

SYNTHESE ET REACTIVITE D'UN COMPLEXE DIENE-FER-TRICARBONYLE DERIVE DU PHENYL-1-DIMETHYL-3,4-PHOSPHOLE

CATHERINE C. SANTINI et FRANÇOIS MATHEY

Laboratoire CNRS-SNPE, 2–8 rue Henry Dunant, BP 28, 94320 Thiais (France)

(Reçu le 15 novembre 1983)

Summary

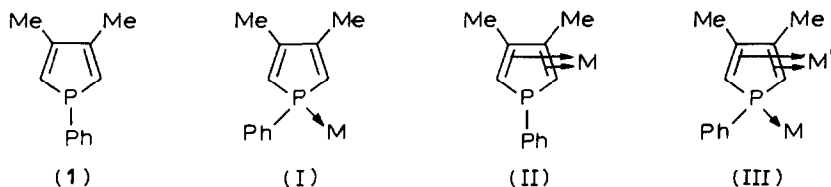
The complex $(\text{DMPP})\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ in which DMPP (1-phenyl-3,4-dimethylphosphole) is η^4 -coordinated with $\text{Fe}(\text{CO})_3$ through its diene and η^1 -coordinated with $\text{Fe}(\text{CO})_4$ through its phosphorus atom is selectively decomplexed at phosphorus to give $(\text{DMPP})\text{Fe}(\text{CO})_3$ by reaction with AlCl_3 followed by NH_4OH . This new η^4 -complex $(\text{DMPP})\text{Fe}(\text{CO})_3$ can be oxidized, sulfurized and quaternized at phosphorus by H_2O_2 , S_8 , and PhCH_2Br and MeI , respectively, as an ordinary phosphine without decomplexation of the diene. As a free phosphole, this complex also gives a ring-expanded product by reaction with benzoyl chloride, water and Et_3N . In the presence of some metallic salts such as $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$, it loses CO to give the bimetallic sandwich $[(\text{DMPP})\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$. It can also give some new bimetallic complexes such as $[(\text{DMPP})\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{W}(\text{CO})_5$ by complexation of the phosphorus lone pair by $\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})$.

Résumé

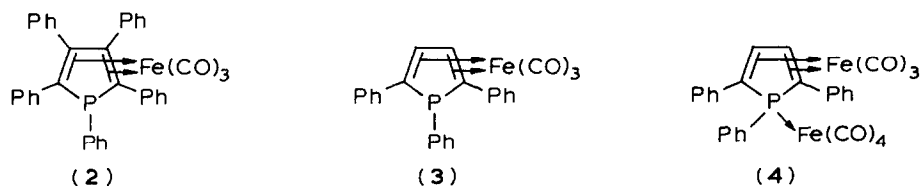
Le complexe $(\text{DMPP})\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ dans lequel le DMPP (phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole) est coordonné à $\text{Fe}(\text{CO})_3$ par son système diénique et à $\text{Fe}(\text{CO})_4$ par son atome de phosphore, est décomplexé sélectivement sur le phosphore par réaction avec AlCl_3 suivie d'une neutralisation par l'ammoniaque. Le nouveau complexe η^4 - $(\text{DMPP})\text{Fe}(\text{CO})_3$ peut être oxydé, sulfuré ou quaternarisé sur le phosphore par H_2O_2 , S_8 , PhCH_2Br ou MeI tout comme une phosphine ordinaire sans décomplexation du diène. Ce complexe subit une extension de cycle par réaction avec le chlorure de benzoyle, l'eau et Et_3N à la façon d'un phosphole libre. En présence de certains sels métalliques tels que $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$, il perd un CO pour donner le sandwich bimétallique $[(\text{DMPP})\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$. Il peut aussi donner des complexes bimétalliques nouveaux tels que $[(\text{DMPP})\text{Fe}(\text{CO})_3]\text{W}(\text{CO})_5$ par réaction de la paire libre du phosphore avec $\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})$.

Introduction

Un phosphole tel que le phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole (**1**) peut donner, a priori, trois types de complexes avec les métaux de transition. En effet, il peut fonctionner comme donneur de deux électrons à la façon d'une phosphine (type I), de quatre électrons à la façon d'un diène (type II) et de six électrons en combinant les deux modes précédents (type III). L'étude de ces différents modes de coordina-



tion vient de faire l'objet d'une revue exhaustive [1]. Si le premier type de complexe est évidemment très facile à obtenir, il apparaît également que le troisième type reste raisonnablement accessible avec tous les métaux de bas degrés d'oxydation ayant une bonne affinité vis-à-vis des systèmes diéniques. En revanche, il s'avère très difficile de coordonner le système diénique d'un phosphole à un métal de transition sans complexer sa paire libre normalement beaucoup plus réactive. C'est pourquoi, seuls deux complexes appartenant au type II, **2** et **3**, ont été jusqu'alors décrits dans la littérature [2,3]. Encore faut-il souligner que leurs caractérisations sont très

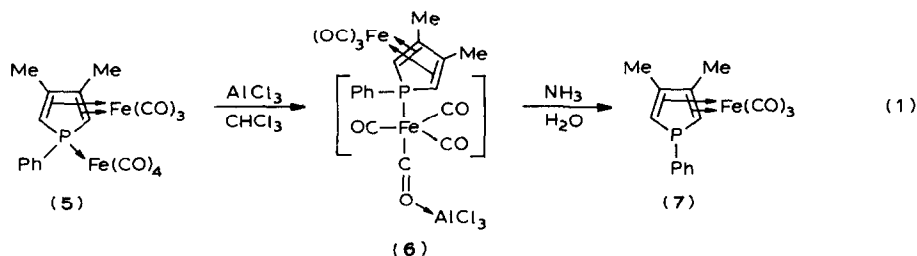


incomplètes (IR et analyses élémentaires) et que **3** présente un spectre IR (6 bandes CO) l'apparentant plus à un complexe bimétallique tel que **4**. De toute façon il apparaît que, dans les deux cas, la réactivité et l'accessibilité de la paire libre sont réduites par la substitution triphényl-1,2,5 si bien que la synthèse de **2** et **3** par réaction directe des phospholes correspondants sur les fer carbonyles ne peut, en aucun cas, être considérée comme générale. Or, les complexes du type II présentent un intérêt théorique et synthétique évident. Ils permettent notamment d'étudier l'influence de la complexation du diène sur la réactivité de la paire libre du phosphore et de préparer une gamme étendue de complexes hétérobimétalliques du type III avec $M \neq M'$. Il était donc souhaitable de mettre au point un accès plus général à ces espèces peu connues. C'est ce que nous décrivons ci-après.

Synthèse et propriétés du (η^4 -phényl-1-diméthyl-3,4-phosphole)-fer-tricarbonyle (**7**)

Compte tenu des données rappelées précédemment, nous avons, pour la préparation des espèces du type II, retenu comme approche synthétique générale la rupture décomplexante de la liaison $\text{P} \rightarrow \text{M}$ dans les espèces du type III. Le produit avec lequel nous avons réalisé tous nos essais est le complexe **5** aisément accessible [4]. Il faut tout de suite noter que l'utilisation sur **5** de la méthode de décomplexation des espèces $\text{R}_3\text{P} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_4$ précédemment mise au point dans notre laboratoire [5] peut poser quelques problèmes. Cette méthode repose, en effet, sur une oxydation du $\text{fer}(0)$ en $\text{fer}(+2)$ par CuCl_2 suivie d'un traitement par le N-méthylimidazole. Or,

Thompson [6] a démontré que CuCl_2 était capable de détruire les complexes diène- $\text{Fe}(\text{CO})_3$. En fait, nous avons découvert une méthode de rupture sélective de la liaison $\text{P} \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_4$ n'affectant pas la liaison diène- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ au cours de recherches sur la fonctionnalisation de **5**. Il est bien connu que les complexes diène- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ peuvent être acylés par la technique de Friedel-Crafts [7]. Lors de nos tentatives d'acylation de **5**, nous avons constaté qu'il était possible de convertir **5** en **7** par un simple traitement au chlorure d'aluminium suivi d'un passage en milieu basique ammoniacal (éq. 1).

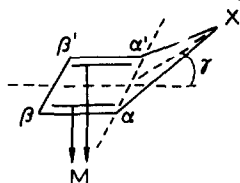


Il est bien établi que les acides de Lewis tels que AlCl_3 sont capables de complexer les oxygènes des carbonyles métalliques suffisamment basiques. Dans le cas de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, la complexation s'effectue sélectivement sur un carbonyle en pont dont la basicité est notablement supérieure à celle des carbonyles terminaux [8]. Dans notre cas, parmi les sept carbonyles du complexe **5**, le plus basique est incontestablement le CO en *trans* du phosphore dans le motif $\text{Fe}(\text{CO})_4$. Aussi supposons nous que la première étape du passage de **5** à **7** est la complexation sélective de ce carbonyle conduisant au complexe intermédiaire **6**. Dans un deuxième stade, il y aurait alors rupture de la liaison $\text{P}-\text{Fe}$ de **6** par attaque nucléophile de NH_3 ou de OH^- sur le fer rendu suffisamment électrophile par la coordination de l'acide de Lewis. Quoiqu'il en soit, nous disposons là d'un procédé de décomplexation sélectif et non oxydant contrairement à la plupart des procédés de décomplexation des motifs fer-carbonyles utilisés à ce jour (Me_3NO entre autres [9]). Ce procédé est général puisqu'il a été testé avec succès sur un phospholène et sur la tri-butylphosphine (eq. 2).

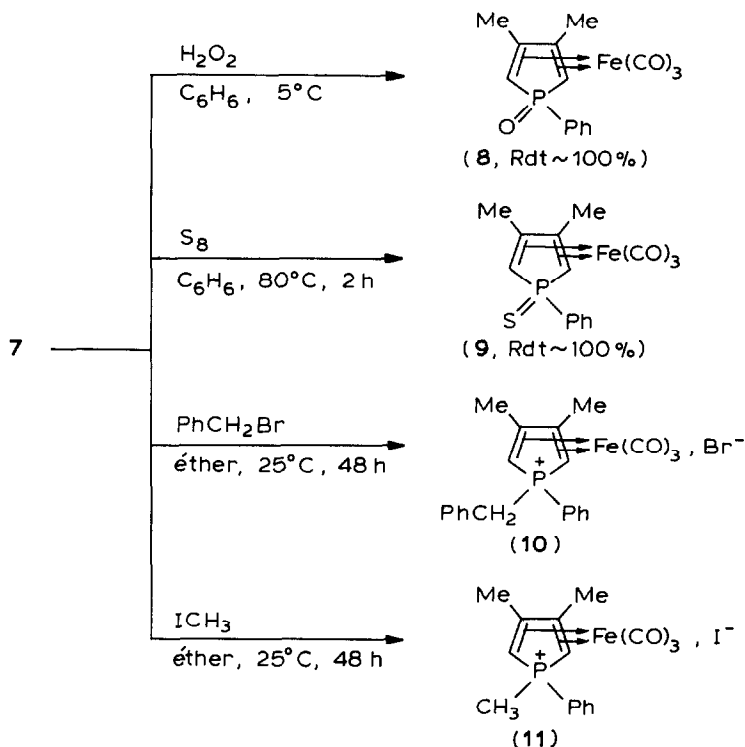


La seule limitation que nous puissions entrevoir concerne la nature du coordinaat L. Il doit être suffisamment donneur pour permettre une complexation efficace de AlCl_3 sur le carbonyle en *trans*.

Disposant d'un accès simple au complexe **7**, nous avons entrepris une étude assez systématique de ses propriétés. Il faut tout d'abord rappeler ici que, dans tous les complexes η^4 dérivés des hétérocyclopentadiènes, on constate une "pliure" importante de l'hétérocycle autour de l'axe $\text{C}(\alpha)-\text{C}(\alpha')$:



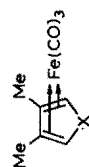
Cette pliure a été mesurée expérimentalement pour $X = P(O)OR$ et $M = (C_5H_5)Co$ [10,11], $X = PR_2^+$ et $M = Mn(CO)_3^-$ [12], $X = PR_2^+$ et $M = 1/2Fe$ [13], $X = SO_2$ et $M = Fe(CO)_3$ [14] etc. Dans tous les cas, l'angle γ est voisin de 30° . Cette pliure a pour origine une modification de l'hybridation des carbones α et α' pour permettre un meilleur recouvrement des orbitales p avec les orbitales du métal [15]. On peut logiquement admettre qu'il en est de même pour **7**. Or, dans les phospholes libres, cette pliure est beaucoup plus faible ($\sim 9.6^\circ$, voir [16]). On peut donc prévoir que l'interaction diène-paire libre qui gouverne en partie la chimie des phospholes sera quasiment supprimée dans **7**. On s'attend donc à ce que **7** se comporte comme une phosphine classique ne conservant de la chimie des phospholes que la partie gouvernée par la contrainte cyclique qui, évidemment, persiste dans le complexe. C'est bien ce que nous avons constaté expérimentalement. Ainsi **7** est oxydé, sulfuré ou quaternarisé sans difficulté dans les conditions habituelles (Schéma 1).



SCHEMA 1

Les caractéristiques spectrales des produits ainsi préparés sont consignées dans le Tableau 1. On notera que **8**, **9**, **10** et **11** sont des isomères purs ce qui signifie que l'attaque oxydante ou quaternarisante n'a lieu que d'un seul côté du phosphole. Comme, par suite de la pliure probable du cycle autour de $C(\alpha)-C(\alpha')$, l'encombrement stérique reste négligeable du côté du groupement $Fe(CO)_3$, ce fait suggère à son tour que, contrairement à ce qui se passe dans les phospholes libres [17], il n'y a pas inversion du phosphore pyramidal de **7** aux alentours de la température ordinaire. Ceci est une conséquence prévisible de la déstabilisation de l'état de

TABLEAU 1
DONNÉES SPECTRALES^a SUR LES COMPLEXES



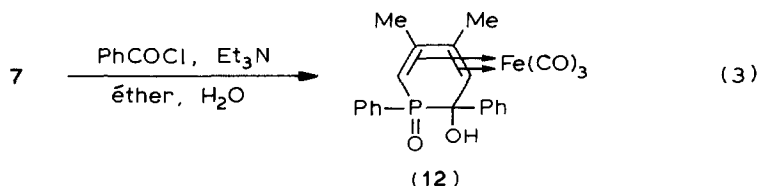
X	IR $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	$\delta(^{31}\text{P})$ (CDCl_3)	RMN ^1H (CDCl_3)		RMN ^{13}C (CDCl_3)			
			CH	CH_3	CH	C- CH_3	CH_3	CO
P-Ph	2070, 2010, 1985 (decalone)	1.4 0.78 (C_6D_6)	2.16(36.1) (C_6D_6)	1.50	53.91(17.1)	108.87(7.3)	16.48	
P(O)Ph	2072, 2015, 1992 (decalone)	50.0	2.50(13.4)	2.33	49.55(90.3)	101.77(19.5)	15.23(6.1)	208.55(3.6)
P(S)Ph	$\nu(\text{PO})$ 1207 2065, 2005, 1990 (hexane/ CH_2Cl_2)	67.83	2.72(17.3)	2.30	52.85(69.6)	103.59(14.6)	15.85(4.9)	208.55(6.1)
$\text{P}^{\text{Ph}}_{\text{CH}_2\text{Ph}} \text{Br}^-$	2075, 2025, 2010 (CDCl_3)	63.54	3.57(15.4) PhCH_2-P	1.90 3.88(12.7)	36.65(74.5)	104.93(14.6) PhCH_2-P	15.54(6.1) 44.53(17.1)	206.04(4.9)
$\text{P}^{\text{Ph}}_{\text{Me}} \text{I}^-$	2075, 2015 (CDCl_3)	47.97	3.66(16.1) CH_3-P	2.43 2.95(14.2)	38.37(74.5)	103.78(14.6) $\text{Me}-\text{P}$	15.84(6.1) 11.72(67.1)	206.37(6.1)
$\text{P}^{\text{Ph}}_{\text{Fe}(\text{CO})_4}$	2065, 2010, 1992 (decalone) $\text{Fe}(\text{CO})_4$; 2045, 1981 1954, 1937	89.7	2.98(24.2)	2.22	49.01(39.1)	106.90(3.7) $\text{Fe}(\text{CO})_4$	15.87(0) 214.22(19.5)	208.77(7.3)
$\text{P}^{\text{Ph}}_{\text{W}(\text{CO})_5}$	2070, 2005, 1992 $\text{W}(\text{CO})_5$; 2057, 1942 (decalone)	39.38 $J(^{31}\text{P}-^{183}\text{W})$ 117	2.95(25.6)	2.21				

^a RMN: δ en ppm, positif à champ faible, à partir de Me_4Si ou de H_3PO_4 ; $J(\text{H}-\text{P})$ et $J(\text{C}-\text{P})$ en Hz, entre parenthèses.

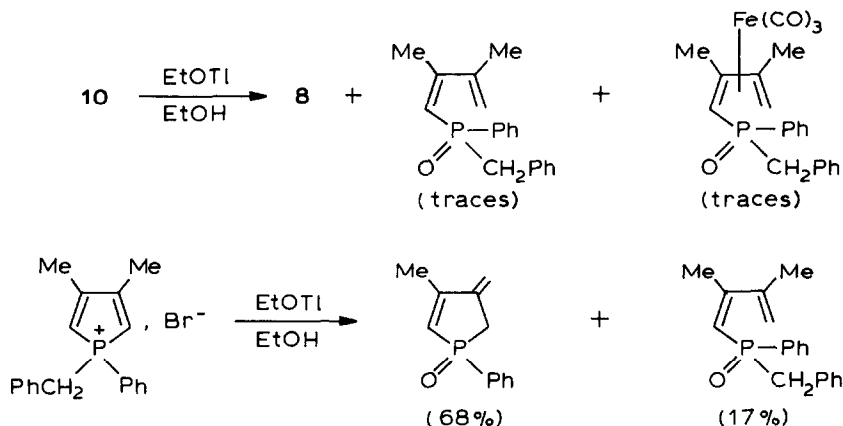
transition plan dans **7** par rapport à **1** par suppression de l'interaction diène-paire libre évoquée ci-dessus.

On notera également que le groupement $\text{Fe}(\text{CO})_3$ joue le rôle de réservoir électronique pour le diène. Lorsqu'on accroît le pouvoir électroaccepteur du phosphore par oxydation ou quaternarisation, on constate en effet un blindage sensible de tous les carbones π -complexés, l'appel électronique du phosphore se répercutant jusqu'aux groupements carbonyles dont la polarité décroît. Ceci est particulièrement visible sur les spectres de RMN ^{13}C (Tableau 1). Pour finir, on remarquera aussi que l'oxyde **8** reste bloqué sous forme monomère à cause de la π -complexation, alors que l'oxyde libre se dimérise instantanément à la façon du cyclopentadiène même à basse température.

Après avoir testé quelques réactions classiques sur la paire libre de **7**, nous avons étudié deux réactions typiques des phospholes, à savoir la coupure de la liaison P-Ph exocyclique par les métaux alcalins [18] dont le déroulement est contrôlé par l'aromaticité de l'anion phospholyle résultant et l'extension de cycle par les chlorures d'acides aromatiques [19] dont le déroulement est contrôlé par la tension cyclique à l'intérieur du noyau phosphole. Comme il était prévisible, les tentatives de coupure de la liaison P-Ph de **7** dans les conditions utilisées avec succès pour **1** (Li, 25°C , 48 h, THF) se sont soldées par des échecs (pas de réaction) alors que l'extension de cycle s'est déroulée sans problème (éq. 3).



De la même façon, nous avons observé un parallèle frappant entre l'hydrolyse de **10** et l'hydrolyse du sel phospholium libre correspondant [20] (Schéma 2). L'oxyde **8** a été obtenu avec 75% de rendement après chromatographie et les deux produits

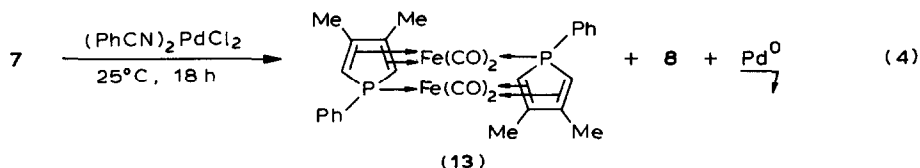


SCHEMA 2

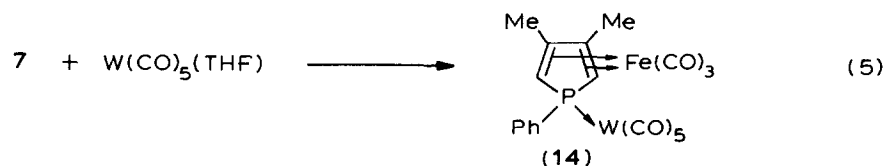
ouverts ont été caractérisés dans les queues de chromatographie par leurs signaux en RMN ^{31}P : $\delta + 23.28$ et $+ 28.92$ ppm dans CDCl_3 , voir réf. 20.

Notons enfin que toutes nos tentatives d'acétylation de **7** et **8** par $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{AlCl}_3$ selon les techniques décrites dans la littérature pour l'acylation des complexes diène- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ [7] ont échoué.

Pour finir, nous avons entamé l'étude de la chimie de coordination de **7**. Il faut insister ici sur le fait que, en présence de tout sel métallique, **7** peut évoluer avec perte de CO pour donner le sandwich bimétallique **13** déjà décrit par ailleurs [21]. Ceci n'a rien d'anormal puisqu'il est bien connu que les sels métalliques peuvent catalyser la réaction des phosphines avec les fer carbonyles [22]. Ainsi, typiquement, **7** donne **13** très facilement en présence de $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ (éq. 4).



Le complexe **13** est facilement identifié par son déplacement chimique en RMN ^{31}P et par son spectre IR [21]. Cependant, dans beaucoup de cas, il est possible d'éviter ce problème et d'obtenir les complexes bimétalliques recherchés. Ainsi, à titre d'exemple, la réaction de **7** sur $\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})$ conduit au complexe bimétallique attendu **14** (éq. 5).



Les possibilités offertes par les complexes η^4 de phospholes sont donc nombreuses et nous en poursuivons l'exploration.

Partie expérimentale

Toutes les réactions sont effectuées sous courant d'argon. Les spectres IR sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 457. Les spectres de masse (sur spectromètre VG 30 F) et les analyses élémentaires sont effectués par le Service Central d'Analyse du CNRS (Lyon). Les spectres de RMN sont enregistrés pour les noyaux ^1H , ^{31}P et ^{13}C sur appareil Bruker WP 80 à respectivement 80.130 MHz, 32.435 MHz et 20.15 MHz. Les chromatographies sont effectuées sur colonne de gel de silice (70–230 mesh) Merck. Le diméthyl-3,4-phényl-1-phosphole (**1**) [23], le complexe **5** [4] et le bis(benzonitrile)dichloropalladium [24] sont synthétisés suivant les méthodes décrites dans la littérature. Les auteurs remercient leur collègue Claude Charrier pour l'enregistrement des spectres de RMN ^{13}C .

η^4 -[Diméthyl-3,4-phényl-1-phosphole]fer-tricarbonyle (**7**)

A 1.35 g de AlCl_3 ($1.01 \times 10^{-2} \text{ M}$) dans 100 ml de chloroforme sont ajoutés 5.08

g (1.02×10^{-2} M) de complexe **5** dissous dans 50 ml de chloroforme. A la fin de l'addition, le milieu réactionnel est chauffé au reflux du solvant pendant 3 h 30 min. Après refroidissement, la solution organique est versée dans 50 ml d'eau saturée en NH_4Cl . La phase organique décantée, séchée, concentrée conduit à 3.5 g de **5**. A la phase aqueuse sont ajoutés 7 ml de NH_4OH à 28%, puis cette phase aqueuse est lavée avec 4×25 ml de dichlorométhane. La phase organique légèrement jaune est lavée à l'eau jusqu'à pH neutre puis séchée (MgSO_4), concentrée, conduisant à 0.7 g de **7** (~ 70% en produit transformé). Les contrôles analytiques sont réalisés sur un échantillon chromatographié (hexane/éther éthylique 90/10) ($R_F = 0.85$).

*Oxyde de [η^4 -(diméthyl-3,4-phényl-1-phosphole)fer-tricarbonyl] (**8**)*

A 1 mmole de complexe **7** dissous dans 20 ml de benzène, refroidi à 5°C, sont ajoutés 0.2 ml d'eau oxygénée à 110 volumes. La réaction est immédiate et quantitative. L'oxyde est purifié par chromatographie sur colonne avec comme éluant l'acétate d'éthyle ($R_F = 0.5$). Solide cristallin jaune pâle $F = 140^\circ\text{C}$. Analyse: Trouvé: C, 52.05; H, 3.86; P, 8.55. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{FeO}_4\text{P}$ calc.: C, 52.35; H, 3.80; P, 9.00%. Spectre de masse (D.C.I. NH_3^+): 345 (83.5%) [$M + 1$]; 205 (100%) [$M + 1 - \text{Fe}(\text{CO})_3$].

*Sulfure de [η^4 -(diméthyl-3,4-phényl-1-phosphole)fer-tricarbonyl] (**9**)*

Du soufre et le complexe **7** en quantités équimoléculaires sont chauffés au reflux du benzène pendant 2 h. Après refroidissement du milieu réactionnel puis concentration, le résidu est chromatographié avec un mélange hexane/dichlorométhane 80/20 conduisant au sulfure **9** ($R_F = 0.24$); la transformation est quantitative. Solide crème se décomposant avant fusion. Analyse: Trouvé: C, 50.40; H, 4.01; P, 8.28; Fe, 14.41. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{FeO}_3\text{PS}$ calc.: C, 50.02; H, 3.63; P, 8.16; Fe, 15.5%. Spectre de masse (D.C.I. NH_3^+): 361 (100%) [$M + 1$].

*Bromure de [η^4 -(diméthyl-3,4-benzyl-1-phényl-1-phospholium)fer-tricarbonyl] (**10**)*

Un mélange équimoléculaire de bromure de benzyle et de complexe **7** est agité dans l'éther à la température ambiante pendant 48 h; après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié: éluant acétate d'éthyle/méthanol (85/15) ($R_F = 0.25$). Solide paille non cristallin. $F 218^\circ\text{C}$.

*Iodure de [η^4 -(triméthyl-1,3,4-phényl-1-phospholium)fer-tricarbonyl] (**11**)*

On utilise le même mode opératoire que ci-dessus. Le produit est purifié par cristallisation dans un mélange éther éthylique/hexane. $F 190-191^\circ\text{C}$ (avec décomposition).

*[η^4 -(Oxo-1-hydroxy-2-diméthyl-4,5-diphényl-1,2)dihydro-1,2-phosphorine]fer-tricarbonyl (**12**)*

0.6 g (1.83 mmol) de complexe **7**, 0.5 ml de chlorure de benzoyle et 1 ml de triéthylamine sont agités, dans 20 ml d'éther éthylique anhydre, à la température ambiante, pendant 30 minutes. Puis 0.5 ml d'eau sont ajoutés provoquant la formation d'un précipité blanc. L'agitation est maintenue quelques heures. Après filtration, le précipité blanc est repris au benzène bouillant. L'insoluble est le sel d'ammonium $\text{Et}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$ ($\nu(\text{NH}) 2500 \text{ cm}^{-1}$); dans le filtrat, un solide jaune pâle cotonneux précipite lentement (0.2 g, $\rho 25\%$). $F > 240^\circ\text{C}$. IR (CDCl_3) $\nu(\text{OH}) 3360 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{CO}) 2055, 2005$ et 1985 cm^{-1} et $\nu(\text{PO}) 1150 \text{ cm}^{-1}$. RMN ^1H (CDCl_3): δ

2.35 (s, CH₃-C); 2.48 (s, CH₃-C); 3.29 (d, ²J(PH) 22.9 Hz, H-C=); 5.43 (d, ³J(PH) 11.7 Hz, HO-C) (dans CDCl₃ + D₂O il y a disparition de ce doublet); 6.9 (s, C₆H₅-C); 7.15 (m, H_m-H_p, C₆H₅-P); 7.35 (m, H_o, C₆H₅-P) δ(³¹P) (CDCl₃): + 43.9 ppm. Spectre de masse (E.I.): 394 (4%) [M - 2CO]; 366 (15%) [M - 3CO]; 294 (100%).

η¹-P-[η⁴-(Diméthyl-3,4-phényl-1-phosphole)fer-tricarbonyle]tungstène-pentacarbonyle (14)

7 (0.2 g, 0.6 mmol) dissous dans 20 ml de THF est ajouté à W(CO)₅THF (obtenu par irradiation UV de 0.28 g de W(CO)₆ dans 150 ml de THF). Le milieu est agité à la température ambiante pendant 30 minutes. Après évaporation du solvant, le résidu est chromatographié (éluant: hexane éther éthylique 90/10) conduisant à 0.2 g (51%) (*R_F* = 0.23) de **14** Spectre de masse (E.I., ¹⁸⁴W): 652 (2.2%) [M]; 484 (86.7%) [M - 6CO]; 428 (80.1%) [M - 8CO]; 372 (85.6%) [M - 8CO - Fe].

Bibliographie

- 1 F. Mathey, J. Fischer et J.H. Nelson, *Struct. Bond.*, 55 (1983) 153.
- 2 E.H. Braye, W. Hübel et I. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4406.
- 3 R.C. Cookson, G.W.A. Fowles et D.K. Jenkins, *J. Chem. Soc.*, (1965) 6406.
- 4 F. Mathey et G. Muller, *J. Organomet. Chem.*, 136 (1977) 241.
- 5 F. Mercier, F. Mathey, J. Angenault, J.C. Couturier et Y. Mary, *J. Organomet. Chem.*, 231 (1982) 237.
- 6 D.J. Thompson, *J. Organomet. Chem.*, 108 (1976) 381.
- 7 R.E. Graf et C.P. Lillya, *J. Organomet. Chem.*, 166 (1979) 53.
- 8 J.S. Kristoff et D.F. Shriver, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 499.
- 9 Y. Shvo et E. Azum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 336.
- 10 M.J. Barrow, A.A. Freer, W. Harrison, G.A. Sim, D.W. Taylor et F.B. Wilson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 197.
- 11 K. Yasufuku, A. Hamada, K. Aoki et H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1981) 4363.
- 12 E. Lindner, A. Rau et S. Hoehne, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) 41.
- 13 B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey et A. Mitschler, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 3252.
- 14 K. Hoffmann et E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 128 (1977) 389.
- 15 M.R. Churchill, *J. Organomet. Chem.*, 4 (1965) 258; N.W. Alcock, *J. Chem. Soc., A*, (1967) 2001.
- 16 Ph. Coggon et A.T. Mc Phail, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 1888.
- 17 W. Egan, R. Tang, G. Zon et K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 6205.
- 18 E.H. Braye, I. Caplier et R. Saussez, *Tetrahedron*, 27 (1971) 5523.
- 19 F. Mathey, *Tetrahedron*, 29 (1973) 707.
- 20 F. Mathey et G. Muller, *Can. J. Chem.*, 56 (1978) 2486.
- 21 C.C. Santini, J. Fischer, F. Mathey et A. Mitschler, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2848.
- 22 M.O. Albers, N.J. Coville, T.V. Ashworth et E. Singleton, *J. Organomet. Chem.*, 217 (1981) 385.
- 23 A. Brèque, P. Savignac et F. Mathey, *Synthesis*, (1981) 983.
- 24 E.G. Rochow, *Inorg. Synth.*, 6 (1960) 218.