

This article was downloaded by:
On: 29 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

SYNTHESE ET REACTIVITE DE DITHIAPHOSPHA-DIGERMINANE ET-GERMINANE NOUVEAUX DITHIAPHOSPHONATES GERMANIES CYCLIQUES

J. Barrau^a; G. Rima^a; J. Satge^a

^a Laboratoire de Chimie des Organominéraux, URA 477 du CNRS, Université Paul Sabatier; 118 Route de Narbonne, Toulouse, Cedex, France

To cite this Article Barrau, J. , Rima, G. and Satge, J.(1995) 'SYNTHESE ET REACTIVITE DE DITHIAPHOSPHA-DIGERMINANE ET-GERMINANE NOUVEAUX DITHIAPHOSPHONATES GERMANIES CYCLIQUES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 107: 1, 99 — 105

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509508027925

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509508027925>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SYNTHESE ET REACTIVITE DE DITHIAPHOSPHADIGERMINANE ET -GERMINANE NOUVEAUX DITHIAPHOSPHONATES GERMANIES CYCLIQUES

J. BARRAU,* G. RIMA et J. SATGE

Laboratoire de Chimie des Organominéraux, URA 477 du CNRS, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France

(Received May 4, 1995; in final form June 29, 1995)

Les hétérocycles à six chaînons $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{SP(S)(An)S}$ (1) et $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{SP(S)(An)SCH}_2$ (2) ont été obtenus par action de l'anisyltrithiophosphonate d'ammonium sur les dihalogénures organo-germanés correspondants $(\text{Me}_2\text{ClGe})\text{CH}_2$ et $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{CH}_2\text{D}_2)$. La thermolyse de 1 conduit, via les espèces intermédiaires thiadigermétane $[\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{S}]$, germaéthène $[\text{Me}_2\text{Ge}=\text{CH}_2]$ et germathione $[\text{Me}_2\text{Ge}=\text{S}]$ aux hétérocycles germaniés $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{SGe}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{S}$ (3) $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{SGe}(\text{Me}_2)\text{S}$ (4) et $\text{Me}_2\text{GeSGe}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{CH}_2$, (5). Les réactions d'échange entre 1 et divers chlorures sont décrites. Avec les chlorures du type $\Sigma_2\text{MCl}_2$ les réactions conduisent aux espèces intermédiaires $[\text{AnPS}_2]$ et $[\Sigma_2\text{M}=\text{S}]$; avec SCl_2 la réaction permet d'accéder au soufre singulet $[{}^1\text{S}_2]$.

Key words: Germylated and phosphorylated heterocycles, transient species, germathione, singlet sulfur.

The synthesis of the six membered heterocycles $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{SP(S)(An)S}$ (1) and $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{SP(S)(An)SCH}_2$ (2) are described. Thermolysis of 1 generates the germylated heterocycles $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{SGe}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{S}$ (3), $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{SGe}(\text{Me}_2)\text{S}$ (4), $\text{Me}_2\text{GeSGe}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{CH}_2$, (5) and $(\text{AnPS}_2)_{3,4}$. These results are explained by a mechanism involving expulsion of $[\text{AnPS}_2]$ and decomposition of the resulting transient thiadigermetane $[\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{S}]$ with formation of $[\text{Me}_2\text{Ge}=\text{CH}_2]$ and $[\text{Me}_2\text{Ge}=\text{S}]$. Exchange reactions between 1 and various chlorides are described. With metal 14 chlorides $\Sigma_2\text{MCl}_2$ the reactions lead to transient $[\text{AnPS}_2]$ and metallathiones $[\Sigma_2\text{M}=\text{S}]$; while with SCl_2 the reaction leads to $[\text{AnPS}_2]$ and singlet sulfur $[{}^1\text{S}_2]$.

INTRODUCTION

De nombreux hétérocycles germaniés à 4, 5 et 6 chaînons ont été synthétisés dans notre laboratoire.^{1–7} D'une manière générale les cycles tendus sont d'excellents précurseurs d'espèces transitoires à germanium tricoordonné. Dans ce mémoire nous rapportons la synthèse de nouveaux hétérocycles germaniés à six chaînons, le dithiaphosphadigerminane $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{SP(S)(An)S}$ (1) et le dithiaphosphagerminane $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{SP(S)(An)SCH}_2$ (2) ainsi que les études de divers aspects de la réactivité et de la thermolyse de 1.

RESULTATS ET DISCUSSION

Les dithiaphospha-digerminane 1 et -germinane 2 ont été obtenus à température ambiante par action, au sein de l'acétonitrile, de l'anisyltrithiophosphonate d'am-

monium sur le bis(chlorodiméthylgermyl) méthane et le bis(iodométhyl)diméthyl germanium respectivement (Schéma I).

1 et 2 ont été isolés par distillation sous pression réduite avec des rendements de l'ordre de 85% et caractérisés par analyses de RMN et spectrométrie de masse. Le dithiaphosphagerminane 2 présente une grande stabilité thermique, il a pu être maintenu à 300°C pendant 12 heures sans décomposition notable.

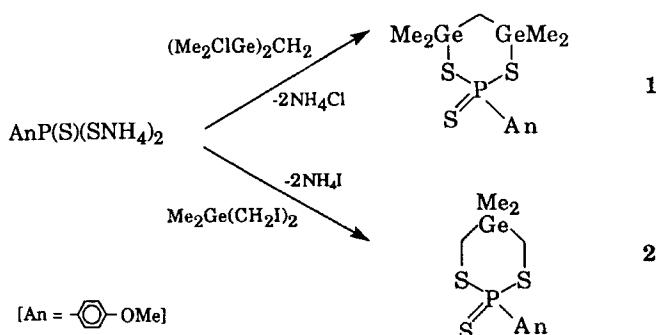
Par contre, le dithiaphosphadigermanane 1, qui est stable à température ambiante, subit une lente décomposition à température plus élevée. La thermolyse en tube scellé à 180°C et sa pyrolyse en phase vapeur à 350°C conduisent à la formation de di-thiatragermocane 3, de dithiatrigermanane 4, de thiatrigerminane 5, de digermétane 6, de $(Me_2GeS)_3$ et de $(AnPS_2)_{3,4}$ (Schéma II).

Ce bilan réactionnel est très voisin de celui observé lors de la synthèse directe du thiadigermétane $Me_2GeCH_2Ge(Me_2)S$ (7) par action à 20°C du sulfure de sodium au sein du THF sur le bis(chlorodiméthylgermyl)méthane, il peut s'interpréter par (Schema III):

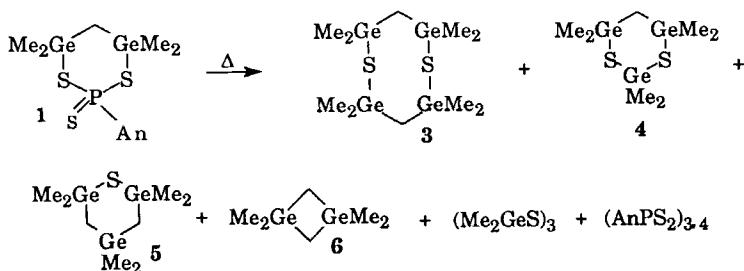
- la formation intermédiaire de ce thiadigermétane 7 par perte de $[AnPS_2]$,
- suivie simultanément d'une décomposition (voie a) et d'une dimérisation (voie b) de cet hétérocycle à 4 chaînons comme cela a déjà été observé.⁵

La décomposition procède par β -élimination et conduit:

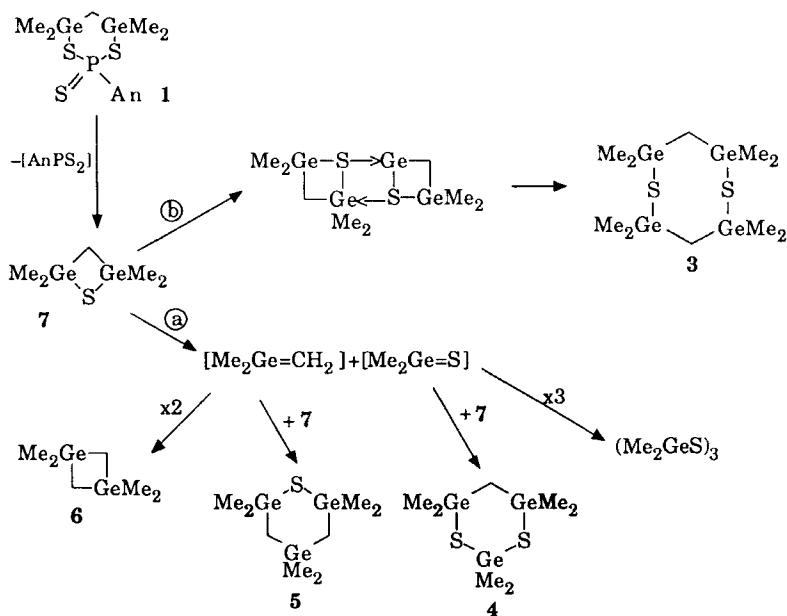
- à la formation de diméthylgermathione $[Me_2Ge=S]$ qui peut, soit se trimériser, soit réagir sur 7 pour donner 4.



SCHEMA I



SCHEMA II

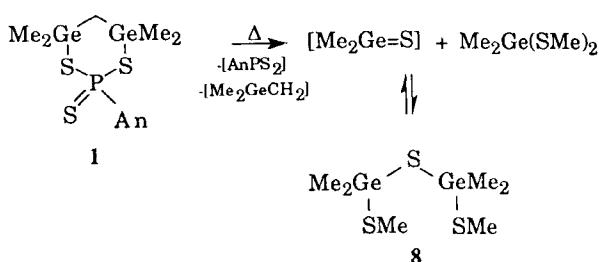


SCHEMA III

—et à la formation de diméthylgermaéthène $[\text{Me}_2\text{Ge}=\text{CH}_2]$ qui de même peut se dimériser ou se condenser sur 7 pour conduire à 5.

Ce processus de décomposition avec formation intermédiaire de 7 est tout à fait compatible avec le comportement de 1 sous impact électronique (70 eV, 19 eV) qui révèle en effet notamment la présence de 3 massifs correspondants à l'ion moléculaire M^+ et aux réarrangements des ions $[\text{M-AnPS}_2]^+$ et $[\text{M-AnPS}_2]^{+}$ dont l'intensité relative augmente avec la température du creuset.

La diméthylgermathione est une espèce intermédiaire qui évolue rapidement vers la formation de sulfure de diméthylgermanium trimère $(\text{Me}_2\text{GeS})_3$. La mise en évidence de l'espèce monomérique est réalisée par thermolyse de 1 à 180°C en présence d'un large excès de $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{SMe})_2$ (Schéma IV); la réaction conduit à la formation de bis[méthylthio]diméthylgermyl sulfure (8) (Rdt 15%).



SCHEMA IV

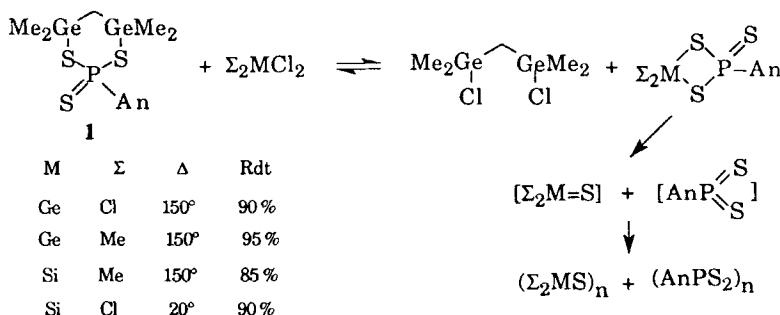
La réactivité du dithiaphosphadigerminane **1** vis-à-vis de divers chlorures covalents du groupe 14 a permis de préparer avec de bons rendements des hétérocycles diversement substitués isologues de ce dithiaphosphagermétane **7**; leurs décompositions par β -élimination conduisent à de nouvelles espèces Π liées $[M_{14}=S]$ (Schéma V).

Avec $M = Si$ et $\Sigma = Me$ la diméthylsilathione intermédiaire⁹ peut être caractérisée par condensation sur l'hexaméthyltrisiloxane (Schéma VI).

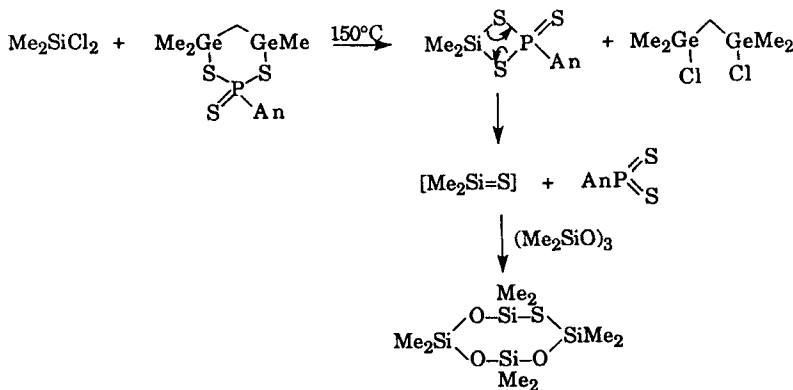
Avec le tétrachlorure de germanium et le tétrachlorure de silicium, les réactions conduisent aux polymères $(GeS_2)_n$, $(SiS_2)_n$ et au polymère $(GeS)_n$ avec $GeCl_2 \cdot C_4H_8O_2$ via probablement les intermédiaires $[S=Ge=S]$ et $[S=Si=S]$ d'une part, et le monosulfure de germanium $[:Ge=S]$ d'autre part. Nous n'avons pu cependant caractériser ces intermédiaires réactionnels par condensation sur l'hexaméthyltrisiloxane.

La réactivité des liaisons germanium-soufre vis-à-vis des réactifs dipolaires peut être également mise à profit pour accéder, à partir du dithiaphosphadigerminane **1** et de SCl_2 , aux espèces instables soufre singulet $[^1S_2]$ et $[AnPS_2]$.¹⁰ Ces espèces peuvent être aisément mises en évidence par condensation sur le diméthylbutadiène (Schéma VII).

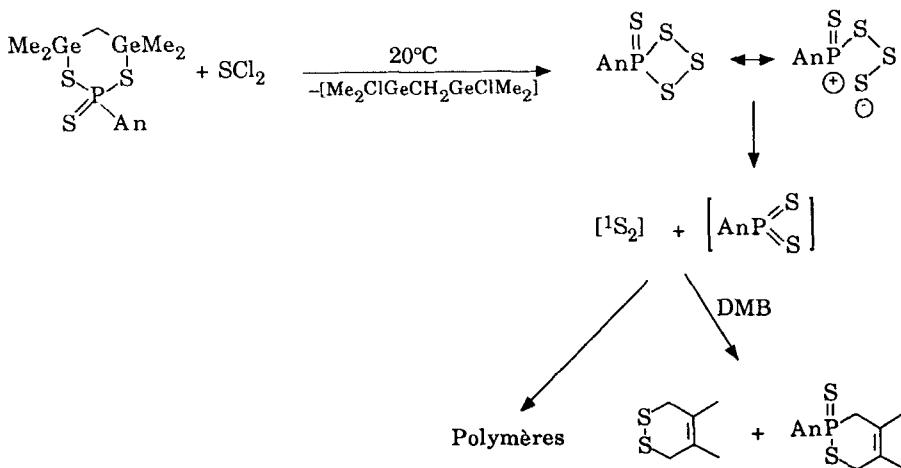
Notons que le soufre singulet, contrairement à l'oxygène singulet ne permet pas



SCHEMA V



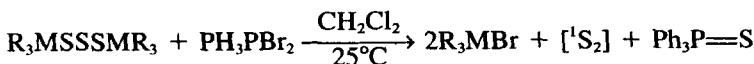
SCHEMA VI



de réaliser d'addition [2 + 2] ni d'ène-réaction. En effet, toutes les tentatives de condensation, dans ces conditions expérimentales, du [$^1\text{S}_2$] sur le 2,3-diméthyl but-2-ène ou le diphenylacétène par exemple, et le 1,1,3,3-tétraméthylsilacyclopentène, qui est un bon ène, ont échoué.

Nous tentons actuellement d'appliquer cette méthode à l'obtention de diverses autres espèces transitaires en faisant varier l'hétéroatome, par exemple en utilisant SOCl_2 , SO_2Cl_2 , SeOCl_2 .

Soulignons que si la chimie de l'oxygène singulet est bien connue la première mise en évidence du soufre diatomique [$^1\text{S}_2$] date de 1984.¹¹



(M = Si, Ge)

Quatre autres voies d'accès à [$^1\text{S}_2$] ont été récemment rapportées dans la littérature.¹²⁻¹⁵

PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes les réactions ont été effectuées en atmosphère d'argon et au sein de solvants anhydres. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur spectromètres AC Bruker 80 MHz (^1H) ou AC Bruker 200 MHz à 36,4 MHz (^{31}P), les valeurs des déplacements chimiques sont données par rapport au TMS ou à H_3PO_4 à 85%. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un spectromètre de masse RIBERMAG R1010 sous impact électronique (70 eV, 19 eV). Les analyses chromatographiques en phase vapeur ont été réalisées sur appareil Intersmat IGC, 120 mL (gaz vecteur hélium, détection par thermistance, colonne SE 30 sur chromosorb).

2-Anisyl-4,4,6,6-tétraméthyl-2-thio-1,3,2,4,6-dithiaphosphadigerminane $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{SP}(\text{S})(\text{An})\text{S}$ (1)

Le mélange de 4,48 g (15 mmol) de bis(chlorodiméthylgermyl)méthane et de 4,05 g (15 mmol) de $\text{AnP}(\text{S})(\text{SNH}_4)_2$ ¹⁶ dans 250 mL de CH_3CN est maintenu 24 h à température ambiante sous agitation.

Après élimination de NH_4Cl par filtration, le filtrat est concentré sous 10 mm Hg, la distillation sous vide conduit à 5,34 g de 1 (Rdt 78%) $E_b = 130^\circ\text{C}/0,05 \text{ mm Hg}$. RMN ^1H (C_6D_6): $\delta\text{Me}_{(s)} = 0,80 \text{ ppm}$ (s, 3H); $\delta\text{Me}_{(e)} = 0,48 \text{ ppm}$ (s, 3H); $\delta\text{OMe} = 3,18 \text{ ppm}$ (s, 3H); $\delta\text{C}_6\text{H}_4 = 8,5 \text{ ppm}$ (dd, 2H, $J_{\text{HH}} = 8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 16 \text{ Hz}$) et 6,72 ppm (dd, 2H); $\delta\text{CH}_2 = 0,78 \text{ ppm}$ (d) (H_a), 0,45 ppm (d) (H_c), $J_{\text{H}_a\text{H}_c} = 14 \text{ Hz}$. RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (C_6D_6): $\delta = 64,9 \text{ ppm}$. Spectre de masse: $m/z = 454 [\text{M}^+]$.

2-Anisyl-5,5-diméthyl-2-thio-1,3,2,5-dithiaphosphagerminane $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{SP}(\text{S})(\text{An})\text{SCH}_2$ (2)

Un mélange de 1,00 g (4,96 mmol) de bis(iodométhyl)diméthylgermanium et de 1,34 g (4,96 mmol) d'anisyltrithiophosphonate d'ammonium¹⁶ dans 150 mL d'acétonitrile est maintenu à reflux pendant 4 h sous agitation. L'avancement de la réaction est contrôlé par CPG. Après disparition totale du bis(iodométhyl)diméthylgermanium, l'iode d'ammonium est éliminé par filtration puis le filtrat est concentré sous vide. La distillation du résidu réactionnel conduit à 1,45 g (Rdt 80%) de 2. $E_b = 145-150^\circ\text{C}/0,05 \text{ mm Hg}$. RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ (C_6D_6): $\delta = 71,71 \text{ ppm}$. RMN ^1H (C_6D_6): $\delta\text{Me}_{(e)} = 0,05 \text{ ppm}$ (s, 3H); $\delta\text{Me}_{(a)} = 0,32 \text{ ppm}$ (s, 3H); $\delta\text{CH}_2 = 1,72 \text{ ppm}$ [dd, 2H_c, $^3J_{\text{PHc}} = 26 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{Hafc}} = 14 \text{ Hz}$; 2,95 ppm [dd, 2H_a, $^3J_{\text{Pha}} = 12 \text{ Hz}$]; $\delta\text{OMe} = 3,15 \text{ ppm}$ (s, 3H); $\delta\text{C}_6\text{H}_4 = 6,70 \text{ ppm}$ (dd, 2H, $^4J_{\text{PH}} = 3 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 9 \text{ Hz}$) et 8,50 ppm (dd, 2H, $^3J_{\text{PH}} = 15 \text{ Hz}$)

Thermolyse de 1

Un échantillon de 1,50 g de $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{SP}(\text{S})(\text{An})\text{S}$ est maintenu en tube scellé à 180°C pendant 72 h. Les analyses de CPG, RMN et spectrométrie de masse couplée avec la CPG permettent de mettre en évidence, à côté de 20% de dérivé de départ, la formation de dithiatrigerminane 4 (5%*), de thiatrigerminane 5 (20%*), de dithiatétragermocane 3 (10%*), de digermétane 6 (5%*), de $(\text{Me}_2\text{GeS})_3$ (15%*) et de $(\text{AnPS}_2)_n$ (25%*) ($n \geq 3$ $m/z = 510 [\text{AnPS}_2]_n$)¹⁷ (11%*) (*% relatifs). Tous ces hétérocycles ont été identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques synthétisés par ailleurs.⁵

Une solution de 2,000 g de $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{SP}(\text{S})(\text{An})\text{S}$ dans 10 mL de C_6H_6 anhydre est introduite goutte à goutte dans un pyrolyseur maintenu à 350°C et muni sous argon. Après rétablissement de la température ambiante le pyrolyseur est rincé avec 10 mL de C_6H_6 . Les analyses du mélange par RMN et spectrométrie de masse couplée avec la CPG révèlent l'absence totale de dérivé de départ et la présence des hétérocycles germaniés 4 (11%*), 5 (35%*), 3 (20%*), 6 (9%*) et de $(\text{Me}_2\text{GeS})_3$ (25%*) (*% relatifs).

Caractérisation de la Diméthylgermathione

Le mélange de 1,50 g (7,60 mmol) de bis(thiométhyl)diméthylgermanium et 0,73 g (1,60 mmol) de $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{SP}(\text{S})(\text{An})\text{S}$ est maintenu en tube scellé à 180°C pendant 48 h. Les analyses de CPG et de RMN permettent de mettre en évidence la formation de $[\text{Me}_2\text{Ge}(\text{SMe})]_2\text{S}$ (Rdt 15%) [comparaison avec un échantillon authentique synthétisé par ailleurs⁷].

1 et Divers Chlorures Métallés

Le mélange de quantités stoechiométriques de dithiaphosphadigerminane 1 et de dichlorures métallés ΣMCl_2 est, soit maintenu à 20°C, soit porté à 150°C pendant 24 h en tube scellé (cf Schéma V). Les analyses CPG et RMN révèlent alors la disparition complète de dithiaphosphadigerminane et la formation de bis(chlorodiméthylgermyl)méthane et de $(\text{AnPS}_2)_n$ à côté des sulfures métallés correspondants. $[\text{Me}_2\text{GeS}]_3$ ¹⁸⁻¹⁹, $(\text{Me}_2\text{SiS}_2)_n$ ²⁰, $(\text{Cl}_2\text{GeS})_n$ caractérisé par analyse % tr.(calc): Cl 40.08(40,39), S 18,42 (18,23)].

Caractérisation de la Diméthylsilathione

Une solution de 1 (0, 90 g, 2 mmol) et d'oxyde trimère $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ (1,35 g, 6 mmol) est maintenue 12 h à 150°C en tube scellé. Une analyse de CPG du mélange réactionnel permet de constater la formation de $\text{Me}_2\text{SiOMe}_2\text{SiO}_2\text{Si}(\text{Me}_2)\text{S}$ (Rdt 30%) déjà décrit.²¹

Mise en Évidence du $[^1S_2]$

0,45 g (4,40 mmol) de SCl_2 est ajouté goutte à goutte, à -78°C , à un mélange de 2,00 g (4,40 mmol) de dithiaphosphadegerminane et 5 mL de 2,3-diméthylbutadiène dans 5 mL de C_6H_6 . Après retour du mélange réactionnel à température ordinaire, les analyses de RMN (^1H) et spectrométrie de masse permettent, après élimination de l'excès de diméthylbutadiène et de C_6H_6 sous vide, de mettre en évidence la formation de disulfure $\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{S}}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)$ et de 2-thio-1,2-thiaphosphorinine An— $\overset{\cdot}{\text{P}}(\text{S})\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{S}}$.

La distillation sous pression réduite (1 mm Hg) conduit à 0,24 g de $\text{CH}_2\text{SSCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)$ (Rdt 38%), liquide jaune se polymérisant à la lumière, et à un résidu solide.

$\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{S}}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)$: RMN ^1H (CDCl_3): $\delta\text{CH}_2 = 3,67$ ppm (s); $\delta\text{CH}_3 = 1,75$ (s). Spectre de masse: $m/z = 146$ [M^+]

BIBLIOGRAPHIE

1. J. Barrau, M. Massol, D. Mesnard et J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, **30**, C67 (1971).
2. M. Massol, D. Mesnard, J. Barrau et J. Satgé, *C. R. Heb. Séances Acad. Sci., Ser. C.*, **272**, 2081 (1971).
3. J. Barrau, M. Bouchaut, H. Lavayssièvre, G. Dousse et J. Satgé, *Helv. Chim. Acta*, **62**, 152 (1979).
4. J. Barrau, G. Rima et J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, **252**, C73 (1983).
5. J. Barrau, N. Ben Hamida et J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, **282**, 315 (1985).
6. J. Barrau, N. Ben Hamida, A. Agrebi et J. Satgé, *Organometallics*, **6**, 659.
7. J. Barrau, M. El Amine, G. Rima et J. Satgé, *Can. J. Chem.*, **64**, 615 (1986).
8. H. Lavayssièvre, G. Dousse, J. Barrau, J. Satgé et M. Bouchaut, *J. Organomet. Chem.*, **161**, C59 (1978).
9. L. E. Gusel'nikov *et al.*, *J. Organomet. Chem.*, **214**, 145 (1981).
10. (a) J. Barrau, N. Benhamida et J. Satgé, V^eme Int. Conf. in the Org. and Coord. Chem. of Ge, Sn, Pb C12, 20 Padoue, Sept. 1986.
11. K. Steliou, Y. Gareau et d. N. Harpp, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 799 (1984).
12. K. Steliou, P. Salama, D. Brodeur et Y. Gareau, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 926 (1987).
13. M. Schmidt et U. Görl, *Angew. Chem. Int. ed. Engl.*, **26**, 887 (1987).
14. W. Ando, H. Sonobe et T. Akasaka, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 6653 (1987).
15. D. N. Harpp et J. G. Macdonald, *J. Org. Chem.*, **53**, 3812 (1988).
16. E. Fluck et H. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **377**, 298 (1977).
17. G. A. Zank et T. R. Ranchfuss, *Organometallics*, **31**, 191 (1984).
18. E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1801 (1948).
19. H. Schmidbaur et J. Ruidisch, *Inorg. Chem.*, **3**, 599 (1964).
20. Y. Etienne, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **235**, 966 (1952).
21. H. S. Soysa, I. N. Jung et W. P. Weber, *J. Organomet. Chem.*, **165**, C1 (1979).