

NOUVELLE MÉTHODE DE CRÉATION DE LA LIAISON SILICIUM-CARBONE À PARTIR DE CHLOROSILANES

VIII. C-SILYLATION D'ALDEHYDES ET DE CÉTONES α -ÉTHYLÉNIQUES

R. CALAS, J. DUNOGUÈS ET M. BOLOURTCHIAN*

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire de Chimie des Composés organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 33-Talence (France)

(Reçu le 1 août 1970)

SUMMARY

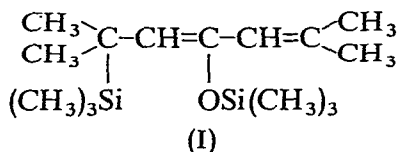
The trimethylchlorosilane/magnesium/hexamethylphosphoric triamide system reacts with various α -ethylenic aldehydes and ketones to give the 1,4-addition compound of two trimethylsilyl groups. This, after hydrolysis, leads to aldehydes and ketones, C-silylated in β position with respect to the carbonyl group. The corresponding alcohols have been prepared.

RÉSUMÉ

Le système triméthylchlorosilane/magnésium/hexaméthylphosphorotriamide réagit sur divers aldéhydes et cétones α -éthyléniques en donnant le dérivé d'addition de deux groupes triméthylsilyle en 1,4 du système conjugué qui, par hydrolyse, conduit aux aldéhydes et cétones C-siliciés en β du groupe carbonyle. Les alcools correspondants ont été préparés.

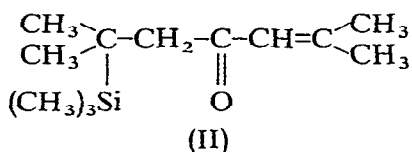
INTRODUCTION

Au cours d'un travail préliminaire¹ nous avons montré que le triméthylchlorosilane réagissait avec la phorone, en présence de magnésium et au sein d'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT) pour donner le dérivé d'addition de deux groupes $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ en 1,4 du système conjugué, de formule :



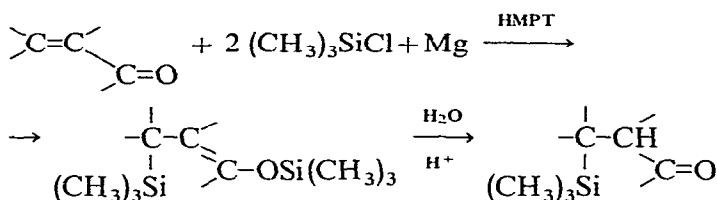
* Avec la collaboration technique de Jacqueline Gerval.

L'hydrolyse de (I) avait permis de préparer la cétone correspondante :



constituant le premier exemple de *C*-silylation directe d'une cétone non aromatique à partir d'un chlorosilane.

Ce travail présente l'extension à divers aldéhydes et cétones des premiers résultats obtenus. Le schéma réactionnel général est le suivant :



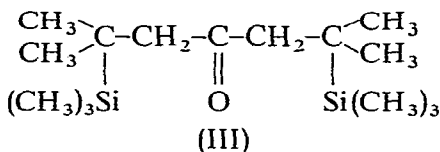
Le système carbonyle α -éthylénique est transformé en un système carbonyle silicié en β du >C=O , avec d'excellents rendements.

La réaction a été effectuée avec la benzalacétone, la benzalacétophénone, l'aldéhyde cinnamique, la diméthyl-2,6 triméthylsilyl-2 heptène-5 one-4 (II) et reprise avec la phorone.

Le travail effectué appelle les remarques suivantes :

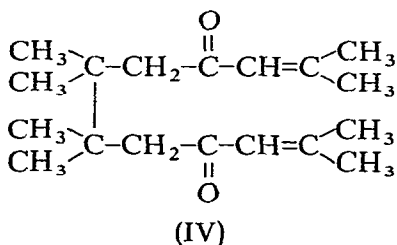
(i). Dans le cas de l'aldéhyde cinnamique, nous avons réalisé le premier exemple de *C*-silylation directe d'un aldéhyde α -éthylénique à partir d'un chlorosilane.

(ii). Avec le composé (II) nous avons obtenu la cétone disiliciée de formule :



Ce dérivé très symétrique présente un spectre RMN très simple.

(iii). Avec la phorone, nous avons précédemment préparé (II) avec un rendement global de 60%. Nous avons pu atteindre 75% en opérant dans des conditions plus douces et surtout nous avons identifié, après hydrolyse, un composé solide qui se forme en quantité importante lorsqu'on opère à température élevée ; il s'agit du dérivé de duplication réductrice de la phorone par l'un des atomes de carbone en β du carbonyle :

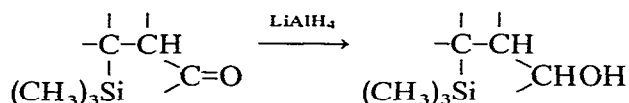


S. Cabani et G. Conti² pensent qu'il se forme une certaine quantité de (IV) lors de la réduction polarographique de la phorone à potentiel contrôlé mais, il semble que, jusqu'ici, aucun mode de préparation pratique de ce composé n'ait été proposé. Nous avons observé la formation de dérivés de duplication de ce type avec la benzalacétophénone.

Ceci n'est pas surprenant puisque, notamment, la cyclohexène-2 one (avec $\text{Mg}-\text{CH}_3\text{COOH}$)³ et la benzalacétophénone (avec $\text{Zn}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{CH}_3\text{COOH}$)⁴ peuvent donner des dérivés de duplication semblables.

(iv). Seuls les dérivés carbonylés (siliciés ou non) obtenus après hydrolyse ont été isolés. Les énoxysilanes C-siliciés intermédiaires de type (I) ne présentant dans cette étude que peu d'intérêt, nous avons seulement préparé celui de la phorone, (I), afin de vérifier sa structure, et en vue de l'étude du mécanisme réactionnel. Dans les autres cas nous avons simplement constaté la présence de tels dérivés par IR et RMN, mais sans les isoler.

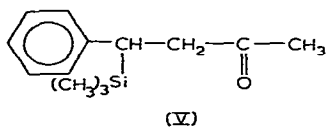
(v). Tous les dérivés carbonylés C-siliciés préparés ont été quantitativement hydrogénés en alcools correspondants par l'hydrure de lithium-aluminium :



RÉSULTATS

1. Silylation de la benzalacétone

Dans un ballon muni d'une ampoule à brome, d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à reflux, nous introduisons 2.4 g (0.1 atome-g) de magnésium en poudre, 110 ml d'HMPT et 32.5 g (0.3 mole) de triméthylchlorosilane. Nous ajoutons ensuite, goutte à goutte, 14.6 g (0.1 mole) de benzalacétone en solution dans 30 ml d'HMPT : une réaction exothermique se produit et l'addition est réglée de manière à ne pas dépasser 50° dans le milieu réactionnel (durée de la coulée : 2 h environ). Le mélange est maintenu à 50° 1 h supplémentaire, puis porté à 60°, toujours sous agitation, jusqu'à ce que le magnésium ait disparu (6 h environ). Le milieu réactionnel est ensuite hydrolysé dans un bécher contenant de l'eau glacée et de l'éther, la phase étherée lavée jusqu'à neutralité, l'éther éliminé. Le résidu est essentiellement constitué d'un mélange d'énoxysilane C-silicié et de la cétone attendue. L'hydrolyse est alors reprise à 50°, en milieu homogène dans l'alcool avec quelques ml d'eau et 2 à 3 gouttes d'HCl concentré afin d'opérer à pH 1. Au bout de 24 h, le milieu est neutralisé et l'alcool éliminé sous vide. Après extraction à l'éther, la phase organique est à nouveau lavée, séchée et distillée. Nous recueillons alors 19 g (Rdt. 86%) de phényl-1 triméthylsilyl-1 butanone-3 (Éb. 105°/1 mm) :

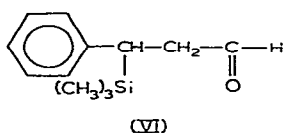


2. Silylation de l'aldéhyde cinnamique

Nous avons opéré dans les mêmes conditions que ci-dessus (toutefois, l'HMPT

est introduit en totalité dans le ballon, l'aldéhyde cinnamique étant coulé à l'état pur), mais la première partie de l'opération (durée de la coulée et première heure de chauffage) a été effectuée à une température de 40° afin de limiter la formation de produits de duplication.

Nous avons obtenu le phényl-1 triméthylsilyl-1 propanal-3 (Rdt. 65%) :



et environ 20% de produits plus lourds.

3. Silylation de la phorone

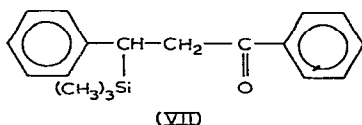
Dans les mêmes conditions que pour l'aldéhyde cinnamique nous avons obtenu la diméthyl-2,6 triméthylsilyl-2 heptène-5 one-4 (II) avec un rendement de 75%. Le produit de duplication (IV) est isolé ici en faible quantité (15%). En opérant comme nous l'avions indiqué précédemment¹ il se forme environ 30% de ce composé.

4. Silylation de (II)

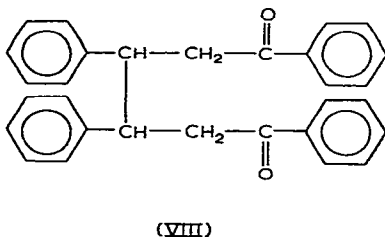
Nous avons opéré comme pour la benzalacétone et isolé (III) avec un rendement de 60%.

5. Silylation de la benzalacétophénone

Ici encore nous avons opéré comme pour le premier exemple et obtenu (VII) avec un rendement de 55% :



Lorsque nous avons terminé l'hydrolyse, nous avons observé la précipitation massive dans l'alcool de (VIII) (Rdt. brut 30%), dont la stéréochimie n'a pas été étudiée :

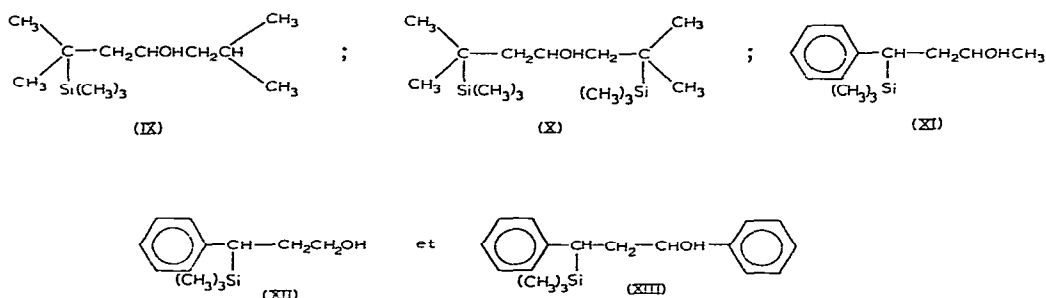


6. Préparation des alcools γ-C-siliciés

Les composés (II A)*, (II), (V), (VI) et (VII) ont été hydrogénés en alcools

* (II A) est la cétone siliciée saturée préparée par hydrogénation de (II)¹.

correspondants. Pour cela ils ont été traités par un excès d'hydruure de lithium aluminium pendant 18 h au reflux de l'éther. La réaction terminée, l'excès d'hydruure est détruit par de l'acétate d'éthyle, et le produit en solution dans l'éther est lavé à l'eau glacée acide jusqu'à passage à pH 3 puis à l'eau glacée jusqu'à neutralité. La phase étherée étant séchée, l'alcool est ensuite recueilli par distillation. Nous avons ainsi préparé :



avec des rendements de l'ordre de 90%.

TABLEAU I

CONSTANTES PHYSIQUES ET MICROANALYSES^a

Produits	Éb. [°C(mm)]	F. (°C)	n_D^{20}	d_4^{20}	Analyses trouvé (calc.) (%)		
					C	H	Si
(III)	105(2)		1.4594	0.870	62.86 (62.93)	11.97 (11.88)	19.52 (19.58)
(IV)		74 ^b			77.72 (77.70)	10.80 (10.79)	
(V)	105(1)		1.5060	0.949	70.67 (70.90)	8.84 (9.00)	12.60 (12.70)
(VI)	110(2)		1.5154	0.970	69.91 (69.90)	8.46 (8.73)	13.17 (13.59)
(VII)	155(1)	88 ^c			76.53 (76.59)	7.80 (7.80)	9.70 (9.92)
(VIII)		198 ^c			85.53 (86.12)	6.34 (6.22)	
(IX)	100(2)		1.4525	0.858	66.80 (66.66)	12.90 (12.96)	12.88 (12.96)
(X)	115(2)		1.4641	0.870	62.44 (62.50)	12.49 (12.50)	19.29 (19.44)
(XI)	130(2)		1.5110	0.946	70.31 (70.27)	9.86 (9.90)	12.60 (12.61)
(XII)	120(2)	51 ^b			69.24 (69.23)	9.59 (9.61)	13.01 (13.46)
(XIII)	162(1)	^d			75.72 (76.05)	8.29 (8.45)	9.71 (9.84)

^a Les produits (I) et (II) signalés précédemment ne figurent pas dans ce tableau. ^b Méthanol. ^c Éthanol.

^d Le produit très visqueux cristallise difficilement et le point de fusion n'a pu être précisé. ^e Ethanol-dioxyane.

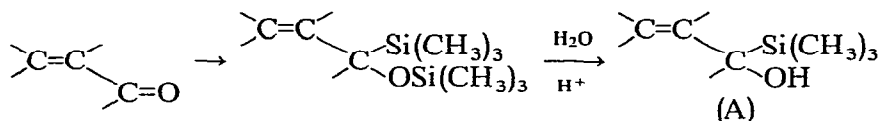
DISCUSSION

Les produits ont été identifiés par microanalyse, IR, RMN et spectrométrie de masse*. Leur pureté a été contrôlée par chromatographie en phase gazeuse.

L'identification des produits obtenus a permis de confirmer le mécanisme précédemment proposé¹.

En effet, plusieurs éventualités pouvaient être envisagées pour ces réactions (dont certaines sont très peu vraisemblables):

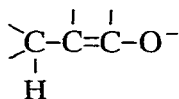
1. *Addition sur le groupe carbonyle de deux groupes triméthylsilyle*



Nous avons déjà rejeté cette hypothèse pour la phorone¹. Dans tous les autres cas la RMN est en désaccord avec la structure (A) et d'ailleurs en IR les produits obtenus ne possèdent pas de bande d'absorption caractéristique des vibrations $\nu(\text{O}-\text{H})$. Par contre nous observons, après hydrolyse, une bande d'absorption correspondant à la fréquence de vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$.

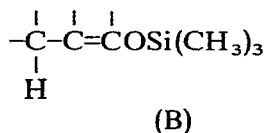
2. *Formation d'un ion énolate*

Stork⁵ a montré que l'action des métaux alcalins sur les cétones α -éthyléniques dans l'ammoniac liquide conduisait à la formation d'un ion énolate (proton pris à l'ammoniac):



Angibeaud, Larchevêque, Normant et Tchoubar⁶ ont également observé ce résultat inattendu en effectuant la métallation dans l'HMPT (au lieu de l'ammoniac liquide) qui donne aussi un proton.

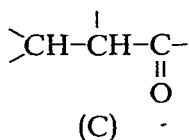
L'application d'un tel mécanisme à nos réactions aurait donné comme intermédiaire:



qui appellerait les remarques suivantes:

(a). Le système $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$ réagit très mal sur les α,β -én-1 oxysilanes non activés: nous devrions donc après hydrolyse recueillir des quantités importantes de la cétone saturée correspondante:

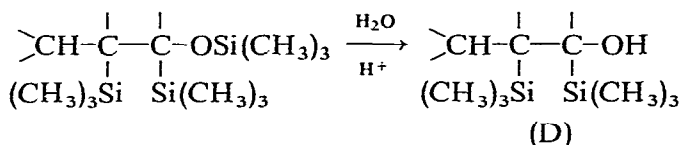
* Nous tenons ici à remercier MM. G. Bourgeois, Ingénieur de Recherches et M. Petraud (Institut du Pin, Faculté des Sciences de Bordeaux) pour la collaboration qu'ils nous ont apportée dans l'étude en spectrométrie de masse et RMN de nos produits.



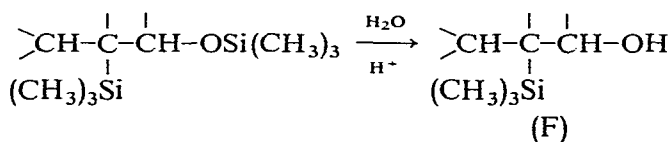
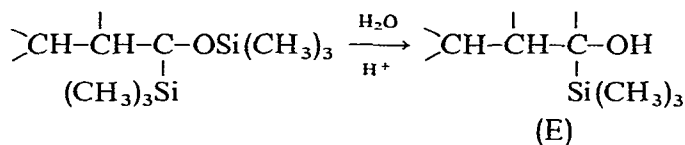
ce qui n'est pas le cas.

(b). En admettant que la réaction puisse se faire sur l'énolate (B) le produit final serait :

(i). Soit un composé disilicié [addition de deux groupes triméthylsilyle à la double liaison de (B) suivie d'hydrolyse] :

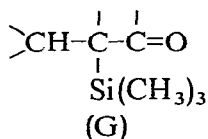


(ii). Soit un composé monosilicié :



Dans tous les cas cela donnerait finalement un alcool ou l'homologue C-silicié d'un alcool, ce qui ne correspond pas aux résultats obtenus.

(c). L'énolate (B) pourrait se réarranger et donner l'isomère :

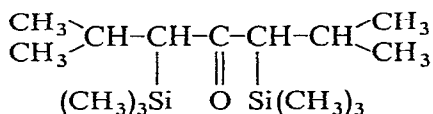


La microanalyse est en accord avec une telle structure et le spectre IR pourrait lui correspondre.

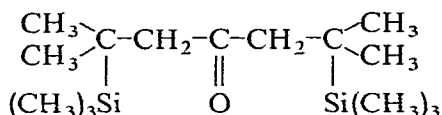
Toutefois cette hypothèse est peu vraisemblable en chimie organosilicique, le silicium présentant plus d'affinité pour l'oxygène que pour le carbone : il a d'ailleurs été notamment montré que l'action du triméthylchlorosilane sur des dérivés énolisables tels que l'acétylacétate d'éthyle, l'acétylacétone ou le malonate d'éthyle conduisait au composé O-silicié correspondant⁷. En outre, avec la phorone, le spectre RMN du produit monosilicié obtenu après hydrolyse est en accord avec (II) et en désaccord avec (G).

De plus, l'étude du dérivé de C-disilylation permet de choisir d'une manière incontestable :

la structure (G) correspond au composé suivant :



alors que la formule (III) est :

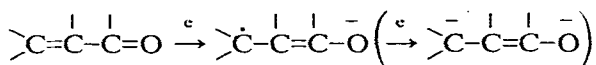


Le spectre RMN observé ici se compose de 3 singulets à environ δ 0.07, 0.93 et 2.16 ppm (spectre effectué en solution dans CCl_4 , référence interne CHCl_3 fixé à 7.26 ppm) d'intensités relatives respectivement de 9, 6 et 2. Ceci est en plein accord avec (III) mais ne peut en aucun cas être attribué au composé de structure (G).

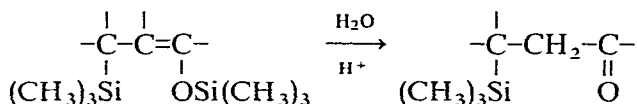
Avec les autres composés, les spectres RMN ne permettent pas de conclure avec la même netteté; toutefois il faut rappeler que Hamrick et Hauser⁸ retiennent, pour la métallation des cétones du type $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{R}$ un mécanisme faisant intervenir un dianion qui se rapproche de celui que nous avons retenu.

3. Addition en 1,4 du système conjugué

Il y aurait formation, en présence de magnésium d'un ion radical stabilisé par conjugaison (ou peut-être même d'un dianion):



L'ion radical pourrait fixer un groupe $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ puis en présence de magnésium se transformer en ion négatif fixant un deuxième groupe $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (le dianion subirait une double silylation en 1,4). Cela impose donc la formation de :



C'est cette interprétation que nous avons retenue, et cela pour plusieurs raisons :

(a). L'identification des produits obtenus est en accord avec les structures découlant du mécanisme proposé

Spectrométrie IR. Les composés de départ (benzalacétone, benzalacétophénone, aldéhyde cinnamique) possèdent deux bandes d'absorption $\nu(\text{C}=\text{C})$ et $\nu(\text{C}=\text{O})$ dont la fréquence est abaissée par rapport à la normale du fait de la conjugaison; les produits siliés ne possèdent plus de liaison éthylénique et la fréquence $\nu(\text{C}=\text{O})$ s'élève sensiblement comparativement à celle des produits de départ (Tableau 2). Ceci est en accord avec les formules (V), (VI) et (VII) issues du dernier mécanisme.

Pour la phorone la spectrométrie IR est en accord avec les formules (II) et (III): la fréquence $\nu(\text{C}=\text{O})$ s'élève lorsque l'on passe de la phorone (1675 cm^{-1} , $\text{>C}=\text{O}$ conjugué avec deux doubles liaisons) au produit C-monosilié (II) (1682 cm^{-1} ,

TABLEAU 2

	$\nu(\text{C=O})$ du produit de départ (cm^{-1})	$\nu(\text{C=O})$ du produit silicié obtenu après hydrolyse (cm^{-1})
Benzalacétone	1650-1690 (massif)	1722
Aldéhyde cinnamique	1675	1726
Benzalacétophénone	1668	1683

>C=O conjugué avec une double liaison) puis le produit *C*-disilicié (III) (1713 cm^{-1} , >C=O non conjugué).

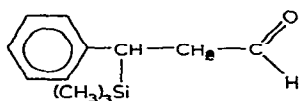
Rappelons que tous nos produits siliciés possèdent les trois bandes d'absorption caractéristiques des composés triméthylsiliciés $\delta_s(\text{Si-CH}_3)$ vers 1250 cm^{-1} , $r(\text{Si-CH}_3)$ vers $835\text{--}840\text{ cm}^{-1}$ et $750\text{--}760\text{ cm}^{-1}$.

Les spectres IR des alcools obtenus sont conformes à ceux que l'on peut attendre des dérivés (IX), (X), (XI), (XII) et (XIII).

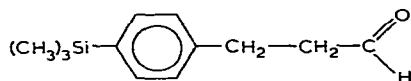
Spectrométrie RMN. Pour les dérivés de la phorone nous avons précédemment montré¹ l'accord de (I) et (II) avec les spectres RMN observés. Il en est de même pour (III), ce qui permet d'éliminer les formules isomères proposées (*cf.* p. 202).

Avec la benzalacétone, l'aldéhyde cinnamique et la benzalacétophénone: les spectres RMN sont en accord avec les formules (V), (VI) et (VII).

Avec le dérivé de l'aldéhyde cinnamique par exemple (spectre effectué dans CCl_4 , référence interne TMS), nous observons un massif autour $\delta\ 9.53\text{ ppm}$ (intensité relative 1, $-\text{CH=O}$), un massif entre 6.8 et 7.5 ppm (intensité relative 5, C_6H_5-), un massif autour de 4.33 ppm (intensité relative 3, >CH-CH_2), et un singulet à -0.06 ppm [intensité relative 9, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$]. Ceci est en accord avec la formule (VI) qui doit être retenue soit :



et permet de rejeter l'isomère *para*-silyl-substitué :



qui donnerait 4 signaux d'intensités relatives 1, 4, 4 et 9 avec un signal complexe pour les hydrogènes des deux groupes $-\text{CH}_2-$ ce qui n'est pas ici observé. Une telle hypothèse devait être envisagée dans le cadre du mécanisme que nous avons retenu, l'ion radical étant stabilisé par conjugaison :



Il aurait pu y avoir silylation en *para*, avec aromatisation du système quinonique par transfert d'hydrogène 1,5 comme nous l'avons observé pour la *C*-silylation de la

pivalophénone⁹, une telle réaction ayant également été observée dans la silylation du styrène¹⁰ et de l' α -méthylstyrène¹¹.

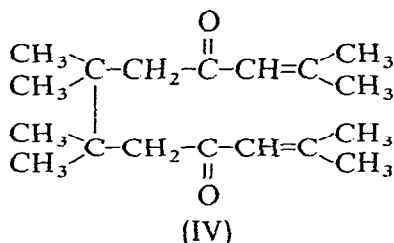
La même étude effectuée avec les dérivés siliciés de la benzalacétone et de la benzalacétophénone a permis de confirmer les structures (V) et (VII).

L'étude RMN des alcools obtenu après hydrogénation a permis de confirmer les formules (IX), (X), (XI), (XII), (XIII) et par conséquent les résultats précédents.

Spectrométrie de masse. En spectrométrie de masse nous avons retrouvé le pic moléculaire de tous nos produits siliciés carbonylés. L'étude de la fragmentation nous a permis de confirmer la structure des différents composés. Signalons que pour la plupart des alcools le pic moléculaire M est d'intensité très faible, par contre nous observons très visiblement le fragment de masse ($M-90$), la perte de triméthylsilanol étant très compréhensible pour des dérivés de ce type.

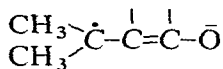
(b). *Il y a formation de dérivés de duplication*

Avec la phorone nous avons isolé un composé secondaire (F. 74°) dont le spectre RMN correspond à :



En effet, le spectre de ce composé (effectué dans CCl_4 , référence interne TMS), présente un massif centré à δ 5.98 ppm (intensité fixée conventionnellement égale à 1, $=\text{CH}-$), un singulet à 2.25 ppm (intensité relative 2, $-\text{CH}_2-$), deux doublets centrés vers 2.09 et 1.87 ppm [intensités relatives 3 et 3, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=$, les deux groupes méthyles ne sont pas ici équivalents et leurs hydrogènes sont couplés avec l'hydrogène éthylénique] et un singulet à 0.96 ppm [intensité relative 6, $(\text{CH}_3)_2\text{C}<$]. En spectrométrie de masse le signal le plus important apparaît pour une masse de 139 [masse moléculaire de (III) : 278] ce qui est normal pour un dérivé de duplication de ce type.

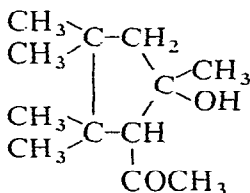
L'obtention de ce composé est un argument important en faveur de la formation, au cours de la réaction, de l'ion radical :



Ce résultat nous a conduit à modifier une des conclusions d'un travail antérieur¹² : au cours de l'étude de l'action du triméthylchlorosilane sur l'oxyde de mésityle, en présence de magnésium et dans le tétrahydrofurane, nous avons obtenu un produit $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Si}_2$ dont le spectre de masse présentait un signal très intense correspondant à une masse égale à la moitié de la masse moléculaire envisagée. Nous avons attribué à $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Si}_2$ la structure du dérivé *O*-disilié du pinacol correspondant à l'oxyde de mésityle par analogie avec ceux identifiés à partir d'autres cétones que nous avons étudiées.

Les résultats obtenus avec la phorone nous ont amenés à reprendre cette réaction ; nous avons alors constaté qu'il s'agissait d'un mélange donnant, par hydro-

lyse plusieurs composés. Il est possible que le pinacol attendu se forme, mais la duplication pourrait aussi se produire comme nous l'avons observé pour la phorone, une telle dicétone ayant déjà été obtenue à partir de l'oxyde de mésityle¹³. Il semblerait également qu'il se forme :



précédemment décrit^{14,15}.

CONCLUSION

Nous avons pu obtenir avec de bons rendements des composés carbonylés siliciés en β du >C=O .

Les composés que nous avons préparé paraissent n'avoir jamais été décrits. La méthode que nous proposons, simple et rapide, permet donc d'atteindre toute une catégorie de dérivés C-siliciés à fonction aldéhyde et cétone ouvrant l'accès aux dérivés organosiliciés γ -fonctionnels: nous avons ainsi préparé cinq alcools γ -C-siliciés à partir de ces produits.

Il est à remarquer que des composés aussi différents que la phorone, l'aldéhyde cinnamique ou la benzalacétophénone réagissent tous très bien sur le système triméthylchlorosilane/magnésium/HMPT: ces résultats devraient donc pouvoir être étendus à de nombreux composés carbonylés α -éthyléniques.

De plus, l'identification de dérivés de duplication réductrice de certains composés de départ nous a permis de proposer un mécanisme permettant d'expliquer nos résultats.

Enfin, nous nous proposons d'élargir le champ d'application de nos recherches en utilisant d'autres mono- ou polychlorosilanes et surtout d'autres fonctions organiques conjuguées telles que les nitriles, les amides ou les esters α -éthyléniques.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. CALAS ET J. DUNOGUES, *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, 270 (1970) 855.
- 2 S. CABANI ET G. CONTI, *Ann. Chim. (Rome)*, 52 (1962) 422.
- 3 J. WIEMANN, P. F. CASALS ET S. RISSE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 1281.
- 4 A. RUSSELL, *J. Chem. Soc.*, (1934) 218; A. RUSSELL ET J. TODD, *J. Chem. Soc.*, (1934) 1066.
- 5 G. STORK ET Y. TSUJI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2783; G. STORK ET S. DARLING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 1512.
- 6 P. ANGIBEAUD, M. LARCHEVEQUE, H. NORMANT ET B. TCHOUBAR, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 595.
- 7 H. GILMAN ET R. N. CLARK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 967; R. WEST, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 1552; R. WEST, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 3246; C. R. KRUGER ET E. G. ROCHOW, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 476; K. A. ANDRIANOV, A. A. ZHDANOV ET E. A. KASHUTINA, *Z. Obshch. Khim.*, 32 (1962) 297; K. A. ANDRIANOV ET L. I. MAKAROVA, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Otd. Khim. Nauk*, (1957) 569.
- 8 P. J. HAMRICK ET C. R. HAUSER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 493.
- 9 R. CALAS, J. DUNOGUES, J.-P. PILLOT, C. BIRAN ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 43.
- 10 D. R. WEYENBERG, L. H. TOPORCER ET A. E. BEY, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 4096.

- 11 A. E. BEY ET D. R. WEYENBERG, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 2436.
- 12 R. CALAS, J. DUNOGUÈS, N. DUFFAUT ET C. BIRAN, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, 267 (1968) 494.
- 13 J. WIEMANN ET M. L. BOUGUERRA, *Ann. Chim. (Paris)*, 2 (1967) 35.
- 14 J. WIEMANN ET C. GLACET, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, 226 (1948) 923.
- 15 M. KOLOBIELSKI, *Ann. Chim. (Paris)*, [12], 10 (1955) 271.

J. Organometal. Chem., 26 (1971) 195–206