

FERROCENES PSEUDO ASYMETRIQUES HOMOPONTES DERIVANT DES γ -PHENYLFERROCENOCYCLOHEXENONES

TAN KIMNY, C. MOISE* et G. TAINURIER

Laboratoire de Polarographie Organique associé au C.N.R.S. (L.A. 33), Faculté des Sciences,
 Boulevard Gabriel 21000 Dijon (France)

(Reçu le 27 octobre 1977)

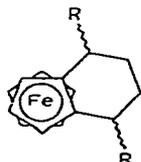
Summary

Cyclisation of γ -ferrocenyl- γ -phenylbutanoic acid gives the *exo*- and *endo*- γ -phenylferrocenocyclohexenones. These ketones were used to prepare pseudo-asymmetric 1,4-diphenylferrocenocyclohexenes. Absolute and relative stereochemistry of these compounds were established.

Résumé

La cyclisation de l'acide γ -ferrocényl γ -phénylbutanoïque conduit aux deux γ -phénylferrocénocyclohexénones *endo* et *exo*. Ces cétones permettent de préparer les diphenyl-1,4 ferrocénocyclohexènes pseudo-asymétriques. La stéréochimie absolue et relative de ces composés a été établie.

On a décrit récemment plusieurs exemples de complexes organométalliques pour lesquels les divers arrangements de deux greffons carbonés asymétriques conduisent à trois structures stéréoisomères: deux formes inactives "pseudo asymétriques" et une forme racémique en principe dédoublable [1,2]. Les structures des différents isomères ont pu être établies soit par filiation chimique [1] soit par analyse cristallographique [2]. Nous rapportons ici un nouvel exemple de cet aspect particulier de stéréoisomérisation pour un complexe ferrocénique



dans lequel les deux éléments chiraux sont engagés dans une chaîne homocondensée; en outre, les configurations absolues des structures isolées sont immédiatement établies à partir d'une étude en série optiquement active.

Résultats et discussion

(A) Synthèse et configuration relative des γ -phenylferrocénocyclohexénones racémiques

La synthèse des trois métallocènes recherchés nécessite dans un premier temps l'obtention des deux γ -phenylferrocénocyclohexénones IV et V. Ces deux cétones contiennent au départ un centre d'asymétrie carboné en position convenable et une fonction carbonyle facilement utilisable pour introduire un deuxième site chiral.

Or, contrairement à leurs isomères γ ou β substitués, les cétones de ce type sont peu connues en série ferrocénique; en effet, les acides γ -ferrocénylbutanoïques γ -substitués précurseurs de ces cétones ne sont pas accessibles directement par les voies classiques d'acylation selon Friedel et Crafts. La démarche utilisée est décrite dans le Schéma 1.

SCHEMA 1

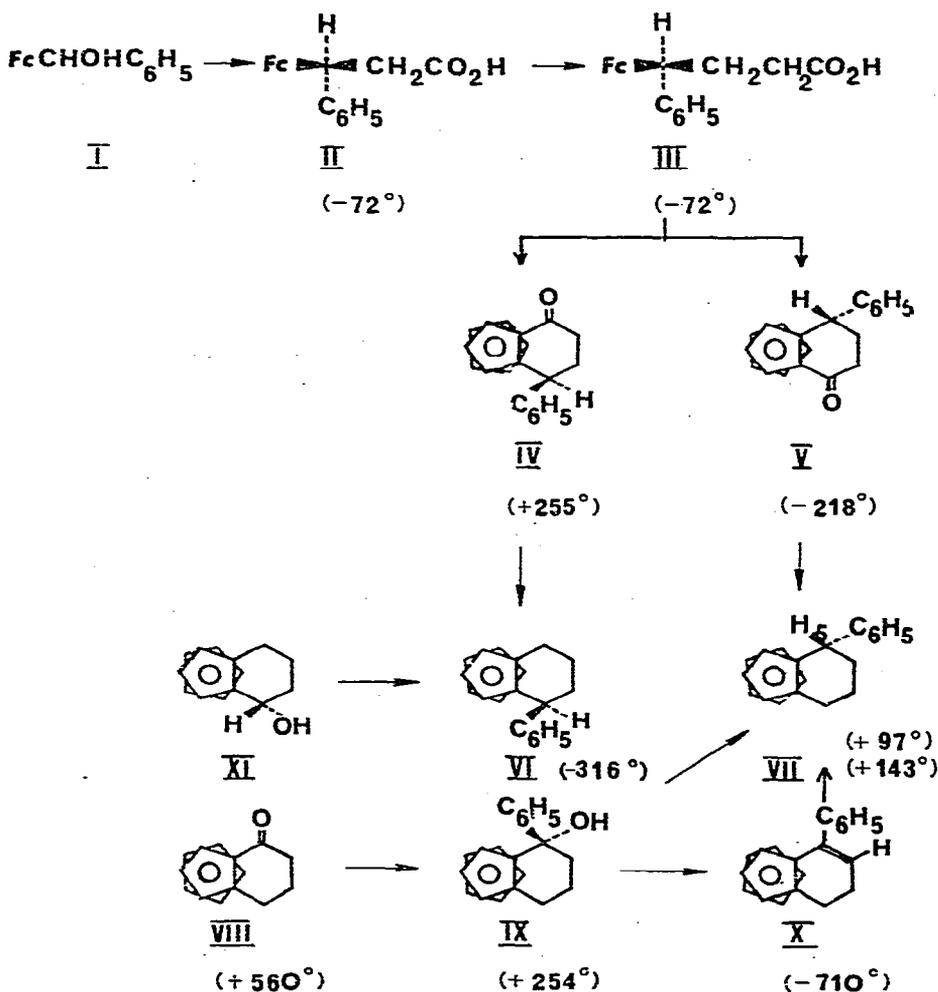


TABLEAU 1
 CARACTERISTIQUES RMN (δ , ppm) DES COMPOSES IV—VII (CDCl₃, TMS)

Composés	Protons ferrocéniques	H—C—C ₆ H ₅	
		C ₆ H ₅	H
Cétone IV	4.95M(1), 4.50m(1), 4.40m(1), 4.22s(5)	7.35—6.90m(5)	4.20m(1)
Cétone V	4.90m(1), 4.50m(1), 4.18s(5), 4.0m(1)	7.60—7.25m(5)	3.60m(1)
Carbure saturé VI	4.05s(7), 3.85m(1)	7.20—6.90m(5)	4.10m(1)
Carbure saturé VII	4.15m(1), 3.92(6), 3.65m(1)	7.60—7.20m(5)	3.55m(1)

Elle utilise la possibilité maintenant bien connue de substituer le groupe hydroxyle des α -ferrocénylcarbinols par le malonate d'éthyle sodé [3]. L'alcool I conduit ainsi après traitement convenable à l'acide propanoïque II qui est transformé en son homologue supérieur par allongement de chaîne selon Arndt—Eistert. Par cyclisation de cet acide, on isole les deux cétones cherchées avec un taux de stéréosélectivité très marqué (respectivement 95 et 5%). Cette forte sélectivité apparaît normale si l'on compare la géométrie des deux états de transition possibles pour une telle réaction de cyclisation [4]. La cétone minoritaire V peut en outre être obtenue par épimérisation de son diastéréoisomère sous l'action du chlorure d'aluminium selon le procédé utilisé par Slocum [5].

L'identification des deux composés obtenus par cyclisation de l'acide III utilise les filiations indiquées dans le Schéma 1: la ferrocénocyclohexénone VIII traitée par le bromure de phénylmagnésium conduit au seul alcool IX qui est déshydraté en dérivé éthylénique X. L'hydrogénation catalytique de la double liaison pour laquelle le déroulement stéréochimique est parfaitement établi [6] donne le seul métallocène VII dans lequel le groupe phényle occupe la position "endo" *. Un échantillon identique du composé VII est obtenu à partir de la cétone minoritaire par réduction du groupe carbonyle selon Clemmensen. L'identification des deux échantillons du métallocène VII établit sans ambiguïté les structures relatives du couple IV et V.

Deux autres voies sont également possibles pour préparer les complexes VI et VII; elles utilisent toutes deux l'attaque *exo* exclusive d'un nucléophile sur un carbocation engendré par le chlorure d'aluminium sur une fonction alcool. Ainsi, l' α -ferrocénocyclohexénol *endo* XI, traité par le chlorure d'aluminium puis par le phényllithium donne uniquement le carbure VI; parallèlement, l'alcool IX conduit à VII par action du mélange AlCl₃, LiAlH₄.

Les structures proposées pour les composés précédents sont confirmées par les données RMN. Il est maintenant bien connu que le domaine d'anisotropie du squelette ferrocénique se caractérise par une zone de déblindage entre les deux anneaux cyclopentadiéniques [7]. Ce déblindage apparaît nettement pour le groupe phényle dans les composés V et VII et pour le proton benzylique dans les dérivés IV et VI (Tableau 1).

Il est à remarquer de plus que dans les deux cétones IV et V, les glissements

* La réduction de X par le sodium en milieu alcoolique donne un résultat identique.

chimiques de l'anneau libre sont pratiquement équivalents (δ 4.22 ppm dans IV; 4.18 ppm dans V). Ceci permet de proposer la conformation pseudoéquatoriale pour le cycle benzénique dans l'isomère *endo*: une conformation pseudoaxiale entraînerait en effet très vraisemblablement un blindage important des protons cyclopentadiéniques par suite de la proximité du noyau benzénique.

(B) Etude en série optiquement active

Les filiations précédentes ont été utilisées pour déterminer les configurations absolues des éléments chiraux des cétones IV et V et finalement celle du carbone asymétrique de l'acide II de départ. La cétone VIII optiquement pure ($[\alpha]_D +560^\circ$), isolée par Schlögl [8] et dont la configuration absolue est reproduite sur le Schéma 1, conduit finalement au métallocène VII $[\alpha]_D +143^\circ$. Dans le composé VII, le groupe phényle est *endo* et le sens d'enroulement de la chaîne homocondensée se déduit de celui de la cétone VIII.

L'échantillon $[\alpha]_D +97^\circ$ est issu de la cétone levogyre V et finalement de l'acide précurseur II par les transformations chimiques identiques à celles utilisées en série racémique. Dans la suite des transformations réalisées pour accéder à VII, la configuration reste naturellement inchangée puisque le centre d'asymétrie n'est pas concerné par les réactions mises en oeuvre. La configuration absolue de l'acide II et de tous les composés qui en dérivent est donc immédiate (Schéma 1). De plus, la pureté énantiomérique de l'acide II utilisé se déduit facilement par comparaison des pouvoirs rotatoires respectifs des deux échantillons du métallocène VII. Cette comparaison donne une pureté énantiomérique de 68%.

Enfin, les repères stéréochimiques précédents nous ont permis d'établir la pureté optique et la configuration absolue du ferrocénylphénylméthanol obtenu par réduction asymétrique du benzoylferrocène. Cette cétone réduite par le complexe LiAlH_4 , (–) quinine donne un échantillon d'alcool I dextrogyre $[\alpha]_D +27^\circ$. Cet alcool après condensation sur le malonate d'éthyle est transformé en acide ferrocénylpropanoïque $[\alpha]_D +57^\circ$. Il est maintenant bien connu qu'une telle condensation s'effectue avec rétention de configuration [9]. On peut donc déduire immédiatement de cette filiation que l'alcool I $[\alpha]_D +27^\circ$ présente une pureté optique de 53% * et une configuration *R* du carbone fonctionnel.

Nous avons indiqué précédemment la possibilité de transformer la cétone IV racémique en cétone V. En série optiquement active, nous avons observé pour la cétone IV $[\alpha]_D +255^\circ$ un comportement analogue à celui déjà décrit par Des Abbayes et Dabard pour des ferrocénocyclohexénones α et β substituées [11]; le pouvoir rotatoire de la cétone V obtenue ($[\alpha]_D -127^\circ$) est très inférieur à celui qu'on obtiendrait ($[\alpha]_D -218^\circ$) dans l'hypothèse d'une réaction évoluant par simple retournement du ligand cyclopentadiényle homocondensé. On doit donc admettre là encore que la réaction implique en plus du retournement du ligand une inversion partielle au niveau du carbone asymétrique **.

* Récemment Allenmark et Kalen ont décrit la préparation de l'alcool I avec une pureté optique de 85% [10].

** Cette inversion n'apparaît pas lorsque la cétone porte des substituants alkyles [12]; elle paraît donc spécifique des squelettes portant un substituant aromatique.

NOTE

SOME DISUBSTITUTED CARBONYL- π -CYCLOPENTADIENYL COMPLEXES OF MOLYBDENUM

M. J. MAYS AND MISS S. M. PEARSON

University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge (Great Britain)

(Received August 2nd, 1968)

We have previously described the preparation of complexes of formula $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{L}]_2\text{Hg}$ [$\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OPh})_3, \text{P}(\text{OMe})_3$]¹. These air-stable complexes are useful intermediates in the synthesis of other phosphine-substituted derivatives and, for example, reduction with sodium amalgam followed by acidification is probably the optimum route to the hydride complexes, $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2(\text{L})\text{H}$, which are too unstable to withstand the forcing conditions required for direct substitution²⁻⁴. During the course of this work it was found that prolonged reflux (≥ 3 days) of $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]_2\text{Hg}$ with a large excess of $\text{P}(\text{OMe})_3$ in methylcyclohexane leads to more than one CO group per Mo atom being substituted. A complex of stoichiometry $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OMe})_3]_3\text{Hg}$ can be crystallised from solution which we have shown by X-ray powder photography to be a distinct compound and not a 1/1 mixture of $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3]_2\text{Hg}$ and the symmetrically disubstituted complex $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2]_2\text{Hg}$. We therefore formulate it as $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OMe})_3]\text{Hg}\{\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})[\text{P}(\text{OMe})_3]_2\}$; continuous reflux for several weeks does not effect further substitution of carbonyl groups.

Reduction of this complex with sodium amalgam presumably affords a 1/1 mixture of the mono- and disubstituted anions, since subsequent acidification or treatment with methyl iodide at room temperature, yields mixtures of the mono- and disubstituted hydride or methyl complexes respectively. These mixtures can be readily separated by chromatography and this method of preparation therefore provides a practicable route to these rather unstable disubstituted complexes. The methyl complex is a crystalline solid but the hydride is an oil which was not obtained analytically pure. Both these complexes decompose rapidly in air. The hydride was characterised by its IR and NMR spectra and by dissolving it in carbon tetrachloride to form the disubstituted chloride derivative which was more stable and could be analysed. We have also prepared the disubstituted trichlorotin complex by treatment of the chloride with $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in methanol and the iodide by shaking the mercury complex with iodine in CCl_4 . Analytical data on these new complexes are given in Table I together with some of their properties. Similar disubstituted halide complexes with other phosphines have been prepared previously by direct substitution²⁻⁴ but the other complexes are the first of their type. NMR spectra of the new complexes

graphie (alumine, benzène) à 2.38 g (5.48 mM, 80%) de diester intermédiaire $C_{24}H_{26}O_4Fe$ *, F. 80°C (hexane).

1.00 g (2.3 mM) de cet ester donne, après saponification et décarboxylation (quinoléine, poudre de cuivre) 0.55 g (1.63 mM, 71%) d'acide II, $C_{19}H_{18}O_2Fe$ F. 126°C (éthanol, eau).

Acide γ -ferrocényl γ -phénylbutanoïque (III). L'acide III a été obtenu en utilisant la synthèse de Arndt—Eistert: l'acide II (2.5 g; 7.49 mM) est tout d'abord traité par PCl_3 ; après évaporation, le résidu est redissous dans le chlorure de méthylène puis opposé au diazométhane en excès. Le mélange résultant est évaporé puis dissous dans 20 ml de collidine et 20 ml d'alcool benzylique et chauffé à 170°C pendant 1 h. Après acidification, extraction par l'éther et chromatographie (colonne de silice, benzène/hexane 2/1), on obtient l'ester benzylique de l'acide III, qui est ensuite saponifié par la potasse en milieu alcoolique; finalement, on isole 0.99 g (2.85 mM, 38%) d'acide III, $C_{20}H_{20}O_2Fe$ (éthanol/eau); F. 142°C.

Cétones IV et V. (a) Cyclisation de l'acide III. A une solution d'acide III (1.00 g; 2.87 mM) dans le chlorure de méthylène, on ajoute 1.20 g (5.74 mM) d'anhydride trifluoroacétique. Après extraction par l'éther, les cétones sont séparées par chromatographie (colonne de silice, benzène/éther/hexane 8/1/1). On isole dans l'ordre 0.90 g (2.73 mM, 95%) de cétone IV, $C_{20}H_{18}OFe$, F. 156°C (hexane) et 0.046 g (0.14 mM, 5%) de cétone V, $C_{20}H_{18}OFe$, F. 169°C (hexane).

(b) Transformation IV \rightleftharpoons V. A une suspension de 0.52 g (3.89 mM) de chlorure d'aluminium dans 50 ml de nitrométhane, on ajoute 0.90 g (2.7 mM) de cétone IV et on porte à reflux pendant 1 h. Après extraction à l'éther et chromatographie comme précédemment, on récupère 0.15 g (0.473 mM, 17.5%) de cétone de départ et on isole 0.155 g (0.472 mM, 17.5%) de cétone V.

Métallocènes VI et VII. (a) A partir des cétones IV et V. A l'amalgame préparé à partir de 1.00 g de zinc et 1.0 g de chlorure mercurique, on ajoute 1.0 g (3.03 mM) de cétone dissoute dans l'acide acétique. On ajoute 10 ml d'acide chlorhydrique concentré et on chauffe à reflux pendant 30 min. Après extraction à l'éther, on isole: à partir de la cétone IV, 0.86 g (2.73 mM, 90%) de composé VI $C_{20}H_{20}Fe$, F. 79°C (pentane); à partir de la cétone V, 0.86 g (2.73 mM, 90%) du composé VII $C_{20}H_{20}Fe$, F. 62°C (pentane).

(b) A partir de l'*endo* α -ferrocénylcyclohexénol (XI). On traite à 0°C 0.128 g (0.65 mM) d' α -ferrocénylcyclohexénol [13] par 0.09 g (0.65 mM) de chlorure d'aluminium dans le THF, puis après 15 min on ajoute un excès de phényllithium et abandonne pendant 1 h.

Après traitement par l'eau, évaporation et chromatographie (alumine, hexane), on obtient 0.22 g de composé VI.

(c) A partir de l'alcool IX. L'alcool IX est préparé par addition d'un excès de bromure de phénylmagnésium (2 M) sur 1 M de ferrocénocyclohexénone VIII. Après hydrolyse, on isole finalement l'alcool F. 144°C (hexane).

On prépare un mélange $AlCl_3$ (6 mM), $LiAlH_4$ (7.5 mM) dans l'éther puis on ajoute à froid une solution de l'alcool IX (1 g, 3 mM). Après 1 h de contact, on

* Tous les composés pour lesquels une formule moléculaire est indiquée ont fourni des résultats analytiques correspondant à cette formule.

hydrolyse puis extrait à l'éther. On obtient 0.94 g (rdt. 99%) de carbure VII.

(d) Par hydrogénation catalytique. Le dérivé éthylénique (huileux) préparé par deshydratation acide de l'alcool IX (alumine WOELM) (RMN (δ , ppm) 7.5–7.2 (m, C₆H₅); 5.85 (m, H éthylénique); 4.15 (m, Cp) et 4.10 (s, Cp); 2.6–2.45 (m, —CH₂—CH₂) est dissout dans l'éthanol et placé sous atmosphère d'hydrogène en présence de Nickel de Raney. Après dilution par l'eau et extraction à l'éther, on isole le carbure VII F. 62°C.

Les différents échantillons issus de voies différentes ont été identifiés par RMN, IR et point de fusion.

(B) Composés optiquement actifs

Les pouvoirs rotatoires $[\alpha]_D$ 25°C des composés étudiés sont indiqués dans la partie théorique. Ils ont été obtenus à partir de solutions éthanoliques de produits non recristallisés (concentration ≈ 0.8 g l⁻¹) à l'aide d'un Quick-polarimètre Roussel-Jouan.

Dédoublément de l'acide II. A une solution de 10.0 g (30 mM) d'acide II racémique dans 500 ml d'éther on ajoute à l'abri de l'air une solution de 3.7 g (30 mM) de (–) α -phényléthylamine dans 30 ml du même solvant et on abandonne le mélange pendant 12 h à 5°C puis on filtre. Le sel d'ammonium obtenu (10 g; $[\alpha]_D -20.5^\circ$) est soumis à des recristallisations successives dans l'éthanol. Après quatre opérations, le sel obtenu (1.20 g, $[\alpha]_D -54^\circ$) est traité par l'acide chlorhydrique dilué. On obtient 0.865 g (2.6 mM, 87%) d'acide II, $[\alpha]_D -72^\circ$, F. 126°C.

Configuration absolue des cétones IV et V. Les transformations effectuées sont identiques à celles mettant en oeuvre des composés racémiques. La cétone VIII a été dédoublée par la (–) menthylhydrazide selon le mode opératoire déjà décrit par Schlögl [8].

Synthèse asymétrique du ferrocénylphénylméthanol et filiation alcool I \rightarrow acide II. La réduction du benzoylferrocène a été effectuée par la méthode de Cervinka [14] en utilisant le couple LiAlH₄, (–) quinine: à une suspension dans l'éther de 0.95 g (25 mM) de LiAlH₄, on ajoute lentement 8.11 g (25 mM) de quinine, on chauffe à reflux pendant 30 min. On refroidit ensuite à 0°C puis on ajoute goutte à goutte une solution étherée de 7.25 g (25 mM) de benzoylferrocène et on abandonne pendant 3 jours. Après hydrolyse, extraction à l'éther et chromatographie (alumine, benzène/éther/hexane 5/1/1), on recueille 7.0 g (24 mM, 96%) d'alcool I $[\alpha]_D +27^\circ$.

Cet alcool est transformé ensuite en acide II par la voie utilisée en série racémique. On obtient l'acide II $[\alpha]_D +57^\circ$.

Alcools XII et XIV. Au magnésien préparé à partir de 1.7 mM de magnésium et de bromobenzène, on ajoute une solution de 0.330 g (1 mM) de cétone IV. Après agitation pendant une heure, hydrolyse et extraction par l'éther, le produit est isolé par chromatographie sur couche mince (silice, benzène/hexane/éther 5/1/1). On isole 0.40 g (0.93 mM, 98%) d'alcool XII, C₂₆H₂₄OFe; F. 161°C $[\alpha]_D -126^\circ$.

La cétone V (0.33 g; 1 mM) conduit de la même façon à 0.39 g (0.95 mM, 95%) d'alcool XIII, C₂₆H₂₄OFe, F. 124°C, $[\alpha]_D -185^\circ$.

Métallocènes XIII et XV. A une solution étherée de 0.066 g (0.5 mM) de chlorure d'aluminium et de 0.019 g de LiAlH₄, on ajoute une solution de 0.204

g (0.05 mM) d'alcool. Après 15 min, on traite par l'eau. Les produits de la réaction sont ensuite isolés par chromatographie (silice, pentane), on obtient: — à partir de l'alcool XII: 0.186 g (0.475 mM, 95%) de composé XIII huileux, $C_{26}H_{24}Fe$, $[\alpha]_D -225^\circ$. RMN (δ , ppm): 3.95 (s, Cp); 7.63–7.35 (m, C_6H_5) et 7.25 (s, C_6H_5); 4.5–4.4 (m, $\geq CH$); 2.8–1.8 (m, $-CH_2-CH_2-$)
— à partir de l'alcool XIV: 0.187 g (0.475 mM, 95%) de composé XV huileux, $C_{26}H_{24}Fe$, $[\alpha]_D 0^\circ$. RMN (δ , ppm): 4.15 (s, Cp); 7.30 (s, C_6H_5); 4.3 (t, $\geq CH$); 2.3–1.5 (m, $-CH_2-CH_2-$).

Métallocène XVI. (a) Alcool XVI. A une solution de 0.20 g (0.60 mM) de cétone IV, $[\alpha]_D +255^\circ$, on ajoute une suspension de 0.023 g (0.60 mM) d'aluminohydruure de lithium dans l'éther. Après traitement classique, les produits sont séparés par chromatographie sur couche mince (silice, benzène/hexane/éther 5/1/1). On obtient dans l'ordre: 0.140 g d'alcool XVI (0.42 mM, 70%), $C_{20}H_{20}OFe$, F. $92^\circ C$, $[\alpha]_D -302^\circ$; 0.06 g d'alcool épimère de XVI (OH *exo*), $C_{20}H_{20}OFe$, huile jaune, $[\alpha]_D -157^\circ$.

(b) Métallocène XVI. A une solution de 0.166 g (0.5 mM) d'alcool XV dans 20 ml de THF maintenue à la température de $0^\circ C$, on ajoute 0.066 g (0.5 mM) de chlorure d'aluminium, puis une solution étherée de bromure de phénylmagnésium (0.5 mM).

Après quelques minutes, les produits sont isolés par chromatographie (couche mince de silice, pentane). On obtient: en tête, le composé éthylénique résultant de la deshydratation de l'alcool XV: $C_{20}H_{18}Fe$, F. $52^\circ C$, $[\alpha]_D -825^\circ$; en queue, le composé XVI, $C_{26}H_{24}Fe$, F. $153^\circ C$, $[\alpha]_D 0^\circ$. RMN (δ , ppm): 3.5 (s, Cp); 7.5 (s, C_6H_5); 3.9 (m, $\geq CH$); 2.8–1.9 (m, $-CH_2-CH_2-$).

Bibliographie

- 1 C. Moïse et Y. Mugnier, Bull. Soc. Chim. Fr., (1973) 1383; S.I. Goldberg et W.D. Bailey, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 6381.
- 2 Y. Dusaouy, J. Protas, J. Besançon et S. Top, J. Organometal. Chem., 94 (1975) 42.
- 3 C. Moïse et J. Tirouflet, Bull. Soc. Chim. Fr., (1970) 2656.
- 4 H. Falk et K. Schlögl, Monatsh. Chem., 96 (1965) 266; J. Tirouflet, R. Dabard et B. Gautheron, C.R. Acad. Sci., Paris, Sér. C, 256 (1963) 2315.
- 5 D.W. Slocum, S.P. Tucker et T.R. Engelmann, Tetrahedron Lett., (1970) 621.
- 6 C. Lecomte, Y. Dusaouy, J. Protas, B. Gautheron et R. Broussier, Acta Crystallogr. B, 29 (1973) 1504.
- 7 M. Rosenblum et E.W. Abbate, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 4178.
- 8 K. Schlögl, M. Fried et H. Falk, Monatsh. Chem., 95 (1964) 576.
- 9 C. Moïse, Y. Mugnier et J. Tirouflet, J. Organometal. Chem., 51 (1973) 343.
- 10 S. Allenmark et K. Kalen, Tetrahedron Lett., (1975) 3125.
- 11 H. Des Abbayes et R. Dabard, J. Organometal. Chem., 61 (1973) C51.
- 12 R. Broussier, Thèse, Dijon, 1974.
- 13 P. Reich-Rohrig et K. Schlögl, Monatsh. Chem., 99 (1968) 2175.
- 14 O. Cervinka, Coll. Czech. Chem. Commun., 30 (1965) 1684.