

Journal of Organometallic Chemistry, 440 (1992) 233–242
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 23065

Le (chlorodiisopropyl)silyl fluorenyllithium: un équivalent synthétique du diisopropyl(fluorenylidène)silène

C. Couret, J. Escudié, G. Delpon-Lacaze et J. Satgé

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, URA 477 CNRS, Université Paul Sabatier,
 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse (France)*

(Reçu le 26 octobre 1991; révisé le 4 décembre 1991)

Abstract

The metalation of chlorodiisopropylfluorenylsilane **1** with *n*-butyllithium leads to the α -silyllithio compound **3**. Compound **3** has a surprising stability and does not afford the diisopropyl(fluorenylidene)silene but behaves as its synthetic equivalent; *i.e.* it is a useful reagent for "Wittig–Peterson" reactions with various carbonyl compounds leading readily to diisopropylsilanone and fluorenylidene derivatives.

Résumé

La métallation du chlorodiisopropylfluorenylsilane **1** par le *n*-butyllithium conduit à l' α -silyllithien **3**. **3**, qui présente une étonnante stabilité, ne donne pas le diisopropyl(fluorénylidène)silène mais peut être utilisé comme son équivalent synthétique. Il constitue par exemple un excellent réactif pour des réactions de "Wittig–Peterson" avec divers dérivés carbonyles. Conduisant facilement à la diisopropylsilanone et à des composés de la série fluorénylidène.

Introduction

Depuis la synthèse du premier silène >Si=C< par Brook en 1981 [1], les "alcènes organométalliques" du Groupe 14 ont connu un essor considérable. Cependant malgré de nombreux travaux, les espèces stables à l'état monomère sont peu nombreuses; en effet, à ce jour, on ne relève dans la littérature que quelques silènes [1] et germènes [2] et seulement 2 stannènes [3].

Bien que ces dérivés soient le plus souvent stabilisés par l'encombrement stérique des substituants portés par le métal et le carbone, il a été clairement établi que plusieurs germènes sont également stabilisés par une délocalisation électronique $p\pi-p\pi$ entre la double liaison germanium-carbone et le groupement fluorène [2b]; ce même groupe s'est également révélé très efficace dans la stabilisation de phospho-alcènes -P=C< [4] et de borènes -B=C< [5].

Dans le domaine des silènes, un tel mode de stabilisation n'a jamais été mis en évidence, le seul silène substitué sur le carbone fonctionnel par un groupement

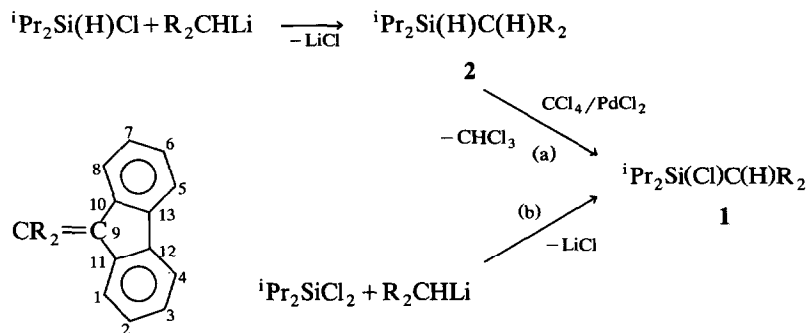
aromatique $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}=\text{C}(\text{Mes})\text{OSiMe}_3$ [1d] se dimérisant lentement à la température ambiante. Signalons toutefois la synthèse récente du silène $\text{Mes}_2\text{Si}=\text{CPh}_2$, obtenu dans la décomposition photochimique d'un disilathiétane [1g] mais qui n'a pas été isolé.

Nous présentons ici une tentative de synthèse du diisopropyl(fluorenylidène)silène ${}^i\text{Pr}_2\text{Si}=\text{CR}_2$, l'introduction de 2 groupements isopropyles assez encombrants sur le silicium, pouvant par ailleurs contribuer à sa stabilisation.

Signalons que Barton, à partir d'une structure analogue plus encombrée (2 groupes tert-butyles sur le silicium), n'a pas obtenu le silène attendu [6].

Résultats et discussion

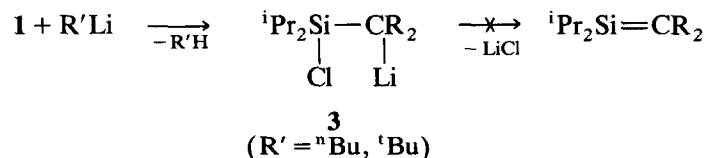
Le chlorodiisopropylfluorénylsilane **1**, précurseur potentiel du diisopropyl(fluorenylidène)silène, a été synthétisé par 2 voies légèrement différentes, soit par chloration du diisopropylfluorénylsilane **2**, lui-même obtenu à partir du chlorodiisopropylsilane et du fluorényllithium (voie a), soit par réaction directe entre le dichlorodiisopropylsilane et le fluorényllithium (voie b):



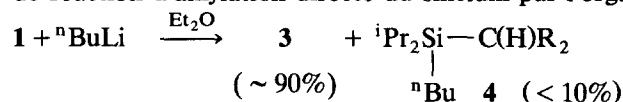
Les 2 voies conduisent au produit attendu avec un bon rendement; toutefois la voie b, bien que moins favorable *a priori*, en raison d'une gêne stérique plus importante, mais qui s'effectue en une seule étape, est préférable.

1 a été caractérisé par les méthodes physicochimiques classiques et en particulier par la RMN du ${}^{29}\text{Si}$ avec un déplacement chimique de 31.5 ppm.

La deshydrohalogénéation de **1** a été tentée à l'aide de 2 organolithiens différents (${}^n\text{BuLi}$ et ${}^t\text{BuLi}$) et dans divers solvants (THF, éther, hexane); nous n'avons jamais observé la formation du silène attendu, mais exclusivement celle du dérivé lithié **3**.



Le meilleur rendement en **3** est obtenu en utilisant le n-butyllithium au sein de l'éther bien que dans ces conditions il apparaisse un faible pourcentage (< 10%) de réaction d'alkylation directe du silicium par l'organolithien:

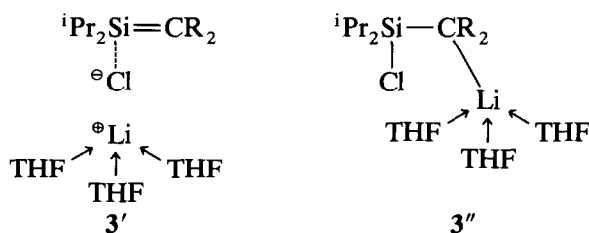


3 se présente sous la forme de cristaux jaune-orangé qu'il n'a pas été possible d'isoler totalement purs en raison de leur extrême sensibilité à l'hydrolyse et à l'oxydation; leur pureté est toutefois suffisante pour en étudier la réactivité.

La RMN ^1H indique clairement que **3** est complexé par plusieurs molécules de solvants (par exemple 3 molécules de THF); cette complexation est également observée en RMN du ^7Li : -9.7 (signal large), complexé par le THF, au lieu de -11.3 (signal fin), non complexé au sein de l'hexane.

La RMN du ^{29}Si rend également compte de ce phénomène: $+26$ ppm pour le complexe $\mathbf{3} \cdot 3\text{THF}$ contre 0.8 ppm pour **3** non complexé.

On peut *a priori* envisager deux structures possibles pour **3**. L'une, **3'**, à silicium pentavalent tétracoordonné, pouvant être considérée comme un adduit $\mathbf{3} \cdot \text{LiCl}$, le fragment $\text{Li}(\text{THF})_3$ étant coordonné au chlore, l'autre **3''**, à silicium tétravalent tétracoordonné, le fragment $\text{Li}(\text{THF})_3$ restant lié au carbone:

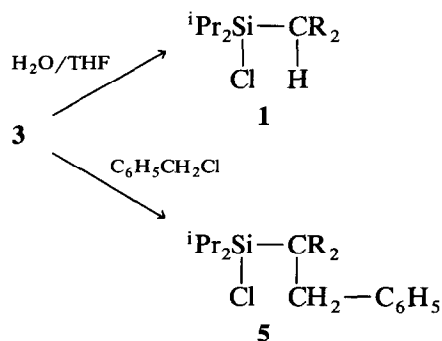


Une structure de type **3'** a été rapportée récemment par Klingebiel *et al.*, pour le dérivé obtenu dans la réaction entre le n-butyllithium et un fluoroaminosilane, et l'analyse cristallographique a montré qu'il s'agissait d'un adduit iminosilane/ LiF ; par contre le dérivé sodé isologue présente une structure du type **3''**, l'atome de sodium restant lié à l'atome d'azote [7].

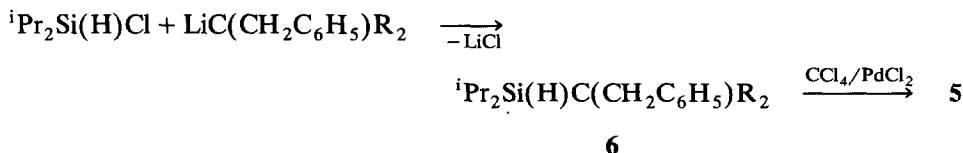
Dans notre cas, le spectre de RMN ^{13}C de **3** indique la présence d'un signal large à 10.2 ppm qui peut être attribué au carbone C-Li, ce qui semble en faveur d'une structure de type **3''**.

Cette structure est également confortée par l'étude de la réactivité de **3** qui donne facilement des réactions de substitutions nucléophiles ou des réactions d'addition-élimination mettant en jeu la liaison carbone-lithium.

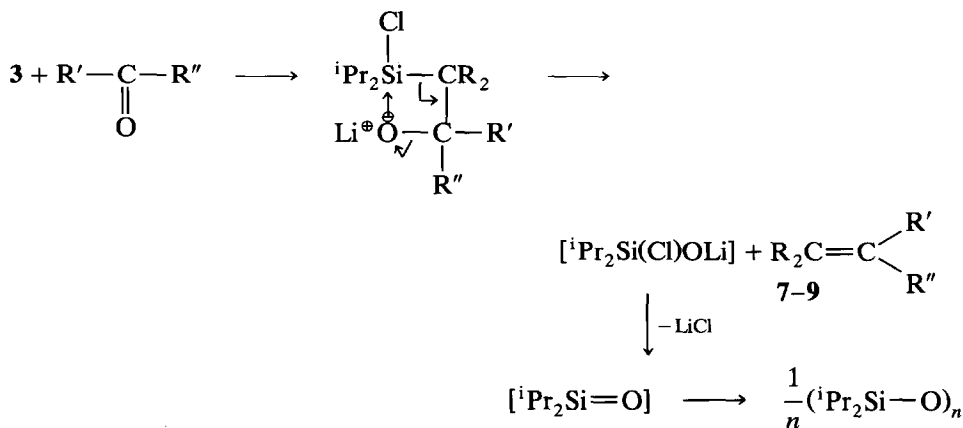
Ainsi **3** réagit spontanément et quantitativement avec l'eau et le chlorure de benzyle pour conduire à **1** et **5**.



5 a pu par ailleurs être comparé à un échantillon préparé indépendamment à partir du diisopropylchlorosilane et du benzylfluorényllithium conduisant à l'hydrosilane 6 puis chloration de 6 par CCl_4 en présence de chlorure de palladium:



Avec les aldéhydes (benzaldéhyde, isovaléraldéhyde) et une cétone non éno-lisable (fluorénone), 3 donne d'intéressantes réactions d'addition-élimination de type "Wittig-Peterson":



7: $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}'' = \text{H}$

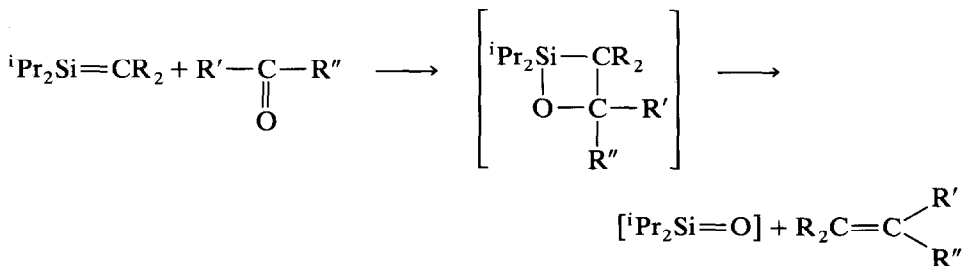
8: $\text{R}' = (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2$, $\text{R}'' = \text{H}$

9: $\text{R}'\text{R}''\text{C} = \text{R}_2\text{C}$

A l'inverse de nombreuses réactions de Peterson, l'élimination, facilitée ici par le fort caractère électrophile du silicium substitué par un atome de chlore, a lieu spontanément, l'hydrolyse du milieu réactionnel n'est pas nécessaire et les rendements en alcènes sont élevés.

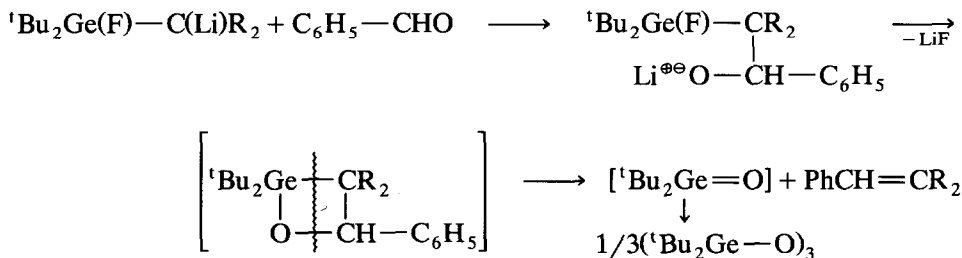
La diisopropylsilanone formée dans cette réaction s'oligomérisé en cyclosiloxanes $({}^i\text{Pr}_2\text{SiO})_n$, parmi lesquels le dérivé majoritaire a été identifié au 2,2,4,4,6,6-hexaisopropylcyclotrisiloxane $({}^i\text{Pr}_2\text{SiO})_3$ déjà décrit par Klingebiel *et al.* [8].

La formation de la diisopropylsilanone et de l'alcène pourrait également résulter d'une décomposition $[4 \rightarrow 2 + 2]$ d'un silaoxétane intermédiaire, qui constituerait formellement le produit d'addition du dérivé carbonyle au silène:



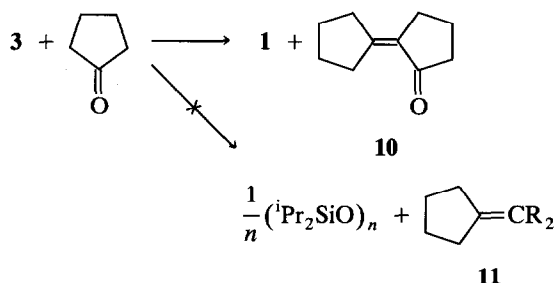
Il est en effet bien établi que les silènes réagissent avec les aldéhydes et les cétones pour former des silaoxétanes qui généralement se décomposent en silanone et alcène [9].

Soulignons en effet l'analogie de ces réactions d'addition-élimination avec celle observée dans notre laboratoire à partir d'un α -germyllithien et du benzaldéhyde [2d]:

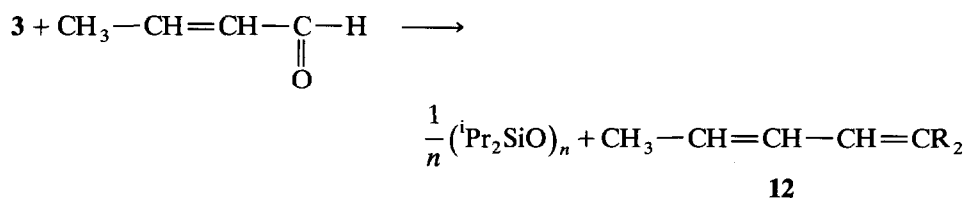


Cependant dans cette dernière réaction et à l'inverse de résultats que nous présentons ici, la formation d'un métallaoxétane intermédiaire a été clairement mise en évidence [2d].

Avec une cétone énoisable telle que la cyclopentanone, **3** conduit comme attendu à **1** et au dérivé d'aldo-crotonisation **10**:



A partir d'un aldéhyde α,β -éthylénique tel que le crotonaldéhyde, nous avons observé normalement la formation du diène conjugué correspondant:



La plupart des composés obtenus dans les réactions entre **3** et divers dérivés carbonylés ont été synthétisés indépendamment par une réaction de Peterson classique, à partir du triméthylsilylfluorène, ces dernières synthèses nécessitant toutefois une réaction d'hydrolyse:

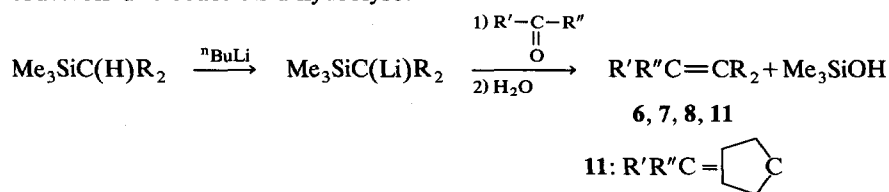


Tableau 1

Spectroscopie de RMN ^a

	¹ H	⁷ Li	¹³ C	²⁹ Si
1	0.63–1.06 (m, 14H, ⁱ Pr); 4.24 (s, 1H, CH) 7.29–7.93 (m, 8H, H arom.)		13.3 (CH, ⁱ Pr); 16.6 (CH ₃ , ⁱ Pr); 17.4 (CH ₃ , ⁱ Pr); 44.3 (C ₉); 120.1 (C ₄ /C ₅); 125.1 (C ₁ /C ₈); 126.3, 126.5 (C ₂ /C ₃ /C ₆ /C ₇); 141.1 (C ₁₂ /C ₁₃); 143.4 (C ₁₀ /C ₁₁)	+ 30.7
2	0.91–1.03 (m, 14H, ⁱ Pr); 4.12 (s, 1H, Si-H); 4.24 (s, 1H, CH); 7.40–8.04 (m, 8H, H arom.)	IR: ν(Si-H) 2102 cm ⁻¹	10.3 (CH, ⁱ Pr); 18.9 (CH ₃ , ⁱ Pr); 19.3 (CH ₃ , ⁱ Pr); 37.5 (C ₉); 120.2 (C ₄ /C ₅); 124.4 (C ₁ /C ₈); 125.7, 126.5 (C ₂ /C ₃ /C ₆ /C ₇); 140.9 (C ₁₂ /C ₁₃); 145.8 (C ₁₀ /C ₁₁)	+ 10.6
3	(solvant C ₆ D ₆ + CD ₂ Cl ₂) 0.40–1.30 (m, 14H, ⁱ Pr); 6.79–8.37 (m, 8H, H arom.)	- 11.3 (3-THF: - 9.7)	10.2 (C ₉); 14.2 (CH, ⁱ Pr); 17.6 (CH ₃ , ⁱ Pr); 18.2 (CH ₃ , ⁱ Pr); 120.5 (C ₄ /C ₅); 124.9 (C ₁ /C ₈); 126.6, 127.1 (C ₂ /C ₃ /C ₆ /C ₇); 142.0 (C ₁₂ /C ₁₃); 144.4 (C ₁₀ /C ₁₁)	+ 0.8 (3-THF: + 26.0)
4	0.53–1.64 (m, 23H, ⁱ Pr et Bu); 4.14 (s, 1H, CH); 7.11–7.91 (m, 8H, H arom.)		10.0 (CH ₂ , Bu); 11.2 (CH, ⁱ Pr); 13.8 (CH ₃ , Bu); 16.1 (CH ₃ , ⁱ Pr); 16.6 (CH ₃ , ⁱ Pr); 26.8 (CH ₂ , Bu); 27.3 (CH ₂ , Bu); 138.4 (CH); 119.9 (C ₄ /C ₅); 124.3 (C ₁ /C ₈); 125.3, 126.0 (C ₂ /C ₃ /C ₆ /C ₇); 140.8 (C ₁₂ /C ₁₃); 146.2 (C ₁₀ /C ₁₁)	+ 8.1
5	0.45–1.04 (m, 14H, ⁱ Pr); 3.86 (s, 2H CH ₂); 6.37–7.96 (m, 13H, CR ₂ et Ph)		12.4 (CH, ⁱ Pr); 16.1 (CH ₃ , ⁱ Pr); 17.0 (CH ₃ , ⁱ Pr); 37.3 (CH ₂); 56.4 (C ₉); 118.4 (C ₄ /C ₅); 124.1 (<i>p</i> -C, Ph); 124.7, 124.9 (C ₂ /C ₃ /C ₆ /C ₇); 125.4 (<i>m</i> -C, Ph); 127.7 (<i>o</i> -C, Ph); 135.2 (<i>i</i> -C, Ph); 139.7 (C ₁₂ /C ₁₃); 144.3 (C ₁₀ /C ₁₁)	+ 29.2

6	0.48–1.07 (m, 14H, ¹ Pr); 3.75 (s, 2H, CH ₂); 3.98 (s, 1H, SH), 6.42–7.76 (m, 13H, CR ₂ et Ph)	IR: ν(Si–H): 2096 cm ⁻¹	11.1 (CH, ¹ Pr); 19.0 (CH ₃ , ¹ Pr); 20.5 (CH ₃ , ¹ Pr); 40.2 (CH ₂); 49.8 (C ₉); 119.9 (C ₄ /C ₅); 124.6 (C ₁ /C ₈); 125.6 (<i>p</i> -C, Ph); 125.7, 126.1 (C ₂ /C ₃ /C ₆ /C ₇); 127.0 (<i>m</i> -C, Ph); 129.2 (<i>o</i> -C, Ph); 137.4 (<i>i</i> -C, Ph); 140.7 (C ₁₂ /C ₁₃); 147.7 (C ₁₀ /C ₁₁);	+ 13.6
8	1.10 (d, ³ J(H–H) = 6.4 Hz, 6H, CH ₃) 2.01 (sept., 1H, CH); 2.76 (d, d, ³ J(H–H) = 6.4 Hz, 2H, CH ₂); 6.80 (t, ³ J(H–H) = 6.4 Hz, 1H, CH=) 7.14–8.0 (m, 8H, CR ₂)		22.8 (CH ₃); 29.4 (CH); 38.5 (CH ₂); 119.5 (CH=); 119.7, 119.9, 125.1, 126.9, 127.4, 127.7; 130.3, 135.9, 137.7, 138.6, 139.5, 140.9 (C ₁ –C ₁₃ , CR ₂)	
11	1.92 (m, 4H, CH ₂); 3.08 (m, 4H, CH ₂ –C≡); 7.19–7.91 (m, 8H, CR ₂)		26.7 (CH ₂); 35.4 (CH ₂ –C≡); 119.5 (C ₄ /C ₅); 124.3 (C ₁ /C ₈); 126.4, 126.9 (C ₂ /C ₃ /C ₆ /C ₇); 139.3, 139.5 (C ₁₀ /C ₁₁ /C ₁₂ /C ₁₃); 151.9 CH ₂ –C≡	
12	2.02 (d, d, ³ J(H–H) = 6.8 Hz, ⁴ J(H–H) = 1.5 Hz, 3H, CH ₃); 6.30 (q, d, ³ J(H–H) = 6.8 Hz, ⁴ J(H–H) = 1.5 Hz, 1H, CH ₃ –CH)		19.2 (CH ₃); 119.6, 119.9, 124.9, 125.4, 126.8, 126.9, 127.5, 127.6, 128.2, 132.6, 133.5, 137.7, 140.7 (C=CH–CH=CR ₂)	

^a δ (ppm); solvant CDCl₃; ¹H, ¹³C et ²⁹Si référence TMS; ⁷Li référence Li₂O.

Avec la cyclopentanone, contrairement à la réaction effectuée à partir de **3**, l'alcène attendu, **11**, a été obtenu exclusivement. Cette différence doit être liée à la présence du chlore sur le silicium qui rend le carbanion **3** plus dur et oriente son attaque sur l'atome d'hydrogène en α du C=O, centre dur de la cyclopentanone.

Partie expérimentale

Toutes les manipulations ont été effectuées dans des conditions rigoureusement anhydres et en atmosphère d'azote ou d'argon. Les spectres ont été tracés sur les appareils suivants: RMN ^1H : Bruker AC 80 (80.13 MHz) et Bruker AC 200 (200.13 MHz); ^7Li : Bruker AC 200 (77.78 MHz); ^{13}C : Bruker AC 200 (50.32 MHz), ^{29}Si : Bruker AC 200 (39.76 MHz); IR: Perkin Elmer 1600 FT; masse: Nermag R 10-10 H (IE, 70 eV); les points de fusion ont été déterminés sur un appareil Reichert; les analyses élémentaires, effectuées à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse (France), sont concordantes.

Chlorodiisopropylfluorénysilane 1

(a) *A partir du dichlorodiisopropylsilane.* Une solution de fluorényllithium préparée à partir de 30 ml de $^n\text{BuLi}$ (1.6 M dans l'hexane) et de 7.84 g (47 mmol) de fluorène dans 50 ml d'éther anhydre est ajoutée goutte à goutte à -70°C , à 8.74 g (47 mmol) de dichlorodiisopropylsilane [10] en solution dans 50 ml de même solvant. Le mélange réactionnel revenu lentement à la température ambiante est filtré puis les solvants sont chassés sous pression réduite; le résidu solide est recristallisé dans le pentane, ce qui permet d'isoler 11.38 g de cristaux incolores de **1** (Rdt: 77%); P.F.: $68-69^\circ\text{C}$.

(b) *A partir du chlorodiisopropylsilane.* Selon un processus expérimental identique à celui décrit précédemment, le diisopropylfluorénysilane **2** a été préparé à partir de 3.05 g (20 mmol) de chlorodiisopropylsilane [11] et de la quantité stoechiométrique de fluorényllithium. On obtient ainsi 4.09 g de **2** brut (IR, $\nu(\text{Si-H})$: 2102 cm^{-1}) qui est ensuite dissous dans 50 ml de CCl_4 puis chauffé en tube scellé en présence de 0.1 g de PdCl_2 , à 150°C pendant 15 heures. Après évaporation du solvant et recristallisation du résidu dans le pentane, on isole 3.84 g de **1** (Rdt 61%).

(Chlorodiisopropyl)silylfluorenyllithium 3

Les solutions de **3**, utilisées pour l'étude de sa réactivité, ont été préparées à partir de 0.50 g (1.6 mmol) de **1** et de la quantité stoechiométrique de *n*-butyllithium dans 10 ml d'éther anhydre. L'analyse des solutions standard ainsi obtenues indique la formation de **3** (90%) et de **4** (10%). L'addition de 2 équivalents de *n*-butyllithium à **1** conduit exclusivement à **4** qui a été isolé après le traitement habituel; **4**: 0.45 g (Rdt: 84%); PF: $76-78^\circ\text{C}$.

Lors de l'étude de la réactivité de **3**, les différents réactifs sont ajoutés en quantité stoechiométrique, en solution dans l'éther à -78°C . Après retour à la température ambiante, le mélange réactionnel est analysé après filtration et évaporation des solvants.

Réactions à partir du triméthylsilylfluorène

Les solutions de triméthylsilylfluorényllithium, utilisées pour les réactions de Peterson ont été préparées à partir de 1.0 g de triméthylsilylfluorène (4.2 mmol) [12] et de la quantité stoechiométrique de n-butyllithium dans 20 ml d'éther.

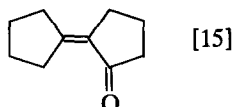
Les différents réactifs sont ajoutés ensuite en quantité stoechiométrique en solution dans l'éther à -78°C . Après retour à la température ambiante, le chlorure de lithium est éliminé par filtration, les solvants chassés sous vide et le résidu dissous dans un minimum de pentane. Les dérivés solides sont isolés et analysés après cristallisation à froid. Les dérivés liquides sont identifiés par co-injection cpv avec des échantillons préparés indépendamment. Les rendements des réactions de "Wittig-Peterson" sont quasi-quantitatifs.

Tableau 2

Spectrométrie de masse (IE 70 eV)

	<i>m/e</i>	Principaux fragments	Intensité relative (%)		<i>m/e</i>	Principaux fragments	Intensité relative (%)
1	314	<i>M</i>	39	5	404	<i>M</i>	25
	165	R_2CH	58		255	$\text{R}_2\text{CCH}_2\text{Ph}$	19
	149	$^i\text{Pr}_2\text{SiCl}$	32		254	R_2CCHPh	34
	121	$^i\text{PrSi}(\text{Me})\text{Cl}$	74		178	R_2CCH_2	18
	93	Me_2SiCl	100		165	R_2CH	11
	79	MeSiHCl	21		149	$^i\text{Pr}_2\text{SiCl}$	40
2	280	<i>M</i>	62	6	121	$^i\text{PrSi}(\text{Me})\text{Cl}$	84
	237	$^i\text{PrSi}(\text{H})\text{CHR}_2$	17		93	Me_2SiCl	100
	195	R_2CHSiH_2	19		91	CH_2Ph	8
	165	R_2CH	67		79	MeSiHCl	27
	115	$^i\text{Pr}_2\text{SiH}$	43		370	<i>M</i>	30
	87	$^i\text{PrSi}(\text{Me})\text{H}$	58		255	$\text{R}_2\text{CCH}_2\text{Ph}$	23
	73	$^i\text{PrSiH}_2$	79		254	R_2CCHPh	50
	59	Me_2SiH	100		178	R_2CCH_2	13
	45	MeSiH_2	35		165	R_2CH	19
	43	^iPr	12		115	$^i\text{Pr}_2\text{SiH}$	29
					91	CH_2Ph	9
4	336	<i>M</i>	13	8	87	$^i\text{PrSi}(\text{Me})\text{H}$	70
	279	<i>M</i> - Bu	3		73	$^i\text{PrSiH}_2$	96
	171	$^i\text{Pr}_2\text{SiBu}$	64		59	Me_2SiH	100
	165	R_2CH	25		45	MeSiH_2	34
	129	$^i\text{PrSi}(\text{H})\text{Bu}$	46		234	<i>M</i>	29
	115	$^i\text{Pr}_2\text{SiH}$	59		191	$\text{R}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$	75
	87	$^i\text{PrSi}(\text{Me})\text{H}$	73		178	$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	48
	73	$^i\text{PrSiH}_2$	82		165	R_2CH	100
	59	Me_2SiH	100		232	<i>M</i>	2
	43	^iPr	14		205	$\text{R}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$	32
					191	$\text{R}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$	100
				11	165	R_2CH	31
					218	<i>M</i>	45
					203	$\text{R}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}$	36
					178	$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	82
					165	R_2CH	100

Les dérivés déjà connus isolés dans ce travail: $C_6H_5CH=CR_2$ [13], $R_2C=CR_2$ [14],



se sont révélés identiques à ceux décrits dans la littérature.

Les caractéristiques physico-chimiques des dérivés nouveaux sont consignées dans le tableau ci-après.

Bibliographie

- 1 (a) A.G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst et R.K. Kallury, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 191; (b) A.G. Brook, S.C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. Krishna, M.R. Kallury, Y.C. Poon, Y.M. Chang et W. Wong-Ng, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 5667; (c) A.G. Brook, K.D. Safa, P.D. Lickiss et K.M. Baines, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 4338; (d) A.G. Brook et H.J. Wessely, *Organometallics*, 4 (1985) 1487; (e) N. Wiberg et G. Wagner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 1005; (f) N. Wiberg, G. Wagner et G. Müller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 229; (g) K. Kabeta, D.R. Powell, J. Hanson et R. West, *Organometallics*, 10 (1991) 827; (h) K.M. Baines, A.G. Brook, R.R. Ford, P.D. Lickiss, A.K. Saxena, W.J. Chatterton, J.F. Sawyer et B.A. Behnam, *Organometallics*, 8 (1989) 693.
- 2 (a) C. Couret, J. Escudié, J. Satgé et M. Lazraq, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 4411; (b) M. Lazraq, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, M. Dräger et R.A. Dammel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 828; (c) H. Meyer, G. Baum, W. Massa et A. Berndt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 798; (d) M. Lazraq, C. Couret, J. Escudié, J. Satgé et M. Soufiaoui, *Polyhedron*, 10 (1991) 1153; (e) G. Anselme, J. Escudié, C. Couret et J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, 403 (1991) 93.
- 3 A. Berndt, H. Meyer, G. Baum, W. Massa et S. Berger, *Pure Appl. Chem.*, 59 (1987) 1011; H. Meyer, G. Baum, W. Massa, S. Berger et A. Berndt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 546.
- 4 T.A. van der Knapp et F. Bickelhaupt, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 915; V.D. Romanenko, A.V. Ruban, M.I. Povolotskii, L.K. Polyachenko et L.N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.*, 56 (1986) 1186.
- 5 B. Glaser et H. Nöth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 416; B. Glaser, E. Hanecker, H. Nöth et H. Wagner, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 659.
- 6 T.J. Barton et C.R. Tully, *J. Organomet. Chem.*, 172 (1979) 11.
- 7 D. Stalke, U. Pieper, S. Vollbrecht et U. Klingebiel, *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (1990) 1513.
- 8 O. Graalman, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase et G.M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 2988.
- 9 G. Raabe et J. Michl, *Chem. Rev.*, 85 (1985) 419.
- 10 M. Weidenbruch, W. Schiffer, G. Haegele et W. Peters, *J. Organomet. Chem.*, 90 (1975) 145.
- 11 F. Metras, J.C. Lahournere et J. Valade, *J. Organomet. Chem.*, 29 (1971) 41.
- 12 H. Gilman, R.A. Benkeser et G.E. Dunn, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 1689.
- 13 M. Neuenschwander, R. Vögeli, H.P. Fahrni, H. Lehmann et J.P. Ruder, *Helv. Chim. Acta*, 60 (1977) 1073.
- 14 R.C. Fuson et H.D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 895.
- 15 O. Wallach, *Chem. Ber.*, 29 (1896) 2963.