

Journal of Organometallic Chemistry, 93 (1975) 85—94
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ACTION DES IONS STANNATE(II) SUR QUELQUES HALOGENURES D'ALKYLE EN MILIEU AQUEUX BASIQUE

M. DEVAUD et M.C. MADEC

I.N.S. Chimie Industrielle de Rouen, B.P. 08, 76130 Mont-Saint-Aignan (France)

(Reçu le 9 janvier 1975)

Summary

In basic aqueous media, a kinetic study of the reaction between stannate(II) ions and alkyl halide (reaction of Pfeiffer), shows that mono- and di-substituted organotin compounds are formed. The monosubstituted organotin compound is obtained after a nucleophilic substitution catalysed by a complexation between the tin(II) and the halide atom. The disubstituted compound results from an electrophilic substitution coupled with a redox reaction on a complex between the monosubstituted organotin compound and the stannate(II) ion. Stannate(IV) ions prevent the synthesis of the disubstituted compound by complexation.

Résumé

En milieu aqueux basique, l'étude cinétique de l'action des ions stannate(II) sur les halogénures d'alkyle (réaction de Pfeiffer) montre la formation des composés organostanniques mono et disubstitués. Le composé monosubstitué de l'étain est obtenu à la suite d'une substitution nucléophile catalysée par la complexation de l'étain(II) par l'atome d'halogène. Le composé disubstitué résulte d'une substitution électrophile accompagnée d'une réaction rédox sur un complexe entre le composé monosubstitué et l'ion stannate(II). Les ions stannate(IV) s'opposent par complexation à la synthèse du composé disubstitué.

Introduction

Les composés organostanniques monosubstitués peuvent être préparés en milieu anhydre, par action des halogénures organiques RX sur divers sels d'étain(II): $SnCl_2$ [1-3], $KSnCl_3$ [4], $Sn(OR)_2$ [5-7]. Cette méthode qui n'est pas spécifique de l'étain(II) a été décrite avec de nombreux autres sels métalliques

[8, 9]; le plus souvent, un seul radical organique est fixé sur le métal. Cette réaction peut être appliquée aux solutions aqueuses d'ions stannate(II), comme le signale pour la première fois Pfeiffer [10-15]:



L'hydroxooxo(alkyl ou aryl) étain obtenu par ce procédé possède des propriétés très différentes des échantillons préparés par hydrolyse des trichloro(alkyl ou aryl)étain [18]. Il semble à peu près certain que le produit formé dans la réaction de Pfeiffer contient des carbonates complexes et de l'hydroxyde d'étain(IV) provenant soit d'une dismutation soit d'une oxydation des ions stannate(II). Or, le problème de la purification du précipité n'est jamais abordé.

Ces remarques et nos nombreux essais infructueux de préparation de l'hydroxooxo(éthyl)étain par la méthode de Pfeiffer nous ont amenées à entreprendre une étude détaillée de cette réaction avec les halogénures aliphatiques suivants: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ et CH_3I . La polarographie est la principale méthode d'analyse.

Partie expérimentale

La réaction des ions stannate(II) sur l'halogénure d'alkyle est étudiée à 25°C dans l'eau, en milieu basique, à force ionique constante égale à 1, sous atmosphère d'argon. A titre d'exemple, dans 20 ml de solution de potasse 2.75 M, maintenues à 0°C , on ajoute sous argon et sous agitation 80 ml de solution de chlorure d'étain(II) 6.25×10^{-2} M. Après addition de chlorure de potassium l'halogénure d'alkyle est introduit à 25°C et le mélange, vigoureusement agité, est analysé en fonction du temps.

Les ions Sn(OH)_3^- , RSn(OH)_4^- et $\text{R}_2\text{Sn(OH)}_4^{2-}$ sont dosés séparément en milieu basique. Leurs concentrations et celle des ions Sn(OH)_6^{2-} sont liées par la relation:

$$c_0 = |\text{Sn(OH)}_3^-| + |\text{RSn(OH)}_4^-| + |\text{R}_2\text{Sn(OH)}_4^{2-}| + |\text{Sn(OH)}_6^{2-}|$$

Dosage des ions stannate(II)

Les ions stannate(II) sont dosés sous atmosphère d'azote par ampérométrie sur goutte de mercure à -0.5 V/ECS, à l'aide d'une solution d'hypochlorite de sodium dosée par iodométrie.

Dosage des ions RSn(OH)_4^- et $\text{R}_2\text{Sn(OH)}_4^{2-}$

Les dosages ampérométriques des composés mono et disubstitués par le ferrocyanure [16] et l'hydroxy-8 quinoléine [16] ne donnent pas des résultats reproductibles.

Les ions RSn(OH)_4^- sont réduits polarographiquement sur goutte de mercure, dans la soude 1 M, suivant une vague à 3 électrons, située vers -1.5 V/ECS, de hauteur proportionnelle à la concentration [17]. Dans le même tampon, l'anion $\text{R}_2\text{Sn(OH)}_4^{2-}$ est réduit suivant une vague biélectronique, située vers -1.4 V/ECS, de hauteur proportionnelle également à la concentration [17].

Pour un mélange de RSn(OH)_4^- et de $\text{R}_2\text{Sn(OH)}_4^{2-}$, une vague polarographique déformée, de hauteur i inférieure à la valeur attendue est observée; cependant, les coulométries à potentiel contrôlé sur le palier de réduction nécessitent toujours $[2|\text{R}_2\text{Sn(OH)}_4^{2-}| + 3|\text{RSn(OH)}_4^-|] \times 96500$ coulombs par litre de solution. La rupture de pente observée pour le rapport 1/1 sur la droite $i = f(|\text{R}_2\text{Sn(OH)}_4^{2-}|) / |\text{RSn(OH)}_4^-|$ constant ou l'inverse, suggère donc la formation d'un complexe 1/1 diffusant plus lentement dans la solution que les deux anions qui le constituent. Un dosage polarographique nécessite par conséquent, une séparation préalable des deux entités RSn(OH)_4^- et $\text{R}_2\text{Sn(OH)}_4^{2-}$.

La précipitation de l'ion RSn^{3+} par l'acide phénylarsonique donne une séparation satisfaisante. On opère de la façon suivante. Au cours de la réaction, chaque prélèvement, après oxydation par barbotage d'oxygène est acidifié à l'acide chlorhydrique vers pH 1. Après addition d'un excès de solution d'acide phénylarsonique saturée à chaud (10 moles par atome d'étain environ), la solution est portée à 40°C 1 h. Après 24 h de repos à la température ambiante, la filtration est effectuée sur filtre Millipore BD 0.6 μ ; le précipité est soluble dans la soude. La polarographie dans la soude 1 M permet de doser le composé disubstitué dans le filtrat et le composé monosubstitué dans le précipité. Les ions stannate(IV) précipitent avec le composé monosubstitué; ils sont polarographiquement électroinactifs dans la soude 1 M tant que leur concentration est inférieure à 10^{-2} M. Au delà, l'apparition de la vague cinétique de réduction de l'hydroxyde stannique vers -1.3 V/ECS gêne le dosage polarographique du composé monosubstitué. Une dilution est nécessaire, il n'est donc possible de doser que 2×10^{-4} mole de RSn(OH)_4^- en présence d'un maximum de 10^{-2} mole de stannate(IV).

Les polarogrammes sur goutte de mercure sont enregistrés à 25°C, sur un polarographe Radiometer PO4. Les courbes d'étalonnage donnant le courant polarographique en fonction de la concentration en $\text{R}_2\text{Sn(OH)}_4^{2-}$ et en RSn(OH)_4^- sont tracées à partir de solutions titrées d'halogénures R_2SnCl_2 et RSnCl_3 .

Résultats et discussion

(1) Etude de la réaction entre les ions stannate(II) et le bromure d'éthyle

La solution est toujours saturée en bromure d'éthyle, sa concentration reste donc constante.

Au cours de la réaction, il se forme les composés organostanniques $\text{C}_2\text{H}_5\text{Sn(OH)}_4^-$ et $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn(OH)}_4^{2-}$ que nous désignerons par la suite pour simplifier par les lettres M et D. De plus, des ions stannate(IV) apparaissent, la somme des concentrations en ions stannate(II), tétrahydroxo(éthyl)stannate(IV) et tétrahydroxodiéthylstannate(IV) diminuant progressivement avec le temps, malgré les précautions prises pour éviter l'oxydation des ions stannate(II) (Fig. 1).

Au bout d'une quinzaine de jours, précipite de l'oxyde de diéthylétain. Les ions $\text{C}_2\text{H}_5\text{Sn(OH)}_4^-$ étant stables dans ces conditions de pH, les solutions basiques contenant les mélanges: $\text{Sn(OH)}_3^- + \text{M}$ ou D, $\text{Sn(OH)}_6^{2-} + \text{M}$ ou D, $\text{Sn(OH)}_3^- + \text{Sn(OH)}_6^{2-} + \text{M}$ ou D, $\text{Sn(OH)}_6^{2-} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{M}$ ou D n'évoluant pas, D ne résulte pas d'une dismutation de M, sa formation nécessite obligatoirement des ions stannate(II) et du bromure d'éthyle.

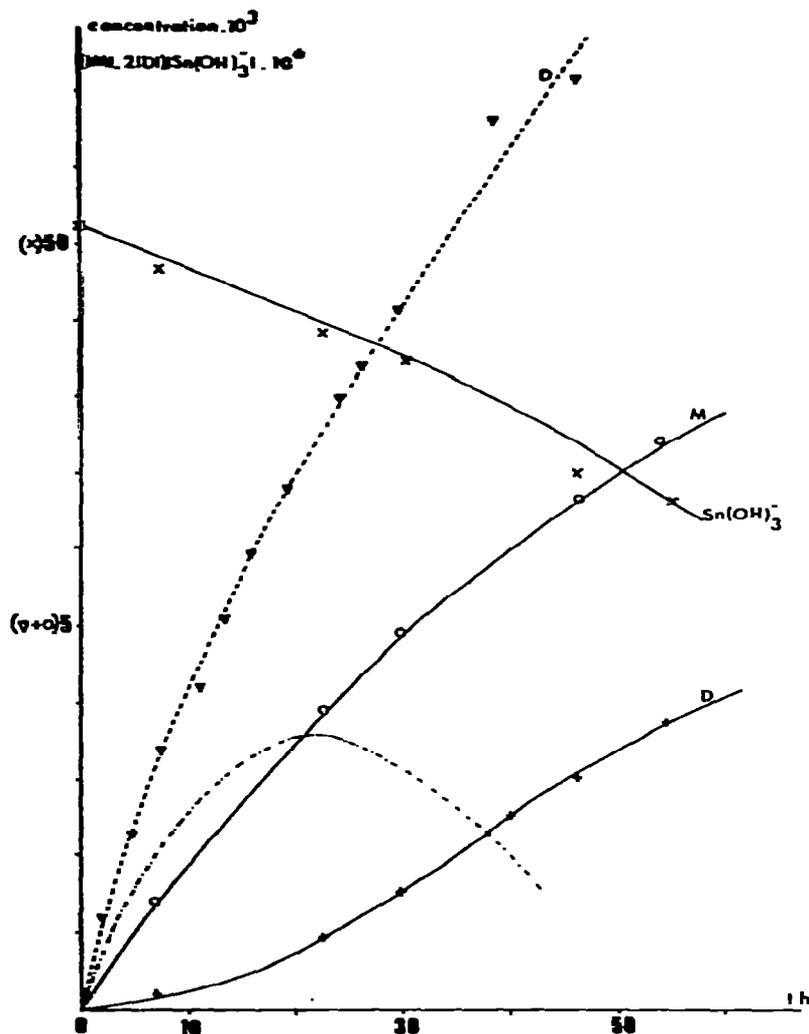


Fig. 1. (—) Variation des concentrations avec le temps pour le mélange contenant initialement: C_2H_5Br , $[OH^-] = 0.45 M$, $\mu = 1$, $c_0 = 0.0512 M$; (x) $[Sn(OH)_3^-]$, (o) $[C_2H_5Sn(OH)_4^-]$ (M), (+) $[(C_2H_5)_2Sn(OH)_4^{2-}]$ (D); (---) variation du produit $([M] - 2[D]) \cdot [Sn(OH)_3^-]$. (- - - -) Variation de la concentration $[(C_2H_5)_2Sn(OH)_4^{2-}]$ (D) avec le temps pour le mélange contenant initialement: C_2H_5Br , $[OH^-] = 0.4 M$, $\mu = 1$, $[M]_0 = 0.0422 M$, $c_0 = 0.0513 M$.

Les conclusions de la littérature [10-13] attribuant la formation de l'oxyde de diéthylétain à la dismutation du précipité " C_2H_5SnOOH " au cours de sa redissolution dans la soude ne peuvent être retenues; un échantillon pur d'hydroxooxo(éthyl)étain ne se dismutant pas dans les solutions basiques, l'oxyde de diéthylétain était donc initialement dans le précipité. La formation de composé trisubstitué de l'étain n'a pas pu être mise en évidence [13].

Les ions stannate(IV) ont un rôle inhibiteur sur la formation de D. La reproductibilité des mesures dépend donc non seulement de la concentration initiale c_0 en stannate(II) mais également de la concentration en ions stannate(IV) qui sont toujours présents initialement à la suite d'une oxydation de l'étain(II)

par des traces d'oxygène. Si la concentration initiale en ions stannate(IV) est supérieure à $2c_0$; D ne se forme plus; la cinétique de la seule réaction observée



est indépendante, au delà de cette limite, de la concentration en ions stannate(IV).

Cinétique de formation de M en présence d'ions stannate(IV). Pour que les diverses espèces existent à l'état d'ions simples: $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$, $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{Sn}(\text{OH})_4^-$ (M), il faut que la concentration en ions OH^- libres soit supérieure à 0.4 M. Au delà de cette limite, l'excès de base ajoutée n'a aucune influence sur la cinétique de formation de M.

La réaction 1 est d'ordre 1 par rapport à l'étain(II), les courbes

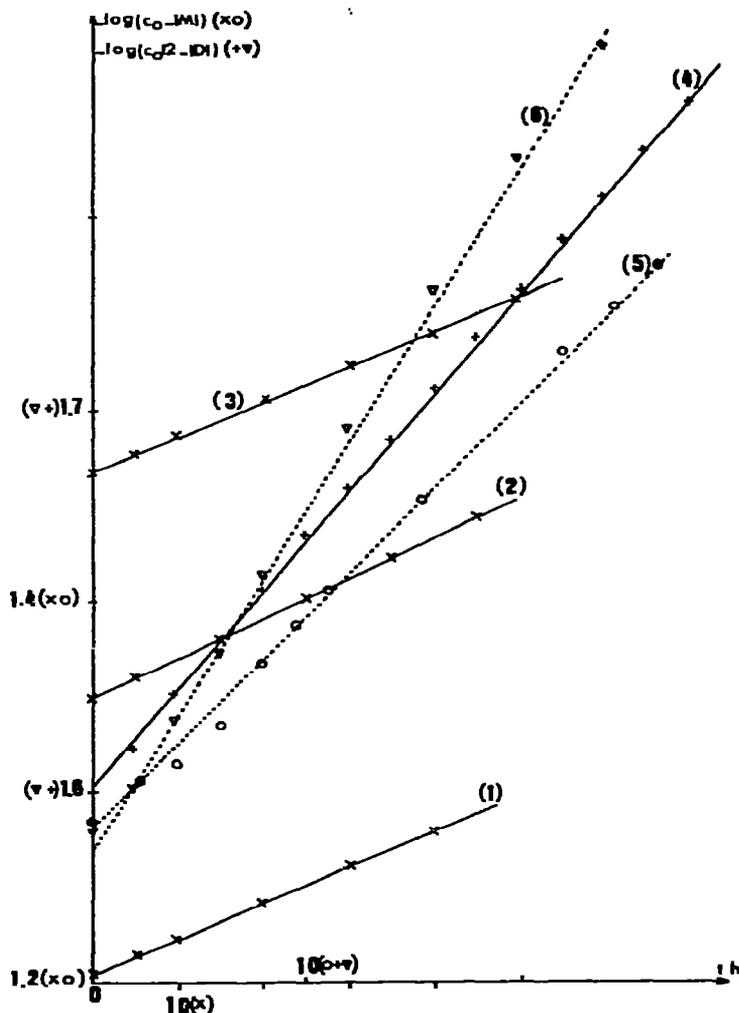
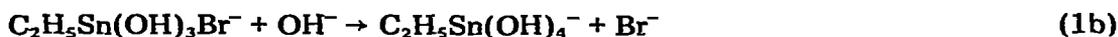


Fig. 2. Etude de la cinétique de formation de M et de D; $\mu = 1$. (1), (2) et (3) $|\text{OH}^-| = 0.45 \text{ M}$; (4), (5) et (6) $|\text{OH}^-| = 0.4 \text{ M}$. (x) mélange initial: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $|\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}| = 2c_0$. (1) $c_0 = 0.0529 \text{ M}$, (2) $c_0 = 0.0448 \text{ M}$, (3) $c_0 = 0.0343 \text{ M}$. (+)(4) mélange initial: $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $c_0 = 0.0513 \text{ M}$ et $|\text{M}|_0 = 0.0422 \text{ M}$. (o) (5) mélange initial: $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $|\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}| = 0.1 \text{ M}$ et $c_0 = 0.0518 \text{ M}$. (v) (6) mélange initial: $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $c_0 = 0.0524 \text{ M}$ et $|\text{M}|_0 = 0.0524 \text{ M}$.

$[-\log(c_0 - |M|) = f(t)]$ sont bien des droites de pente $k/2.3$ et d'ordonnées à l'origine $-\log c_0$ (k , produit de la constante de vitesse de la réaction 1 et de la concentration en C_2H_5Br dissous est égal à $4 \times 10^{-3} h^{-1}$) (Fig. 2).

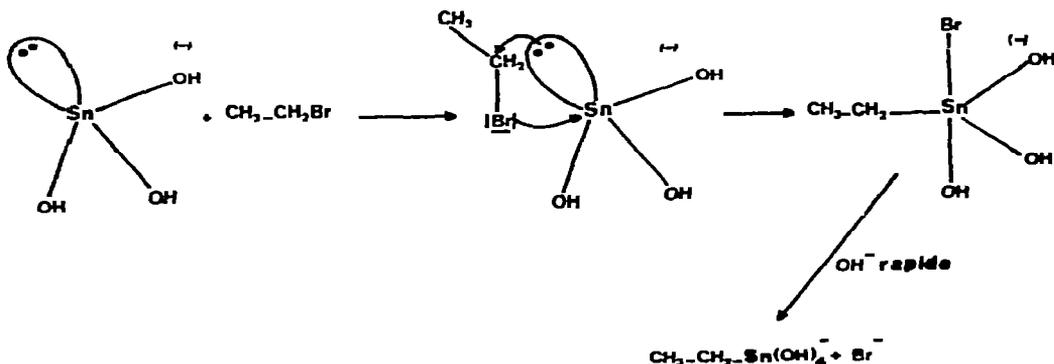
La réaction 1 est vraisemblablement d'ordre 1 par rapport au bromure d'éthyle; nous n'avons pas pu le vérifier, l'addition d'éthanol tout en accroissant la solubilité du bromure d'éthyle provoque la dismutation de l'étain(II).

Les ions hydroxyde n'intervenant pas dans l'étape cinétiquement déterminante, la réaction 1 s'écrit donc:



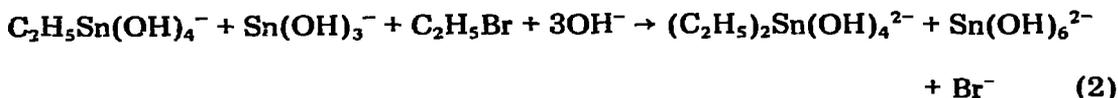
L'équation 1b, substitution en milieu basique du coordinat Br^- par l'ion OH^- , est effectivement facile et rapide.

La structure de l'ion $Sn(OH)_3^-$ dérive d'une structure tétraédrique, l'étain n'a pas atteint sa coordinence maximale. Le mécanisme de la réaction 1a pourrait être représenté par le schéma suivant dans lequel l'ion stannate(II) joue à la fois le rôle de catalyseur électrophile et d'agent nucléophile.



La cinétique de la réaction 1a doit donc dépendre de l'affinité de l'étain pour l'ion halogénure et de la facilité de substitution nucléophile sur l'halogénure d'alkyle.

Cinétique de formation de D. Les mesures des concentrations montrent que la formation de D s'accompagne simultanément de l'apparition d'une quantité équimoléculaire d'ions stannate(IV) (Fig. 1). De plus, la concentration en M restant pratiquement constante, pour des mélanges contenant initialement du bromure d'éthyle et environ une mol de M par mol de stannate(II), D se forme obligatoirement à partir de M, suivant l'équation 2 qui n'est pas un équilibre, comme les essais préliminaires l'indiquent.

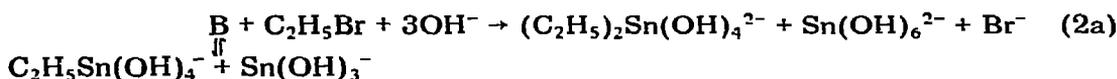


L'action des ions stannate(IV) sur la synthèse de D est donc liée à des réactions de complexation entre les différents anions; cette hypothèse est en

partie étayée par le comportement polarographique du mélange (M + D) dans la soude 1 M. Les ions stannate(II) et (IV) pourraient donner avec M et D des complexes 1/1 que nous désignerons par des lettres. Les équilibres que l'on peut envisager et qui peuvent mettre en jeu des ions hydroxyde sont les suivants:



Les anions $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ en retenant M dans le complexe A s'opposent à la formation du complexe B et à celle de D. Il est, en effet, évident que la réaction 2, d'ordre global 3 par rapport aux réactifs étain(II), M et bromure d'éthyle procède en réalité par l'intermédiaire du complexe B.



Nous désignerons par $-k$ et k' les produits des constantes de vitesse des réactions 1 et 2a par la concentration en $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ dissous pour une concentration en ions hydroxyde constante, $-K_n$ la constante d'équilibre de la réaction (n). Nous affecterons l'indice l aux concentrations des espèces libres en solution; enfin, nous supposerons que les équilibres 3 à 8 sont réalisés à tout instant.

Les caractéristiques de la formation de M en présence d'ions stannate(IV) montrent que le complexe A est beaucoup plus stable que le complexe B et que la synthèse de M procède bien par l'ion stannate(II) libre. De plus, la concentration en complexe H est négligeable puisque la vitesse de formation de M est proportionnelle à la concentration totale en ions stannate(II),

$$\frac{d[M]}{dt} = k|\text{Sn}(\text{OH})_3^-|_l = k(|\text{Sn}(\text{OH})_3^-| - |H|) \quad k|\text{Sn}(\text{OH})_3^-|$$

M est donc entièrement complexé par les ions stannate(IV), le schéma réactionnel est constitué des équations 1 et 3.

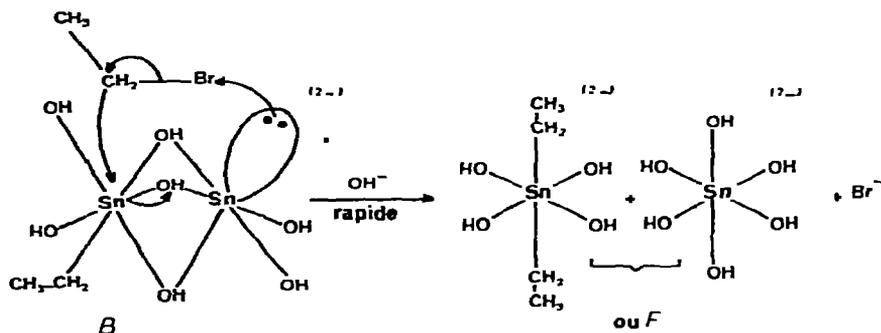
Le composé trisubstitué devrait, par analogie avec la formation de D, être obtenu à partir du complexe G; comme il n'apparaît pas, il est légitime de rejeter l'équilibre 7. Le schéma réactionnel est donc en définitive constitué par les réactions 1 et 2a et les équilibres 3 à 6. Les vitesses de formation de M et D s'écrivent:

$$\begin{cases} \frac{d[M]}{dt} = k|\text{Sn}(\text{OH})_3^-|_l - k'|B| = k|\text{Sn}(\text{OH})_3^-| - (k + k')|B| \\ \frac{d[D]}{dt} = k'|B| = k'K_4 \times |M|_l \times |\text{Sn}(\text{OH})_3^-|_l \end{cases}$$

La vérification expérimentale est correcte. Lorsque la concentration en M est sensiblement constante avec le temps [mélanges initiaux $(\text{Sn}(\text{OH})_3^- + \text{M} +$

C_2H_5Br], la courbe $[\log(c_0/2 - |D|) = f(t)]$ est bien une droite (Fig. 2); la précision sur les mesures n'est cependant pas suffisante pour permettre une évaluation correcte de la constante k' qui est très supérieure à k . Pour le mélange initial $[Sn(OH)_3^- + C_2H_5Br]$ et pour $2|D| < |M|$, la vitesse de formation de D est sensiblement proportionnelle au produit $[(|M| - 2|D|) \times |Sn(OH)_3^-|]$ qui passe par un maximum au voisinage du point d'inflexion de la courbe $|D| = f(t)$ (Fig. 1).

La réaction 2a est une réaction d'oxydo-réduction et de substitution. Les deux anions M et $Sn(OH)_3^-$ sont associés dans le complexe B par des ponts hydroxyde. L'ion stannate(II) dans le complexe B semble pouvoir a priori réagir sur le bromure d'éthyle comme l'ion stannate(II) libre pour donner le composé monosubstitué. Par contre, il est difficile de comprendre comment B peut donner le composé disubstitué D. Si l'étain(II) dans B peut encore être coordonné par l'atome de brome du bromure d'éthyle, D ne doit pas se former. Il faut donc que l'étain(II) ait atteint sa coordinence maximale dans B. Pour que ceci soit réalisé, les deux anions dans le complexe B pourraient mettre en commun trois ponts hydroxyde. Il y aurait alors interaction entre le doublet libre de l'étain(II) et les orbitales d vides du brome qui est équivalente à une catalyse basique, précédant une substitution électrophile, après rupture du pont hydroxyde. Le schéma réactionnel serait donc:



Les ions OH^- réagiraient ensuite rapidement pour donner D et $Sn(OH)_6^{2-}$ qui peuvent d'ailleurs se combiner dans le complexe F. Peu d'halogénures organiques subissent une coupure hétérolytique en carbanion et en ion Br^+ , elle nécessite généralement un halogénure activé et un agent réducteur, condition en partie réalisée ici.

(2) Influence du radical alkyle et de l'halogénure

Afin de vérifier certains points dans le mécanisme proposé, nous avons étudié l'action des iodures d'éthyle et de méthyle sur les ions stannate(II).

Iodure d'éthyle. La solubilité de l'iodure d'éthyle dans l'eau est comparable à celle du bromure d'éthyle. La réaction présente les mêmes caractéristiques, M et D se forment, les ions stannate(IV) s'opposent à la synthèse de D. Le produit de la constante de vitesse de la réaction 1 par la concentration en iodure d'éthyle dissous est égale à $2.5 \times 10^{-2} h^{-1}$ (Fig. 2).

La réaction de formation de M en présence d'ions stannate(IV) est donc plus rapide avec l'iodure d'éthyle qu'avec le bromure d'éthyle. L'affinité de l'étain(II) pour l'ion iodure est plus faible; par contre, l'iodure d'éthyle subit

beaucoup plus facilement une substitution nucléophile que le bromure d'éthyle. Le deuxième effet l'emporte donc.

La cinétique de formation de D est étudiée uniquement pour le mélange initial $[\text{Sn}(\text{OH})_3^- + \text{M} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I}]$. Les deux constantes de vitesse k' (Fig. 2) de la réaction 2a avec le bromure et l'iodure d'éthyle sont du même ordre de grandeur. La substitution électrophile serait donc comparable pour les deux halogénures; l'interaction plus aisée entre le doublet libre de l'étain(II) et l'atome de brome serait compensée par la rupture plus facile de la liaison carbone-iodo.

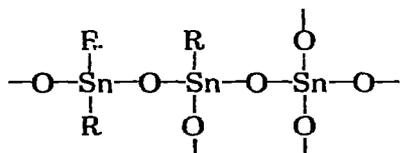
Iodure de méthyle. La cinétique de formation de M est beaucoup plus rapide. Au bout d'une heure et demie environ, la plus grande partie du réactif s'est transformée en composé monosubstitué M accompagné de traces de D. La méthode d'analyse utilisée et l'oxydation lente des ions stannate(II) par l'oxygène ne permet pas d'effectuer des mesures précises. Cependant, l'augmentation considérable de la vitesse de formation de M est normale, la réactivité de l'iodure de méthyle est accrue dans toutes les substitutions nucléophiles $\text{S}_{\text{N}}2$.

Il est difficile de comparer la cinétique de formation de D aux deux cas précédents, tout le stannate(II) disparaissant rapidement dans la formation de M.

L'hydroxooxo(méthyl)étain préparé par cette méthode [10, 11] contient donc très peu d'oxyde de diméthylétain. Remarquons cependant qu'il est inutile, comme le recommandent certains auteurs, de maintenir des temps de réaction de plusieurs jours. Le précipité obtenu n'est pas, pour autant, pur. En effet, Lambourne [11] par exemple, signale comme indice de fin de préparation de la solution de stannate(II), l'apparition d'une coloration noire due évidemment à l'étain provenant de la dismutation des ions stannate(II); il y a donc au départ des quantités importantes d'étain(IV) que l'on retrouve dans le précipité, après acidification, sous forme d'hydroxyde stannique; le composé obtenu n'est donc pas "l'acide stannique".

Conclusion

La méthode de Pfeiffer de synthèse des acides "stannoniques" RSnOOH ne conduit pas uniquement au composé monosubstitué. La solution contient en réalité les entités $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$, $\text{RSn}(\text{OH})_4^-$ et $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$. La neutralisation de cette solution donne un précipité contenant non pas les trois hydroxydes séparés, mais des enchaînements mixtes du type



dans un ordre et un rapport variant avec les expériences. Il est donc normal que celui-ci possède des propriétés chimiques différentes de celles d'échantillons purs d'hydroxooxo(alkyl)étain [18]. La séparation des trois constituants du précipité peut être réalisée par une extraction à l'éther du dichlorure R_2SnCl_2 après redissolution du précipité dans l'acide chlorhydrique, suivie d'une chromatographie dans la soude 0.5 M sur une résine échangeuse d'anions (par exemple

BIO-REX 5), les ions stannate(IV) et les traces d'ions $R_2Sn(OH)_4^{2-}$ sont élués rapidement, les ions $RSn(OH)_4^-$ fortement retenus sont élués à l'acide perchlorique.

L'étude cinétique de la réaction montre que cette méthode ne peut guère être appliquée qu'à l'iodure de méthyle, composé le plus réactif vis à vis des substitutions nucléophiles S_N2 . Certains auteurs ont récemment noté la très grande réactivité des composés monomères de l'étain(II) vis à vis des halogénures d'alkyle. Les ions stannate(II) font partie de cette classe de composés, mais ils sont apparemment les seuls à donner une réaction de substitution plus poussée, le composé disubstitué se formant à partir du composé monosubstitué, mais non par une dismutation de ce dernier.

Bibliographie

- 1 K.C. Eberley et C.E. Best, U.S. Pat., 2,626,955; Chem. Abstr., 47 (1953) 11224.
- 2 R.C. Poller, *The Chemistry of Organotin Compounds*, Logos Press, London, 1970, p. 53.
- 3 E.J. Bulten, Ger. Offen., 2,228,855; Chem. Abstr., 78 (1973) 97810.
- 4 A. Tchakinan, M. Lesbre et M. Lewinsohn, C.R. Acad. Sci., Paris, 202 (1936) 138.
- 5 I. Wakeshima et I. Kujima, J. Organometal. Chem., 76 (1974) 37.
- 6 K.D. Bos, A. Budding, E.J. Bulten et J.G. Noltes, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 9 (1973) 963.
- 7 K.D. Bos, E.J. Bulten et J.G. Noltes, J. Organometal. Chem., 67 (1974) C13.
- 8 G.W. Parshall et J.J. Mrowca, Advan. Organometal. Chem., 7 (1968) 157.
- 9 M.J.S. Gynane, L.G. Waterworth et I.J. Worrall, J. Organometal. Chem., 43 (1972) 257.
- 10 P. Pfeiffer et R. Lenhardt, Ber. Deut. Chem. Ges., 36 (1903) 1054.
- 11 H. Lambourne, J. Chem. Soc., (1922) 2553; (1924) 2013.
- 12 J.G.F. Druce, J. Chem. Soc., 119 (1921) 758; Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 44 (1925) 340.
- 13 M. Lesbre et G. Glotz, C.R. Acad. Sci., Paris, 198 (1934) 1426; M. Lesbre, Bull. Soc. Chim. Fr., (1935) 1189.
- 14 A. Solero, Gazz. Chim. Ital., 85 (1955) 61.
- 15 J.W. Hill, U.S. Pat., 2,484,508; Chem. Abstr., 44 (1950) 5899.
- 16 G. Plazzogna et G. Pilloni, Anal. Chim. Acta, 37 (1967) 260.
- 17 M. Devaud et E. Laviron, Rev. Chim. Minérale, 5 (1968) 427.
- 18 J.G.A. Luijten, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 85 (1966) 873.