

INSERTION D'ALLENES

VII *. SYNTHÈSE DE COMPLEXES (η^4 -HÉTÉRODIÈNE)FER TRICARBONYL À PARTIR D'ALLENES

J.L. ROUSTAN **, A. GUINOT *** et P. CADIOT

Laboratoire de Recherches de Chimie Organique, E.R.A. 390, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue P. et M. Curie, 75 231 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 15 octobre 1979)

Summary

η^4 -Hydroxytriméthylèneméthane—iron complexes are obtained by protonation of complex anions. They isomerise easily into a mixture of isomeric η^4 -heterodièneiron tricarbonyl complexes which have been separated. This demonstrates that such complexes are now available starting from allenes, alkyl halides and sodium tetracarbonyl ferrate.

Résumé

Les complexes η^4 -triméthylène méthanes hydroxylés du fer, obtenus par protonation d'un anion complexe s'isomérisent rapidement en un mélange de complexes η^4 -hétérodiéniques du fer tricarbonyle isomères qui ont été séparés. De tels composés sont désormais accessibles à partir d'allènes, d'halogénures d'alkyles et de tétracarbonyl ferrate de sodium.

Introduction

Les complexes η^4 -hétérodiéniques du fer tricarbonyle dans lesquels le ligand organique est une cétone ou une base de Schiff α,β insaturée continuent de susciter un intérêt très soutenu. Ils constituent des réactifs fréquemment employés dans les réactions de synthèse de complexes de diènes homonucléaires par réaction directe avec le diène-1,3, de par leur aptitude à transférer

* Pour la partie VI voir la réf. 10.

** Département de Chimie, Faculté des Sciences et de Génie, Université d'Ottawa, Ottawa, Ontario K1N 9B4 (Canada).

*** Partie de la thèse de Docteur-Ingénieur soutenue le 16 octobre 1978. Communication préliminaire [22].

sur ce dernier le fragment métallique doublement insaturée $\text{Fe}(\text{CO})_3$ [1] et plus récemment $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{L})$ ($\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$) [2].

La stabilisation par complexation de diènes autrement instables a été achevée de cette façon [3a,b,c]. Pour cette raison de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de leurs réactions de substitution [4-8]. Plus récemment ils se sont révélés être d'excellents précurseurs de complexes du disulfure de carbone [8] ou du radical anion $\text{Fe}(\text{CO})_3^-$ [9].

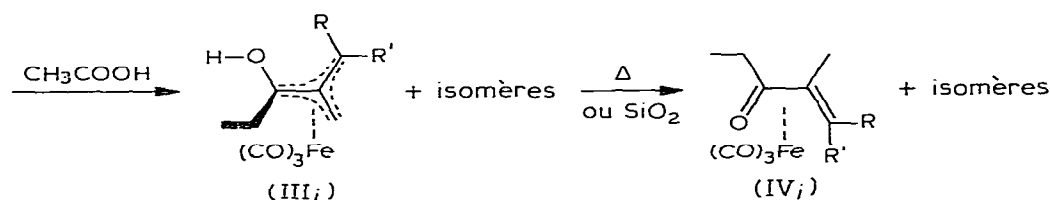
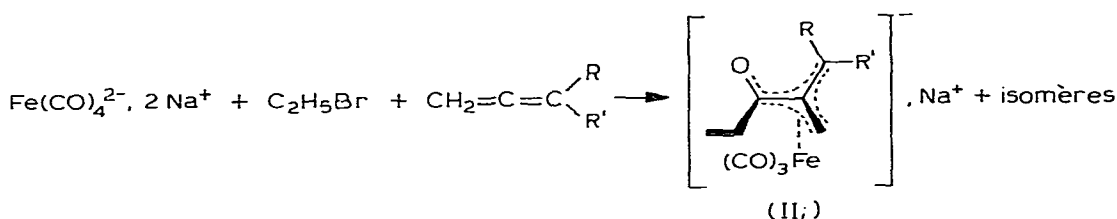
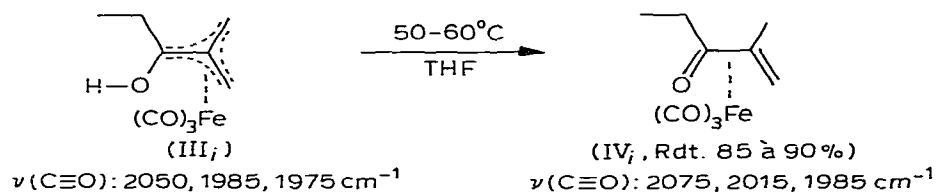
La facilité d'isomérisation en η^4 -hétérodiène d'un ligand η^4 -TMM contenant un substituant hydroxyle lié à un des carbones du squelette triméthylène méthane (TMM) [10] suggérerait une nouvelle méthode de synthèse de tels complexes η^4 -hétérodiéniques.

Ceci nous a incité à étudier cette réaction dans quelques cas simples (Schéma 1) en nous intéressant plus particulièrement à l'aspect préparatif, c'est à dire à la nature des produits formés.

Résultats et discussion

Le complexe η^4 -TMM-III₁ [10] (Schéma 1) en solution dans le THF ou le chlorure de méthylène sous argon s'isomérisse lentement à température ambiante (environ trois jours) et plus rapidement par chauffage modéré (60°C, 1 h) en complexe hétérodiénique IV₁.

SCHEMA 1


$$\begin{aligned} (i=1, R=R'&=H; \\ i=2, R=R'&=CH_3; \\ i=3, R=H, R'&=C_6H_5) \end{aligned}$$


L'évolution du milieu réactionnel est suivie par un examen périodique de la solution par IR en observant l'apparition progressive des fréquences $\nu(\text{CO})$ de IV_1 , aux dépens de celles de III_1 , une chromatographie sur colonne de silice à température ambiante provoque aussi rapidement l'isomérisation. De même l'isomérisation peut être provoquée par chauffage sous vide (10^{-4} torr) à 40–50°C, température à laquelle le complexe hétérodiénique distille.

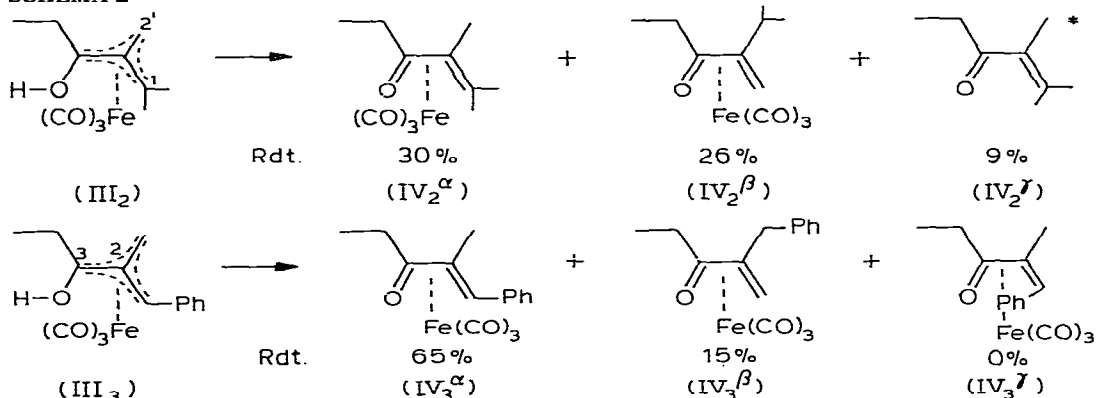
Ces deux dernières méthodes qui sont les plus rapides ont été utilisées pour provoquer l'isomérisation des complexes $\eta^4\text{-TMM-III}_i$. En pratique, les intermédiaires II_i et III_i sont formés in situ. Après filtration pour éliminer les sels minéraux ayant précipité, le solvant est éliminé sous vide et le résidu huileux est soit chromatographié soit chauffé sous vide dans un appareil à distillation dont le condenseur est situé au voisinage immédiat du ballon de distillation.

Les complexes η^4 -hétérodiéniques obtenus se présentent sous la forme d'une huile oxydable. Les spectres de masse présentent le pic moléculaire et chacun des pics correspondant à la perte d'un ligand CO.

Avec des allènes dont les carbones terminaux sont substitués différemment tels le méthyl-3-butadiène-1,2 ou le phényl allène, un mélange de complexes isomères IV_i est obtenu, accompagné d'une faible quantité de cétone α,β insaturée non coordinée. Chaque constituant est séparé par chromatographie sur couche épaisse de silice.

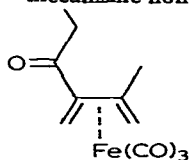
Sur le Schéma 2 sont indiqués les composés isolés et leurs rendements après purification. L'isomérisation revient formellement au transfert d'un hydrogène du groupe hydroxyle sur l'un des deux carbones C^1 ou $\text{C}^{2'}$, qui constituaient les carbones terminaux du carbure allénique. L'examen des résultats montre que le transfert se fait effectivement sur chacun de ces carbones. Toutefois, si

SCHEMA 2



autres isomères possibles [10]

* On observe en outre la formation du composé η^4 diénique suivant (Rdt. 10%) formé par un mécanisme non encore élucidé :



La structure a été établie par spectroscopie par comparaison avec des complexes de structure analogue [23–25]. IR (cm^{-1}): $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 2060, 1995 et 1985; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1690 RMN (C_6D_6) (ppm): H^1 –0.44 d; H^2 1.56 d; H^3 –0.12 d; H^4 1.42 d; CH_3 2.07 s; $\text{CH}_3(\text{Et})$ 0.98 t; $\text{CH}_2(\text{Et})$, 2.21 q. $J(\text{Hz}) = \text{H}^1\text{H}^2$, 3.5; H^3H^4 , 2; H^1H^3 , 0.4; H^2H^4 , 0.5.

l'on admet que le cétone IV_2^{γ} provient d'une décomplexation partielle de IV_2^{α} , le transfert sur le carbone le moins substitué apparaît sensiblement prépondérant dans les deux exemples étudiés.

Il est aussi intéressant de noter que la formation de IV_3^{γ} , dans lequel le substituant phényle occuperait une position *anti*, n'est pas observée.

Il a déjà été signalé que la réaction d'isomérisation pouvait vraisemblablement procéder selon plusieurs voies différentes, en particulier, une réaction de type radicalaire dans laquelle l'oxygène résiduel serait impliqué. Cette possibilité est supprimée dans les conditions où la réaction d'isomérisation est effectuée sous vide (10^{-4} torr) par chauffage après dégazage, il reste alors comme hypothèses par défaut une catalyse par un acide de Lewis (proton ou oxyde métallique) ou une migration intramoléculaire avec ou non participation du métal.

Quel que soit le mécanisme, cette réaction constitue une nouvelle méthode de synthèse de complexes η^4 -hétérodiéniques du fer tricarbonyle. En général ceux-ci sont obtenus par réaction thermique ou photochimique d'un complexe carbonylé du fer ($Fe(CO)_5$, $Fe_2(CO)_9$, $Fe_3(CO)_{12}$) avec la cétone α,β insaturée [1,3a,11-14].

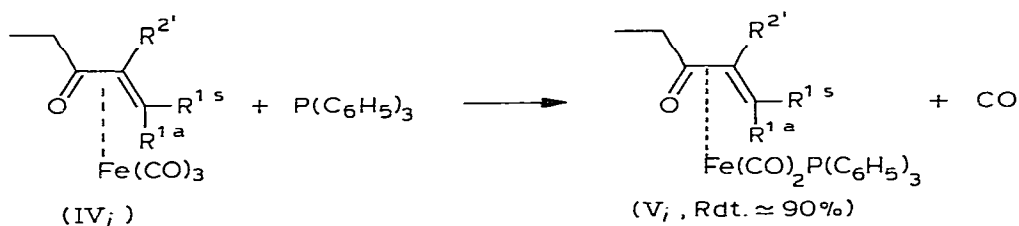
Cette méthode est originale en ce sens que le ligand organique hétérodiénique est élaboré sur la sphère de coordination du métal par étapes successives qui procèdent chacune avec un très bon rendement.

La méthode implique toutefois la présence obligatoire d'un substituant sur le carbone en α du groupe carbonyle et comme le montre nos résultats la formation simultanée de complexes η^4 -hétérodiéniques isomères. Dans les cas étudiés ils ont été facilement séparés par chromatographie.

Dépendant du choix de l'allène, ce schéma de synthèse offre la possibilité de contrôler la nature des substituants au niveau du carbone terminal de la double liaison homonucléaire, ce qui permet d'envisager l'étude de l'influence des caractéristiques stériques et électroniques de ces groupes sur la réactivité générale du complexe η^4 -hétérodiénique.

Qualitativement une différence de réactivité se manifeste déjà dans les réactions de substitution de CO par la triphényl phosphine (Schéma 3).

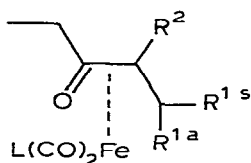
SCHEMA 3



Le complexe IV_2^{α} dont la double liaison homonucléaire est tétrasubstituée est très nettement plus réactif. La conversion est complète dans le chlorure de méthylène à température ambiante en 12 h, en présence d'un léger excès de triphényl phosphine. Les autres complexes réagissent beaucoup plus lentement et nécessitent un chauffage prolongé à 50°C (2 jours) pour réagir totalement.

Il peut se former conjointement de faibles quantités de cétone α,β insaturée ainsi que $Fe(CO)_3[P(C_6H_5)_3]_2$ qui sont séparés par chromatographie sur colonne.

TABLEAU 1

IR ^a DES COMPLEXES IV_i (L = CO) ET V_i (L = P(C₆H₅)₃)

Composé	L	R ^{1a}	R ^{1s}	R ²	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ (cm ⁻¹)
IV ₁	CO	H	H	CH ₃	2075, 2015, 1985
IV ₂ ^α	CO	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2060, 2000, 1975
IV ₂ ^β	CO	H	H	(CH ₃) ₂ CH	2070, 2010, 1980
IV ₃ ^α	CO	H	C ₆ H ₅	CH ₃	2065, 2005, 1985
IV ₃ ^β	CO	H	H	C ₆ H ₅ CH ₂	2070, 2010, 1980
V ₁	P(C ₆ H ₅) ₃	H	H	CH ₃	1990, 1930
V ₂ ^α	P(C ₆ H ₅) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1990, 1928
V ₂ ^β	P(C ₆ H ₅) ₃	H	H	(CH ₃) ₂ CH	1990, 1930
V ₃ ^α	P(C ₆ H ₅) ₃	H	C ₆ H ₅	CH ₃	1990, 1930

^a Perkin—Elmer 457, solvant pentane ou hexane.

En spectrométrie de masse le pic de masse M est absent dans tous les cas. On observe les pics de masse $(m/e)^+$ correspondant à $(M - \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3) = M'$, $M' - \text{CO}$ et $M' - 2 \text{CO}$.

Etude spectroscopique

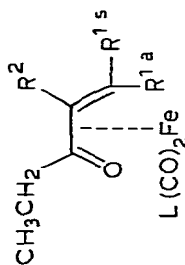
Les structures de tous les composés ont été établies par spectrographie IR, RMN (¹H, ¹³C) en comparant les données recueillies avec celles disponibles dans la littérature [1,3b,4,12,15–18]. Les résultats sont présentés dans les Tableaux 1, 2, et 3.

En résonance du ¹³C pour les complexes IV_i, les carbones “formellement” sp^2 et sp^3 ne portant que des substituants carbonés ou des hydrogènes résonnent dans la zone 0–100 ppm. Le carbone du groupe cétone résonne dans la zone 140 à 150 ppm, environ 60 à 40 ppm à champ plus fort que dans la cétone non complexée; le carbone C¹ résonne à champ plus fort (au moins 30 ppm) que le carbone C², ce même phénomène est constaté dans les complexes “ η^4 -diènes-Fe(CO)₃” [19].

Les 3 ligands CO sont inéquivalents à –80°C * (température de coalescence +43°C). Il est à noter une différence marquée d’avec les complexes η^4 -diènes Fe(CO)₃ (20). Ceux-ci présentent 3 ligands CO inéquivalents à basse température, le spectre est composé de deux singulets proches et d’un singulet à champ plus faible. C’est le contraire qui est observé avec les composés IV₁, IV₂^α, IV₂^β

* Basse température de détermination pour obtenir les signaux avec un minimum d’accumulations.

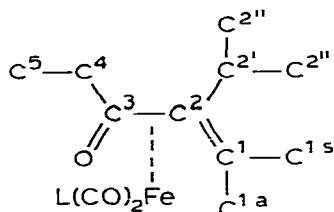
TABLEAU 2

RMN ¹H DES COMPLEXES η^4 -HÉTÉRODIÉNIQUES IV_i (L = CO) ET V_i (L = P(C₆H₅)₃)

Complexe	L	R ^{1a}	R ^{1s}	R ²	δ (R ^{1a})	δ (R ^{1s})	δ (R ²)	δ (CH ₂ -CH ₃) ^b
VI ₁	CO	H	H	CH ₃	1.44(s)	2.14(s)	2.26(s)	CH ₃ : 1.18(t) CH ₂ : 2.95(m)
IV ₂ ^{α}	CO	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1.34(s)	1.62(s)	2.22(s)	CH ₃ : 1.16(t) CH ₂ : 2.89(q)
IV ₂ ^{β}	CO	H	H	(CH ₃) ₂ CH	1.24(d) J(H-H) 1	2.27(d) J(H-H) 1	2 CH ₃ : 1.14(d) et 1.39(d) H: $\approx$ 2.10(m) 3J(H-H) _{vjc} 7.5 2.48(s)	CH ₃ : 1.16(t) CH ₂ : 2.92(q)
IV ₃ ^{α}	CO	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	2.83(s)	7.28(m)		CH ₃ : 1.20(t) CH ₂ : 3.00(q)
IV ₃ ^{β}	CO	H	H	C ₆ H ₅ CH ₂	1.56(s)	2.20(s)	CH ₂ : 3.38(d) et 4.41(d) 2J(H-H) _{gem} 15.0 C ₆ H ₅ : 7.40(m) 2.19(d) J(P-H) 2.8	CH ₃ : 1.0(t) CH ₂ : 2.93(m)
V ₁	P(C ₆ H ₅) ₃	H	H	CH ₃	0.7(d) J(P-H) 11	1.88(s)		CH ₃ : 1.24(t) CH ₂ : 2.87(m) 2J(H-H) _{gem} 14.0 4J(P-H(CH ₂)) 2.8
V ₂ ^{α}	P(C ₆ H ₅) ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	1.29(d) J(P-H) 4.5	1.48(d) J(P-H) 3.5	2.13(s)	CH ₃ : 0.78(t) CH ₂ : 2.54(m)
V ₂ ^{β}	P(C ₆ H ₅) ₃	H	H	(CH ₃) ₂ CH	0.34(d) J(P-H) 15	1.94(s)	2 CH ₃ : 1.10(d) et 1.32(d) H $\approx$ 2.1(m) 3J(H-H) _{vjc} 7.0 2.45(d) J(P-H) 2.5	CH ₃ : 1.21(t) CH ₂ : 2.96(q)
V ₃ ^{α}	P(C ₆ H ₅) ₃	C ₆ H ₅	H	CH ₃	1.77(d) J(P-H) 10	7.32(m)		CH ₃ : 1.17(t) CH ₂ : 2.84(q)

^a Varian A60 ou XL 100. Solvant CDCl₃, TMS référence interne, δ en ppm; J en Hz; s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet. ^b Dans tous les cas on observe un couplage vicinal CH₃-CH₂ de 7.5 Hz.

TABLEAU 3

RMN ^{13}C DES COMPLEXES HÉTÉRODIÉNIQUES IV_i ($\text{L} = \text{CO}$) ET V_i ($\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) ^d

Complexe	$\delta(\text{C}^1)$	$\delta(\text{C}^{1a})$	$\delta(\text{C}^{1s})$	$\delta(\text{C}^2)$	$\delta(\text{C}^{2'})$	$\delta(\text{C}^{2''})$	$\delta(\text{C}^3)$	$\delta(\text{C}\equiv\text{O})$	$^1J(^{13}\text{C}-\text{H})$
IV_1	45.67	—	—	95.18	18.44	—	144.72	211.38 210.09 204.70	158 ± 3
IV_2^α	71.72	21.12	28.00	96.54	15.66	—	146.00	211.74 211.45 204.28	—
IV_2^β	38.36	—	—	106.92	29.35	20.33 25.25	144.85	211.62 211.45 204.28	162 ± 3
IV_3^α	67.30	—	—	96.60	14.66	—	142.84	210.70 ^b 204.61	160 ± 3
Complexe	$\delta(\text{C}^1)$	$\delta(\text{C}^{1a})$	$\delta(\text{C}^{1s})$	$\delta(\text{C}^2)$	$\delta(\text{C}^2)$	$J(\text{P}-\text{C}^1)$	$\delta(\text{C}^3)$	$\delta(\text{C}\equiv\text{O})$	$J(\text{P}-(\text{C}\equiv\text{O}))$
V_1	49.41	—	—	94.43	18.86	<1.5	139.80	215.39 214.95 208.99	10 ± 1
V_2^α	63.30	21.30	27.98	91.88	14.91	15 ± 1	142.46	217.35 216.62	18 ± 1

^a Varian XL 100 12 WG. TMS référence interne, δ en ppm, J en Hz. Solvants CD_2Cl_2 (IV_1 , IV_3^α) CDCl_3 + CH_2Cl_2 (IV_2^α , IV_2^β , V_1 , V_2^α), $T = -80^\circ\text{C}$. ^b Enregistré en ajoutant 10^{-2} équivalent de $\text{Cr}(\text{acac})_3$ [21]. Le pic à 210.7 est deux fois plus intense que celui à 204.61. ^c La résonance du deuxième CO n'est pas observé.

^d C^4 et C^5 résonnent toujours autour de 12 ppm (C^5) et 26 ppm (C^4).

alors que dans le composé IV_3^α les deux singulets à champ faible coïncident accidentellement (voir aussi [18] pour un autre exemple de ce phénomène).

Partie expérimentale

Toutes les opérations sont effectuées sous argon ou sous vide. La préparation des complexes η^4 -TMM-OH précurseurs des complexes hétérodiéniques a été déjà présentée [10].

La silice Merck (Kieselgel 60, 70–230 mesh ASTM ref. 7734) est utilisée pour les chromatographies sur colonne; elles sont effectuées avec des solvants désaérés sous atmosphère d'argon. La silice Merck (Kieselgel 60 PF 254 + 366 ref. 7748) est employée pour les chromatographies sur couche épaisse.

Un appareil Varian CH7 avec une tension d'ionisation de 70 eV est utilisé pour enregistrer les spectres de masses. Dans le cas des complexes IV_i le pic de masse et les pics correspondants aux pertes successives des CO sont observés. Pour les complexes V_i , l'ionisation de la molécule s'effectue avec une perte très rapide de $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, le pic de plus haute masse à être détecté est le pic

$M - P(C_6H_5)_3 = M'$ suivi de $M' - CO$, $M' - 2 CO$.

Les rendements en produits sont calculés à partir de la quantité de C_2H_5Br utilisé pour préparer les complexes précurseurs III_i . Deux modes opératoires illustrés à propos de la préparation de IV_1 ont été utilisés.

Complexes (η^4 -hétérodiène)fer tricarbonyl

Tricarbonyl [1,2,3,0- η -(2-méthyl 1-pentène 3-one)] fer(0) (IV_1)

(a) *Isomérisation par chromatographie sur silice.* Une solution du complexe η^4 -TMM-OH III_1 dans 50 ml de pentane est concentrée jusqu'à un volume de 2 à 3 ml et chromatographiée sur colonne (éluant: pentane 50%/CH₂Cl₂ 50%). Le complexe η^4 -hétérodiénique IV_1 est élué en premier et se présente sous forme d'une huile jaune orangée. On élue ensuite des traces de cétone α,β insaturée provenant d'une décomplexation. Rdt. 90%.

(b) *Isomérisation par activation thermique.* Le solvant de la solution contenant III_1 est éliminé et l'huile obtenue est distillée à 50°C sous 10^{-4} torr dans un appareil de distillation muni d'un doigt réfrigérant situé à faible distance (~5 cm) du ballon de distillation. Le complexe IV_1 distille, Rdt. 85%. Dans le cas des autres composés, le mélange de complexes η^4 -hétérodiéniques est séparé par une chromatographie sur couche épaisse de silice (éluant: pentane 80%/CH₂Cl₂ 20%).

Tricarbonyl [2,3,4,0- η -(2,3-diméthyl 2-hexène 4-one)]fer(0) IV_2^α : Rdt. 45%.

Tricarbonyl [3',3',4,0- η -(2-méthyl 3-méthylène 4-hexanone)]fer(0) IV_2^β : Rdt. 30%.

Tricarbonyl [1,2,3,0- η -(1-phényl 2-méthyl 1-pentène 3-one)]fer(0) IV_3^α : Rdt. 65%.

Tricarbonyl [1,2,3,0- η -(2-benzyl 1-pentène 3-one)]fer(0) IV_3^β : Rdt. 15%.

Etude de l'isomérisation des complexes η^4 -TMM-OH III_1 et III_2 en solution.

Les complexes sont en solution dans le THF à température ambiante. L'isomérisation est suivie par IR en effectuant des prélèvements périodiques de la solution. L'isomérisation est complète en trois jours. A 60°C l'isomérisation est complète au bout de une heure.

Complexes (η^4 -hétérodiéniques) du $Fe(CO)_2 [P(C_6H_5)_3]$

Dicarbonyl triphényl phosphine [1,2,3,0- η -(2-méthyl 1-pentène 3-one)]-fer(0). 0.44 g (1.84×10^{-3} mol) de complexe IV_1 en solution dans 30 ml de CH₂Cl₂ sont traités durant 48 h à 50°C par 0.5 g (2.0×10^{-3} mol) de triphényl phosphine. Après refroidissement à température ambiante, le solvant est évaporé le résidu est dissous dans 10 ml de pentane. Un solide jaune insoluble est identifié comme étant $Fe(CO)_3(P(C_6H_5)_3)_2$ (Rdt. 5.0%). La solution est concentrée jusqu'à un volume d'environ 2 ml puis chromatographiée sur colonne (éluant: pentane 50%/CH₂Cl₂ 50%). Une bande jaune correspondant au complexe non transformé IV_1 est recueillie en premier (Rdt. 5%) suivie d'une large bande orange correspondant au complexe attendu V_1 .

Une élution avec le mélange pentane 10%/CH₂Cl₂ 90% permet de recueillir la méthyl-2 pentène-1 one-3 (Rdt. 5.0%). Le complexe V_1 est recristallisé dans le minimum de CH₂Cl₂ à -20°C. Il se présente sous forme de cristaux oranges. Rdt. 90% (calculé à partir de la quantité de IV_1 ayant réagi). F: 118–119°C.

Trouvé: C, 66.6; H, 5.5; P, 6.6; Fe, 11.8. $C_{26}H_{25}FeO_3P$ calc.: C, 66.1; H, 5.3; P, 6.6; Fe, 11.9%.

Dicarbonyl triphényl phosphine [2,3,4, O- η -(2,3-diméthyl 2-hexène 4-one)]fer(0) (V_2^α). Même mode opératoire avec 0.117 g (0.45×10^{-3} mol) de IV_2^α réagissant avec 0.131 g (0.5×10^{-3} mol) de $P(C_6H_5)_3$ dans 20 ml de CH_2Cl_2 à température ambiante pendant 12 h. Après purification le composé se présente sous forme d'une huile rouge très visqueuse qui n'a pu être cristallisée, Rdt. 95%.

Dicarbonyl triphényl phosphine [3',3,4, O- η -(2-méthyl 3-méthylène 4-hexanone)]fer(0) (V_2^β). Même opératoire que pour V_1 . Cristaux jaunes: Rdt. 90%, F. 165–166°C. Trouvé: C, 66.7; H, 5.9; P, 6.5; Fe, 11.0. $C_{28}H_{29}FePO_3$ calc.: C, 67.2; H, 5.8; P, 6.2; Fe, 11.2%.

Dicarbonyl triphényl phosphine [1,2,3, O- η -(1-phényl 2-méthyl 1-pentène 3-One)]fer(0) (V_3^α). Même mode opératoire que pour V_1 . Huile rouge à température ambiante, F $\approx$ 10–15°C, Rdt. 80%.

Littérature

- 1 J.A.S. Howell, B.F.G. Johnson, P.L. Josty et J. Lewis, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 329.
- 2 B.F.G. Johnson, J. Lewis, G. Stephanson et E.J.S. Vicki, *J. Chem. Soc. (Dalton)*, (1978) 369.
- 3 (a) M. Brookhardt, G.W. Kaszalka, G.O. Nelson, G. Sholes et R.A. Walton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 8155 et réf. cités; (b) R.W. Ashworth et G.A. Berchtold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 5200; (c) C.R. Graham, G. Sholes et M. Brookhart, *ibid.*, 99 (1977) 1180.
- 4 (a) G. Bellachisma et G. Cardaci, *J. Chem. Soc., (Dalton)*, (1977) 909; (b) G. Cardaci et G. Bellachisma, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 3099.
- 5 A. Vessieres, D. Touchard et P. Dixneuf, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) 93.
- 6 J.A.S. Howell et P.M. Burkinshaw, *J. Organometal. Chem.*, 152 (1978) C5.
- 7 M. Brookhart et G.O. Nelson, *J. Organometal. Chem.*, 164 (1979) 193.
- 8 H. Le Bozec, P. Dixneuf, A.J. Carty et N.J. Taylor, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2568.
- 9 Nabil El Murr, M. Riveccie et P. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 552.
- 10 J.L. Roustan, A. Guinot et P. Cadiot, *J. Organometal. Chem.*, 194 (1980) 191.
- 11 A.M. Brodie, B.F.G. Johnson et J. Lewis, *J. Chem. Soc. (Dalton)*, (1973) 1997.
- 12 A.M. Brodie, B.F.G. Johnson, P.L. Josty et J. Lewis, *J. Chem. Soc. (Dalton)*, (1972) 203.
- 13 Von K. Stark, J.E. Lancaster, M.D. Murdoch, E. Weiss, *Z. Naturforsch. B*, 19 (1964) 284.
- 14 A.N. Nesmeyanov, L.V. Rybin, N.T. Gubenko, M.I. Rybinskaya et P.V. Petrovskii, *J. Organometal. Chem.*, 71 (1974) 271.
- 15 G. Cardacci et G. Concetti, *J. Organometal. Chem.*, 90 (1974) 49.
- 16 A. Vessieres et P. Dixneuf, *J. Organometal. Chem.*, 108 (1976) C5.
- 17 T.A. Mitsudo, T. Sasaki, Y. Watanabe, Y. Takegami, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 252.
- 18 D. Liebfritz et M. tom Dieck, *J. Organometal. Chem.*, 105 (1976) 255.
- 19 J.Y. Lallemand, P. Laszlo, C. Muiette, A. Stockis, *J. Organometal. Chem.*, 91 (1975) 71.
- 20 L. Kruczynski et J. Takats, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 3140.
- 21 F.A. Cotton, D.L. Hunter et A.J. White, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 701.
- 22 A. Guinot, P. Cadiot et J.L. Roustan, *J. Organometal. Chem.*, 166 (1979) 379.
- 23 A. Vessières, D. Touchard et P. Dixneuf, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) 93.
- 24 R.E. Graf et C.P. Lillya, *J. Organometal. Chem.*, 122 (1976) 377.
- 25 P. Crews, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 636.