

*Journal of Organometallic Chemistry*, 141 (1977) 371-381  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne - Printed in The Netherlands

ACTION DE QUELQUES HALOGENURES ORGANIQUES RX  
 SUR LE BIS(PENTANEDIONATO-2,4)ÉTAIN

Marguerite DEVAUD (INS Chimie Industrielle de ROUEN,  
 BP 08 - 76130 MONT SAINT AIGNAN, FRANCE)

(Reçu le 9 juillet 1977)

SUMMARY

The formation of the compound  $\text{RSnX}(\text{acac})_2$  (acac = 2,4-pentanedionato) by reaction of bis(2,4-pentanedionato)tin(II) on a halide RX with  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{I}, (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCH}_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCH}_2$  and  $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$  has been studied by polarography. At  $25^\circ\text{C}$ , it is in fact an equilibrium whose constant has been measured. The intermediate formation of the ion-pair  $[\text{RSn}(\text{acac})_2^+ \text{X}^-]$  has allowed us to explain the experimental results.

RESUME

La formation du composé  $\text{RSnX}(\text{acac})_2$  (acac = pentanedionato-2,4) par action du bis(pentanedionato-2,4)étain sur un halogénure RX ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{I}, (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCH}_2, (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCH}_2$  et  $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ), étudiée par polarographie se produit à la température ordinaire suivant un équilibre dont la constante a pu être mesurée. La formation intermédiaire de la paire d'ions  $[\text{RSn}(\text{acac})_2^+ \text{X}^-]$  permet d'expliquer les résultats expérimentaux.

INTRODUCTION

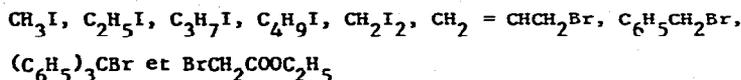
L'action d'un halogénure organique RX sur un dérivé de l'étain (II) est connue depuis longtemps :



Des études récentes ont donné un regain d'intérêt à cette réaction. C'est ainsi, qu'il a été constaté que la triméthylstibine catalyse la réaction entre un halogénure d'étain et un halogénure organique RX [1], que la réaction entre les ions stannite  $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$  et un halogénure RX conduit à un mélange de composés organostanniques mono et disubstitués [2] et qu'un nouveau dérivé de l'étain(II) : le bis(pentanedionato-2,4)étain, noté par la suite  $\text{Sn}(\text{acac})_2$ , peut remplacer le chlorure [3-5]. La réaction qui s'écrit :



a lieu dans le benzène, elle est photochimique ; les iodures réagissent plus facilement que les bromures [3], les halogénures suivants ont été utilisés avec succès :



(dans le cas du diiodométhane, une seule liaison C-I est active [4]). La pentanedione-2,4 peut être remplacée par d'autres  $\beta$ -dicétones, mais les complexes formés sont moins réactifs [3].

La configuration du complexe de l'étain(II) semble à peu près certaine, elle dérive d'une structure bipyramidale trigonale dans laquelle les deux oxygènes en position axiale seraient plus faiblement liés que les deux oxygènes équatoriaux [6,7]. La configuration du composé organostannique  $\text{RSnX}(\text{acac})_2$  est sujette à discussion. Les divers auteurs [4,8,9] concluent du tracé des spectres de résonance magnétique nucléaire du proton, à diverses températures, qu'il y a isomérisation trans-cis lors de la dissolution du composé dans le chloroforme, la forme cis devenant prépondérante aux basses températures ; cependant, il n'est pas certain que les isomères soient réellement en équilibre [8,9]. Notons que la labilité de ces complexes et la diminution de l'écart des déplacements chimiques quand la température s'élève, peut rendre l'interprétation du spectre délicate.

Ayant obtenu des réactions surprenantes de décomposition du composé organostannique en essayant de réaliser la synthèse 2, nous avons repris une étude de cette réaction par une méthode totalement différente de celle utilisée. Par dosage polarographique sur goutte de mercure de l'étain(II) qui n'a pas réagi et du composé organostannique formé, nous avons pu montrer que la réaction 2 est en réalité, à la température ordinaire, un équilibre, constatation que nous allons essayer de justifier.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

##### 1) Préparation des réactifs.

Le bis(pentanedionato-2,4)étain est préparé selon une méthode un peu différente de celle décrite par Bulten et coll. [4,5]. Le pentanedionate-2,4 de sodium est préparé à 0°C par action de la  $\beta$ -dicétone sur une suspension de sodium dans le toluène (800 ml pour 2 at-g de Na). Après filtration, le sel de sodium (2 moles) est mis en suspension dans 600 ml de tétrahydrofurane sec. Après désoxygénation soignée par barbotage d'argon, sont ajoutées 0,9 moles de chlorure d'étain(II) et une mole de pentanedione-2,4 (qui augmente beaucoup la solubilité du sel de sodium

dans le milieu). Après agitation pendant plusieurs heures et filtration, le bis(pentanedionato-2,4)étain est distillé sous vide.  $E_{b1} = 120^{\circ}\text{C}$  - Rdt = 85 %.

Les halogénures étudiés c'est-à-dire  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  et  $\text{CCl}_4$ , sont redistillés avant utilisation.

Les composés  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCH}_2\text{I}$  et  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnCH}_2\text{I}$  ont été préparés suivant la méthode de Seyferth [10].

Le benzène est distillé sur sodium.

## 2) Préparation des solutions et analyse.

Dans une fiole jaugée de 10 ml contenant du benzène parfaitement désoxygéné par barbotage d'argon, on introduit sous gaz inerte les réactifs  $\text{Sn}(\text{acac})_2$  et RX. La solution est exposée à la lumière solaire ou à celle d'une lampe ordinaire. Après réaction, la solution est analysée comme il suit. Un prélèvement de 0,1 ml est introduit dans 10 ml de soude 1M préalablement désoxygénés. Après barbotage énergique d'azote (pour chasser le benzène), la solution est polarographiée. L'étain(II) qui n'a pas réagi est dosé par sa vague d'oxydation ( $E_{1/2} = -0,88$  V/ecs). Après oxydation de l'étain(II) par barbotage d'oxygène, puis désoxygénation de la solution par passage d'azote, le composé organostannique est dosé grâce à sa vague de réduction (tableau 1).

R	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{ICH}_2$
$-E_{1/2}$ V/ecs	1,52	1,53	1,55	1,56	1,41

Tableau 1 : Valeurs des potentiels de demi-vague des vagues de réduction des composés  $\text{RSnX}_3$  dans  $\text{NaOH}$  1M - c  $\neq 2.10^{-4}$  M.

Les courbes d'étalonnage sont tracées dans les mêmes conditions. Nous avons utilisé, pour l'étain(II) : le chlorure et le bis(pentanedionato-2,4)étain, pour les composés organostanniques : des échantillons purs de trichlorure de méthyl(éthyl, butyl ou phényl)étain et l'(iodométhyl)iodobis(pentanedionato-2,4)étain.

Nous nous sommes assurée que la vitesse d'évaporation du benzène, lors du dosage polarographique, ne modifie pas les résultats trouvés. Toutes les mesures sont réalisées à  $25^{\circ}\text{C}$ . Les polarogrammes sont tracés à l'aide d'un polarographe Radiometer PO4.

La méthode de dosage qui permet de faire un bilan total de l'étain, donc de déceler une oxydation partielle possible du mélange, nous semble plus précise que la méthode de résonance magnétique nucléaire [4], les concentrations sont connues avec une précision supérieure à 3 %.

## 3) Isolement des produits de la réaction.

Nous avons pu isoler après réaction à la température ambiante, évaporation du benzène et recristallisation dans le benzène, les composés 1 à 6 figurant dans le tableau 2. Le composé 5 est obtenu après exposition d'une solution de  $\text{Sn}(\text{acac})_2$  dans le tétrachlorure de carbone (2 g pour 10 ml) plusieurs jours à la lumière ; la solution brunit et un composé précipite ; après recristallisation dans le benzène, son analyse montre qu'il s'agit du dérivé de l'étain(IV) de formule  $\text{SnCl}_2(\text{acac})_2$ .

	$\text{RSnX}(\text{acac})_2$		F°C	Analyse trouvé % (calc %)		
	R	X		C	H	Sn
1	$\text{CH}_3$	I	122 <sup>a</sup>	28,2(28,79)	4,1(3,73)	26,2(25,87)
2	$\text{C}_2\text{H}_5$	I	98 <sup>b</sup>	30,4(30,48)	4,1(4,05)	24,7(25,10)
3	$\text{ICH}_2$	I	114 <sup>c</sup>	22,9(22,59)	2,9(2,76)	20,1(20,30)
4	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCH}_2$	$\text{I} \frac{\text{OH}}{2}$	120	46,9(46,42)	4,2(4,23)	31,8(31,63)
5	Cl	Cl	204 <sup>d</sup>	30,8(30,97)	4,2(3,64)	31,0(30,60)
6	$\text{C}_2\text{H}_5$	Cl	100	37,5(37,79)	5,2(5,02)	30,7(31,12)

Tableau 2 : Analyse des composés isolés, à la température ordinaire, après réaction entre  $\text{Sn}(\text{acac})_2$  et RX ; littérature, a : 118-120 [3,4], b : 74-75 [3], c : 109-112 [4], d : 203-204 [17].

Le composé 6 a été obtenu par action directe de l'acétyl-acétonate de sodium sur l'éthyltrichloroétain selon une méthode déjà décrite dans la littérature [8].

	$\text{RSnX}(\text{acac})_2$		Spectres RMN		Spectres infrarouges $\nu \text{ cm}^{-1}$ de $\text{Sn}(\text{acac})_2$
	R	X	$\delta$ ppm de $\text{CH}$	$\delta$ ppm de $\text{CH}_3$	
1	$\text{CH}_3$	I	5,55	2,03	1580-1560-1530 1426-1360-1280 1200-1025-937 810-680-650 570-435-415
2	$\text{C}_2\text{H}_5$	I	5,53	2,02	
3	$\text{ICH}_2$	I	5,57	2,05	
4	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCH}_2$	$\text{I} \frac{\text{OH}}{2}$	5,30	1,73	
5	Cl	Cl	5,70	2,16-2,07	
6	$\text{C}_2\text{H}_5$	Cl	5,52	2,02	

Tableau 3 : Principales caractéristiques spectrales du motif  $\text{Sn}(\text{acac})_2$  dans les composés isolés (RMN : spectromètre Varian A-60, solvant  $\text{CDCl}_3$ , référence TMS) (IR : spectromètre Beckman 4250, KBr).

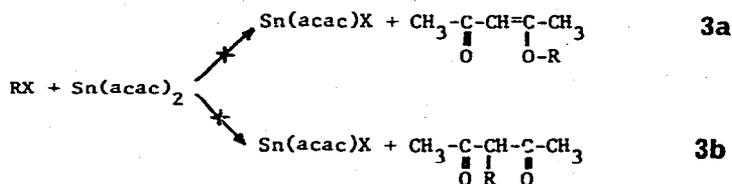
Les spectres infrarouges (tableau 3) de tous les produits préparés présentent les bandes caractéristiques du groupe pentanedionate -2,4 chélaté sur l'étain [14-18] ainsi que les vibrations du groupe R-Sn. Les pics du coordinat acac en RMN dépendent peu du groupe lié à l'étain (tableau 3) ; dans les composés  $R\text{SnX}(\text{acac})_2$ , les protons méthyle qui ne sont pas équivalents sont confondus à la température ordinaire ; l'existence de deux pics méthyle pour le composé 5 confirme sa structure cis [16-17] .

#### RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons bien constaté que la réaction 2 est catalysée par la lumière ; cependant, elle a encore lieu lentement dans le noir. Même après une exposition très longue à la lumière, la transformation de l'étain(II) en composé organostannique n'est pas totale dans tous les cas. Plusieurs hypothèses peuvent être postulées pour expliquer cette transformation partielle.

1) La réaction 2 s'effectue parallèlement à une autre réaction chimique.

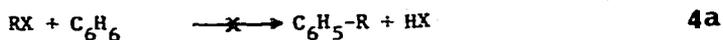
On peut proposer une réaction d'alkylation de la  $\beta$ -dicétone.



En effet, on sait que certains sels, tels que le bis(pentanedionato-2,4) cuivre, réagissent sur les halogénures RX pour donner le produit essentiellement C alkylé [11] alors que les sels alcalins conduisent à un mélange de produit C et O alkylés [12,13]. D'autre part, nous avons constaté que le chloro(pentanedionato-2,4)étain est sans action sur l'iode de méthyle. En accord avec les affirmations de Bulten et coll. [4], cette hypothèse ne peut être retenue car les spectres des solutions évoluées  $[\text{Sn}(\text{acac})_2 + \text{RX} (\text{RX} = \text{CH}_3\text{I}, \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}, \text{CH}_2\text{I}_2 \text{ et } \text{C}_6\text{H}_5\text{I})]$  ne présentent en infrarouge, aucune bande qui puisse être attribuée à une fonction carbonyle (attendue entre  $1700$  et  $1600 \text{ cm}^{-1}$ ) ; en résonance magnétique nucléaire, le spectre obtenu est rigoureusement la superposition des spectres des trois constituants attendus c'est-à-dire  $\text{Sn}(\text{acac})_2$ , RX et  $R\text{SnX}(\text{acac})_2$ . Enfin, lors de l'action du diiodométhane sur le sel d'étain, on constate au cours de l'addition progressive du réactif  $\text{Sn}(\text{acac})_2$ , la transformation progressive et finalement totale du diiodométhane en composé organostannique ; une C ou O alkylation est donc

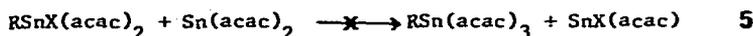
impossible sur le produit de départ et sur le composé organostannique.

Des travaux récents [19] ont montré que les halogénures RX peuvent réagir photochimiquement sur le benzène :



Les temps d'exposition à la lumière de nos mélanges sont suffisamment longs pour que les réactions 4a et 4b puissent être envisagées. Cependant, l'évolution des concentrations par addition progressive du bis(pentanedionato-2,4)étain à une solution contenant les réactifs  $\text{Sn}(\text{acac})_2$ ,  $\text{RSnX}(\text{acac})_2$  et RI (R =  $\text{C}_2\text{H}_5$  et  $\text{ICH}_2$ ) montre que cette hypothèse ne peut être retenue. Les solutions contenues dans des récipients en pyrex ne sont, en fait, pas soumises à un rayonnement suffisamment énergétique ; cependant, cette réaction peut devenir gênante après exposition à des longueurs d'onde plus basses.

La réaction d'échange 5



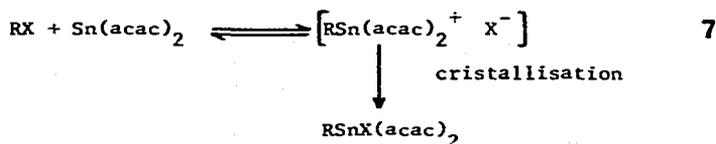
qui désactiverait encore une partie de l'étain(II) ne peut être retenue, non pas parce qu'une coordination de l'étain supérieure à 6 est impossible [4,20], mais parce que les proportions obtenues avec le bromure d'éthyle sont en contradiction formelle avec une telle explication.

Aucune réaction parallèle n'intervient donc dans les conditions opératoires utilisées.

2) La dernière hypothèse qui nous semble possible est d'envisager que la réaction 2 est en réalité un équilibre :



L'écriture de l'équilibre 6 n'est pas satisfaisante. En effet, on devrait, après dissolution du complexe pur  $\text{RSnX}(\text{acac})_2$  dans le benzène, réobtenir de l'étain(II), ce qui n'est pas vérifié expérimentalement, même après plusieurs semaines d'abandon à la lumière. Remarquons que ceci est en accord avec les faits que le benzène est le solvant de recristallisation de ces composés et que lors des études de structures par résonance magnétique nucléaire, une telle décomposition n'a jamais été observée [4,8]. Une isomérisie cis-trans ne peut être retenue pour les mêmes raisons. Cependant, le comportement de la solution avant isolement du composé organostannique présente toutes les caractéristiques d'une réaction équilibrée. Des mesures de conductimétrie effectuées sur les mélanges et une solution dans le benzène du composé organostannique cristallisé militent en faveur de l'équilibre suivant :



Nous avons remarqué que si le produit organostannique a cristallisé au sein de la solution, il peut être aisément purifié ; alors que la récupération en principe du même produit dissous dans la solution évoluée, par addition par exemple d'un contre-solvant, s'accompagne manifestement d'une réaction de décomposition qui régénère l'étain(II). Le benzène étant un solvant peu ionisant, nous considérerons que l'ensemble anion-cation existe uniquement sous forme d'une paire d'ions.

Si l'hypothèse proposée est correcte, il doit être possible de calculer la constante d'équilibre K de la réaction 7 :

$$K = [\text{RSn}(\text{acac})^+ \text{X}^-] / [\text{RX}] \cdot [\text{Sn}(\text{acac})_2]$$

Les valeurs moyennes trouvées, après dosage polarographique d'une vingtaine de solutions équilibrées, pour chaque composé étudié, sont données dans le tableau 4.

R-X	CH <sub>3</sub> I	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I
K M <sup>-1</sup>	2	5	3.10 <sup>-2</sup>	4	0,9
R-X	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	I(acac) <sub>2</sub> SnCH <sub>2</sub> I	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SnCH <sub>2</sub> I	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SnCH <sub>2</sub> I	
K M <sup>-1</sup>	15	0	→	→	

Tableau 4 : Détermination expérimentale de la constante d'équilibre de la réaction 7 de formation du composé  $[\text{RSn}(\text{acac})^+ \text{X}^-]$  à 25°C ; solution dans le benzène.

Ces valeurs sont en accord avec les quelques déterminations que nous avons faites par résonance magnétique nucléaire. De plus, nous avons remarqué que, dans les proportions généralement utilisés précédemment [3,4], l'équilibre ne pouvait être décelé car le taux de transformation de l'étain(II) dépasse 90 %, c'est-à-dire la limite de précision de la méthode spectrale d'analyse.

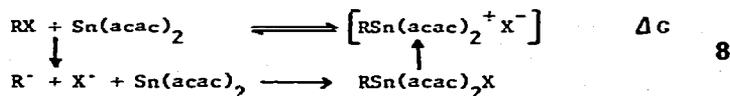
La constante d'équilibre n'a pas pu être déterminée pour les deux halogénures R'<sub>3</sub>SnCH<sub>2</sub>I (R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). La vague d'oxydation de l'étain(II) est très déformée par la présence du produit de réaction R'<sub>3</sub>SnCH<sub>2</sub>SnI(acac)<sub>2</sub> ; ce dernier, trop peu soluble dans l'eau, ne peut être dosé polarographiquement. Cependant, des valeurs approchées de la concentration en étain(II), nous pouvons en déduire que la réaction d'équilibre est très déplacée vers la formation du composé distannique.

L'(iodométhyl)iodobis(pentanedionato-2,4)étain qui résulte de l'action du diiodométhane sur le sel d'étain ne réagit pas une deuxième fois, ceci en accord avec les observations de Bulten [4]. La différence de réactivité surprenante entre ce composé et les deux précédents pourrait provenir de l'encombrement stérique dû aux deux coordinats chélatés.

Le chloroforme pourrait réagir très faiblement, la diminution de la concentration en étain(II) est cependant trop petite pour pouvoir conclure. Le chloroforme n'est peut-être pas un très bon solvant pour étudier le bis(pentanedionato-2,4)étain.

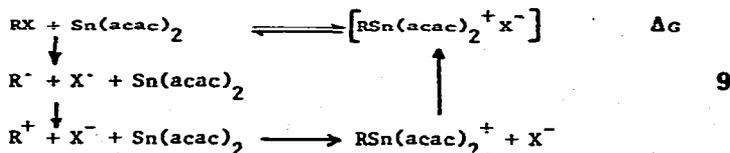
Le tétrachlorure de carbone oxyde lentement le sel d'étain(II) en dichlorobis(pentanedionato-2,4)étain. Le bilan total de l'étain, lors de l'action des autres halogénures étudiés, montre que cette réaction d'oxydation se produit seulement avec le tétrachlorure de carbone.

La substitution d'un hydrogène dans l'iodure de méthyle par une chaîne carbonée ou par un motif  $R'_3Sn$  déplace l'équilibre vers la formation du composé organostannique. Or, les énergies de liaison C-I et C-Sn diminuent lorsque la substitution sur le carbone augmente, l'énergie de dissociation de la molécule  $RSnX(acac)_2$  varie peu avec les substituants méthyle, éthyle et butyle [22]. En raisonnant sur le schéma 8 :



on voit que les effets auraient tendance à se compenser. Pour l'iodure de phényle, les énergies de liaisons  $C_6H_5-I$  et  $C_6H_5-Sn$  sont supérieures à celles de  $CH_3-I$  et  $CH_3-Sn$ , mais la dissociation ionique du composé organostannique est plus difficile pour le dérivé aromatique [22] ; les valeurs données dans la littérature montrent que la constante K pour l'iodure de phényle doit être inférieure à celle obtenue pour l'iodure de méthyle, ce qui est bien vérifié.

La diminution de la constante K quand on passe de l'iodure au bromure d'éthyle est également normale. En considérant le schéma ci-dessous :



et en calculant l'énergie de formation de la paire d'ions par la formule approchée de Fuoss, on trouve que la variation expérimentale est du même ordre de grandeur que celle calculée à partir des données de la littérature.

$$RT \log K_{Br} / K_I = -2000 \text{ cal} \quad \text{valeur calculée } -7000 \text{ cal}$$

L'équilibre 7 permet donc de bien expliquer les résultats expérimentaux.

L'absence de réaction avec les chlorures d'alkyle s'explique également bien. La constante d'équilibre calculée par le procédé précédent pour le chlorure d'éthyle serait de l'ordre de  $10^{-9} \text{ M}^{-1}$ , la réaction ne peut donc être observée même si celle-ci reste lente, la catalyse photochimique étant moins efficace car le maximum d'absorption du chlorure est très inférieure à celui de l'iodure.

### 3) Cinétique de la réaction

L'évolution de la réaction avec le temps est la même quel que soit l'halogénure étudié. Après une période très courte pendant laquelle la majeure partie du composé organostannique s'est formé, le mélange évolue lentement vers l'équilibre (fig. 1).

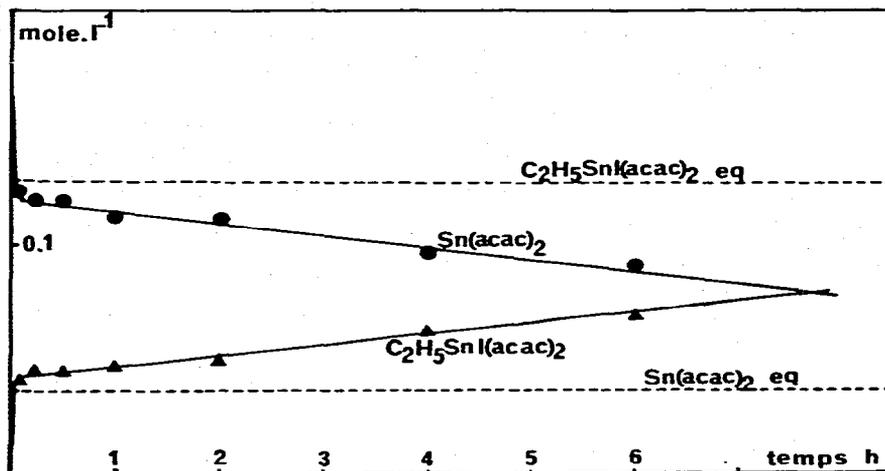
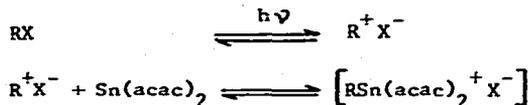


Figure 1 : Variation des concentrations avec le temps dans la solution benzénique contenant initialement  $83,02 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  d'iodure d'éthyle et  $16,35 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  de bis(pentanedionato-2,4)étain. (eq : concentration à l'équilibre)

La réaction n'est pas forcément radicalaire ; en effet, le bilan total de l'étain permet d'exclure presque sûrement la formation d'halogène provenant de la recombinaison de deux atomes X. Le mécanisme radicalaire proposé pour d'autres dérivés de l'étain(II) ne semble pas pouvoir être retenu [21]. Des travaux récents ont montré que sous l'action de la lumière, un halogénure RX peut se décomposer homolytique-

ment ou hétérolytiquement, la coupure hétérolytique étant prépondérante pour les iodures RI [19]. La réaction pourrait donc s'écrire :



L'absence de données précises sur la réaction photochimique ne permet pas de vérifier si les mesures s'accordent avec le schéma proposé.

#### CONCLUSION

La réaction du bis(pentanedionato-2,4)étain sur un halogénure RX est donc une réaction équilibrée à la température ordinaire. L'interprétation proposée : formation intermédiaire d'une paire d'ions, fait donc intervenir un changement lent du nombre de coordination de l'étain qui resterait avant et après réaction dans un environnement bipyramidal trigonal. Après cristallisation, l'étain resterait toujours dans un environnement octaédrique.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 E.J. Bulten, *J. Organometal. Chem.*, 97(1975)167.
- 2 M. Devaud et M.C. Madec, *J. Organometal. Chem.*, 93(1975)85.
- 3 I. Wakeshima et I. Kijima, *J. Organometal. Chem.*, 76(1974)37.
- 4 K.D. Bos, E.J. Bulten et J.G. Noltes, *J. Organometal. Chem.*, 99(1975)397.
- 5 K.D. Bos, H.A. Budding, E.J. Bulten et J.G. Noltes, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 9(1973)961.
- 6 R.H. Herber et A.E. Smelkinson, *Inorg. Chem.*, 16(1977)953 et références incluses.
- 7 P.F.R. Ewings, P.G. Harrison et T.J. King, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975)1455.
- 8 N. Serpone et K.A. Hersch, *Inorg. Chem.*, 13(1974)2901 et 2908.
- 9 Y. Kawasaki, T. Tanaka et R. Okawara, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 2(1966)9.
- 10 D. Seyferth et S.B. Andrews, *J. Organometal. Chem.*, 30(1971)151.
- 11 J.A. Miller, C.H. Scrimgeour, R. Black, J. Larkin, D.C. Nonhelbel et H.C.S. Wood, *J. Chem. Soc. Perkin I*(1973)603.
- 12 J. Carnduff, J.A. Miller, B.R. Stockdale, J. Larkin, D.C. Nonhebel et H.C.S. Wood, *J. Chem. Soc. Perkin I*(1972)692.
- 13 W.J. Le Noble et J.E. Puerta, *Tetrahedron Letters*, (1966)1087.

- 14 Y. Kawasaki, T. Tanaka et R. Okawara, *Spectrochim. Acta*, 22(1966)1571.
- 15 K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds* Wiley (1963)249.
- 16 R.W. Jones et R.C. Fay, *Inorg. Chem.*, 12(1973)2599.
- 17 W.H. Nelson, *Inorg. Chem.*, 6(1967)1509.
- 18 Y. Nakamura et K. Nakamoto, *Inorg. Chem.*, 14(1975)63.
- 19 P.J. Kropp, G.S. Poindexter, N.J. Pienta et D.C. Hamilton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98(1976)8135.
- 20 K. Kawakami, Y. Kawasaki et R. Okawara, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 40(1967) 2693.
- 21 M.J.S. Gynane, M.F. Lappert, S.J. Miles et P.P. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1976)256.
- 22 I.P. Beletskaya, K.P. Butin, A.N. Ryabtsev et O.A. Reutov, *J. Organometal. Chem.*, 59(1973)1.