

Journal of Organometallic Chemistry, 145 (1978) 343–357
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

OBTENTION DE COMPLEXES DU PLATINE(II) DU TYPE $[\text{PtCl}_2(\text{amine})\text{L}]$ PAR RUPTURE DES DIMERES PONTES $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{amine})_2]$

P. COURTOT*, R. RUMIN, A. PERON,

Laboratoire de Photochimie Organique, Université de Bretagne Occidentale, 6, Avenue le Gorgeu, 29283 Brest Cédex (France)

et J.P. GIRAULT

Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, 24, Rue Lhomond, 75231 Paris Cédex 05 (France)

(Reçu le 12 septembre 1977)

Summary

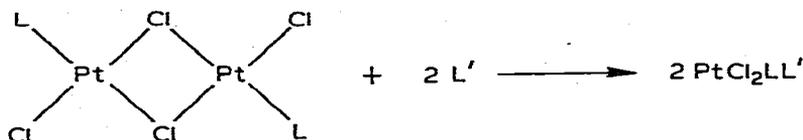
Opening of chlorine-bridged amine dimers of platinum(II) by various ligands L yields quantitatively complexes of general formula $[\text{PtCl}_2(\text{amine})\text{L}]$ with a *cis* configuration in most cases. *Cis* olefinic complexes may be easily obtained by this method, together with compounds having L as a weak ligand. For the reactions of two-sites ligands (nitrogen-olefin), the determining factor seems to be correlated to the nucleophilicity of the binding site; platinum always coordinates at the nitrogen atom of the nitrogen unsaturated ligands which have been studied.

Résumé

La réaction d'ouverture par différents ligands L de dimères aminés à ponts chlore du platine(II) donne quantitativement des complexes de formule générale $[\text{PtCl}_2(\text{amine})\text{L}]$ de configuration *cis* dans la plupart des cas. On peut obtenir ainsi aisément des complexes oléfiniques de configuration *cis*, ainsi que des composés où L est un ligand faible. Dans le cas des réactions avec des ligands ambivalents (azote et oléfine), le facteur principal semble être la nucléophilie du site que se lie: avec les ligands azotés insaturés qui ont été étudiés, la coordination au platine se fait toujours par l'atome d'azote.

Introduction

Le trait le plus caractéristique des composés dimères du platine(II) à ponts chlorés est la réaction de rupture du cycle ponté:



Cette réaction, qui constitue un procédé général de préparation des complexes mixtes $[\text{PtCl}_2\text{LL}']$, a été citée notamment par Chatt et Venanzi [1]. En étudiant la réaction d'ouverture des composés dimères $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{C}_2\text{H}_4$, pyridine, PR_3 , ASR_3 , SeR_2 , TeR_2) par des amines aliphatiques, ces auteurs ont notamment montré que la vitesse de la réaction ainsi que la configuration du produit obtenu dépendent essentiellement de la nature du ligand L. Par la suite, Chatt et al. [2] ont utilisé une méthode analogue pour préparer les complexes *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)$ - $(\text{oléfine})]$ ($\text{R} = \text{Et}$, Pr , Bu) en faisant réagir l'éthylène et le propène sur le composé dimère $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{PR}_3)_2]$.

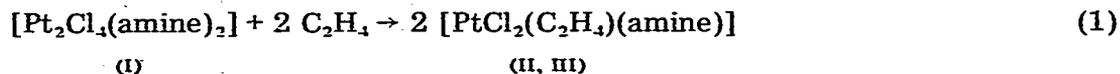
Cependant, la plupart des exemples cités dans la littérature concernent essentiellement des composés dimères porteurs de ligands phosphines, arsines et éthylène. Etant donné que l'irradiation des complexes du type $[\text{PtCl}_2(\text{oléfine})]$ (amine) fournit quantitativement des dimères aminés $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{amine})_2]$ [3,4], il nous a semblé intéressant d'étudier de manière systématique la réaction d'ouverture de ces composés dimères par différents ligands incidents.

Résultats et discussion

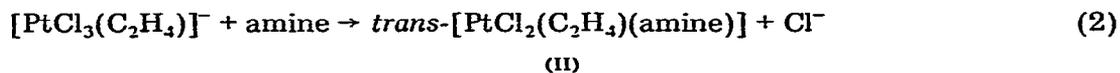
1. Ouverture par l'éthylène et les oléfines substituées

1.1. Ethylène

L'examen du spectre RMN des complexes obtenus par action de l'éthylène sur des complexes dimères aminés $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{amine})_2]$ (I) (amine = pyridines méthylées, t-butylamine, pipéridine), indique d'une part l'ouverture du cycle ponté (mise en évidence par la modification du déplacement chimique des protons du ligand amine), d'autre part la coordination de l'éthylène à l'ion métallique (le spectre RMN comporte les signaux caractéristiques de l'éthylène coordonné au platine: singulet plus doublet dû au couplage avec l'isotope ^{195}Pt). La réaction de rupture des composés dimères aminés peut donc s'écrire



La comparaison des caractéristiques RMN (déplacements chimiques et couplages $J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$) des protons de l'éthylène coordonné dans les complexes *trans* II préparés à partir du sel de Zeise [5-9] (éq. 2) et de complexes *cis* correspondants



obtenus selon l'éq. 3 [10,11] montre d'une part que les protons de l'éthylène

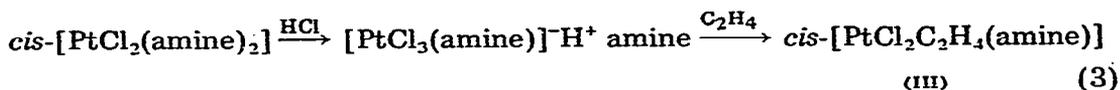


TABLEAU 1

RESULTATS DES REACTIONS DE RUPTURE DES COMPOSES DIMERES Ia—Ih

	Dimère ^a							
	Py ^{2,4,6} (Ia)	Py ² (Ib)	Py ⁴ (Ic)	Py ³ (Id)	Py (Ie)	t-BuNH ₂ (If)	Pipéridine (Ig)	p-Méthoxy aniline (Ih)
Configuration du monomère	<i>trans</i> IIa 100%	<i>trans</i> IIb 57% <i>cis</i> IIIb 43%	<i>cis</i> IIIc ≥95%	<i>cis</i> IIId ≥95%	<i>cis</i> IIIe ≥95%	<i>trans</i> IIg 100%	<i>cis</i> IIIf ≥95%	<i>cis</i> IIIh ≥95%

^a Py = pyridine, Py² = méthyl-2 pyridine, Py^{2,4,6} = triméthyl-2,4,6 pyridine etc.

coordiné sont plus déblindés chez l'isomère *trans* que chez l'isomère *cis*, et d'autre part que la constante de couplage entre ces protons et l'isotope ¹⁹⁵Pt est plus grande chez l'isomère *cis* (65–66 Hz) que chez l'isomère *trans* (60–61 Hz). Les résultats obtenus sont indiqués dans le Tableau 1.

L'étude du spectre IR des produits d'ouverture des dimères I dans la région de vibration de valence $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ permet de mettre en évidence le dédoublement de cette bande $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ dans le cas des complexes *cis* III (Tableau 2).

Dans l'hypothèse où la réaction d'ouverture dépend de l'effet *trans* des ligands du dimère et fait intervenir un mécanisme de type associatif analogue à celui de la réaction de substitution des complexes plan-carrés du platine [12], la configuration normalement attendue en faisant réagir l'éthylène sur un dimère aminé est la configuration *cis*. Cependant, dans le cas d'amines fortement substituées au voisinage de l'atome d'azote (Py^{2,4,6}, t-BuNH₂) on obtient l'isomère *trans*. Dans des cas intermédiaires (Py², Py^{2,4}) les deux isomères *cis* et *trans* sont obtenus (43% de *cis* et 57% de *trans* pour Py²). La configuration du produit d'ouverture ne dépend donc pas uniquement de l'effet *trans* des ligands du dimère, mais également de l'encombrement stérique de l'amine concernée.

1.2. Oléfines substituées

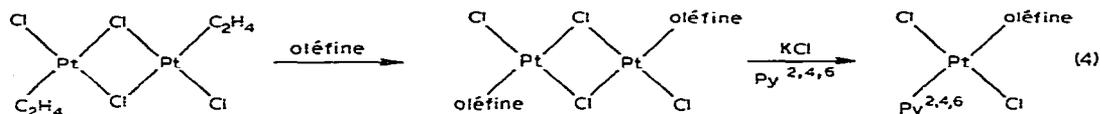
Nous avons essentiellement étudié l'ouverture du dimère Ia (amine = Py^{2,4,6}) par différentes oléfines. Compte tenu de l'encombrement stérique des deux

TABLEAU 2

BANDE $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ DANS LE SPECTRE IR DES PRODUITS D'OUVERTURE DES DIMERES

Amine	$\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ (cm ⁻¹)	
	<i>trans</i> II	<i>cis</i> III
Pipéridine	340	315 329
p-Méthoxyaniline	343	322 337
Py ²	344	322 340
Py	346	315 342
Py ⁴	342	326 339
Py ³	345	320 342
Py ^{2,4}	346	323 343

ligands concernés, l'ouverture de ce dimère par des oléfines conduit exclusivement à des complexes de configuration *trans*. Les oléfines utilisées sont les suivantes: styrène, t-butyléthylène, *trans*-phényl-1 propène, *cis* et *trans* butènes-2. Les complexes ainsi obtenus sont identiques à ceux obtenus selon la séquence réactionnelle suivante [13] (éq. 4).



De manière générale [4], la vitesse de la réaction d'ouverture varie en sens inverse de la vitesse de photodimérisation des complexes oléfiniques correspondants.

Dans le cas où l'amine n'est pas encombrée stériquement, nous avons vérifié que la réaction d'ouverture conduit, comme pour l'éthylène, au complexe *cis*: le complexe *cis*-[PtCl₂Py⁴(styrène)] (IIIi) [14] est en effet obtenu quantitativement par ouverture du dimère Ic (amine = Py⁴).

2. Ouverture par des coordinats azotés

2.1. Pyridines méthylées

L'addition de deux équivalents de pyridine méthylée à une solution du dimère pyridinique correspondant conduit à la formation d'un composé dont la masse molaire et le mode de fragmentation (analogue à celui observé par Haake et Mastin [15]) correspondent à une formule du type dichlorobis(pyridine)platine-(II). La détermination par RMN de la configuration *cis* ou *trans* de ces produits d'ouverture n'est généralement pas possible, mais par contre l'étude de leur spectre IR, en particulier entre 400 et 200 cm⁻¹, domaine spectral qui concerne essentiellement les bandes associées aux vibrations d'élongation du squelette plan-carré [PtCl₂L₂] devrait permettre une attribution de configuration. Une telle molécule appartient en effet soit au groupe de symétrie D_{2h} (configuration *trans*) soit au groupe C_{2v} (configuration *cis*), et l'on s'attend donc à observer deux bandes d'absorption correspondant aux vibrations ν(Pt—Cl) pour les complexes *cis* contre une seule pour les complexes *trans* [16]. En fait pour certains complexes dipyridiniques [17] on observe dans cette région une seule bande large, dissymétrique et présentant des épaulements car les deux vibrations ν(Pt—Cl) sont de fréquence voisine. D'après Dehand et al. [17] l'étude du domaine spectral concernant les bandes associées aux vibrations intrinsèques des coordinats pyridiniques permet également de différencier les isomères *cis* et *trans*.

Etant donné que l'on peut aisément accéder aux complexes *cis*- et *trans*-[PtCl₂(amine)₂] [17-19], nous avons réussi à déterminer la configuration des produits d'ouverture. Dans le cas de pyridines peu encombrées au voisinage de l'atome d'azote (Py, Py³, Py⁴) la réaction conduit essentiellement aux complexes de configuration *cis* (environ 90% contre 10% d'isomère *trans*). Par contre, le dimère Ia fournit très vraisemblablement le complexe *trans* [PtCl₂Py₂^{2,4,6}] (dans ce cas la réaction à partir de K₂PtCl₄ [19] conduit à la formation d'un précipité de platine métallique). Dans les cas intermédiaires (Py², Py^{2,4}) on

obtient un mélange des isomères *cis* et *trans*, l'isomère *cis* étant toutefois prépondérant (70% environ pour l'isomère Py²).

Par la majorité des composés étudiés, les isomères *cis* et *trans* peuvent être séparés soit par différence de solubilité (l'isomère *cis* étant nettement moins soluble) soit par CCM préparative, l'isomère *trans* étant plus rapidement élué (acétate d'éthyle/chloroforme 90/10).

2.2. Nitriles

Les dimères aminés I se coupent rapidement en présence d'acétonitrile pour donner des complexes du type [PtCl₂(amine)(acétonitrile)] (IV ou V). L'attribution de la configuration *cis* ou *trans* de ces produits d'ouverture est réalisée par comparaison de leurs caractéristiques RMN (notamment du méthyle de l'acétonitrile) avec celles des complexes *trans*-[PtCl₂(amine)(acétonitrile)] (IV) obtenus par irradiation dans l'acétonitrile des complexes *trans*-[PtCl₂(C₂H₄)(amine)] (II) [20]. Les signaux de l'acétonitrile coordonné sont plus déblindés pour l'isomère *trans*, et la constante de couplage $J(^{195}\text{Pt}-\text{CH}_3\text{CN})$ est plus grande chez le complexe *cis* (Tableau 3). Ces déplacements chimiques et constantes de couplage sont en bon accord avec ceux observés par Orchin et al. [21,22] sur des complexes du type [PtCl₂(C₂H₄)(CH₃CN)].

Le complexe (Vb) s'isomérisse lentement en solution dans le chloroforme, en présence d'acétonitrile libre, à température ambiante, pour conduire à l'isomère *trans*, IVb. Cette réaction est accélérée par chauffage. Par contre, dans les mêmes conditions, l'isomère *trans* IVb est stable.

Coordination platine—acétonitrile. Il existe à priori deux possibilités: soit une coordination à travers le système π du nitrile (liaison σ + liaison π en retour), soit une coordination par le doublet de l'atome d'azote. Dans l'hypothèse d'une coordination à travers le système π du nitrile, la vibration $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ serait déplacée vers les basses fréquences d'environ 200 cm⁻¹ [23]. Les bandes $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ observées (qui sont faibles) sont situées dans ce type de complexe à 2330 et 2305 cm⁻¹ contre 2254 et 2290 cm⁻¹ pour l'acétonitrile libre. Ce déplacement vers des fréquences plus élevées indique une coordination par le doublet de l'atome d'azote [24]. Ceci est d'ailleurs confirmé par la valeur de la constante de couplage entre le platine 195 et les protons de l'acétonitrile.

En IR, on n'observe pas de dédoublement systématique de la bande $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$

TABLEAU 3

COUPURE DES DIMERES I EN PRESENCE D'ACETONITRILE DONNANT LES MONOMERES IV ET V

	Dimère							
	Py ^{2,4,6} Ia		Py ² Ib		Py ⁴ Ic		Py Ie	
Monomère	<i>trans</i> (IVa)	<i>trans</i> (IVb)	<i>cis</i> (Vb)	<i>trans</i> (IVc)	<i>cis</i> (Vc)	<i>trans</i> (IVc)	<i>cis</i> (Vc)	
	100%	10%	90%	≤5%	≥95%	≤5%	≥95%	
$J(^{195}\text{Pt}-\text{CH}_3\text{CN})$ (Hz)	12	13	15	12	14	12.5	14	
$\delta(\text{CH}_3-\text{CN})$ (ppm)	2.55	2.56	2.50	2.59	2.55	2.59	2.56	

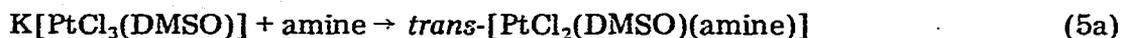
dans le cas de complexes *cis*, dédoublement qui est observé par Orchin et al. [22] sur des complexes du type $[\text{PtCl}_2(\text{Un})(\text{L})]$ ($\text{Un} = \text{C}_2\text{H}_4, \text{CO}$; $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}, \text{PhCN}$).

Cette réaction de coupure des dimères I par l'acétonitrile a été également observée avec le benzonitrile et l'acrylonitrile.

3. Ouverture par des coordinats soufrés

3.1. Diméthylsulfoxyde (DMSO)

Les dimères aminés I se coupent en présence de DMSO pour donner des complexes du type $[\text{PtCl}_2(\text{amine})(\text{DMSO})]$ (VI et VII) (Tableau 4). Certains de ces complexes étaient déjà décrits dans la littérature [25], leur mode d'obtention était le suivant (éq. 5a et b).



Il a été clairement établi [26] que pour ce type de complexe le DMSO est coordonné au platine par l'atome de soufre et non par l'oxygène. Il est également possible d'accéder à ces composés par réaction d'échange de l'éthylène par le DMSO en partant des complexes éthyléniques $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{amine})]$ *trans* (II) ou *cis* (III). Si dans le cas des complexes *trans* (II) la réaction est très rapide, chez les complexes *cis* (III), nous mettons en évidence une grande influence de la substitution de la pyridine en position *ortho* [27,28]: si la réaction 6 est quan-



titative en 20 minutes environ, la même réaction à partir du complexe *cis* IIIb (amine = Py^2) n'est pas complète en 1 mois, même en présence d'un gros excès de DMSO.

3.2. Diméthylsulfure (DMS)

La réaction de rupture des dimères aminés I par le diméthylsulfure est très rapide à température ambiante, et conduit aux complexes du type $[\text{PtCl}_2(\text{amine})(\text{DMS})]$ *trans* VIII ou *cis* IX. Nous avons étudié cette réaction pour amine = Py^4 et Py^2 . Il est difficile de déterminer les pourcentages respectifs d'isomères *cis* et *trans* obtenus, car l'isomérisation *cis* \rightarrow *trans* est rapide en

TABLEAU 4

COUPURE DES DIMERES I EN PRESENCE DE DMSO DONNANT LES MONOMERES VI OU VII

	Dimère				
	Py ^{2,4,6} Ia	Py ² Ib		Py ⁴ Ic	
Configuration du monomère	<i>trans</i> VIa 100%	<i>trans</i> VIb <i>cis</i> VIIb	50% 50%	<i>trans</i> VIc <i>cis</i> VIIC	25% 75%

TABLEAU 5

DIFFERENCES OBSERVEES EN RMN ENTRE LES ISOMERES VIII ET IX

	Amine			
	Py ²		Py ⁴	
	<i>cis</i> (IXb)	<i>trans</i> (VIIIb)	<i>cis</i> (IXc)	<i>trans</i> (VIIIc)
$\delta(\text{CH}_3)$ (ppm) (DMS)	2.58	2.47	2.48	2.42
$J(^{195}\text{Pt}-\text{CH}_3)$ (DMS) (Hz)	50	41	51	40

solution en présence d'un excès de DMS (cette isomérisation survient même en l'absence de DMS, mais dans ce cas elle est plus lente) et elle est compétitive avec la réaction d'ouverture. Roulet et Barbey [29] ont mis en évidence cette réaction d'isomérisation dans le cas de complexes du type $[\text{PtCl}_2(\text{DMS})_2]$, en présence de DMS, isomérisation qui survient à partir des deux isomères.

Pour les complexes $[\text{PtCl}_2(\text{amine})(\text{DMS})]$, on observe l'isomérisation uniquement dans le sens *cis* → *trans*. La réaction d'échange de l'éthylène par le DMS est instantanée chez les complexes $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{amine})]$ de configuration *trans* et également pour le complexe *cis* IIIc. Pour le complexe IIIb, chez lequel la pyridine est substituée en *ortho*, la réaction est plus lente, elle n'est complète qu'en 24 h environ. Le Tableau 5 indique les principales différences observées en RMN entre ces isomères *cis* et *trans*.

Pour l'isomère IXb, le spectre de RMN présente un dédoublement des signaux du DMS. Il semble que les deux groupements méthyle du DMS ne soient pas équivalents du fait de l'interaction entre l'un des méthyles du DMS et le méthyle en *ortho* sur la pyridine, situés d'un même côté du plan de coordination.

4. Ouverture par le *N,N*-diméthylformamide (DMF)

L'étude de l'influence du solvant d'irradiation sur le comportement photochimique des complexes oléfiniques du platine(II) que nous avons entreprise [20], nous a amenés à étudier le comportement des dimères aminés I en présence de DMF. Il n'existe dans la littérature, du moins à notre connaissance, que très peu d'exemples de complexes plan-carrés du platine(II) avec l'un des sites de coordination occupé par le DMF [30,31]. Il s'agit de complexes oléfiniques qui sont peu stables.

Par coupure des dimères I en présence de DMF, à température ambiante, on obtient quantitativement des complexes du type $[\text{PtCl}_2(\text{amine})(\text{DMF})](\text{X})$ (amine = Py⁴, Py² et Py^{2,4,6}). Dans tous les cas on obtient uniquement un seul isomère, possédant très vraisemblablement la structure *trans*. Ces complexes, relativement peu stables en solution, sont par contre stables à l'état cristallisé.

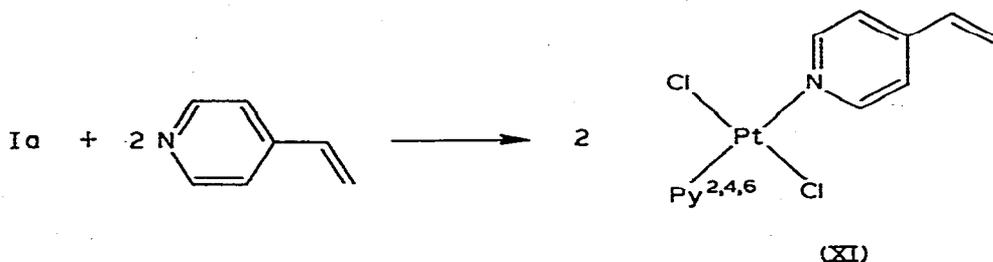
Coordination platine—DMF. Le DMF peut se coordiner au platine soit par l'atome d'azote, soit par l'atome d'oxygène. Vrieze et al. [30] et Conti et al. [31], pour des complexes du type *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{oléfine})(\text{DMF})]$, en se basant essentiellement sur l'abaissement de fréquence en IR de la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ de 19 cm^{-1} par rapport au DMF libre, concluent à une coordination du DMF au platine par l'atome d'oxygène. Pour les complexes $[\text{PtCl}_2(\text{amine})(\text{DMF})]$, nous observons en IR un abaissement de fréquence de la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ d'environ 20 cm^{-1} . En RMN, nous observons un couplage du proton aldéhydique du DMF

avec l'isotope ^{195}Pt d'une valeur de 27 Hz. Le déplacement chimique de ce proton est abaissé de 0.3 ppm (δ 8.30 ppm contre 8.0 pour le DMF libre). Par contre, nous n'observons pas de couplage entre les méthyles du DMF et l'isotope ^{195}Pt . Ceci nous amène à conclure que le DMF est coordonné au platine par l'atome d'oxygène et non par l'atome d'azote.

5. Ouverture par des coordinats azotés insaturés

Il est connu [1] que pour certains complexes dimères pontés du platine(II) la réaction d'ouverture est nettement plus rapide en présence d'amines qu'en présence d'oléfines ou d'oxyde de carbone. Ces auteurs signalent cependant que pour certains dimères aminés, l'ouverture par des amines est très lente. Il nous a semblé intéressant d'étudier la réaction d'ouverture des dimères aminés (I), en présence de coordinats azotés présentant une insaturation, composés qui possèdent deux groupements fonctionnels capables de se coordiner au platine

5.1. Vinyl-4 pyridine



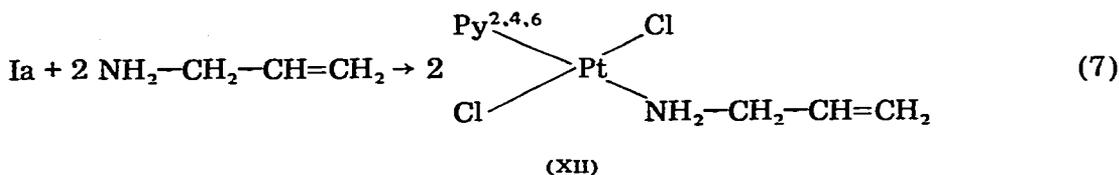
Des deux sites possibles de coordination (par le doublet de l'atome d'azote ou par la double liaison), l'étude du spectre RMN permet de conclure sans ambiguïté à une coordination par l'atome d'azote: le motif vinylique n'est en effet pratiquement pas modifié, alors que l'on observe un déblindage des proton α sur le noyau pyridinique, associé à l'apparition d'un couplage avec l'isotope ^{195}Pt (J 34 Hz) analogue à celui observé chez des complexes voisins (Tableau 6).

TABLEAU 6
CARACTERISTIQUES RMN DE LA VINYL-4 PYRIDINE LIBRE ET COORDINEE

		δ , ppm (CDCl_3)				
		H_α	H_β	Protons vinyliques		
				H_C	H_B	H_A
	libre	8.65	7.32	6.70	6.02	5.52
	coordinée	8.95 $J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 34 Hz	7.28	6.72	6.10	5.66

5.2. Allylamine

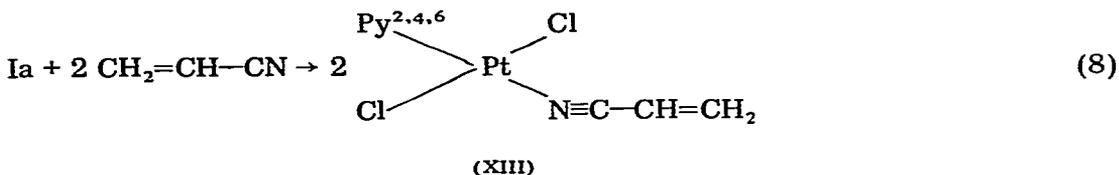
Il existe des exemples de complexes du platine(II) avec l'allylamine [32], ce ligand étant coordonné soit par la double liaison (en milieu acide), soit par la double liaison et le doublet de l'azote. Le dimère Ia, en solution dans le chloroforme, réagit instantanément sur deux équivalents d'allylamine pour conduire au complexe XII (éq. 7).



L'étude du spectre de RMN de ce composé XII permet de conclure à une coordination par l'atome d'azote: on observe seulement une très légère modification du motif vinylique.

5.3. Acrylonitrile

L'acrylonitrile réagit sur le dimère Ia pour conduire à un composé nouveau auquel nous attribuons la structure XIII (éq. 8).



La réaction d'ouverture en présence de deux équivalents d'acrylonitrile est complète en un jour.

Le spectre de RMN du composé XIII permet de mettre en évidence un léger blindage des méthyles situés sur les carbones en ortho de l'azote de la triméthyl-2,4,6 pyridine. Les signaux correspondant au méthylène du groupement vinyle sont peu modifiés, ce qui permet d'exclure une coordination par la double liaison (qui introduirait une grande constante de couplage avec l'isotope ^{195}Pt des protons éthyléniques).

Par analogie avec les complexes du type IV ou V, l'étude du spectre IR du complexe XIII permet de conclure à une coordination par l'atome d'azote ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2282 et 2260 cm^{-1}).

Conclusion

La réaction de rupture des dimères aminés du platine(II) à ponts chlores par différents ligands est quantitative à température ambiante, et parfois très rapide. Elle conduit à des complexes de formule $[\text{PtCl}_2(\text{amine})\text{L}]$ dont la configuration est généralement *cis*. Cependant, la configuration du produit d'ouverture ne dépend pas uniquement de l'effet *trans* des ligands du dimère, mais également de l'encombrement stérique de l'amine concernée et probablement de celui du ligand incident.

Il est possible par cette méthode d'obtenir une gamme très variée de complexes

du type $[\text{PtCl}_2(\text{amine})\text{L}]$, même lorsque le ligand L n'est pas un bon coordinaat: c'est le cas notamment pour le diméthylformamide qui se complexe au platine par l'oxygène et non par l'azote.

Si l'on utilise comme ligand incident de l'éthylène ou des oléfines substituées, on dispose d'une méthode de préparation quantitative et particulièrement simple des complexes *cis*-oléfiniques, qui est plus générale et donc supérieure à celles décrites jusqu'à présent [10,11,14].

Dans le cas de coordinaats ambidents, le choix du site de coordination est déterminé par la nucléophilie relative des deux sites. Pour les coordinaats azotés insaturés que nous avons étudiés, la coordination au platine se fait toujours par l'atome d'azote.

Partie expérimentale

Les points de fusion sont mesurés sur banc de Köfler; il s'agit de points de fusion instantanés.

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil JEOL C60 HL (les déplacements chimiques sont indiqués en δ (ppm) par rapport au TMS, le solvant utilisé est, sauf indication contraire, CDCl_3); les spectres IR sur un appareil Perkin—Elmer 225 (soit en suspension dans le Nujol soit en pastille de CsBr, F = bande intense, m = bande d'intensité moyenne, f = bande de faible intensité). Les spectres UV sur un appareil Leres—Spila; les spectres de masse sur un spectromètre AEI type MS 30 au Laboratoire de Biochimie de la Faculté de Médecine de BREST par Mr. D. Picart que nous remercions.

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Service Central de Micro-analyse du C.N.R.S. *.

Mode opératoire général

Ouverture par l'éthylène. 100 mg de dimère aminé I sont dissous dans 20 ml de solvant (CHCl_3 , CH_2Cl_2 ou acétone). La solution est refroidie vers -30°C , et on fait passer pendant quelques minutes un courant d'éthylène. La solution est ensuite agitée à température ambiante jusqu'à ce que la réaction soit complète (5 h pour le dimère Id, 3 jours pour le dimère Ib, une semaine pour le dimère Ia). Le barbotage d'éthylène (à basse température) est renouvelé à plusieurs reprises. La solution initialement orange devient progressivement jaune (formation de complexe *trans* (II)) ou incolore (formation de complexe *cis* (III)).

Le complexe éthylénique est récupéré par évaporation du solvant. Lorsqu'on obtient un mélange d'isomères *cis* et *trans* (complexes avec Py^2 et $\text{Py}^{2.4}$), on fait précipiter le complexe *cis* par addition de pentane à une solution saturée du mélange dans CHCl_3 .

Ouverture par les oléfines substituées. Pour les oléfines gazeuses, le mode opératoire suivi est le même que pour l'éthylène. Pour les autres oléfines il n'est pas nécessaire de refroidir: on fait réagir un excès d'oléfine (environ 3 équivalents) sur une solution de dimère dans l'acétone. Le solvant est évaporé au bout d'une semaine environ. Le résidu huileux obtenu est lavé au pentane afin

* Des analyses élémentaires ont été effectuées pour quelques complexes types, les résultats obtenus sont en bon accord avec les pourcentages calculés.

TABLEAU 7

DUREE ET RENDEMENT DE LA REACTION:

Ia + oléfine (en excès) → *trans*-[PtCl₂(oléfine)Py^{2,4,6}]

Oléfine	Durée	Rdt. (%)
Ph-CH=CH ₂	24 h	quantitative
CH ₂ =CH ₂	60 h	quantitative
<i>cis</i> -CH ₃ -CH=CH-CH ₃	4 jours	quantitative
<i>trans</i> -CH ₃ -CH=CH-CH ₃	12 jours	quantitative
<i>trans</i> -Ph-CH=CH-CH ₃	8 jours	80
t-C ₄ H ₉ -CH=CH ₂	8 jours	70

d'éliminer l'oléfine en excès. La réaction peut être accélérée par chauffage à reflux du mélange réactionnel dans l'acétone.

Ouverture par les pyridines méthylées. A une solution de dimère pyridinique I dans le chloroforme, on ajoute 2 équivalents de la pyridine correspondante. La solution initialement orange devient progressivement jaune pâle. Suivant l'amine, la réaction dure de quelques minutes à 1 jour. L'évaporation du solvant fournit les complexes dipyridiniques. Les traces d'amine libre restante sont éliminées par lavage au pentane ou à l'éther. L'isomère *trans*, qui se trouve présent en faible quantité (si l'amine n'est pas trop encombrée au voisinage de l'atome d'azote) est nettement plus soluble que l'isomère *cis* et peut généralement être séparé de ce dernier par différence de solubilité. Il est également nettement plus élué en CCM.

Les complexes *cis*-[PtCl₂(pyridine méthylée)₂] ont été préparés selon la méthode de Kauffman [19]; les complexes *trans*-[PtCl₂(pyridine méthylée)₂] (pour pyridine méthylée = Py³, Py⁴ et pyridine) sont obtenus par addition d'une quantité équimoléculaire de pyridine méthylée à une solution de complexe *trans*-[PtCl₂(C₂H₄)(pyridine méthylée)] correspondant [28].

Ouverture par les autres coordinats. L'ouverture des dimères I par les nitriles, les ligands soufrés et les composés azotés insaturés étant rapide, la réaction peut s'effectuer en tube de RMN: à une solution du dimère I dans CDCl₃, on ajoute 2 équivalents du ligand azoté ou soufré. Si la réaction d'ouverture n'est pas trop rapide, elle peut être suivie par RMN. Lorsque l'on obtient un mélange d'isomères *cis* et *trans*, ceux-ci peuvent être séparés par différence de solubilité ou par CCM préparative.

Dans le cas de l'ouverture par le *N,N*-diméthylformamide, il est préférable d'utiliser un excès de ce dernier, afin d'éviter une décomposition partielle du complexe en solution.

cis-Dichloro(η-éthylène)(méthyl-2 pyridine)platine (II) (IIIb). F. 190°C. Spectre de RMN (δ, ppm): C₂H₄ (singulet + doublet): 4.48 (*J*(¹⁹⁵Pt-H) 65 Hz); CH₃(*ortho*): 3.15 (*J*(¹⁹⁵Pt-H) 11 Hz); H_α: 8,72 (*J*(¹⁹⁵Pt-H) 34 Hz). 3H (H_γ et 2H_β): massif entre 7 et 8. Spectre IR (cm⁻¹) (Nujol): ν(Pt-Cl) 322F, 340F. Masse: *m/e* 387 (M⁺).

cis-Dichloro(η-éthylène)(méthyl-4 pyridine)platine(II) (IIIc). F. 202°C. Spectre UV: λ_{max}(CHCl₃) 258 (épaulement); 250 nm (le coefficient d'extinc-

tion n'a pu être déterminé avec précision du fait de l'insolubilité du produit). Spectre RMN (δ , ppm): C_2H_5 (singulet + doublet): 4.46 ($J(^{195}Pt-H)$ 65 Hz); $CH_3(para)$: 2.45; 2H (H_α): 8.60 ($J(^{195}Pt-H)$ 36 Hz); 2H (H_β) entre 7.1 et 7.4 ($J(H_\alpha-H_\beta)$ 6 Hz). Spectre IR: (Nujol) $\nu(Pt-Cl)$ 326F, 339F. Masse: m/e 387 (M^+).

*cis-Dichloro(η -éthylène)(*p*-méthoxyaniline)platine(II) (IIIh). F. 205°C (déc.). Spectre RMN (δ , ppm): C_2H_5 (singulet + doublet): 4.50 ($J(^{195}Pt-H)$ 66 Hz); 3H (OCH_3): 3.80; 6H (massif entre 6.5 et 7.5): NH_2 et 4H atomatiques. Spectre IR (cm^{-1}): $\nu(Pt-Cl)$ 322, 337.*

*cis-Dichloro(η -styrène)(méthyl-4 pyridine)platine(II) (IIIi). F. 195°C. Spectre RMN (δ , ppm): 3 H ($CH_3 para$) 2.36; 2H éthyléniques entre 4 et 5; 1H éthylénique entre 6.4 et 7; 7H (1 phényle + 2 H_β) entre 6.7 et 7.5; 2H (H_α): 7.86 ($J(^{195}Pt-H)$ 35 Hz). Spectre IR (cm^{-1}); région 400—200: 392m, 345F, 322F, 310m. Dans la même région spectrale l'isomère *trans*-[PtCl₂(styrène)Py⁴] présente uniquement deux bandes d'absorption à 345F et 326F. Masse: m/e 463 (M^+).*

trans-Dichloro(acétonitrile)(triméthyl-2,4,6 pyridine)platine(II) (IVa). F. 208°C (déc.). Spectre RMN (δ , ppm): 3H ($CH_3 para$): 2.38; 6H (2 $CH_3 ortho$): 3.35 ($J(^{195}Pt-H)$ 14 Hz); 2H (aromatiques): 7.0; 3H ($CH_3-C\equiv N$): 2.55 ($J(^{195}Pt-H)$ 12 Hz). Spectre IR (cm^{-1}) (CsBr): région 200—400: 330F, 355F; $\nu(C\equiv N)$: 2305f et 2330f.

trans-Dichloro(acétonitrile)(méthyl-2 pyridine)platine(II) (IVb). F. 176°C (déc.). Spectre RMN (δ , ppm): 3H ($CH_3 ortho$): 3.22 ($J(^{195}Pt-H)$ 13 Hz); 3H (CH_3-CN): 2.56 ($J(^{195}Pt-H)$ 13 Hz); 3H aromatiques (2 H_β , H_γ) entre 7 et 8; 1H aromatique (H_α) 7.80 ($J(^{195}Pt-H)$ 36 Hz). Spectre IR (cm^{-1}) (CsBr): $\nu(Pt-Cl)$ 345; $\nu(C\equiv N)$ 2305, 2330 cm^{-1} .

cis-Dichloro(acétonitrile)(méthyl-2 pyridine)platine(II) (Vb). F. 192°C (déc.). Spectre RMN (δ , ppm): 3H ($CH_3 ortho$): 3.24 ($J(^{195}Pt-H)$ 13 Hz); 3H (CH_3-CN): 2.50 ($J(^{195}Pt-H)$ 15 Hz); 3H entre 7 et 8 (aromatiques); 1H (aromatique) vers 9. Spectre IR (cm^{-1}) (Nujol); région 400—200: 352 et 340F; $\nu(C\equiv N)$ 2305, 2330f.

trans-Dichloro(acétonitrile)(méthyl-4 pyridine)platine(II) (IVc). Solide jaune F. 182°C (déc.). Spectre UV: $\lambda_{max}(EtOH)$ (nm): 275 (ép.), 269 (ϵ 4900), 263 (ép.), 220 (ϵ 6400). Spectre RMN: 3H ($CH_3 para$): 2.45; 3H (CH_3-CN): 2.59 ($J(^{195}Pt-H)$ 12 Hz); 2H aromatiques: 7.15 (H_β); 2H aromatiques: 8.60 ($J(^{195}Pt-H)$ 37 Hz); Spectre IR (cm^{-1}) (CsBr): région 400—300: 350F; 305m; $\nu(C\equiv N)$ 2305f et 2332f.

cis-Dichloro(acétonitrile)(méthyl-4 pyridine)platine(II) (Vc). F. 196°C (déc.). Spectre UV $\lambda_{max}(EtOH)$ (nm): 276 (ép.), 270 (ϵ 5000), 265 et 220 (ϵ 7300). Spectre RMN (δ , ppm): 3H ($CH_3 para$): 2.42; 3H (CH_3-CN): 2.55 ($J(^{195}Pt-H)$ 14 Hz); 2H aromatiques: 7.08 (H_β); 2H aromatiques: 8.08 ($J(^{195}Pt-H)$ 36 Hz). Spectre IR (cm^{-1}) (CsBr): région 400—300: 345F; 305m.

trans-Dichloro(diméthylsulfoxyde)(triméthyl-2,4,6 pyridine)platine(II) (VIa). F. 248°C. Spectre RMN (δ , ppm): 3H ($CH_3 para$) 2.38; 6H (2 $CH_3 ortho$): 3.18 ($J(^{195}Pt-H)$ 12 Hz); 2H (H_β): 6.99; 6H (DMSO): 3.48 ($J(^{195}Pt-H)$ 26 Hz). Spectre IR (cm^{-1}) (CsBr): région 400—300: 373, 364, 340 et 325; $\nu(S-O)$ 1153F. Masse: m/e 465 (M^+).

trans-Dichloro(diméthylsulfoxyde)(méthyl-2 pyridine)platine(II) (VIb). F.

177°C. Spectre UV λ_{\max} (EtOH) (nm): 271(ép.), 265 (ϵ 4400) et 258 (ép.). Spectre RMN (δ , ppm): 3H (CH_3 *ortho*): 3.10 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 10 Hz); 2H aromatiques (2H_β): 7.25, 1H aromatique (H_γ): 7.58; 1H aromatique (H_α): 8.55 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 28 Hz); 6H (DMSO): 3.44 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 20 Hz). Spectre IR (CsBr): région 400–300: 330m; 345F et 380F; $\nu(\text{S}-\text{O})$ 1130TF. Masse: m/e 437 (M^+).

cis-Dichloro(diméthylsulfoxyde)(méthyl-2 pyridine)platine(II) (VIIb). F. 202°C. Spectre UV: λ_{\max} (EtOH) (nm): 272 (ép.), 266 (ϵ 5100), 260 (ép.). Spectre RMN: (δ , ppm): 3H (CH_3 *ortho*): 3.11 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 13 Hz); 3H aromatiques (2H_β et 1H_γ) entre 6.9 et 7.7; 1H aromatique (H_α) 8.85; 6H (DMSO) 3.50 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 25 Hz). Spectre IR (cm^{-1}) (CsBr); région 400–200: 378F, 345F et 318F; $\nu(\text{S}-\text{O})$: 1135TF. Masse: m/e 437 (M^+).

trans-Dichloro(diméthylsulfure)(méthyl-2 pyridine)platine(II) (VIIIb). F. 116°C. Spectre RMN (δ , ppm): 3H (méthyle *ortho*): 3.10 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 10 Hz); 2H aromatiques (H_β): entre 6.9 et 7.4; 1H aromatique (H_γ): 7.50; 1H aromatique (H_α): 8.63 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 30 Hz); 6H (DMS): 2.47 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 41 Hz). Spectre IR (cm^{-1}) (CsBr): région 400–300: 340F, 321m. Masse: m/e 421 (M^+).

cis-Dichloro(diméthylsulfure)(méthyl-2 pyridine)platine(II) (IXb). F. 167°C. Spectre RMN: 3H (méthyle *ortho*): 3.08 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 13 Hz); 3H aromatiques (2H_β et H_γ) entre 6.9 et 7.7): 1H aromatique (H_α) 8.85; 3H (1CH_3 du DMS): 2.56 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 50 Hz); 3H (1CH_3 du DMS); 2.60 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 50 Hz). Spectre IR (cm^{-1}) (CsBr): région 400–300: 348 (ép.), 338F; 319m. Masse: m/e 421 (M^+).

trans-Dichloro(diméthylsulfure)(méthyl-4 pyridine)platine(II) (VIIIc). F. 163°C. Spectre UV: λ_{\max} (EtOH) (nm): 276(ép.), 271 (ϵ 5100), 265 (ép.) et 225 (ϵ 12500). Spectre RMN (δ , ppm): 3H (CH_3 *para*): 2.40; 2H aromatiques (H_β): 7.10; 2H aromatiques (H_α): 8.55 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 35 Hz); 6H (DMS): 2.42 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 40 Hz). Spectre IR (cm^{-1}) (CsBr): région 400–300: 363f, 354m, 340F, 310F. Masse: m/e 421 (M^+).

cis-Dichloro(diméthylsulfure)(méthyl-4 pyridine)platine (II) (IXc). F. 186°C. Spectre RMN (δ , ppm): 3H (CH_3 *para*): 2.40; 2H aromatiques (H_β): 7.10; 2H aromatiques (H_α): 8.53; 6H (DMS): 2.48 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 51 Hz). Spectre IR (cm^{-1}) (CsBr): région 400–300: 336F, 325F et 305f. Masse: m/e 421 (M^+).

trans-Dichloro(N,N-diméthylformamide)(triméthyl-2,4,6 pyridine)platine(II) (Xa). F. 162°C (déc.). Spectre UV: λ_{\max} (EtOH) (nm): 275(ép.), 268 (ϵ 4800), 263 (ép.) et 220 (ϵ 8500). Spectre RMN (δ , ppm): 3H (CH_3 *para*): 2.35; 6H (2CH_3 *ortho*): 3.45 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 16 Hz); 2H (aromatiques): 6.88; 3H (1CH_3 du DMF): 3.00; 3H (1CH_3 du DMF): 3.09; 1H aldéhyde: 8.30 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 27 Hz). Spectre IR (cm^{-1}) (CsBr): région 400–200: 395F, 360m, 330F; $\nu(\text{C}=\text{O})$ vers 1650 (bande très large).

Dichloro(N,N-diméthylformamide)(méthyl-2 pyridine)platine(II) (Xb). Spectre RMN (δ , ppm): 3H (CH_3 *ortho*): 3.33 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 14 Hz); 3H (1CH_3 du DMF): 3.01; 3H (1CH_3 du DMF): 3.11; 3H aromatiques: entre 6.8 et 7.2; 1H aromatique (H_α): 8.87; 1H aldéhyde: 8.30 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 27 Hz).

Dichloro(N,N-diméthylformamide)(méthyl-4 pyridine)platine(II) (Xc). F. 150°C (déc.). Spectre RMN (δ , ppm): 3H (CH_3 *para*): 2.40; 3H (1CH_3 du DMF): 3.03; 3H (1CH_3 du DMF): 3.14; 2H aromatiques (H_β): 7.10; 2H aromatiques, (H_α): 8.65; 1H aldéhyde: 8.32 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 27 Hz). Spectre IR (cm^{-1}) (CsBr):

région 400–200: 394m, 341F; 311m; $\nu(\text{C}=\text{O})$ vers 1650 cm^{-1} (bande très large).

trans-Dichloro(triméthyl-2,4,6 pyridine)(vinyl-4 pyridine)platine(II) (XI). F. 210°C (déc.). Spectre RMN: (δ , ppm): 3H (CH_3 *para*): 2.35; 6H (2CH_3 *ortho*): 3.42 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 14 Hz); 2H aromatiques (H_α): 7.0; vinyl-4 pyridine coordonnée, voir le Tableau 6. Spectre IR (cm^{-1}) (CsBr): région 400–300: 360m, 323TF; 304m. Masse: m/e 492 (M^+).

trans-Dichloro(allylamine)(triméthyl-2,4,6 pyridine)platine(II) (XII). F. 163°C . Spectre RMN (δ , ppm): 3H (CH_3 *para*): 2.34; 6H (2CH_3 *ortho*): 3.33 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 14 Hz); 2H aromatiques: 6.95. Allylamine: 2H (CH_2) 3.55; 2H (NH_2); vers 3.40 2H (CH_2 terminal): entre 5 et 5.50; 1H éthylénique: entre 5.7 et 6.30. Spectre IR (cm^{-1}) (CsBr): région 400–300: 355m, 331m et 321F. Masse: m/e 444 (M^+).

trans-Dichloro(acrylonitrile)(triméthyl-2,4,6 pyridine)platine(II) (XIII). Décomposition à partir de 185°C . Spectre RMN: 3H (CH_3 *para*): 2.35; 6H (2CH_3 *ortho*): 3.31 ($J(^{195}\text{Pt}-\text{H})$ 14 Hz); 2H aromatiques: 6.97. Acrylonitrile: 3H entre 5.7 et 6.8. Spectre IR (cm^{-1}) (CsBr): région 400–300: 348F, 329F; $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$: 2282f, 2260f.

Remerciements

Nous remercions bien vivement le Professeur J.C. Chottard et le Dr. D. Mansuy, (Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, Paris), pour de fructueuses discussions.

Bibliographie

- 1 J. Chatt et L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1955) 3858.
- 2 J. Chatt, N.P. Johnson et B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1662.
- 3 P. Courtot, A. Peron, R. Rumin, J.C. Chottard et D. Mansuy, *J. Organometal. Chem.*, 99 (1975) C 75.
- 4 P. Courtot, R. Rumin et A. Peron, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
- 5 (a) F.B. Hartley, *Chem. Rev.*, 69 (1969) 799; (b) F.R. Hartley, "The chemistry of platinum and palladium", *Applied Science*, 1973, p. 361; (c) U. Belluco, "Organometallic and coordination chemistry of platinum", Academic Press, 1974, p. 353.
- 6 R. Cramer, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 445.
- 7 J. Chatt et M.L. Searle, *Inorg. Synth.*, 5 (1957) 210.
- 8 P.D. Kaplan, P. Schmidt, A.R. Brause et M. Orchin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 85.
- 9 P.D. Kaplan, P. Schmidt et M. Orchin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 4537.
- 10 A. De Renzi, G. Paiaro et A. Panunzi, *Gazz. Chim. Ital.*, 102 (1972) 413.
- 11 A. Panunzi et G. Paiaro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4843.
- 12 F. Basolo et R.G. Pearson, "Substitution reactions of square planar complexes" dans "Mechanisms of inorganic reactions" 2ème ed. John Wiley, 1967, p. 359.
- 13 (a) A.R. Brause, F. Kaplan et M. Orchin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2661; (b) A.R. Brause, Ph.D. Dissertation, Université de Cincinnati, U.S.A., 1967; from *Diss. Abstr. B.*, 28 (1968) 3215.
- 14 L.N. Essen et T.N. Bukhtiyarova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 14 (1969) 585.
- 15 P. Haake et S.H. Mastin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 6823.
- 16 R.J. Clark et C.S. Williams, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 350.
- 17 M. Pfeffer, P. Braunstein et J. Dehand, *Spectrochim. Acta*, 30A (1974), 331 et 341.
- 18 F. Basolo et R.G. Pearson, *Prog. Inorg. Chem.*, 4 (1962) 381.
- 19 G.B. Kauffman, *Inorg. Synth.*, 8 (1963) 249.
- 20 P. Courtot et R. Rumin, résultats non publiés.
- 21 T. Weil, L. Spaulding et M. Orchin, *J. Coord. Chem.*, 1 (1971) 25.
- 22 L. Spaulding, B.A. Reinhart et M. Orchin, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 2092.
- 23 R. Walton, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 19 (1965) 126.
- 24 M. Farona et K. Kraus, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 1700.

- 25 Y.N. Kukushkin et E.D. Ageeva, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 17 (1972) 767.
- 26 F.A. Cotton, R. Francis et W.D. Horrocks, Jr., *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 1534.
- 27 J.C. Chottard, D. Mansuy et J.F. Bartoli, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) C19.
- 28 D. Mansuy, J.F. Bartoli et J.C. Chottard, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) C39.
- 29 R. Roulet et C. Barbey, *Helv. Chim. Acta*, 56 (1973) 2179.
- 30 M.A.M. Meester, D.J. Stufkens et K. Vrieze, *Inorg. Chim. Acta*, 16 (1976) 191.
- 31 F. Conti, M. Donati et G.F. Pregaglia, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) 421.
- 32 L.N. Essen et T.N. Bukhtiyarova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 14 (1969) 242.