

NOUVELLES UTILISATIONS DU TÉTRAMÉTHYLSILANE COMME AGENT DE MÉTHYLATION DES CHLOROSILANES; VALORISATION DU MÉTHYLTRICHLOROSILANE

M. BORDEAU, S.M. DJAMEI, R. CALAS et J. DUNOGUES

Laboratoire de Chimie Organique du Silicium et de l'Étain associé au CNRS No. 35, Université de Bordeaux I, 351, Cours de la Libération, 33405 Talence Céd

(Reçu le 29 novembre 1984)

Summary

In the presence of catalytic amounts of AlCl_3 , the chlorosilanes MeSiCl_3 , $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$ and PhSiCl_3 convert Me_4Si into Me_3SiCl . In the first case, at 130°C , two by-products from the industrial synthesis of Me_2SiCl_2 provide the useful Me_3SiCl as the unique product with a 44% conversion ratio from Me_4Si . From $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$, the only products formed are Me_3SiCl and $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$, which is a useful reagent for organic syntheses (formation ratio: 32%), if the reaction is performed under atmospheric pressure, but if an autoclave is used EtMe_2SiCl (88% maximal yield) is obtained.

Résumé

En présence de chlorure d'aluminium comme catalyseur, MeSiCl_3 , $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$ et PhSiCl_3 permettent la transformation de Me_4Si en Me_3SiCl . Dans le premier cas, à 130°C , deux sous-produits de la synthèse industrielle de Me_2SiCl_2 sont transformés en le seul Me_3SiCl , produit noble, avec un taux de transformation de Me_4Si pouvant atteindre 44%. Avec $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$, il est possible d'obtenir, à côté de Me_3SiCl , le seul $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$, intermédiaire de synthèse organique recherché, avec un taux de formation de 32% lorsqu'on opère sous pression atmosphérique, ou EtMe_2SiCl (rdt. max. 88%) en travaillant en autoclave.

1. Introduction

Le tétraméthylsilane, produit noble puisque riche en groupes méthyles, se forme en proportion de l'ordre de 0.5% en poids par rapport au diméthylchlorosilane, dans la synthèse industrielle de ce dernier (synthèse directe). Le développement extraordinaire de l'industrie des silicones au cours de la dernière décennie a conduit à se préoccuper de la valorisation de ce composé qui, à l'heure actuelle, est brûlé.

Dans ce contexte, nous avons précédemment étudié la valorisation de Me_4Si comme agent de méthylation [1–4] et de silylation [2], ces réactions se situant dans le cadre de la réactivité électrophile de la liaison Si–Me (action des acides forts [2,5], d’halogénoalcanes et de chlorures d’acides [5d,6a,b], d’halogénures métalliques [7] ou métalloïdiques [8], la présence d’acide de Lewis en quantité stoechiométrique permettant la migration d’un groupe méthyle sur divers types de carbocations tertiaires [6b,9]). Une étude particulière de la réactivité de la liaison Si–Me avait été développée vis-à-vis du chlore [3,4,10] et surtout de différents chlorosilanes [11]. Dans ce dernier cas, l’échange atome de chlore–groupe méthyle, par redistribution au niveau du silicium, donne, en général, des mélanges de méthylchlorosilanes [11] quoique des résultats intéressants aient pu être obtenus dans la synthèse de Me_3SiCl à partir de Me_2SiCl_2 et Me_4Si [11e].

Signalons aussi qu’une réaction entre Me_4Si et MeSiCl_3 donnant Me_2SiCl_2 a été brevetée [11g], mais que cette réaction était effectuée en présence de AlCl_3 et de MeSiHCl_2 ; or on sait que, vraisemblablement par redistribution, MeSiHCl_2 donne, en présence de AlCl_3 et à température élevée, des produits s’enflammant à l’ouverture de l’autoclave.

Le principal sous-produit de la synthèse directe étant MeSiCl_3 (chlorosilane peu noble), nous avons envisagé la méthylation de ce dernier en vue de préparer Me_3SiCl , dont l’utilisation a également augmenté au cours de ces dernières années, notamment du fait de l’utilisation du groupe Me_3Si comme protecteur de fonctions. Cette redistribution présentait un double intérêt puisqu’elle permettait la valorisation non pas d’un seul, mais de deux sous-produits dans la synthèse directe et cela d’autant plus qu’aucune réaction de redistribution tentée jusqu’ici avec MeSiCl_3 n’avait de valeur synthétique opérationnelle [11a–11d]. Par la suite nous avons étendu ce travail à la méthylation de PhSiCl_3 et de $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$ (puisqu’en synthèse organique $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ a reçu de nombreuses applications notamment sous la forme de $\text{Me}_3\text{SiCH}_2^-$ [12]).

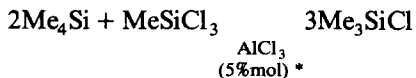
2. Résultats

2.1. Méthylation de MeSiCl_3

Nous avons mis au point des conditions expérimentales permettant l’obtention du seul triméthylchlorosilane comme produit formé dans la réaction.

Donc, quel que soit le taux de formation de Me_3SiCl et compte-tenu de la possibilité industrielle de recyclage des produits de départ, cette réaction permet leur transformation pratiquement totale en Me_3SiCl .

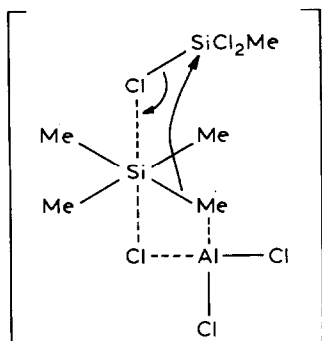
L’équation de bilan est la suivante:



Divers travaux résumés dans une revue [13] proposent, lors de l’action des acides de Lewis sur les tétraalkylsilanes, l’intervention d’un état de transition à quatre centres dans lequel le rôle de l’acide de Lewis est de polariser la liaison Si–alkyle.

* Le pourcentage molaire indiqué pour AlCl_3 est toujours calculé par rapport au réactif le moins abondant.

Compte-tenu de la tendance du silicium à la penta- et à l'hexa-coordination [14], on peut envisager, dans l'état de transition (I) avec MeSiCl_3 (ou avec Me_2SiCl_2 formé), l'intervention d'une assistance nucléophile d'un atome de chlore du chlorure d'aluminium.



(I)

L'ensemble des résultats est rapporté dans le Tableau 1.

Ces résultats appellent les commentaires suivants: (1) Une durée de 18–20 h paraît suffisante pour que l'équilibre soit atteint: si l'on prolonge le chauffage à 130°C on peut observer, par CPV, que le taux de formation de Me_3SiCl varie très peu (essais 1 et 2). L'augmentation de la température n'apporte pas d'amélioration du rendement (essai 8).

(2) Le taux de formation de Me_3SiCl maximal observé a été de 44%, en utilisant un excès de MeSiCl_3 (essai 2). Par contre, si l'on augmente la proportion de Me_4Si , ce taux baisse nettement. Ce résultat est à rapprocher de celui observé pour la réaction de Me_4Si avec CCl_4 [1], un excès de dérivé polychloré plus polaire permettant vraisemblablement une meilleure dissolution de son complexe avec AlCl_3 , comme cela a été observé avec le benzène comme solvant par rapport au cyclohexane [13].

TABLEAU 1

REDISTRIBUTION $\text{Me}_4\text{Si}/\text{MeSiCl}_3$ CATALYSEE PAR AlCl_3 A L'AUTOCLAVE

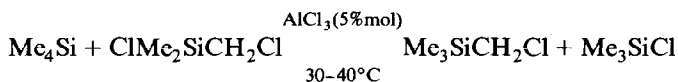
No. d'essais ^a	$\text{Me}_4\text{Si}/\text{MeSiCl}_3$ (mol)	Température (°C)	Durée (h)	Taux de formation de Me_3SiCl ^b
1	1/2	130	18	40
2	1/2.5	130	21	44
3	1/5	130	23	35
4	1/6	130	22	40
5	1/11	130	33	35
6	3/1	130	18	23
7	2.8/1	130	22	24
8	2.7/1	170	18	18

^a Les essais ont été effectués à partir de 1/10 mol de Me_4Si lorsque celui-ci est en défaut ou de 1/20 mol de MeSiCl_3 lorsque c'est ce dernier qui se trouve en défaut. ^b Calculé par rapport au dérivé utilisé en défaut. Les valeurs légèrement plus faibles obtenues pour les essais 3 et 5 ne nous paraissent pas significatives.

En conclusion, l'obtention univoque de Me_3SiCl avec des taux de formation convenables à partir de deux sous-produits de la synthèse directe, présente donc un intérêt incontestable.

2.2. Méthylation de $\text{ClCH}_2\text{Me}_2\text{SiCl}$

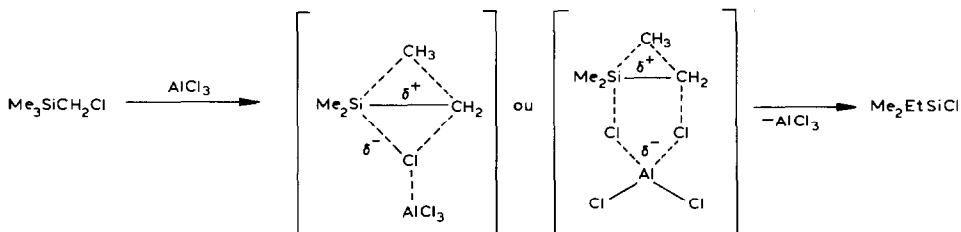
2.2.1. *Sous pression atmosphérique.* En présence de chlorure d'aluminium et au reflux, Me_4Si transforme $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$ en $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$, seul produit formé à côté de Me_3SiCl , avec un taux de transformation de 32% selon l'équation:



Les résultats sont rapportés dans le Tableau 2.

Comme l'on pouvait s'y attendre, on constate que la liaison Si-Cl est plus réactive que C-Cl vis-à-vis de Me_4Si .

La réaction est plus rapide en solution dans CCl_4 qu'en l'absence de solvant, toujours en raison d'une meilleure solubilité du complexe chlorosilane/ AlCl_3 , mais aussi parce que la température du milieu réactionnel porté au reflux est plus élevée ($\sim 60^\circ\text{C}$), ce qui entraîne à la longue, la réaction de transposition suivante [15-17] (qui s'effectue même à température ambiante si l'on utilise plus de 20% (mol) de chlorure d'aluminium):



Cependant, avec 5% (mol) de AlCl_3 (essai 3), cette transposition n'a pas été décelée en l'absence de solvant ou au reflux dans CH_2Cl_2 en présence d'un excès de Me_4Si qui entraîne par ailleurs un abaissement de la température de la réaction.

2.2.2. *A l'autoclave.* Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3.

A 130°C et avec un excès molaire de Me_4Si supérieur ou égal à 1.5, $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$

TABLEAU 2

METHYLATION DE $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$ PAR Me_4Si SOUS PRESSION ATMOSPHERIQUE

Essais	Rapport molaire $\text{Me}_4\text{Si}/\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$	Solvant	Durée (h)	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ formé (%)	ClMe_2SiEt formé (%)	Me_3SiEt ^a formé (%)
1	1/1.5	CCl_4	3	30	0	0
		CCl_4	18	14	15	1
2	2/1	CCl_4	4	32	0	0
		CCl_4	6	33	0	0
3	3/1	sans	19 ^b	32	0	0
		sans	24	32	0	0
		CH_2Cl_2	70	32	0	0

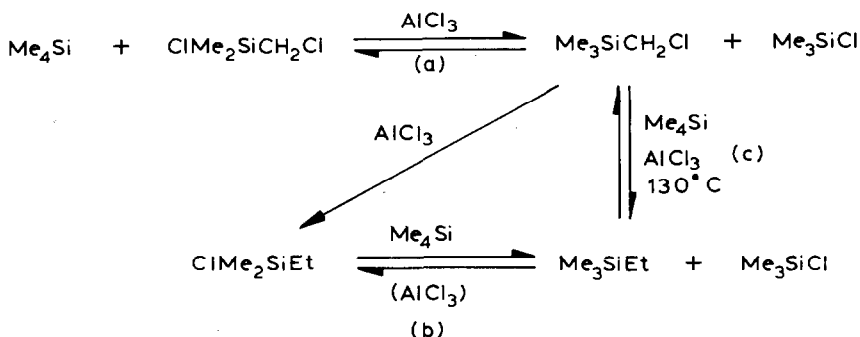
^a Le mécanisme de formation de Me_3SiEt sera discuté au 2.2.2. ^b La réaction met un certain temps pour s'amorcer, mais il est possible que la durée de 19 h puisse être réduite.

et $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ ne sont plus détectés dans le milieu au bout de 2 h. Toutefois, l'excès de Me_4Si ne doit pas être trop élevé (~ 1.5 equiv.), si l'on souhaite obtenir EtMe_2SiCl avec un rendement élevé (88%, essai 6), en raison de la formation parallèle de Me_3SiEt qui s'accroît lorsqu'on augmente l'excès de Me_4Si .

Cette méthode constitue une bonne voie d'accès à EtMe_2SiCl , dont le point d'ébullition est suffisamment éloigné de ceux des autres produits formés (91°C (EtMe_2SiCl), 64°C (Me_3SiEt), 57°C (Me_3SiCl) sous pression atmosphérique).

Si l'on rappelle que $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$ ne se transpose pas en Cl_2MeSiEt dans les conditions de la réaction [18], le Schéma 1 suivant rend compte des réactions.

SCHÉMA 1



En effet, comme on pouvait s'y attendre, lorsque nous avons opéré en défaut de Me_4Si , $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$ a été récupéré exempt de Cl_2MeSiEt , même au bout de 21 h (essais 4 et 5, Tableau 3).

Ce schéma est fondé sur la formation, dans un premier stade, de $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$. Ce produit n'a pas été mis en évidence lors des réactions à 130°C mais cela n'est pas

TABLEAU 3

METHYLATION DE $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$ PAR Me_4Si A L'AUTOCLAVE A 130°C

Essais	Rapport molaire $\text{Me}_4\text{Si}/\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$	Durée (h)	$\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$ résiduel	$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$	Rendement molaire	
					ClMe_2SiEt (%)	Me_3SiEt (%)
4	1/1.12	21	(48)	0	91 ^a	9 ^a
5	1.06/1	2 et 3 ^b	(36)	0	92 ^a	8 ^a
6	1.5/1	2	0	0	88	12
7	1.6/1	10	0	0	83	17
8	1.9/1	6.5	0	0	80	20
9	3/1	2	0	0	65	35
10	2.8/1	11	0	0	63	37
11	4.4/1	65	0	0	52	48

^a Dans le cas des essais 4 et 5, nous avons porté les proportions relatives de ClMe_2SiEt et de Me_3SiEt pour permettre une comparaison directe avec les autres expériences pour lesquelles la réaction de $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$ est totale. Cette comparaison de tous les essais confirme donc que ces proportions dépendent étroitement de celles des réactifs de départ. ^b Durée de la réaction 2 h puis après un prélèvement on prolonge la réaction pendant 1 h sans observer de changement notable dans les proportions de produits formés.

TABLEAU 4
METHYLATION DE PhSiCl_3 PAR Me_4Si (AlCl_3 5% mol)

Rapport molaire $\text{Me}_4\text{Si}/\text{PhSiCl}_3$	Temperature (°C)	Durée (h)	Rendement molaire par rapport à PhSiCl_3			Rendement molaire par rapport à Me_4Si
			PhSiMeCl_2 (%)	PhSiMe_2Cl (%)	PhSiMe_3 (%)	Me_3SiCl (%)
1/1	120	3	25	0	0	25
	120	17	0	8.5	28	50
3/1	120	17	0	37	16	90
3.5/1	100	17	0	27	19	83
5/1	150	17	0	0	15	30

surprenant, puisque sa méthylation [1] et surtout sa transposition [15–17] sont rapides à cette température.

Pour un rapport molaire initial $\text{Me}_4\text{Si}/\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$ donné, les proportions de ClMe_2SiEt et de Me_3SiEt ne varient plus après 2 h de réaction (cf. Tableau 3). Par contre, ces proportions dépendent étroitement des proportions des réactifs initiaux, ce qui milite en faveur de l'existence de l'équilibre (b).

2.3. Méthylation de PhSiCl_3

Sous pression atmosphérique, en présence de AlCl_3 , aucune redistribution n'est observée. Par contre, en autoclave, avec une proportion donnée de AlCl_3 (5% mol), divers essais, rassemblés dans le Tableau 4 montrent l'influence de la température et de la durée de la réaction, ainsi que des pourcentages de réactifs initiaux.

Il ressort de cette étude qu'il est difficile d'orienter la réaction du côté des phénylméthylchlorosilanes puisque l'échange chlore–phényle, très facile dans nos conditions opératoires, vient s'ajouter aux échanges chlore–méthyle sans aborder l'éventualité d'échanges phényle–méthyle.

Le caractère complexe de cette réaction déjà rapportée dans la littérature [11] nous a dissuadés de poursuivre notre travail dans ce domaine. Toutefois, sur le plan pratique, il faut noter que le phényltrichlorosilane peut constituer un bon réactif pour transformer Me_4Si en Me_3SiCl .

3. Partie expérimentale

En raison de son caractère très volatil (Eb. 26.8°C), le TMS est conservé au congélateur à –30°C dans un flacon muni d'un bouchon à jupe perforable. Le prélèvement est effectué au moyen d'une seringue préalablement refroidie à 0°C. Pendant son refroidissement dans la glace, la seringue est enfermée dans une éprouvette bouchée remplie d'argon de façon à la protéger de l'humidité. La dépression à l'intérieur du flacon est compensée par une arrivée d'argon, au moyen d'une seconde seringue traversant le bouchon à jupe.

Les essais sous pression atmosphérique sont réalisés dans un ballon de 100 ml à trois tubulures, dont l'une est munie d'un réfrigérant ascendant refroidi par circulation d'un fluide à –20°C pour éviter le départ de Me_4Si et relié à une colonne à CaCl_2 , la seconde est équipée d'une ampoule à brome et la troisième d'un septum permettant l'introduction à la seringue de Me_4Si et les prélèvements pour analyse

par CPV et RMN. Cet appareillage est muni d'une agitation magnétique et d'un dispositif permettant de le maintenir sous atmosphère d'azote sec.

Lors des expériences à l'autoclave, les essais sont, tout d'abord, préparés par pesée des réactifs dans une fiole conique sèche et bouchée par un bouchon à jupe rabattable. Me_4Si est toujours pesé en second afin d'être solubilisé et de réduire ainsi les pertes dues à sa volatilité lors du transvasement rapide dans l'autoclave préalablement refroidi. Le catalyseur est introduit en dernier, juste avant fermeture du couvercle. Nous utilisons un autoclave PROLABO de 125 ml. Afin de prévenir les risques d'hydrolyse, ce dernier, après séchage à l'étuve et refroidissement, est, plusieurs fois, mis sous vide (pompe à palettes), puis rempli d'argon sec.

L'autoclave est ensuite chauffé à la température désirée et agité dans un four spécial. Il est enfin refroidi à l'eau, puis à l'eau glacée avant ouverture.

De façon générale, les proportions de réactifs mentionnées dans les différents tableaux sont calculées en partant de 50 ou 100 mmol de Me_4Si lorsque celui-ci est en défaut, ou de 50 ou 75 mmol de MeSiCl_3 , $\text{ClMe}_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$ ou PhSiCl_3 si Me_4Si est en excès. Le pourcentage de chlorure d'aluminium introduit est de 5% (mol) calculé par rapport au réactif mis en défaut.

Les produits formés sont analysés par CPV, colonnes QF_1 (4 m, à 25% sur Chromosorb P) ou Versilube (F50 à 25% sur Chromosorb P DMSCS) et par RMN ^1H , ce qui présente de bonnes garanties d'identification puisque nous disposons d'échantillons de référence, tous les produits mentionnés étant bien connus.

Avant distillation du milieu réactionnel AlCl_3 est neutralisé par addition d'un excès de NaCl anhydre; les produits ayant un point d'ébullition supérieur à 100°C subissent une première distillation sous vide partiel.

Remerciements

Nous remercions la Société Rhône-Poulenc (MM. M. Lefort et G. Soula) qui nous a gracieusement fourni les chlorosilanes de départ.

Bibliographie et notes

- 1 M. Bordeau, S.M. Djamei, R. Calas et J. Dunoguès, Bull. Soc. Chim. France, sous presse, dont les résultats et la bibliographie figurent dans la Thèse de Spécialité de S.M. Djamei, Bordeaux, 1983.
- 2 M. Birot, J. Dunoguès, N. Duffaut, R. Calas et M. Lefort, Bull. Soc. Chim. France, (1978) II-442.
- 3 M. Bordeau, R. Calas, S.M. Djamei, J. Dunoguès, brevet français No. 2520743, 1982.
- 4 M. Bordeau, S.M. Djamei, J. Dunoguès et R. Calas, Bull. Soc. Chim. France, (1982) II-159.
- 5 (a) A.G. McDiarmid, Organometallic Compounds of the Group IV Elements, Marcel Dekker, N.Y., 1968, p. 359-365; (b) P.D. George, Brevet US, 2.802.852, 1957; Chem. Abstr., 51 (1957) 17982 c) G.A. Russel, K.L. Nagpal, Tetrahedron, 17 (1961) 421. (d) H. Sakurai, K. Tominaga, T. Watanabe et M. Kumada, Tetrahedron Lett., (1966) 5493; (e) W. Deinhammer, V. Frey, M. Wick et R. Riedle, Brevet Allemand; Demande 2546919, 1977; Chem. Abstr., 87 (1977) 135889p. (f) A.G. Dynamit Nobel, Brevet Japonais 78/105 431, 1978; (g) R.C. Anderson et R.A.W. Hill, Brevet Britannique, 879439, 1959; (h) D.N. Andreev, B.N. Dolgov, S.V. Butts, Zh. Obshch. Khim., 32 (1962) 1275; (i) R.E. Reavill, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1964) 519; (j) D.H. O'Brien et C.M. Harbordt, J. Organomet. Chem., 21 (1970) 321; (k) U. Finke, H.H. Moretto, H. Niederpruem et H. Vorbrueggen, Brevet Allemand, 2803125, 1979; (l) M. Demuth, G. Mikhail, Synthesis, (1982) 827.
- 6 (a) G.A. Russel, J. Am. Chem. Soc., 81 (1959) 4831; (b) G.I. Bolestova, Z.N. Parnes, F.M. Latypova et D.N. Kursanov, Zh. Org. Khim., 17 (1981) 1357.
- 7 (a) H. Schmidbaur et W. Findeiss, Angew. Chem., 76 (1964) 752; Chem. Ber., 99 (1966) 2187; (b) T.J. Pinnavia et L.J. Matienzo, J. Inorg. Nucl. Chem., 33 (1971) 3982; (c) I.S. Akhrem, D.V. Avetisyan,

- R.S. Vartanyan, et M.E. Vol'pin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1977) 253; (d) I.S. Akhrem, R.S. Vartanyan, N.M. Chistovalova, E.I. Mysovet, M.E. Vol'pin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1976) 2069; (1978) 1126.
- 8 (a) G. Oates, J.M. Winfield et O.R. Chambers, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 1380; (b) W. Haubold, A. Gemmler et U. Kraatz, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 140.
- 9 (a) D.N. Kursanov, G.I. Bolestova, V.A. Kataev et Z.N. Parnes, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1979) 1919; (b) Z.N. Parnes, G.I. Bolestova, I.S. Akhrem, M.E. Vol'pin et D.N. Kursanov, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1980) 748; (c) G.I. Bolestova, Z.N. Parnes, D.N. Kursanov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1981) 2839.
- 10 R.P. Bush, *Brevet Britannique*, 1388991, 1975.
- 11 De très nombreux travaux ont porté sur l'utilisation du TMS pour la méthylation de chlorosilanes. Les travaux les plus anciens sont rapportés dans: (a) R.J.H. Voorhoeve, *Organosilanes Precursors to Silicones*, Elsevier Publ. Company, Amsterdam, New-York, Londres, 1957, p. 50; (B) K. Moedritzer, *Adv. Organometal. Chem.*, 6 (1968) 171; *Organometal. React.*, 2 (1971) 1 et réf. citées; (c) K.R. Beck, R.A. Benkeser, *J. Organomet. Chem.*, 21 (1970) 35. Parmi les travaux récents, on peut citer, par exemple: (d) V. Frey, V. Graf et P. John, *Brevet Allemand, Demande 2728196*, (1979); (e) A. Faure et B. Magne (Rhône-Poulenc Industries), *Brevet Allemand, Demande 3017832*, 1980 (*Demande en France en 1979: 79/11837*); (f) concernant la méthylation de méthylchlorosilanes ou polysilanes: R. Artes, V. Frey, W. Graf et N. Zeller, *Brevet Français, Demande 2505843*, 1982; (g) H.R. McEntee, *Brevet U.S.*, 2786861; *Chem. Abstr.*, 51 (1957) 13903.
- 12 Voir, par exemple, les réf. citées dans les mises au point de P.F. Hudrlik, *J. Organomet. Chem. Library*, 1 (1976) 127 et E.J. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths Monographs in Chemistry and Chemical Engineering, 1981.
- 13 D.H. O'Brien et T.J. Hairston, *Organomet. Chem. Rev. A*, 7 (1971) 95; cette revue signale, en particulier, les travaux de P.D. Zemaný et F.P. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 4222 et de G.A. Russel et al.: cf [5c]; [6a]; *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 4815 et 81 (1959) 4825.
- 14 (a) R.J.P. Corriu et M. Henner, *J. Organomet. Chem.*, 74 (1974) 1; (b) R.J.P. Corriu, R. Perz et C. Reye, *Tetrahedron*, 39 (1983) 999.
- 15 F.C. Whitmore, L.H. Sommer et J. Gold, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1976.
- 16 O.W. Steward, W.J. Uhl et B.W. Sands, *J. Organomet. Chem.*, 15 (1968) 329.
- 17 R.W. Bott, C. Eaborn et R.M. Rushton, *J. Organomet. Chem.*, 3 (1965) 455.
- 18 L.H. Sommer, D.L. Bailey, J.R. Gould et F.C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 801.