

REACTION DE METATHESE DES OLEFINES INDUITE PHOTOCHIMIQUEMENT EN PRESENCE D'UN COMPLEXE DE METAL DE TRANSITION

III *. CARACTERISATION GENERALE DE LA TRANSFORMATION

PIERRE KRAUSZ, FRANCIS GARNIER et JACQUES-EMILE DUBOIS *

*Laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université Paris VII, associé au C.N.R.S., 1,
 rue Guy de la Brosse, 75005 Paris (France)*

(Reçu le 11 février 1977)

Summary

The system $W(CO)_6/CCl_4/olefin$ leads to the olefin metathesis reaction under ultraviolet irradiation (λ 350 nm). Using *trans*-2-pentene as starting olefin, we obtained 2-butene (24%) and 3-hexene (26%) with a conversion ratio of about 50%. High selectivity (less than 1% of by-products) and stereospecificity (at the equilibrium *trans/cis* ratio 4.1 for 2-butene and 6.1 for 2-pentene) is observed. The conversion ratio depends on the initial concentrations of the olefin and the catalyst, and also on the intensity of irradiation; however, it does not depend on the temperature (10–60°C). The simplicity of the reacting medium (absence of a Lewis acid generally used as cocatalyst) allowed us to characterise two reaction intermediates (tungsten pentacarbonyl and a halocarbonyl derivative of $W(CO)_6$) by the use of IR and ESR spectroscopy.

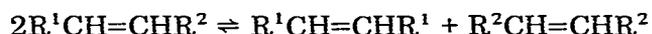
Résumé

Le système $W(CO)_6/CCl_4/oléfine$ en présence d'un rayonnement ultraviolet (λ 350 nm) conduit à la réaction de métathèse de l'oléfine. En utilisant le *trans*-pentène-2 comme oléfine de départ on obtient, avec un taux de conversion de l'ordre de 50% du butène-2 (24%) et de l'hexène-3 (26%). La sélectivité est élevée (moins de 1% de sous produit) ainsi que la stéréospécificité (à l'équilibre le rapport *trans/cis* est de 4.1 pour le butène-2 et 6.1 pour le pentène-2). La conversion est très sensible à la concentration initiale en oléfine et en catalyseur ainsi qu'à l'intensité de l'irradiation; par contre une variation de température de 10 à 60°C n'entraîne aucune modification appréciable de ces paramètres.

* Pour partie II voir réf. 15a; pour partie I voir réf. 6.

La simplicité du milieu réactionnel (absence d'acide de Lewis habituellement utilisé comme co-catalyseur) a permis de caractériser les deux premiers intermédiaires réactionnels: le tungstène pentacarbonyle et à un dérivé chloré de $W(CO)_6$, en utilisant la spectroscopie infra-rouge et la spectroscopie RPE.

La réaction de métathèse des dérivés insaturés constitue un des développements majeurs de ces dernières années dans le domaine des réactions catalysées. Par cette réaction de dismutation, des oléfines [1] sont converties avec une sélectivité intéressante en deux autres oléfines suivant le schéma:



De nombreux systèmes catalytiques ont été proposés faisant généralement appel à un complexe de métal de transition (appartenant le plus souvent aux Groupes VI ou VII), à un cocatalyseur (acide de Lewis) et à un solvant adéquat (le chlorobenzène a été très utilisé). La complexité et la réactivité de ce milieu rendent très délicate, sinon impossible la caractérisation d'intermédiaires réactionnels. L'analyse du mécanisme de cette transformation complexe reste ainsi très difficile, car les seules données expérimentales à notre disposition sont des données stéréochimiques. De nombreux intermédiaires ont ainsi été proposés: quasicyclobutanique [2], tétraméthylène [3], métallocyclopentane [4], carbène [5] (Fig. 1); sans que l'on en connaisse le degré de généralité, car il existe peut être plusieurs chemins réactionnels de métathèse.

Le but de notre travail consiste, non pas à dégager une voie supplémentaire de métathèse, mais de définir de nouvelles conditions expérimentales de réaction, qui, moins complexes, permettent la caractérisation de quelques intermédiaires réactionnels apparaissant au cours de ce processus, ainsi que l'étude de modèles de ces intermédiaires, dans des conditions proches de la métathèse. Nous avons ainsi mis en évidence [6], pour la première fois une réaction de métathèse qui induite photochimiquement, ne nécessite que solvant, oléfine et complexe de métal de transition: lorsqu'une solution de pentène-2 dans le tétrachlorure de carbone est soumise à une irradiation ultraviolette en présence de $W(CO)_6$, une transformation métathétique a lieu:



Ce résultat a été confirmé peu de temps après par Agapiou et McNellis [7] qui ont également observé, dans ces conditions expérimentales, une métathèse de différentes oléfines (heptène-3, pentène-2, decadiène-2,8):

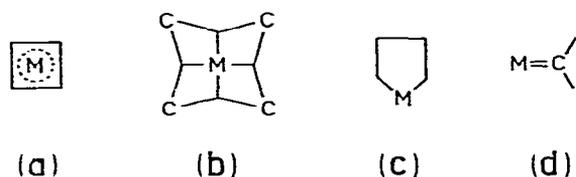


Fig. 1. Intermédiaires métal-oléfine; (a) quasicyclobutane; (b) tétraméthylène; (c) métallocyclopentane; (d) carbène.

Avant d'aborder l'étude précise du mécanisme de cette réaction, nous nous sommes attachés dans un premier temps, à définir les paramètres thermodynamiques et stéréochimiques de cette transformation.

Partie expérimentale

Réactifs. Les solvants (Baker Instra Analysed) ont été conservés sous argon après avoir vérifié par CPV que leur pureté était supérieure à 99%. Le tungstène hexacarbonyle (Merck) et le pentène-2 (Chemical Samples) ont été utilisés sans purification ultérieure et conservés sous argon.

Appareillage. L'irradiation a été effectuée avec une lampe à mercure, HBO 75 W, OSRAM. Toutes les manipulations ont été effectuées sous une atmosphère contrôlée d'argon dans une cuve en quartz thermostatée à 20°C avec agitation.

Ces spectres infrarouges ont été pris sur un spectromètre Perkin 225.

Les oléfines ont été analysées par CPV (colonne W DC200 à 50°C) couplée à un spectromètre de masse (Jéol).

Les pourcentages en oléfines ont été déterminés par un appareil de CPV type Varian Aerograph 1400 (colonne W DC200 à 50°C) couplé à un intégrateur numérique LTT 9402.

Résultats

Cette transformation a été caractérisée suivant les critères utilisés généralement pour les réactions catalytiques.

L'analyse des produits obtenus à 25°C, montre que la distribution finale en oléfines est de 50% pour le pentène-2, 26% pour l'hexène-3 et 24% pour le butène-2. En plus de ces produits principaux, l'analyse par chromatographie en phase vapeur couplée à un spectromètre de masse montre la présence à l'état de traces, d'autres oléfines: propène, heptènes et octènes résultant de réactions parasites (isomérisation, oligomérisation) ainsi que de produits chlorés (hexachloroéthane, oléfines chlorées). Ces sous-produits sont estimés en concentration globale de 1% d'après les résultats de spectrométrie de masse. Comparé aux autres systèmes métathétiques décrits dans la littérature, dont très peu donnent le bilan global de la réaction, le système décrit ici présente l'intérêt d'être hautement sélectif. Il semble ainsi que l'absence de cocatalyseur soit une condition suffisante, bien que non nécessaire pour éviter les alkylations de solvant, les dimérisations, isomérisations et polymérisations d'oléfines [8,9].

Taux de conversion

Les proportions de produits obtenus en fin de réaction correspondent à une position d'équilibre. En effet, pour une oléfine comme le pentène-2 ne comportant pas de facteurs stériques ou électroniques particuliers, les énergies de liaison dans le substrat de départ sont pratiquement égales à celles des produits obtenus en fin de réaction. La contribution du facteur enthalpique à la variation d'énergie libre au cours de la réaction est donc voisine de zéro; et la constante d'équilibre n'est fonction que de l'entropie. On peut ainsi s'attendre à une distribution statistique des oléfines à l'équilibre, ainsi que nous l'observons.

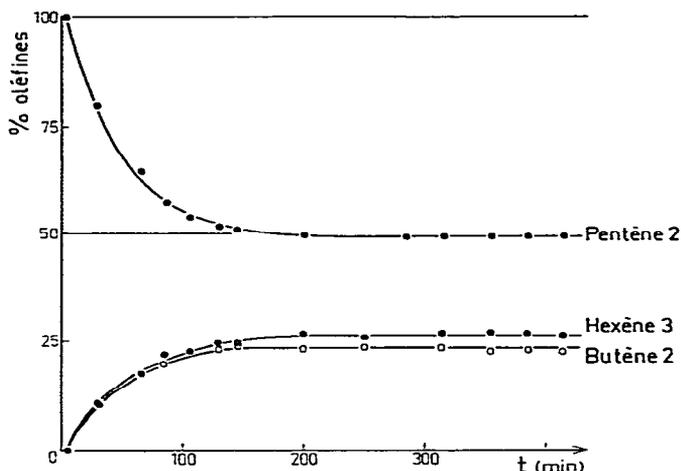
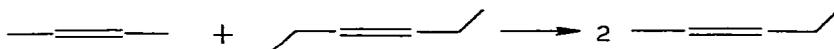


Fig. 2. Cinétique de disparition du pentène-2 et d'apparition du butène-2 et de l'hexène-3 lors de la métathèse du pentène-2.

Une même position d'équilibre est obtenue en effectuant une réaction croisée à partir d'un mélange équimoléculaire de butène-2 et d'hexène-3, ce qui confirme le caractère réversible de cette réaction.



Temps de réaction

Le temps d'établissement de cet équilibre est long, d'environ 100 minutes (Fig. 2). L'analyse cinétique par chromatographie en phase vapeur de la transformation montre que la vitesse de disparition du pentène-2 suit une loi du premier ordre par rapport à l'oléfine:

$$\frac{d[\text{oléfine}]}{dt} = k[\text{oléfine}]$$

La reproductibilité n'est cependant pas encore suffisante pour discuter de la valeur de k obtenue (de l'ordre de 10^{-2} min^{-1}) ainsi que de sa quasi indépendance par rapport à la concentration initiale en $\text{W}(\text{CO})_6$.

Stéréochimie

La stéréochimie des produits obtenus en partant du *trans* puis du *cis* pentène-2 est explicité sur le Tableau 1.

Les résultats montrent que la stéréosélectivité de ce système à l'équilibre est une des plus élevées décrite à ce jour.

Concentrations initiales en réactifs

L'effet des concentrations initiales en oléfines et en catalyseur $\text{W}(\text{CO})_6$ est représenté sur les Fig. 3 et 4.

Lorsque, à concentration en oléfine constante, on fait croître la concentration en $\text{W}(\text{CO})_6$ on observe que la réaction nécessite un seuil de l'ordre de

TABLEAU 1
STEREOCHIMIE DE LA METATHESE DU PENTENE-2

Isomère du pentène-2 au départ	P _T /P _C ^a	B _T /B _C ^a	P _T /P _C	B _T /B _C	P _T /P _C	B _T /B _C	P _T /P _C	B _T /B _C
<i>trans</i>	6.2	4.1	5.1	2.9	4.0	2.57	7.2	3.5
<i>cis</i>	2.1	1.3	4.5	3.0	2.4	4.5	2.9	1.8
	Notre système ^b		L ₂ Mo(VO) ₂ Cl ₂ + EtAlCl ₂ [10]		WCl ₆ + EtOH + EtAlCl ₂ [2]		WCl ₆ + n-BuLi [9]	

^a P_T/P_C = rapport pentène-2 *trans*/pentène-2 *cis* à l'équilibre B_T/B_C = rapport butène-2 *trans*/butène-2 *cis* à l'équilibre. (Taux de conversion de 50%). ^b Concentrations initiales: W(CO)₆ 0.017 mol l⁻¹, pentène-2 0.34 mol l⁻¹.

10⁻³ mol l⁻¹ en W(CO)₆, puis le nombre de molécules d'oléfines transformées croît continuellement jusqu'à la limite de solubilité de W(CO)₆ qui est de l'ordre de 3 × 10⁻² mol l⁻¹ dans le tétrachlorure de carbone (Fig. 3).

Lorsqu'à concentration en W(CO)₆ constante, on fait croître la concentration en oléfine, le nombre de molécules d'oléfines transformées croît, passe par un maximum, puis décroît (Fig. 4).

Bien que les données expérimentales à notre disposition soient encore insuffisantes pour donner une interprétation définitive de ces courbes, on peut attribuer la partie ascendante de la courbe à l'existence d'un équilibre de formation d'une entité intermédiaire réactive.

La diminution de la transformation aux fortes concentrations doit être liée, comme dans tout processus catalytique, à la valeur limitée du "turn-over" du catalyseur. Par suite de réactions parasites secondaires l'activité du catalyseur ne permet qu'un nombre restreint de cycles. Dans notre cas particulier le nom-

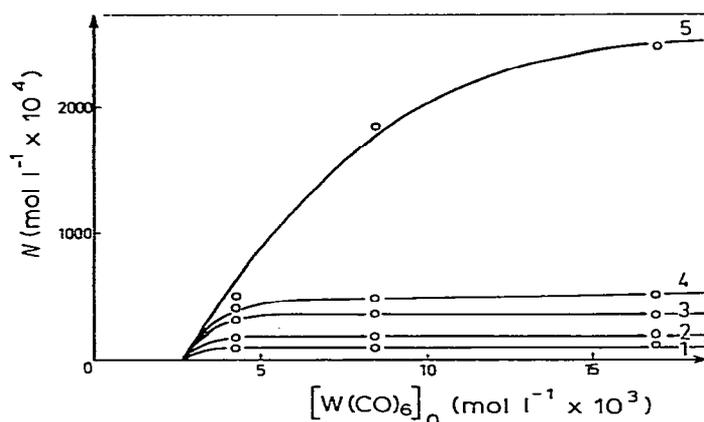


Fig. 3. Influence de la concentration initiale en catalyseur $[W(CO)_6]_0$ sur le nombre N de moles de *trans*-pentène-2 transformées: (a) Concentrations initiales en oléfine: (1) 0.018 mol l⁻¹, (2) 0.034 mol l⁻¹, (3) 0.068 mol l⁻¹, (4) 0.1 mol l⁻¹, (5) 0.5 mol l⁻¹.

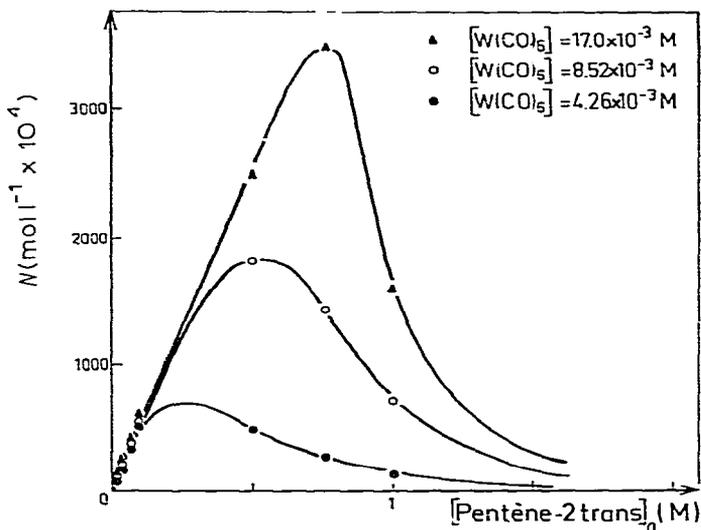


Fig. 4. Influence de la concentration initiale en oléfine sur le nombre N de moles de *trans*-pentène-2 transformées.

bre de l'ordre de 20, est faible comparé à d'autres systèmes catalytiques décrits dans la littérature qui ont parfois trouvé des "turn over" de l'ordre de 1000.

Solvant

De nombreux solvants, autres que CCl_4 ont été utilisés: hydrocarbures (*n*-hexane, cyclohexane), dérivés halogénés (CHCl_3 , CH_2Cl_2 , Cl , $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CF}_2\text{Cl}$, EtCl , *t*- BuCl , CBr_4 , en solution dans un solvant inerte). Bien que l'irradiation ait été poursuivie pendant 5 h, de tous ces solvants, seul CBr_4 a mené à la métathèse du pentène-2, avec un taux de conversion maximum de 35%.

Température

Une variation de température entre 10°C et 60°C n'a révélé aucune modification appréciable du pourcentage de conversion ni de la vitesse de la transformation. Cette observation liée à la nécessité d'une irradiation ultraviolette, confirme le caractère photochimique de l'étape qui contrôle le processus; l'activation thermique est alors négligeable devant l'excitation électronique [11].

Afin de mieux connaître les caractéristiques photochimiques de cette transformation, nous avons par la suite analysé l'influence des paramètres suivants:

Longueur d'onde actinique. L'utilisation de différents filtres en longueur d'onde fait apparaître que la longueur d'onde actinique se situe dans le proche ultraviolet, vers 350 nm, qui correspond à la transition $t_{2g} \rightarrow e_g$ [12] dans la molécule de $\text{W}(\text{CO})_6$. Cet acte photochimique est connu dans la littérature [13] pour donner la réaction:



$\text{W}(\text{CO})_5$, de structure la plus probable C_{4v} , constitue ainsi le premier intermédiaire de cette réaction photochimique.

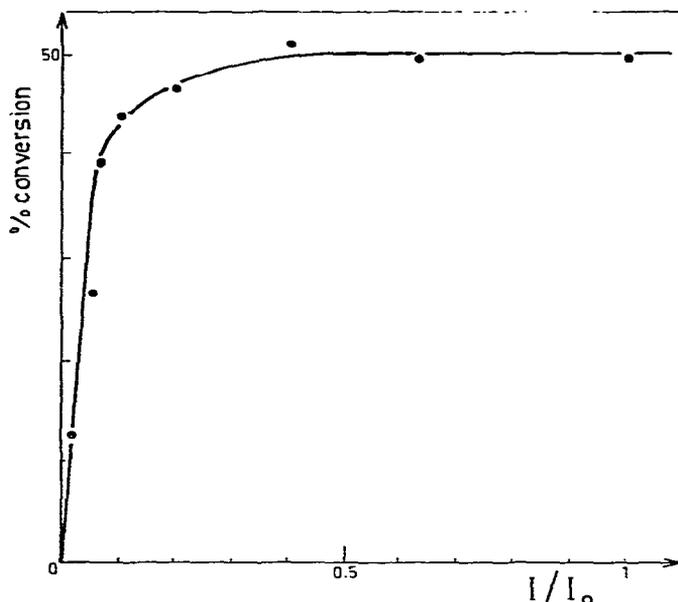


Fig. 5. Influence de l'intensité relative I/I_0 du rayonnement sur le taux de conversion (I_0 = lampe OSRAM HBO 75 Watts).

Intensité lumineuse

L'effet de l'intensité lumineuse (Fig. 5) sur le taux de conversion a été obtenu en intercalant des filtres, en densité optique entre la lampe à mercure et la cuve de réaction. On observe que le taux de conversion tend vers une asymptote linéaire horizontale qui correspond à l'état stationnaire établi lorsque l'intensité photonique produisant l'intermédiaire réactif équilibre sa vitesse de disparition.

La présence d'un rayonnement ultra-violet apparaît donc comme une condition suffisante pour que la métathèse ait lieu. Celle condition est-elle nécessaire? Si on interrompt l'irradiation au cours de la transformation à quelque stade d'avancement que ce soit, on observe que la réaction de métathèse cesse au bout de quelques minutes, après une légère évolution pouvant être liée à la présence d'un intermédiaire en concentration non négligeable.

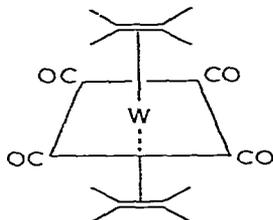
Donc, malgré une très légère conversion après interruption du rayonnement, la présence de lumière constitue bien une condition nécessaire et suffisante à l'obtention d'une transformation métathétique.

Afin de comprendre le déroulement de ce processus et d'expliquer le rôle essentiel du tétrachlorure de carbone, nous nous sommes attachés dans la seconde phase de notre étude à analyser les premières étapes de cette transformation photochimique. Ainsi que l'on montré les travaux de Strohmeier [10] le photoproduit primaire de $W(CO)_6$ est $W(CO)_5$, caractérisé par une coloration jaune due à sa bande d'absorption dont le maximum se situe à 414 nm [14]. Nous avons vérifié, dans nos conditions expérimentales que l'irradiation de $W(CO)_6$ conduit en premier lieu, à la formation très rapide de $W(CO)_5$, quelque soit le solvant, cyclohexane ou CCl_4 [15]. En présence d'un donneur D dans le milieu, Strohmeier a montré [16] qu'il apparaissait des produits de mono-, puis de

disubstitution:



Dans le cas particulier où D est une oléfine, Stolz, Dobson et Sheline [17] ont montré par spectroscopie IR que la photochimie de $W(CO)_6$ dans le cyclohexane conduit à un dérivé *trans* disubstitué:



Quelle que soit l'hypothèse choisie concernant l'intermédiaire réactionnel de la métathèse, les résultats de littérature concordent à dire qu'il est nécessaire que les oléfines se placent en position *cis* l'une par rapport à l'autre. La mise en évidence d'une *trans*-disubstitution dans le cyclohexane rend ainsi compte de l'absence de toute réaction métathétique. Afin d'interpréter le rôle particulier du tétrachlorure de carbone, il paraît nécessaire de proposer un intermédiaire postérieur à $W(CO)_5$ et issu d'une interaction spécifique avec le solvant. Pour caractériser cette entité propre à CCl_4 , nous avons entrepris l'étude par spectroscopie infra-rouge des produits de photoréaction dans le cyclohexane et dans le tétrachlorure de carbone.

(a) Dans les deux solvants, $W(CO)_6$ non irradié présente une bande de vibration symétrique $\nu(W-C)$ à 373 cm^{-1} , une forte bande $\nu(CO)$ à 1982 cm^{-1} avec un épaulement à 1951 cm^{-1} dû à $\nu(^{13}C=O)$ [18].

(b) Dans le cyclohexane, l'irradiation de $W(CO)_6$ ne conduit à aucune modification de spectre. Le résultat est compatible avec le faible pouvoir donneur du cyclohexane:



(c) Dans le tétrachlorure de carbone, l'irradiation de $W(CO)_6$ provoque plusieurs modifications spectrales (Fig. 6): 1. Dans la bande située à 373 cm^{-1} , apparaissent trois épaulements à 367 , 370 et 380 cm^{-1} . Ce résultat montre une perte de symétrie et suggère la formation de liaison $W-Cl$ dont la vibration de valence se situe à 373 cm^{-1} [19]. Ce résultat permet de proposer une nouvelle structure de type $W(CO)_{6-x}Cl_x$, x prenant raisonnablement les valeurs 1 ou 2. 2. Dans le domaine des vibrations de valence $\nu(C=O)$, trois nouvelles bandes apparaissent à 1812 , 2015 et 2100 cm^{-1} . La bande à 1812 cm^{-1} doit être attribuée à la vibration $\nu(C=O)$ du phosgène [20] qui se forme dans les conditions expérimentales de nos réactions de métathèse: celles-ci s'effectuent en effet dans un

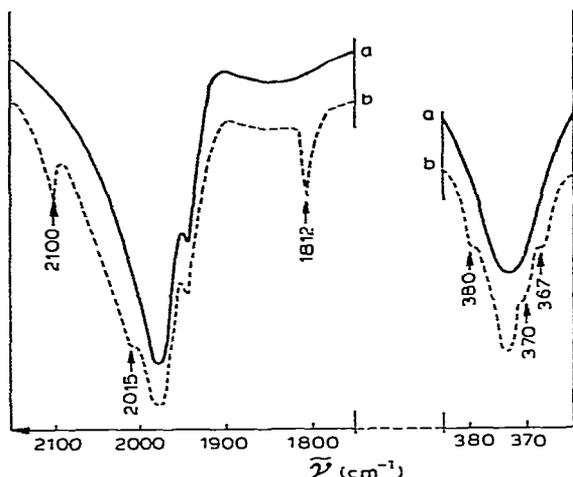


Fig. 6. Spectre infrarouge de $W(CO)_6$ dans CCl_4 . (a) avant irradiation, et (b) après irradiation.

solvant non dégazé et contrairement à ce qui a été écrit [21] le phosgène ne représente qu'un produit parasite secondaire dont la présence n'est ni nécessaire, ni suffisante au déroulement de la réaction.

Dans l'hypothèse d'une structure du type $W(CO)_4Cl_2$, ainsi que l'ont montré Colton et Bowden [22] quatre bandes IR devraient être observées en accord avec la symétrie du produit. Dans l'hypothèse de la structure C_{4v} de $W(CO)_5Cl$, trois nouvelles bandes IR devraient apparaître. Dans les conditions expérimentales de métathèse, nous n'avons pu mettre en évidence que deux nouvelles bandes, à 2100 et à 2015 cm^{-1} . Considérant qu'une troisième bande pourrait être masquée par la bande importante à 1882 cm^{-1} due au $W(CO)_6$ restant, nous avons proposé que le spectre IR correspond à l'espèce $W(CO)_5Cl$. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons effectué un spectre RPE sur le milieu $W(CO)_6$, CCl_4 irradié puis porté à basse température. Un signal a été obtenu, caractérisé par $g = 2.034 \pm 0.008$ *. Ce résultat est compatible avec l'existence d'une espèce paramagnétique telle que $W(CO)_5Cl$. En effet ainsi que l'ont souligné Goodman et Raynor [23] une espèce paramagnétique contenant un métal de transition présente un facteur de Landé d'une valeur assez différente 2.000. Bien qu'il ne soit pas possible de calculer à priori la valeur de g pour cette entité, celle-ci est parfaitement compatible avec l'existence d'un complexe tel que $W(CO)_5Cl$. Il est à noter que ce composé correspondant à un état d'oxydation + 1 du tungstène a déjà été proposé par Bond et coll. [24], comme espèce très réactive dans un processus électrochimique à partir de $Et_4N[W(CO)_6Cl]$.

Dans un récent travail, Agapiou et McNelis [21] ont proposé l'intervention de l'espèce $W(CO)_4Cl_2$. Ces auteurs appuient leur hypothèse sur: l'observation d'un spectre IR comportant 4 bandes, à 2105, 2025, 1976 et 1935 cm^{-1} . Dans nos conditions expérimentales de métathèse (CCl_4 , 25°C, $h\nu$) il nous a cependant

* Le facteur de Landé g ($g = \frac{h\nu}{\beta H}$ où ν est la fréquence, β le magnéton de Bohr et H le champs magnétique appliqué) et été déterminé en utilisant la BDPA comme substance de référence.

été impossible de mettre ces quatre bandes en évidence; et l'observation d'une métathèse après avoir porté une solution $W(CO)_4Cl_2$ dans le chlorobenzène à $80^\circ C$ pendant 3 h en présence d'oléfines. Cependant, ainsi que l'ont montré Colton et coll. [22], l'espèce $W(CO)_4Cl_2$ présente une extrême réactivité et ne peut être conservée qu'à très basse température ou sous argon à température plus élevée. Il semble donc peu probable que les conditions expérimentales utilisées par Agapiou et coll. puissent être considérées comme une preuve de l'intervention de $W(CO)_4Cl_2$ dans le processus catalytique. Sans pour autant exclure l'intervention postérieure éventuelle de $W(CO)_4Cl_2$, nous pensons que les résultats de cette étude permettent de proposer $W(CO)_5Cl$ comme second intermédiaire réactionnel de la métathèse induite photochimiquement dans CCl_4 .

Cet intermédiaire peut soit conduire à une disubstitution *cis* de deux molécules d'oléfines, grâce au champ de ligand faible de l'atome de chlore [25], soit conduire à un carbène par substitution de l'atome de chlore ou d'un groupement carbonyle par une oléfine, ainsi que cela a été récemment suggéré [26].

Remerciement

Nous remercions Michel Billhot pour son assistance technique.

Bibliographie

- 1 Pour revues récentes, voir: (a) J.C. Mol et J.A. Moulijn, *Advan. Catalysis*, **24** (1975) 131; (b) L. Hocks, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 1893; (c) N. Calderon, E.A. Ofstead et W.A. Judy, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15** (1976) 401.
- 2 N. Calderon, E.A. Ofstead, J.P. Ward, W.A. Judy et K.W. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 4133.
- 3 G.S. Lawandos et R. Pettit, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 789.
- 4 R.H. Grubbs et T.K. Bunck, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94** (1972) 1538.
- 5 J.L. Herisson et Y. Chauvin, *Makromol. Chem.*, **141** (1971) 161.
- 6 P. Krausz, F. Garnier et J.E. Dubois, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 437.
- 7 A. Agapiou et R. McNelis, *Chem. Commun.*, (1975) 187.
- 8 L. Hocks et A.J. Hukert, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 2719.
- 9 J.L. Wang et H.R. Menapace, *J. Org. Chem.*, **33** (1968) 3794.
- 10 W.B. Hughes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 532.
- 11 J. Calvert et J. Pitts, *Photochemistry*, (1966) 645.
- 12 N.A. Beach et H.B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 5713.
- 13 W. Strohmeier et K. Gerlach, *Chem. Ber.*, **94** (1961) 398.
- 14 M.A. Graham, M. Poliakoff et J.J. Turner, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2939.
- 15 (a) P. Krausz, F. Garnier et J.E. Dubois, *J. Organometal. Chem.*, **108** (1976) 197; (b) J.A. Miller, P. Levoir, J.C. Fontaine, F. Garnier et J.E. Dubois, *Anal. Chem.*, **47** (1975) 29.
- 16 W. Strohmeier, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **3** (1964) 730.
- 17 I. Stolz, G. Dobson et R. Sheline, *Inorg. Chem.*, **2** (1963) 1264.
- 18 G. Bor, *Spectrochim. Acta*, **18** (1962) 817.
- 19 T.L. Brown et L.G. Kent, *J. Phys. Chem.*, **74** (1970) 3572.
- 20 J.L. Bellamy, *Advances in IR group frequencies*, Wiley, New York, 1968, 154.
- 21 A. Agapiou et E. McNelis, *J. Organometal. Chem.*, **99** (1975) 47.
- 22 J.A. Bowden et R. Colton, *Aust. J. Chem.*, **21** (1968) 2657.
- 23 B.A. Goodman et J.B. Raynor, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, **13** (1970) 136.
- 24 A.M. Bond, J.A. Bowden et R. Colton, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 602.
- 25 E.W. Abel, G.B. Hargreaves et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1958) 3149.
- 26 T.J. Katz et R. Rothchild, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 2513.