

Journal of Organometallic Chemistry, 145 (1978) 41–48
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

REDUCTION DE L'ANHYDRIDE CARBONIQUE PAR LE SYSTEME CHLORURE DE TITANOCENE—METAL REDUCTEUR (ZINC, ALUMINIUM). NOUVELLE METHODE DE PREPARATION DE $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ ET SYNTHÈSE D'UN COMPLEXE CARBONATE DE TITANE(III)

BERNARD DEMERSEMAN, GILLES BOUQUET et MICHAEL BIGORGNE

Laboratoire de Chimie de Coordination, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris (France)

(Reçu le 1 juillet 1977)

Summary

By introducing AlCl_3 which catalyses the reaction in THF, CO_2 is reduced in the system $\text{Cp}_2\text{TiCl}-\text{Al}-\text{CO}_2$ to give $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ in an 80% yield. Reduction of CO_2 by the system $\text{Cp}_2\text{TiCl}-\text{Zn}$ gives, as the major product, a deep blue complex which is a complex of titanium(III) carbonate and zinc chloride, and, as the minor product, $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$. Adding to this last system a Lewis acid metal halide, the major product becomes $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ when the metal of the acid has a strong affinity for oxygen.

Résumé

La réduction de CO_2 par le système $\text{Cp}_2\text{TiCl}-\text{Al}$ en milieu THF fournit, en présence de AlCl_3 qui catalyse la réaction, $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ avec un rendement de 80%. Le système $\text{Cp}_2\text{TiCl}-\text{Zn}$ réagit avec l'anhydride carbonique pour donner 20% de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ et 80% d'un composé bleu qui est un complexe de carbonate de titane(III) et de chlorure de zinc. L'addition à ce second système réactionnel d'un halogénure métallique acide de Lewis, dont le métal possède, par ailleurs, une forte affinité pour l'oxygène, oriente la réaction vers la formation de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$.

Introduction

L'intervention de l'anhydride carbonique dans la chimie des complexes de métaux de transition est de plus en plus fréquente. Il est maintenant bien établi que l'anhydride carbonique est susceptible de former des complexes par coordination [1] et de s'insérer dans les liaisons $\text{M}-\text{H}$, $\text{M}-\text{N}$ et $\text{M}-\text{C}$ [2,3]. D'autres travaux [4] décrivent l'obtention de complexes carbonyle par réaction de CO_2

avec des composés renfermant une liaison métal—magnésium.

Une publication récente [5] révèle que le produit de réduction de Cp_2TiCl_2 par le magnésium réagit avec CO_2 dans des conditions douces pour donner $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$. En l'absence de détails expérimentaux, nous avons répété cette expérience et trouvé que le rendement en $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ était d'environ 25% par rapport au titane introduit.

Il semblait intéressant d'étudier l'évolution d'un tel système réactionnel lorsque l'aluminium, le zinc ou le manganèse remplacent le magnésium. En effet, les produits de réduction de Cp_2TiCl_2 par ces métaux sont bien connus [6,7]. Le titane y est au degré d'oxydation III alors qu'il serait II [5] dans le produit de réduction de Cp_2TiCl_2 par le magnésium. Par ailleurs, l'obtention quantitative de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ par réaction du monoxyde de carbone sur Cp_2TiCl en présence de l'un de ces métaux [8] devrait faciliter une meilleure compréhension de la réduction de CO_2 en monoxyde de carbone coordonné au titane.

Réduction de CO_2 par le système $\text{Cp}_2\text{TiCl}-\text{Al}$

La réduction de Cp_2TiCl_2 par l'aluminium dans le THF sous atmosphère inerte d'argon ou d'azote, fournit le complexe de titane(III) Cp_2TiCl accompagné

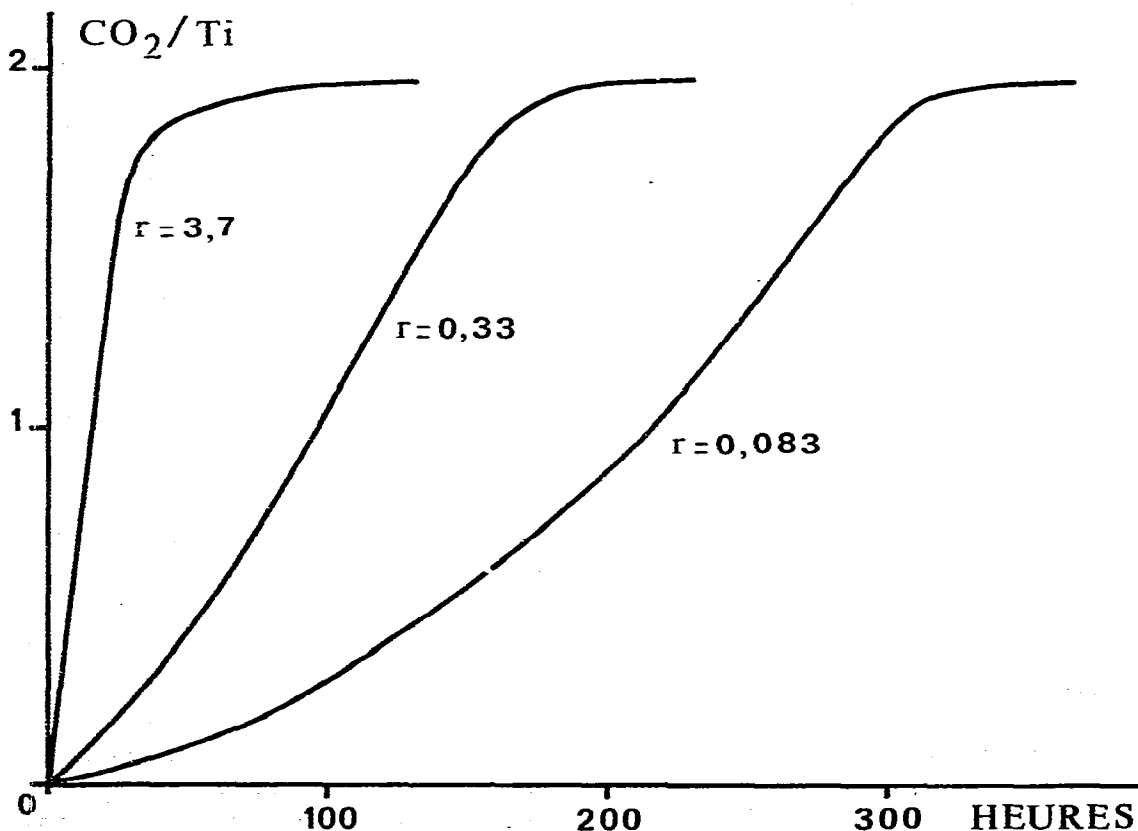
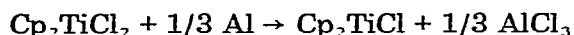


Fig. 1. Vitesse d'absorption de CO_2 par le système réactionnel: 3.4 g de Cp_2TiCl , 2 g de limaille d'aluminium, 75 ml de THF, AlCl_3 pour plusieurs valeurs du rapport initial $r = \text{AlCl}_3/\text{Ti}$.

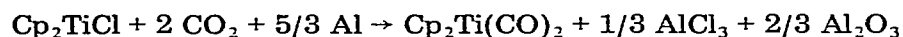
de AlCl_3 [6]. En présence d'un excès d'aluminium par rapport à ce premier stade de réduction rapide, le milieu réactionnel résultant, mis sous atmosphère de CO_2 , absorbe lentement ce dernier à la température ordinaire. Au bout d'une dizaine de jours, la quantité de CO_2 absorbé ne varie plus et correspond approximativement à deux molécules de CO_2 par atome de titane.

Le spectre infra-rouge de la solution résultante révèle la formation de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ dans la réaction. Ce dernier peut être dosé par addition d'une solution d'iode dans le toluène et mesure du volume d'oxyde de carbone dégagé [9] ou isolé par chromatographie sur alumine [8]. L'expérience indique que le rendement de la réaction en complexe carbonyle est de 80% par rapport au titane mis en jeu.

L'addition supplémentaire de AlCl_3 au milieu réactionnel accélère la réaction (Fig. 1). Par contre, la réaction devient lente, plus particulièrement en début de réaction, si le milieu réactionnel est pauvre en AlCl_3 , ce qui est réalisé en partant d'un mélange de Cp_2TiCl_2 et de Cp_2TiCl . Cependant, dans tous les cas, la quantité finale de CO_2 absorbé et le rendement en complexe carbonyle sont inchangés. La Fig. 1 représente la vitesse d'absorption de CO_2 par le système $\text{Cp}_2\text{TiCl}-\text{Al}-\text{AlCl}_3$ pour diverses valeurs du rapport initial $r = \text{AlCl}_3/\text{Ti}$. Le système réactionnel $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2-\text{Al}$ correspond à $r = 0.33$ par suite de la réduction initiale [6]:



Ces expériences conduisent à admettre que la réaction qui s'écrit globalement:



est autocatalytique, AlCl_3 étant le catalyseur. On observe sur la Fig. 1 que la vitesse initiale de la réaction est approximativement proportionnelle à la concentration en AlCl_3 . En particulier, la vitesse tend à devenir nulle pour une concentration nulle en AlCl_3 .

Réduction de CO_2 par le système $\text{Cp}_2\text{TiCl}-\text{Zn}$

1. Formation de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$

Comme avec l'aluminium, la réduction de Cp_2TiCl_2 par le zinc en complexe de titane(III) se fait rapidement en milieu THF. Ensuite, sous atmosphère de CO_2 et en présence d'un excès de zinc, il y a absorption de CO_2 pour donner une solution bleu-intense. Dans les conditions normales de température et de pression, la réaction dure de 4 à 5 jours et le volume final de CO_2 absorbé correspond approximativement à 0.9 molécule d'anhydride carbonique par atome de titane (Fig. 3).

Si, comme le montre le spectre IR de la solution résultante, il se forme $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$, le rendement en ce dernier complexe n'est que de 18% par rapport au titane introduit, alors qu'il était de 80% dans le cas du système $\text{Cp}_2\text{TiCl}-\text{Al}-\text{AlCl}_3$.

L'addition de ZnCl_2 ne modifie ni la vitesse de la réaction, ni le rendement en complexe carbonyle. Cependant, en ajoutant au milieu réactionnel un acide de Lewis approprié, il est possible d'augmenter le rendement en $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$. Parallèlement, on observe une augmentation de la quantité de CO_2 absorbé et, en général, un accroissement de la vitesse de la réaction.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1 où figure également, à titre indicatif, l'enthalpie de formation de l'oxyde le plus stable du métal de l'acide, rapportée à un atome d'oxygène, ΔH .

Parmi ces acides, BCl_3 et ZnCl_2 sont pratiquement inertes. UCl_4 est réduit par le zinc, probablement en UCl_3 qui est l'acide actif. De même, GaCl_3 est réduit par le zinc, ce qui complique le système réactionnel.

La Fig. 2 représente l'évolution du rendement en $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ en fonction du rapport AlCl_3/Ti . Le rendement maximum de 80% est pratiquement atteint lorsque ce rapport est égal à 1.

UCl_4 et ZrCl_4 sont comparables, par leur activité dans cette réaction, à AlCl_3 . Leur addition entraîne une augmentation de la vitesse d'absorption de l'anhydride carbonique. MgCl_2 se distingue de ces derniers acides en provoquant un ralentissement de la réaction, par rapport au système $\text{Cp}_2\text{TiCl}-\text{Zn}-\text{CO}_2$. Le rendement en $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ est encore augmenté, mais faiblement en regard de l'hypothèse (voir Discussion) que l'activité et l'affinité du métal de l'acide pour l'oxygène sont étroitement liées.

L'aspect cinétique de quelques uns de ces systèmes réactionnels est représenté sur la Fig. 3.

2. Isolement d'un complexe de carbonate de titane(III) et de ZnCl_2

De la solution résultant de l'absorption de CO_2 par le système $\text{Cp}_2\text{TiCl}-\text{Zn}$, une poudre cristalline bleue peut être isolée après filtration de la solution, évaporation du THF sous vide et lavage du résidu pâteux par de l'éther éthylique où $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ et ZnCl_2 sont solubles. Ce produit bleu I est insoluble dans les hydrocarbures, l'éther éthylique, le benzène, soluble dans le THF et décomposé par les solvants halogénés. Le solide et les solutions sont très sensibles à l'oxydation.

Les mesures de magnétisme révèlent un produit paramagnétique où le titane est très probablement au degré d'oxydation III.

Le spectre IR de I en solution dans le THF montre dans la région 2000–300 cm^{-1} les bandes d'absorption suivantes: 1580 fort, 1350 moyen, 1010 moyen, 800 fort, 750 moyen et 400 moyen (cm^{-1}).

L'agitation à la température ordinaire d'une suspension de Na_2CO_3 ou de

TABLEAU I
FORMATION DE $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$

Acide	Acide/Ti	R (%) ^a	ΔH (kcal)
AlCl_3	0.23	28	-132
	0.28	36	
	0.54	63	
	1.00	80	
UCl_4	0.54	52	-131
ZrCl_4	0.59	52	-130
GaCl_3	0.30	29	-86
MgCl_2	1.25	52	-144
BCl_3	0.76	21	-100
ZnCl_2	0-3	18	-84

^a R = le rendement en $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ par rapport au titane mis en jeu.

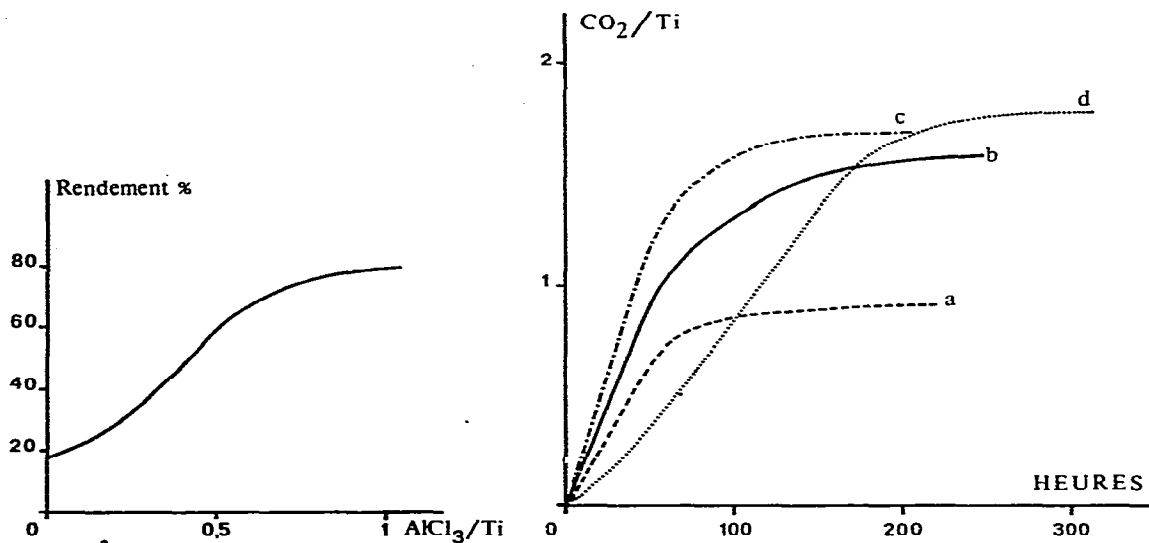


Fig. 2. Rendement en $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ du système $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{-Zn-CO}_2$ en fonction de la quantité de AlCl_3 ajouté.

Fig. 3. Vitesse d'absorption de CO_2 par le système réactionnel: 4 g de Cp_2TiCl_2 , 4 g de poudre de zinc, 75 ml de THF, en présence de divers acides de Lewis. a: sans acide, b: $\text{UCl}_4/\text{Ti} = 0.54$, c: $\text{AlCl}_3/\text{Ti} = 0.54$, d: $\text{MgCl}_2/\text{Ti} = 1.25$.

ZnCO_3 dans une solution THF de $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2\text{ZnCl}_2$ [10] fournit en quelques jours une solution bleue dont le spectre IR est identique à celui d'une solution de I dans le THF, indiquant que I est un complexe carbonate.

L'addition de DME (DME = diméthoxyéthane) à une solution concentrée de I dans le THF provoque la formation de cristaux bleus dont l'analyse suggère la composition: $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{DME})]_2 (\text{Zn}_2\text{Cl}_6) \cdot 2 \text{DME}$ (80–90%), accompagné de $(\text{Cp}_2\text{TiCO}_3)_2\text{Zn}$ (10–20%). Le rapport Cl/Zn qui était 1.8 dans le cas de la poudre bleue I passe à 2.6 dans celui des cristaux bleus alors que le rapport Ti/Zn reste pratiquement inchangé.

3. Système $\text{Cp}_2\text{TiCl-Mn-CO}_2$

Le manganèse en poudre réduit Cp_2TiCl_2 en solution dans le THF pour donner un complexe de titane(III) dont la structure [7] est analogue à celle du produit obtenu lorsque le réducteur est le zinc. Si cette solution réduite est, en présence d'un excès de manganèse, mise sous atmosphère de CO_2 , il n'y a pratiquement pas de réaction. Il en est de même en ajoutant AlCl_3 . Si l'atmosphère de CO_2 est remplacée par du monoxyde de carbone, le système réactionnel reste inerte.

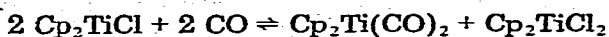
Par contre, lorsque la solution réduite de Cp_2TiCl_2 par le manganèse est directement mise au contact du monoxyde de carbone, il y a formation quantitative de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ selon une réaction précédemment décrite [8].

Discussion

1. Formation de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$

La carbonylation de Cp_2TiCl par le monoxyde de carbone en présence d'un métal métal réducteur [8] est indépendante de la nature du métal (zinc, aluminium,

manganèse) selon la réaction:



dans laquelle le métal réducteur n'intervient qu'en réduisant le Cp_2TiCl_2 formé.

Par contre, la nature du métal réducteur a une influence essentielle sur le rendement dans la réaction de réduction de l'anhydride carbonique en monoxyde de carbone sous la forme de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$: 80% dans le système $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{-Al}$ et 20% dans le système $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{-Zn}$. De plus, dans ce dernier système, il y a formation de complexes carbonate.

Ces différences entre aluminium et zinc résultent probablement d'une réactivité différente de ces métaux vis à vis de CO_2 . On peut supposer que le zinc active l'anhydride carbonique, permettant la formation, à la surface du métal, du composé intermédiaire $\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{CO}_2)$ et sa réduction ultérieure en $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$.

Contrairement au zinc, l'aluminium n'activerait pas l'anhydride carbonique et le système n'évolue pas.

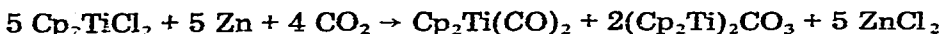
Un autre mode d'activation est réalisé au moyen d'un acide de Lewis approprié. Il se forme alors un complexe intermédiaire $\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{CO}_2)$ (acide) susceptible d'être réduit, par l'aluminium ou le zinc, pour donner finalement $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$.

Les résultats permettent de classer les acides utilisés selon leur activité, mesurée par le rendement en $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ obtenu lorsqu'ils sont ajoutés au système réactionnel $\text{Cp}_2\text{TiCl-Zn}$: $\text{AlCl}_3 > \text{UCl}_4 > \text{ZrCl}_4 > \text{GaCl}_3 > \text{MgCl}_2 > \text{BCl}_3 > \text{ZnCl}_2$. Ce classement fait apparaître que les acides actifs sont ceux dont le métal présente une forte affinité pour l'oxygène, suggérant une coordination de l'acide à l'oxygène de CO_2 .

La non réactivité observée de l'anhydride carbonique vis à vis du système $\text{Cp}_2\text{TiCl-Mn}$ résulterait d'une passivation du métal.

2. Formation et nature du complexe carbonate de titane(III)

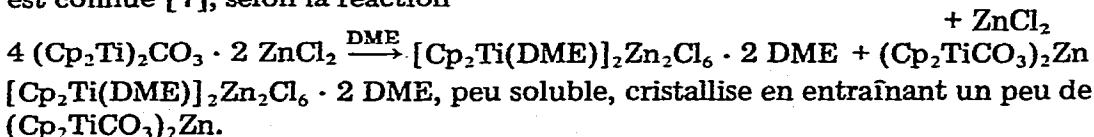
La formation d'un complexe carbonate de titane(III) s'explique facilement si elle est la conséquence de la formation de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$. La réaction globale s'écrit:



Elle indique un rendement en complexe carbonyle de 20% par rapport au titane, en bonne concordance avec le rendement expérimental de 18%.

Cependant, les résultats de l'analyse élémentaire et l'écart entre le volume observé de CO_2 absorbé (0.9 CO_2/Ti) et celui prévu par l'équation précédente (0.8 CO_2/Ti) semblent indiquer qu'il ne se forme pas le carbonate $(\text{Cp}_2\text{Ti})_2\text{CO}_3$ déjà connu [11] mais des carbonates complexes et que la poudre I est constituée principalement de $(\text{Cp}_2\text{Ti})_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{Et}_2\text{O}$ (ou THF), et de carbonate double de titane(III) et de zinc $(\text{Cp}_2\text{TiCO}_3)_2\text{Zn}$.

L'addition de DME à une solution de I dans le THF se traduit par la substitution des ligands oxygénés pour donner le cation $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{DME})]^+$ dont la structure est connue [7], selon la réaction



Les études se poursuivent dans le but d'isoler ces différents complexes et de déterminer de façon plus approfondie leur structure.

En conclusion, dans la réaction de CO_2 avec les systèmes Cp_2TiCl_2 —métal réducteur, en milieu THF, CO_2 est réduit en CO pour former $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$. Quand le métal réducteur est le zinc, la formation de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ s'accompagne de celle de complexes carbonate de titane(III). Cette réaction secondaire est inhibée par l'addition au système réactionnel de chlorures métalliques acides de Lewis convenablement choisis.

Partie expérimentale

Les manipulations sont effectuées à l'abri de l'air. Les solvants sont déshydratés et désoxygénés avant utilisation selon les procédés habituels. Cp_2TiCl_2 (Alfa-Inorganics) est utilisé sans purification supplémentaire. Cp_2TiCl est préparé en réduisant Cp_2TiCl_2 par l'aluminium dans le THF [6]. Les métaux réducteurs en poudre sont les produits commerciaux. Les halogénures métalliques sont les produits commerciaux purifiés. Les spectres infra-rouge ont été obtenus au moyen d'un spectrographe Perkin—Elmer 457. Les analyses élémentaires ont été effectuées par le Service Central de microanalyse du C.N.R.S. et ont porté sur les éléments suivants: C, H, Cl, Ti, Zn.

1. Appareillage d'absorption de CO_2

Nous avons constaté que l'anhydride carbonique diffuse facilement dans les rodages (graissés) et qu'il était absorbé en quantité trop importante par les tuyaux souples (caoutchouc, chlorure de polyvinyle) pour que ceux-ci puissent être utilisés. L'appareil est ainsi entièrement en verre avec un minimum de rodages et de robinets. Il se compose d'un jauge graduée reliée à un réservoir d'huile de vaseline saturée de CO_2 . La jauge est munie d'un robinet à trois voies permettant d'une part, de faire le vide et de la remplir de CO_2 et, d'autre part, de la relier, par l'intermédiaire d'un tube de verre à embout rodé, au réacteur qui est un ballon muni d'une dérivation comportant un robinet et terminée par le rodage correspondant à celui de la jauge. Dans ces conditions, le volume de CO_2 absorbé est mesuré avec une approximation acceptable.

Par ailleurs, il faut tenir compte de la solubilité importante de l'anhydride carbonique dans le THF qui est d'environ 5 ml de gaz par ml de THF dans les conditions normales, et de la variation de la solubilité avec la température.

2. Système réactionnel $\text{Cp}_2\text{TiCl—Al—AlCl}_3\text{—CO}_2$

Une expérience type est la suivante: 4 g de Cp_2TiCl_2 en solution dans 75 ml de THF sont réduits sous atmosphère d'argon par 2 g d'aluminium en limaille. Le milieu réactionnel est mis ensuite sous atmosphère de CO_2 . L'avancement de la réaction est suivi en mesurant le volume de gaz absorbé. Lorsque la réaction est terminée, 3 g de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ ont isolés par chromatographie sur alumine, soit un rendement de 80% par rapport au titane introduit.

3. Système réactionnel $\text{Cp}_2\text{TiCl—Zn—Acide de Lewis—CO}_2$

4 g de Cp_2TiCl_2 en solution dans 75 ml de THF sont réduits par 4 g de poudre de zinc sous atmosphère d'argon. L'acide de Lewis est alors ajouté, puis le milieu réactionnel est mis sous atmosphère de CO_2 .

Après réaction, $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ est dosé par l'iode ou isolé par chromatographie sur alumine.

4. Isolement des complexes carbonate de titane(III)

Le milieu réactionnel résultant de l'absorption de CO_2 par 4 g de Cp_2TiCl_2 et 4 g de poudre de zinc dans 75 ml de THF est filtré sur verre fritté sous argon. Environ 65 ml de THF sont évaporés sous vide, puis 50 ml d'éther éthylique sont ajoutés, provoquant la séparation d'une pâte. La solution surnageante est décantée. Le résidu est trituré et lavé plusieurs fois à l'éther, et finalement séché sous vide. 3.6 g de poudre cristalline I sont ainsi isolés, soit 57% du titane mis en jeu. L'analyse correspond à un mélange de 86% de $(\text{Cp}_2\text{Ti})_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{ZnCl}_2 \cdot 2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ et de 14% de $(\text{Cp}_2\text{TiCO}_3)_2\text{Zn}$.

Les cristaux bleus sont obtenus par addition de DME à une solution concentrée de I dans le THF ou en partant du milieu réactionnel issu de l'absorption de CO_2 par 4 g de Cp_2TiCl_2 et 4 g de poudre de zinc dans 75 ml de THF. Comme précédemment, le milieu réactionnel est filtré sous argon sur verre fritté. Les 2/3 du THF sont évaporés sous vide puis remplacés par du DME. La solution est filtrée rapidement puis refroidie à -20°C . Il se forme de 2 à 2.5 g de cristaux bleus, soit 30% du titane introduit. Les mêmes cristaux sont obtenus lorsque l'absorption de CO_2 se fait en présence de BCl_3 ou GaCl_3 . L'analyse ne permet alors de détecter ni bore, ni gallium. L'analyse de diverses préparations correspond à des mélanges de 80 à 90% de $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{DME})]_2 \cdot \text{Zn}_2\text{Cl}_6 \cdot 2 \text{DME}$ et de 10 à 20% de $(\text{Cp}_2\text{TiCO}_3)_2\text{Zn}$.

Bibliographie

- 1 M. Aresta et F. Nobile, *Chem. Commun.*, (1975) 636.
- 2 M.E. Vol'pin et L.S. Kolomnikov, *Pure Appl. Chem.*, 33 (1973) 567.
- 3 S. Krogsrud, S. Komiya, T. Ito, J.A. Ibers et A. Yamamoto, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2799, et références citées.
- 4 C. Chuit, H. Felkin, C. Frajerman, G. Roussi et G. Swierczewski, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) 371, et références citées.
- 5 P. Sobota, B. Jezowska-Trzebiatowska et Z. Janas, *J. Organometal. Chem.* 118 (1976) 253.
- 6 R.S.P. Coutts et P.C. Wailes, *J. Organometal. Chem.*, 47 (1973) 375.
- 7 D.G. Sekutowski et G.D. Stucky, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2192.
- 8 B. Demerseman, G. Bouquet et M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) C24.
- 9 J.G. Murray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1287.
- 10 J.J. Salzmänn, *Helv. Chim. Acta*, 51 (1968) 526.
- 11 R.S.P. Coutts et P.C. Wailes, *Austr. J. Chem.*, 21 (1968) 1181.