

Époxydation diastéréosélective d'alcools allyliques α,β -difluorés *Z* et *E*

Corinne Gosmini, Sophie Klein, Raymond Sauvêtre* et Jean-F. Normant
Laboratoire de Chimie des Organoéléments, Université P. et M. Curie, Tour 44-45, Boîte 183, 4 Place Jussieu, 75252 Paris-Cédex 05 (France)

(Reçu le 11 juillet 1992; accepté le 1 septembre 1992)

Abstract

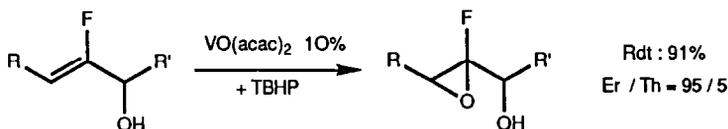
Z and *E* α,β -Difluoroallyl alcohols have been prepared from chlorotrifluoroethylene. Epoxidation with $\text{VO}(\text{acac})_2$ + *t*-butylhydroperoxide (TBHP) results in good diastereoselectivity for the *Z* isomer (83%).

Résumé

Les alcools allyliques α,β -difluorés *Z* et *E* peuvent être préparés stéréosélectivement purs à partir du chlorotrifluoroéthylène. Leur époxydation par $\text{VO}(\text{acac})_2$ associé à l'hydro-péroxyde de *t*-butyle (TBHP) fournit les oxirannes correspondants avec une bonne diastéréosélectivité dans le cas de l'isomère *Z*.

Introduction

Ces dernières années, de nombreuses époxydations d'alcools allyliques ont été réalisées à l'aide de peracides et de complexes de métaux de transition associés à un hydro-péroxyde [1–3], et les oxirannes obtenus s'avèrent être des réactifs polyvalents en synthèse organique. Dans notre étude générale de fluoration sélective de composés organiques, nous exposons ici les résultats de l'étude de l'époxydation diastéréosélective des alcools allyliques α,β -difluorés *Z* et *E*. Cette étude avait été abordée par le cas des dérivés monofluorés, et nous avons montré que l'époxydation par les complexes $\text{VO}(\text{acac})_2$ et $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ associés au l'hydro-péroxyde de *t*-butyle, TBHP, conduisait à une diastéréosélectivité remarquable [4] (en faveur du dérivé *érythro*) par rapport à celle qui est observée en série hydrogénée.



Scheme 1.

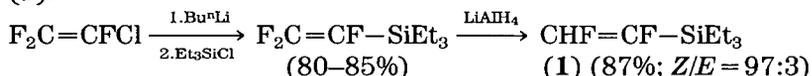
*Auteur auquel la correspondance doit être adressée.

Ce résultat nous a conduit à envisager le devenir des alcools allyliques difluorés soumis à des conditions opératoires semblables.

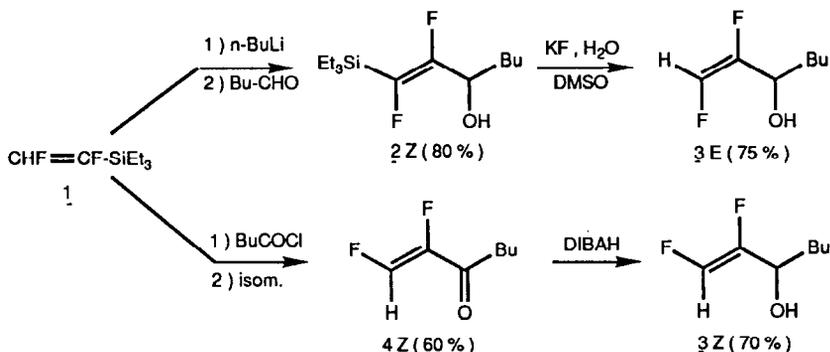
I. Préparation des 1,2-difluoro hept-1-en-3-ol *Z* et *E*

Nous rappellerons d'abord brièvement comment les deux alcools allyliques **3** (*Z* et *E*) nécessaires à notre étude d'époxydation diastéréosélective, ont été préparés selon des méthodes mises au point au laboratoire [5, 6].

La source de fluor utilisée est le chlorotrifluoroéthylène, qui permet d'accéder dans un premier temps et en deux étapes, au difluorovinylsilane (**1**).



Ce difluorovinylsilane conduit ensuite à l'un ou l'autre des alcools désirés selon le schéma suivant:



On peut faire deux remarques à propos de ce schéma:

1. Ces réactions donnent accès aux structures difluoroalcènes *trans* pures à 100%, car les 3% d'isomères *1E* ne fournissent, par métallation par le *n*-butyllithium, qu'un organométallique vinylique totalement instable quelle que soit la température, et qui ne peut, par conséquent, conduire aux structures difluorées *cis*, isomères des précédentes.

2. En ce qui concerne la préparation de **4**, le vinylsilane **1** (très majoritairement difluoré *trans*) conduit dans un premier temps à l'énoone **4** dont l'étude spectroscopique montre qu'elle est un mélange *Z/E* ~ 50:50. Cela veut dire qu'il y a déjà eu une isomérisation partielle **4E** → **4Z** au cours de la réaction, isomérisation que l'on peut rendre totale en abandonnant l'énoone **3** h à température ambiante (structure difluorée *cis* plus stable [7]).

II. Epoxydation des 1,2-difluoro hept-1-en-3-ol *Z* et *E*

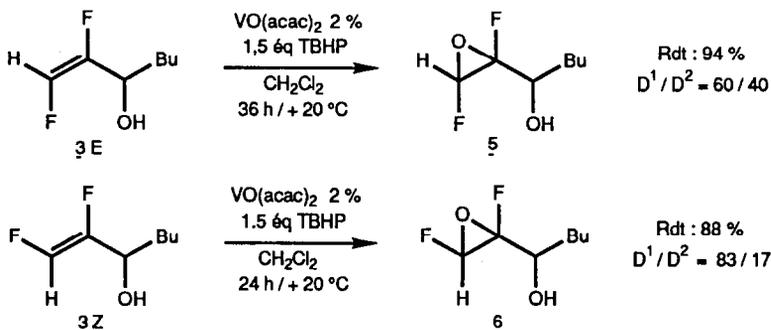
1. Résultats

L'époxydation diastéréosélective des alcools **3** (*Z* et *E*) a été réalisée par le complexe $\text{VO}(\text{acac})_2$ associé au TBHP. Dans un premier temps, la

réaction a été conduite dans les conditions qui avaient été déterminées pour la série monofluorée, à savoir 10% de catalyseur et 1,5 équiv. de TBHP [4]. On observe alors un ralentissement puis l'arrêt de l'oxydation lorsque 60% environ de l'alcool est consommé. Il est cependant possible, et cela d'une façon inattendue, de rendre la réaction complète avec seulement 2% de catalyseur. Les rendements obtenus sont très bons: 88% avec l'isomère *Z*; 94% avec l'isomère *E*.

Les oxiranes obtenus sont des mélanges de deux diastéréoisomères D^1 et D^2 . Si on observe une bonne diastéréosélectivité pour l'isomère *Z* ($D^1/D^2 = 83:17$), elle est en revanche médiocre pour l'isomère *E* ($D^1/D^2 = 60:40$). Notons que ce rapport n'est pas affecté lorsqu'on change la proportion de catalyseur (10 ou 2%).

La réaction est beaucoup plus lente qu'en série monofluorée. Alors que 2 h suffisent à époxyder les alcools allyliques primaires et secondaires α -fluorés, il faut compter dans les mêmes conditions, 24 h (isomère *Z*) et 36 h (isomère *E*) pour consommer les alcools allyliques α,β -difluorés.

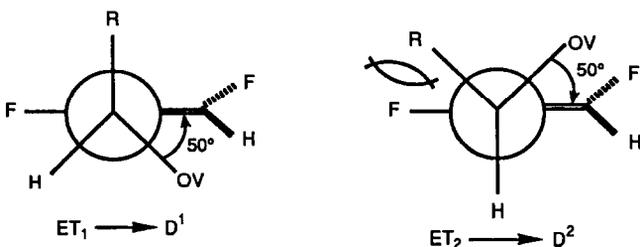


2. Discussion

Pour tenter d'expliquer la diastéréosélectivité observée dans les deux cas étudiés, nous retiendrons l'hypothèse de Sharpless *et al.* [3] concernant la prédiction de la stéréosélectivité dans la réaction d'époxydation des alcools allyliques acycliques par les complexes du vanadium.

Cas de l'isomère *Z*

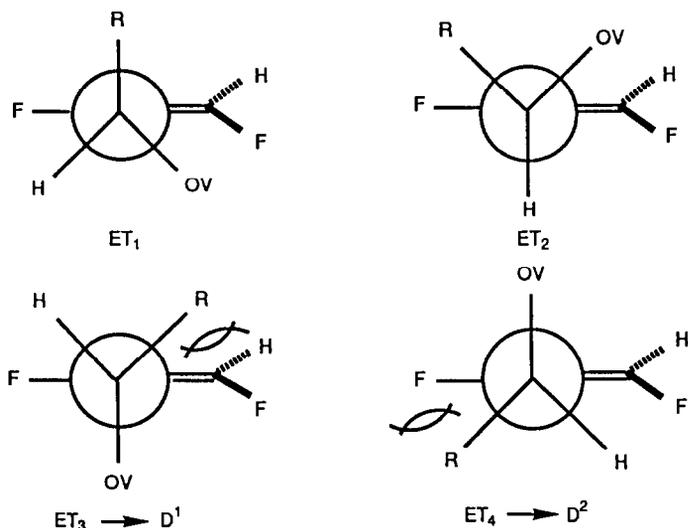
Si on considère les principales conformations de l'état de transition correspondant à ce cas, et en tenant compte de l'angle de 50° proposé par Sharpless *et al.*, deux conformations ET_1 et ET_2 sont possibles:



En admettant que c'est le fluor qui gère la réaction par sa forte densité électronique, et détermine ainsi le rapport D^1/D^2 , on voit qu'il existe une interaction défavorable $R \leftrightarrow F$ dans ET_2 (conduisant à D^2) qu'on ne retrouve pas dans ET_1 (conduisant à D^1 majoritaire).

Cas de l'isomère E

Ici, on ne peut retenir d'emblée les deux conformations ET_1 et ET_2 , car dans les deux cas, l'atome de fluor vinylique se trouve dans un environnement électronique répulsif très dense dû au vanadium et à son cortège d'atomes d'oxygène. La liaison C—OV va alors tendre à se mettre perpendiculairement au plan de la double liaison: on a alors deux nouveaux états de transition ET_3 et ET_4 .



Mais, contrairement au cas de l'isomère Z, on trouve ici dans chacun des deux états ET_3 et ET_4 une interaction défavorable $R \leftrightarrow F$, d'où des proportions à peu près égales des diastéréoisomères D^1 et D^2 .

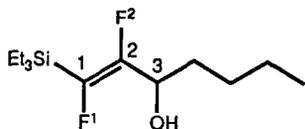
Partie expérimentale

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur appareils JEOL FX 90 et JEOL GSX 400 ($CDCl_3$, TMS, δ (ppm), J (Hz) pour 1H et ^{13}C ; $CDCl_3$, $C_6H_5-CF_3$, δ (ppm), J (Hz) pour ^{19}F). Les spectres IR ont été obtenus sur spectrophotomètre Perkin-Elmer 457 ($NaCl$, cm^{-1}). Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées sur un appareil Carlo Erba 4100 avec colonne en verre de deux mètres (SE 30, 10%). Le chlorotrifluoroéthylène a été fourni par la firme Atochem.

I. Préparation des alcools allyliques α,β -difluorés **3** (E et Z)

(Z)-1-Triéthylsilyl-1,2-difluoro hept-1-én-3-ol (**2**)

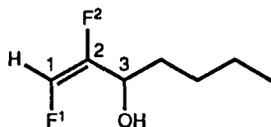
On ajoute goutte à goutte à $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 22×10^{-3} mol de Bu^nLi (1.6 N/hexane) à 20×10^{-3} mol de vinylsilane **1** [5] dans 30 ml de THF + 20 ml d'éther. On agite 30 min à $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$, puis ajoute à nouveau à $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 24×10^{-3} mol de pentanal dilué dans 10 ml d'éther et laisse agir 30 min à $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$. On hydrolyse par H_2SO_4 25% à froid et extrait à l'éther. Après neutralisation par une solution saturée de NaHCO_3 et lavage à l'eau salée, la phase organique est séchée sur MgSO_4 . Les solvants sont évaporés sous vide et le brut recueilli est utilisé tel quel pour la suite des opérations. Rdt (brut estimé): 80% (isomère Z pur):



IR (cm^{-1}): 3340; 1665. RMN ^{19}F δ : -101.3 (dd, F^1 , $J(\text{F}^1\text{F}^2) = 126$ Hz, $J(\text{F}^1\text{H}^3) = 3.8$ Hz); -108.3 (dd, F^2 , $J(\text{F}^2\text{F}^1) = 126$ Hz, $J(\text{F}^2\text{H}^3) = 26.3$ Hz) ppm. RMN ^1H δ : 0.75 (q, 6H); 0.9–1.0 (2t, 12H); 1.4 (m, 4H); 1.6 (m, 2H); 2.6 (m, OH); 4.75 (m, H^3) ppm. RMN ^{13}C δ : 65.5 (dd, C^3 , $J(\text{C}^3\text{F}^2) = 25.1$ Hz, $J(\text{C}^3\text{F}^1) = 3.7$ Hz); 155.9 (dd, C^1 , $J(\text{C}^1\text{F}^1) = 261.1$ Hz, $J(\text{C}^1\text{F}^2) = 72.6$ Hz); 165.5 (dd, C^2 , $J(\text{C}^2\text{F}^2) = 241.5$ Hz, $J(\text{C}^2\text{F}^1) = 38.6$ Hz) ppm.

(E)-1,2-Difluoro hept-1-én-3-ol (**3**)

On ajoute rapidement 20×10^{-3} mol de **2** à une solution de 40×10^{-3} mol de KF et 50×10^{-3} mol d' H_2O dans 30 ml de DMSO [8]. On agite 1 h à $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ puis le milieu réactionnel est versé sur H_2SO_4 25% glacé. Après neutralisation par une solution saturée de NaHCO_3 et lavage à l'eau salée, la phase organique est séchée sur MgSO_4 , les solvants évaporés et le produit distillé. Rdt: 75% (isomère E pur).

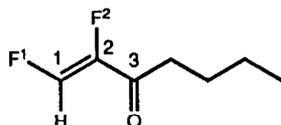


Eb. $64\text{ }^{\circ}\text{C}/10$ Torr. IR (cm^{-1}): 3340; 1460; 1215; 1130; 1040; 800. RMN ^{19}F δ : -114.2 (ddd, F^2 , $J(\text{F}^2\text{F}^1) = 128.9$ Hz, $J(\text{F}^2\text{H}^3) = 26.9$ Hz, $J(\text{F}^2\text{H}^1) = 3.3$ Hz); -117.5 (ddd, F^1 , $J(\text{F}^1\text{F}^2) = 128.9$ Hz, $J(\text{F}^1\text{H}^1) = 75.9$ Hz, $J(\text{F}^1\text{H}^3) = 3.8$ Hz) ppm. RMN ^1H δ : 0.9 (t, 3H); 1.3 (m, 4H); 1.7 (m, 2H); 4.6 (dtd, H^3 , $J(\text{H}^3\text{F}^2) = 26.9$ Hz, $J(\text{H}^3\text{H}^4) = 7.1$ Hz, $J(\text{H}^3\text{F}^1) = 3.8$ Hz); 7.1 (dd, H^1 , $J(\text{H}^1\text{F}^1) = 75.9$ Hz, $J(\text{H}^1\text{F}^2) = 3.3$ Hz) ppm. RMN ^{13}C δ : 14.0, 22.5, 27.5, 32.6, 65.1 (d, C^3 , $J(\text{C}^3\text{F}^2) = 23.9$ Hz); 139.7 (dd, C^1 , $J(\text{C}^1\text{F}^1) = 242.7$ Hz, $J(\text{C}^1\text{F}^2) = 64.4$ Hz); 155.2 (dd, C^2 , $J(\text{C}^2\text{F}^2) = 244.5$ Hz, $J(\text{C}^2\text{F}^1) = 36.7$ Hz) ppm.

(Z)-1,2-Difluoro hept-1-én-3-one (**4**)

A une solution de 30×10^{-3} mol d' AlCl_3 dans 20 ml de CH_2Cl_2 , on ajoute à 0°C , 30×10^{-3} mol de BuCOCl fraîchement distillé et agite 30 min, puis 20×10^{-3} mol de $\text{CHF}=\text{CF}-\text{SiEt}_3$ à 15°C [6]. Le mélange est agité 30 min. Le milieu réactionnel est ensuite versé sur de la glace pilée acidulée (H_2SO_4 25%). Après extraction à l'éther et neutralisation (NaHCO_3), la phase organique est séchée (MgSO_4) et les solvants évaporés sous vide réduit.

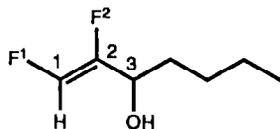
Le brut réactionnel obtenu est ensuite abandonné pendant 3 h à la température ambiante (isomérisation). Après une nouvelle extraction à l'éther et traitements comme ci-dessus, le produit est purifié par distillation. Rdt: 60% (isomère *Z* pur).



Eb. $50^\circ\text{C}/10$ Torr. IR (cm^{-1}): 3120; 1725; 1700; 1680; 1655; 1160; 840; 730. RMN ^{19}F δ : -85.5 (dd, F^1 , $J(\text{F}^1\text{H}^1)=70.3$ Hz, $J(\text{F}^1\text{F}^2)=5.3$ Hz); -87.6 (dm, F^2 , $J(\text{F}^2\text{H}^1)=14.8$ Hz, $J(\text{F}^2\text{F}^1)=5.3$ Hz, $J(\text{F}^2\text{H}^4)=1.7$ Hz); 7.3 (dd, H^1 , $J(\text{H}^1\text{F}^1)=70.3$ Hz, $J(\text{H}^1\text{F}^2)=14.8$ Hz) ppm. RMN ^1H δ : 0.9 (t, 3H); $1.4-1.6$ (m, 4H); 2.6 (dt, 2H^4 , $J(\text{H}^4\text{H}^5)=7.15$ Hz, $J(\text{H}^4\text{F}^2)=1.7$ Hz); 7.3 (dd, H^1 , $J(\text{H}^1\text{F}^1)=70.3$ Hz, $J(\text{H}^1\text{F}^2)=14.8$ Hz) ppm. RMN ^{13}C δ : 13.8 , 22.4 , 25.6 , 37.9 , 143.0 (dd, C^1 , $J(\text{C}^1\text{F}^1)=278.6$ Hz, $J(\text{C}^1\text{F}^2)=10.7$ Hz); 146.3 (dd, C^2 , $J(\text{C}^2\text{F}^2)=262.5$ Hz, $J(\text{C}^2\text{F}^1)=6.7$ Hz); 194.0 (dd, C^3 , $J(\text{C}^3\text{F}^2)=26.2$ Hz, $J(\text{C}^3\text{F}^1)=7.4$ Hz) ppm.

(Z)-1,2-Difluoro hept-1-én-3-ol (**3**)

A 20×10^{-3} mol d'énone **4** dans 120 ml d'éther, on ajoute à -10°C , 20×10^{-3} mol de DIBAH (1 M/hexane) [9]. On agite 1 h à -10°C . Le milieu est hydrolysé par H_2SO_4 25% et extrait à l'éther. Les phases organiques sont collectées, neutralisées (NaHCO_3), lavées (NaCl) et séchées (MgSO_4). Le produit est distillé sous pression réduite. Rdt: 70% (isomère *Z* pur).

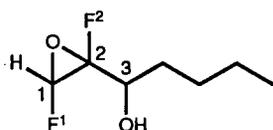


Eb. $78^\circ\text{C}/10$ Torr. IR (cm^{-1}): 3350; 1720; 1130; 870. RMN ^{19}F δ : -102.7 (dd, F^1 , $J(\text{F}^1\text{H}^1)=72.6$ Hz, $J(\text{F}^1\text{F}^2)=10.7$ Hz); -87.8 (ddd, F^2 , $J(\text{F}^2\text{H}^3)=19.3$ Hz, $J(\text{F}^2\text{H}^1)=17.0$ Hz, $J(\text{F}^2\text{F}^1)=10.7$ Hz) ppm. RMN ^1H δ : 0.9 (t, 3H); 1.4 (m, 4H); 1.7 (m, 2H); 4.0 (dtd, H^3 , $J(\text{H}^3\text{F}^2)=19.3$ Hz, $J(\text{H}^3\text{H}^4)=7.15$ Hz, $J(\text{H}^3\text{F}^1)=1.7$ Hz); 6.5 (dd, H^1 , $J(\text{H}^1\text{F}^1)=72.6$ Hz, $J(\text{H}^1\text{F}^2)=17.0$ Hz) ppm. RMN ^{13}C δ : 13.8 , 22.3 , 27.3 , 32.9 , 67.7 (d, C^3 , $J(\text{C}^3\text{F}^2)=23.9$ Hz); 134.2 (dd, C^1 , $J(\text{C}^1\text{F}^1)=255.6$ Hz, $J(\text{C}^1\text{F}^2)=12.9$ Hz); 149.3 (dd, C^2 , $J(\text{C}^2\text{F}^2)=257.4$ Hz, $J(\text{C}^2\text{F}^1)=5.5$ Hz) ppm.

II. Epoxydation des alcools allyliques α,β -difluorés **3** (E et Z)

Trans-1,2-époxy-1,2-difluoro heptan-3-ol (**5**)

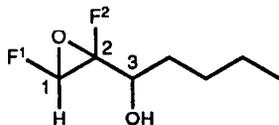
A une solution de 4×10^{-5} mol de VO(acac)₂ (cat. 2%) dans 15 ml de CH₂Cl₂, on ajoute à 0 °C, 2×10^{-3} mol d'alcool **3E** dilué dans 10 ml de CH₂Cl₂. La solution est refroidie à -20 °C. On ajoute alors 3×10^{-3} mol de TBHP anhydre, puis laisse remonter la température à +20 °C. L'agitation est maintenue 36 h. Le milieu réactionnel est hydrolysé par une solution glacée de 1.2 g de FeSO₄ + 0.5 g d'acide tartrique dans 10 ml d'eau. La phase aqueuse est extraite à l'éther. Les phases organiques sont collectées et séchées sur MgSO₄. Le produit est purifié par chromatographie-éclair (éluant: cyclohexane/acétate d'éthyle = 80:20). Rdt: 94%. Le produit existe sous forme d'un mélange de deux diastéréoisomères D¹/D² = 60:40.



IR (cm⁻¹): 3380; 1465; 1380. RMN ¹⁹F δ : -95.6 (dd, F¹, $J(\text{F}^1\text{H}^1) = 83.2$ Hz, $J(\text{F}^1\text{F}^2) = 3.8$ Hz) (D¹); -90.8 (dt, F², $J(\text{F}^2\text{H}^3) = 19.8$ Hz, $J(\text{F}^2\text{F}^1) = 3.8$ Hz, $J(\text{F}^2\text{H}^1)$ non mesurable) (D¹); -93.65 (dd, F¹, $J(\text{F}^1\text{H}^1) = 83.2$ Hz, $J(\text{F}^1\text{F}^2) = 3.8$ Hz) (D²); -90.3 (dt, F², $J(\text{F}^2\text{H}^3) = 20.6$ Hz, $J(\text{F}^2\text{F}^1) = 3.8$ Hz, $J(\text{F}^2\text{H}^1)$ non mesurable) (D²) ppm. RMN ¹H δ : 0.9 (m, 3H); 1.2-1.9 (m, 6H); 3.9 (m, H³); 5.72 (dd, H¹, $J(\text{H}^1\text{F}^1) = 82.5$ Hz, $J(\text{H}^1\text{F}^2) = 3.8$ Hz) (D¹); 5.74 (dd, H¹, $J(\text{H}^1\text{F}^1) = 83.0$ Hz, $J(\text{H}^1\text{F}^2) = 3.8$ Hz) (D²) ppm. RMN ¹³C δ : 13.9, 22.5, 26.95, 27.1, 30.8, 31.75, 68.4 (dd, C³, $J(\text{C}^3\text{F}^2) = 27.6$ Hz, $J(\text{C}^3\text{F}^1) = 3.7$ Hz) (D¹); 69.3 (dd, C³, $J(\text{C}^3\text{F}^2) = 25.7$ Hz, $J(\text{C}^3\text{F}^1) = 3.7$ Hz) (D²); 88.9 (dd, C¹, $J(\text{C}^1\text{F}^1) = 279.5$ Hz, $J(\text{C}^1\text{F}^2) = 22.1$ Hz) (D¹); 89.75 (dd, C¹, $J(\text{C}^1\text{F}^1) = 281.3$ Hz, $J(\text{C}^1\text{F}^2) = 22.1$ Hz) (D²); 93.9 (dd, C², $J(\text{C}^2\text{F}^2) = 283.1$ Hz, $J(\text{C}^2\text{F}^1) = 14.7$ Hz) (D¹); 94.0 (dd, C², $J(\text{C}^2\text{F}^2) = 285.0$ Hz, $J(\text{C}^2\text{F}^1) = 14.7$ Hz) (D²) ppm.

Cis-1,2-Époxy-1,2-difluoro heptan-3-ol (**6**)

Le mode opératoire est identique au précédent. Cependant dans ce cas, l'agitation n'est maintenue que 24 h. Le produit est purifié par chromatographie-éclair (éluant: cyclohexane/acétate d'éthyle = 80:20). Rdt: 88%. Le produit existe sous forme d'un mélange de deux diastéréoisomères D¹/D² = 83:17.



IR (cm⁻¹): 3400; 1460; 1375; 1190. RMN ¹⁹F δ : -95.6 (dm, F², $J(\text{F}^2\text{F}^1) = 34.3$ Hz) (D¹); -101.8 (ddd, F¹, $J(\text{F}^1\text{H}^1) = 83.6$ Hz, $J(\text{F}^1\text{F}^2) = 34.3$ Hz, $J(\text{F}^1\text{H}^3) = 2.9$ Hz) (D¹); -93.3 (dd, F², $J(\text{F}^2\text{F}^1) = 34.3$ Hz, $J(\text{F}^2\text{H}^1) = 2.7$ Hz) (D²); -100.8 (dd, F¹, $J(\text{F}^1\text{H}^1) = 84.7$ Hz, $J(\text{F}^1\text{F}^2) = 34.3$ Hz) (D²) ppm.

RMN ^1H δ : 0.9 (t, 3H); 1.2–1.8 (m, 6H); 4.05 (m, H^3); 5.58 (dd, H^1 , $J(\text{H}^1\text{F}^1) = 83.6$ Hz, $J(\text{H}^1\text{F}^2) = 2.7$ Hz) (D^1); 5.60 (dd, H^1 , $J(\text{H}^1\text{F}^1) = 84.7$ Hz, $J(\text{H}^1\text{F}^2) = 2.7$ Hz) (D^2) ppm. RMN ^{13}C δ : (seul le diastéréoisomère D^1 est décrit): 13.8, 22.4, 26.8, 30.9, 67.6 (d, C^3 , $J(\text{C}^3\text{F}^2) = 33.1$ Hz); 88.1 (dd, C^1 , $J(\text{C}^1\text{F}^1) = 277.6$ Hz, $J(\text{C}^1\text{F}^2) = 18.4$ Hz); 95.5 (dd, C^2 , $J(\text{C}^2\text{F}^1) = 281.3$ Hz, $J(\text{C}^2\text{F}^1) = 16.5$ Hz) ppm.

Conclusion

Nous décrivons la préparation des 1,2-difluoro hept-1-én-3-ol *Z* et *E*, qu'on peut obtenir avec une excellente pureté stéréochimique. L'époxydation par une quantité catalytique de $\text{VO}(\text{acac})_2$ associée au TBHP s'effectue avec de très bons rendements à température ambiante. La diastéréosélectivité observée peut s'expliquer à l'aide du modèle de Sharpless *et al.*: elle est bonne dans le cas de l'isomère *Z*, médiocre pour l'isomère *E*.

Remerciements

Nous remercions le CNRS pour son aide financière (DO 473) et la firme Atochem pour la fourniture gracieuse de chlorotrifluoroéthylène.

Bibliographie

- 1 A. O. Chong et K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, **42** (1977) 1587.
- 2 E. D. Mihelich, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 4729.
- 3 B. E. Rossiter, T. R. Verhoeven et K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 4733.
- 4 T. Dubuffet, C. Bidon, R. Sauvêtre et J. F. Normant, *J. Organomet. Chem.*, **393** (1990) 173.
- 5 P. Martinet, R. Sauvêtre et J. F. Normant, *J. Organomet. Chem.*, **367** (1989) 1.
- 6 P. Martinet, R. Sauvêtre et J. F. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1990) 86.
- 7 (a) H. G. Viehe, *Chem. Ber.*, **93** (1960) 1697; (b) H. G. Viehe, J. Dale et E. Franchimont, *Chem. Ber.*, **97** (1964) 244.
- 8 S. Martin, R. Sauvêtre et J. F. Normant, *J. Organomet. Chem.*, **264** (1984) 155.
- 9 T. Dubuffet, C. Bidon, P. Martinet, R. Sauvêtre et J. F. Normant, *J. Organomet. Chem.*, **393** (1990) 161.