min um (etwa 97% der errechneten Menge an Schwefelsäure wurde in 25–30 ml CH₂Cl₂ emulgiert). Man erhält die Bis-(dialkylmetall)sulfate in Ausbeuten zwischen 95–100%. Der nachfolgenden Zusammenstellung können die analytischen Daten der untersuchten Verbindungen entnommen werden.

Die IR-Spektren der Festkörper wurden kapillar als Nujol- bzw. Hostaflon-suspensionen zwischen CsBr-Scheibenmaterialien (für die wässrigen Lösungen AgCl-Fenster) mit den Beckman-Geräten IR 10 und 12 aufgenommen. Für die Re-

TABELLE 4

ANALYTISCHE DATEN

Verbindung	M gef. (ber.) (%)	C gef. (ber.) (%)	H gef. (ber.) (%)	SO ₄ gef. (ber.) (%)
[(CH ₃) ₂ Ga] ₂ SO ₄	47.0 (47.16)	16.0 (16.25)	4.03 (4.09)	32.0 (32.49)
[(C ₂ H ₅) ₂ Ga] ₂ SO ₄	39.0 (39.64)	27.1 (27.32)	5.68 (5.73)	27.8 (27.31)
[(CH ₃) ₂ In] ₂ SO ₄	60.0 (59.52)	12.2 (12.45)	3.12 (3.13)	24.9 (24.90)
[(CH ₃) ₂ Tl] ₂ SO ₄	72.3 (72.35)	8.35 (8.50)	2.2 (2.14)	17.1 (17.00)

gistrierung der Ramanspektren fand ein Spektrophotometer der Firma Coderg, pH 0, Verwendung. Die Anregung erfolgte mit der blaugrünen 4880 oder der grünen 5145 Å Linie eines Argon-Krypton Mischgaslasers.

DANK

Herrn Prof. Dr. E. Fluck danken wir für die Bereitstellung von Institutsmitteln vielmals. Herrn Dr. R. Reinmann von der Schweizerischen Aluminium AG gilt unser Dank für seine grosszügige Hilfe. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die gewährten Forschungsbeihilfen.

LITERATUR

- 1 H. Olapinski, *Dissertation*, Universität Stuttgart, in Vorbereitung.
- 2 B. Armer und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1521; siehe auch Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Band XIII/4, G. Thieme, Stuttgart, 1970.
- 3 J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) 257.
- 4 H.-U. Schwering, H.-D. Hausen und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 391 (1972) 97.
- 5 H.-U. Schwering, *Dissertation*, Universität Stuttgart, in Vorbereitung.
- 6 E. Krause und A. v. Grosse, *Chem. Ber.*, 58 (1925) 1933; G. B. Deacon, J. H. S. Green und R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, (1965) 3411.
- 7 R. S. Tobias, M. J. Sprague und G. E. Glass, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1714.
- 8 H. Olapinski und J. Weidlein, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) C53.
- 9 H.-D. Hausen und H.-U. Schwering, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 10 S. D. Ross, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 1575.
- 11 H. Kurosawa und R. Okawara, *Organometal. Chem. Rev. A*, 6 (1970) 65.
- 12 U. Stahlberg, R. Gelius und R. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 355 (1967) 230.
- 13 U. Kunze, E. Lindner und J. Koola, *J. Organometal. Chem.*, 37 (1972) 51, siehe dort weitere Lit.
- 14 H.-D. Hausen, Privatmitteilung, 1972.
- 15 H.-D. Hausen, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) C37; *Z. Naturforsch.*, B, 27 (1972) 82.
- 16 R. Dötzer und F. Engelbrecht, *DAS* 1158977 (14.5.1960), J. J. Eisch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3605.
- 17 E. Todt und R. Dötzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 321 (1963) 120.
- 18 H. Gilman und R. G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 517; 72 (1950) 1760.
- 19 K. Marsumura, Y. Atarashi und O. Fukumoto, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 345.