

Journal of Organometallic Chemistry, 363 (1989) 123–130
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09511

Substitution nucléophile aromatique S_NAr sur le diméthyl-2,6-chlorobenzènetricarbonylchrome

Françoise Rose-Munch *, Eric Rose, Assia Semra

Laboratoire de Chimie Organique, Université P. et M. Curie, Tour 45 UA 408, 4 Place Jussieu
 75252 Paris Cedex 05 (France)

et Michèle Filoche

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, Université P. et M. Curie, UA 419, 4 Place Jussieu
 75252 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 30 juillet 1988)

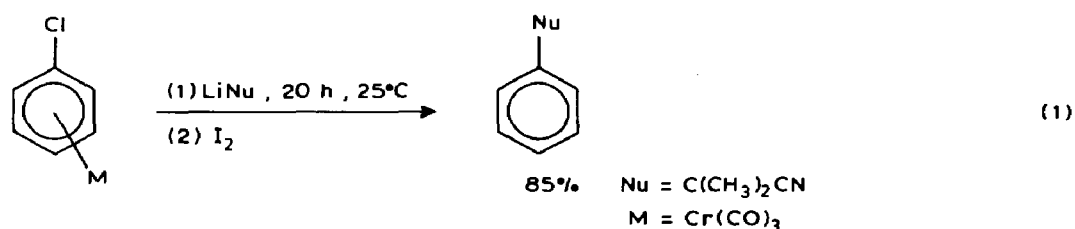
Abstract

2-Lithio-2-methylpropionitrile and 2-lithio-2-phenyl-1,3-dithiane react with 2,6-dimethylchlorobenzene-tricarbonylchromium (**1**) to give after treatment with CF_3CO_2H , a single arenetricarbonylchromium complex via *tele-para* nucleophilic aromatic substitution. Complex **1** has a staggered conformation in the solid state and in solution.

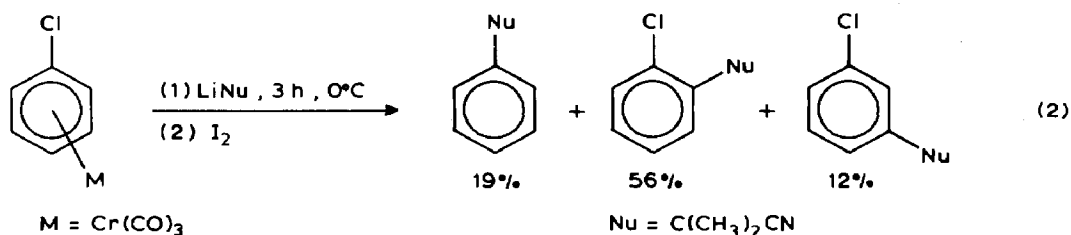
Résumé

Le lithio-2 méthyl-2 propionitrile ou le lithio-2 phényl-2 dithiane-1,3 réagit sur le diméthyl-2,6 chlorobenzènetricarbonylchrome (**1**) pour donner un benchrotrène unique selon une substitution nucléophile aromatique *télé-para*. Le complexe **1** adopte une conformation décalée à l'état solide et en solution.

Les halogénobenzènetricarbonylchrome sont connus pour additionner facilement un anion oxygéné, un anion soufré, une amine, un amidure ou un carbanion sur le carbone portant l'halogénure pour conduire à de nouveaux arènetricarbonylchrome ou benchrotrènes [1] par perte de l'halogénure [2]. Semmelhack et al. avaient montré que l'action du lithio-2 méthyl-2 propionitrile sur le chlorobenzènetricarbonylchrome à 25°C pendant 20 h suivie d'une oxydation à l'iode fournissait le diméthyl-phénylacétonitrile (éq. 1).



Par contre, si le milieu réactionnel est oxydé à l'iode après 3 h à 0°C, deux nouveaux produits sont obtenus (éq. 2) qui correspondent à une addition du nucléophile en *ortho* et *mé*ta du chlore.



Ces résultats montraient que l'addition d'un nucléophile sur le chlorobenzène-tricarbonylchrome était réversible.

Nous avons montré que l'addition d'un nucléophile sur un benchrotrène substitué par un groupe partant, suivie, non pas d'un traitement à l'iode mais d'un traitement acide, conduit à de nouveaux benchrotrènes sans perte de l'entité tricarbonylchrome selon une substitution nucléophile aromatique S_NAr *ciné* ou *télé* [3].

Dans l'article précédent [6], nous avons décrit le cas des *o*-, *m*- et *p*-chlorotoluénetricarbonylchrome. Cet article relate la régiosélectivité de l'addition d'un nucléophile sur le diméthyl-2,6 chlorobenzène-tricarbonylchrome **1** qui a fait l'objet d'une communication préliminaire [4] et l'étude de la conformation de ce complexe en solution par RMN ¹H et à l'état solide par radiocristallographie.

Résultats

Afin d'orienter les attaques nucléophiles régiosélectivement en position *para* par rapport au chlore, nous avons préparé le diméthyl-2,6 chlorobenzène-tricarbonylchrome. En effet, les positions 2 et 6 *ortho* en du chlore étant bloquées par les groupes méthyles, nous avons supposé qu'un anion stabilisé devrait s'additionner plus facilement en C4 (en *para* du chlore) qu'en C3 (en *mé*ta du chlore).

Le diméthyl-2,6 chlorobenzène-tricarbonylchrome **1** est préparé à partir de l'*ortho*-chlorotoluénetricarbonylchrome par action de n-BuLi et de CH₃I (Rdt. 93%).

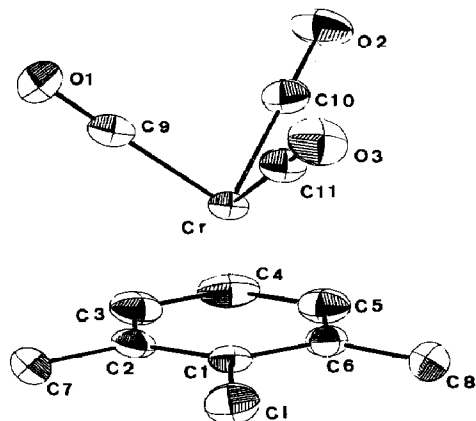
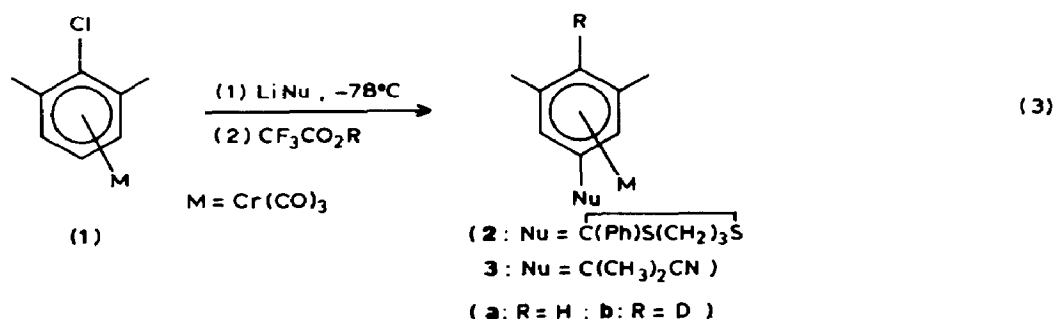


Fig. 1. Structure du diméthyl-2,6 chlorobenzène-tricarbonylchrome (**1**).

Soumis à l'action du lithio-2 phényl-2 dithiane-1,3 puis à celle de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, le complexe **1** livre un benchrotrene unique **2a** (Rdt. 79%), résultant d'une substitution nucléophile aromatique *para-télé* (éq. 3). Avec $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ le complexe **2b** est obtenu. Soumis à l'action du lithio-2 méthyl-2 propionitrile, puis à celle de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ en excès, le complexe **1** donne le complexe **3a** non contaminé par un autre isomère (Rdt. 89%). Avec $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$, le complexe **3b** est obtenu (éq. 3). Contrairement au cas de **2b**, le complexe **3b** n'est deutérié qu'à raison de 70% à cause de la diisopropylamine présente dans le milieu réactionnel qui peut échanger ses protons avec $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$.



Etude conformationnelle du complexe **1** en solution et à l'état solide

Le complexe **1** en solution dans l'acétone- d_6 présente en RMN ^1H un spectre des plus simples: les trois protons aromatiques du cycle complexé résonnent sous forme d'un singulet. Le complexe **1** adopterait donc en solution une conformation décalée: $\Delta\delta = 0$ [5], contrairement aux cas des *o*-, *m*- et *p*-chlorotoluénetricarbonylchrome [6]. Les blindages des protons du cycle du diméthyl-2,6 chlorobenzène sont donc à peu près identiques lors de la complexation du cycle par l'entité tricarbonylchrome, car les protons de l'arène libre sont décrits comme résonnant sous forme d'un singulet large [7].

Une étude radiocristallographique du complexe **1** a alors été entreprise afin de connaître la conformation de ce composé à l'état solide. Le complexe adopte une conformation décalée à l'état solide (Fig. 1, 2) comme celle par exemple du vératroetricarbonylchrome [5c].

En effet, les angles dièdres CO-Cr-Ct-CAR sont respectivement de 29,0, 28,89 et de 27,8°: Ct = barycentre du cycle, CAR = carbone du cycle. En d'autres termes, tout se passe comme si les effets des deux groupes méthyles étaient contrebalancés par l'effet du chlore.

En conclusion, nous avons observé que l'addition de LiCMe_2CN et de $\text{LiC}(\text{Ph})\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S}$ sur le diméthyl-2,6 chlorobenzènetricarbonylchrome **1** s'effectue régiosélectivement en *para** du chlore sans détection par RMN ^1H d'un autre isomère. Cette étude indique qu'il était en fait difficile de prévoir cette régiosélecti-

* Lorsque la réaction est effectuée à basse température pendant un temps court (voir partie expérimentale).

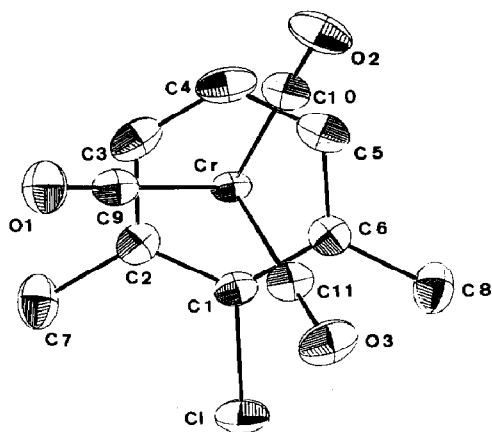


Fig. 2. Projection du trépied tricarbonylchrome du complexe 1 sur le plan du cycle aromatique.

vité car le complexe 1 adopte une conformation décalée tant à l'état solide qu'en solution.

Partie expérimentale

Structure du diméthyl-2,6 chlorobenzènetricarbonylchrome

$C_8H_9ClCr(CO)_3$; $M = 276.6$, triclinique, $P\bar{1}$, a 6.594(1), b 7.339(1), c 12.105(2) Å, α 89.69(2), β 89.12(2), γ 75.01(2)°, V 566(1) Å³, $Z = 2$, d_{calc} 1.62 g cm⁻³, $\mu(Mo-K_\alpha)$ 12.1 cm⁻¹.

Les enregistrements ont eu lieu à la température ambiante sur un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD4 avec un cristal monté sous capillaire en verre de Lindemann, de dimensions approximatives 0.4 × 0.3 × 0.2 mm. Paramètres de maille affinés à partir de 25 réflexions ($17^\circ < \theta < 18^\circ$). Les réflexions ont été enregistrées dans un intervalle $1 < \theta < 25^\circ$, en mode $\omega/2\theta$, avec une amplitude de balayage $0.80 + 0.34 \tan \theta$. 1992 réflexions indépendantes ont été mesurées, parmi lesquelles $1565 \geq 3\sigma(F)$ ont été considérées comme observées. Les intensités de deux réflexions standards, mesurées toutes les 2 h, n'ont pas varié en cours d'enregistrement. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, ainsi que l'absorption par une correction empirique utilisant le Ψ -scan de 2 réflexions (max-min du facteur de transmission: 1.20–1.00). Le structure a été résolue par interprétation de la fonction de Patterson, et séries de Fourier successives. Les affinements ont été effectués par la méthode des moindres carrés en matrice complète, en attribuant aux atomes des facteurs d'agitation thermique anisotrope. Les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des séries de Fourier différence, mais certains atomes d'hydrogènes, des groupes méthyles, convergent mal, nous avons laissé ces atomes fixes et affinés uniquement sur leur facteur d'agitation thermique-isotrope global. Les facteurs d'accord au dernier cycle sont R 5.76%, R_w 6.18% en utilisant une pondération unité. Les facteurs de diffusion (corrigés de la diffusion anormale) sont ceux du programme CRYSTALS avec lequel tous les calculs ont été effectués. Les Tableaux 1 et 2 donnent les coordonnées atomiques ainsi que les distances et angles de valence, et le Tableau 3 les facteurs d'agitation thermique anisotrope.

Tableau 1

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique du diméthyl-2,6 chlorobenzènetricarbonylchrome

Atome	x/a	y/b	z/c	$U(\text{equiv})^a$
Cr(1)	0.46316(8)	0.24741(8)	0.74177(5)	0.0365
Cl(1)	0.3135(2)	-0.1634(2)	0.8338(1)	0.0620
O(1)	0.6924(6)	0.3788(6)	0.9235(3)	0.0701
O(2)	0.6850(6)	0.4516(6)	0.5870(3)	0.0672
O(3)	0.8199(5)	-0.0962(5)	0.7172(4)	0.0711
C(1)	0.2528(5)	0.0645(5)	0.7834(3)	0.0405
C(2)	0.2086(6)	0.2140(6)	0.8587(4)	0.0448
C(3)	0.1562(6)	0.3991(6)	0.8139(5)	0.0525
C(4)	0.1496(6)	0.4288(6)	0.7020(5)	0.0560
C(5)	0.1966(6)	0.2767(7)	0.6286(4)	0.0543
C(6)	0.2484(6)	0.0911(6)	0.6682(3)	0.0468
C(7)	0.2076(8)	0.1838(8)	0.9823(4)	0.0632
C(8)	0.2903(9)	-0.0747(8)	0.5900(4)	0.0653
C(9)	0.6022(6)	0.3288(6)	0.8549(4)	0.0487
C(10)	0.5978(6)	0.3743(6)	0.6463(4)	0.0500
C(11)	0.6834(6)	0.0385(6)	0.7269(4)	0.0512
H(3)	0.1188	0.5075	0.8750	0.106(7)*
H(4)	0.1103	0.5568	0.6732	0.106(7)*
H(5)	0.1979	0.2812	0.5554	0.106(7)*
H(71)	0.0669	0.1485	1.0069	0.106(7)*
H(72)	0.2147	0.2952	1.0059	0.106(7)*
H(73)	0.3618	0.0845	1.0044	0.106(7)*
H(81)	0.1715	-0.1062	0.5910	0.106(7)*
H(82)	0.4429	-0.1795	0.6168	0.106(7)*
H(83)	0.2958	-0.0299	0.5250	0.106(7)

^a U^* sont des U isotropes.*Préparation du diméthyl-2,6 chlorobenzènetricarbonylchrome (I)*

A une solution d'*ortho*-chlorobenzènetricarbonylchrome (500 mg, 1.9 mmol) dans le THF (10 ml), à -78°C sous azote, on ajoute du *n*-butyllithium 1.6 *M* dans l'hexane (2 mmol). Après 10 min d'agitation, de l'iodure de méthyle (0.17 ml, 2.74 mmol) est rajouté. On laisse revenir la solution résultante à température ambiante, puis on procède à une extraction habituelle. La phase organique séchée sur Na_2SO_4 est évaporée sous pression réduite. La poudre jaune obtenue est purifiée par chromatographie sur colonne de silice, avec un mélange éther/éther de pétrole 2/98. Le complexe **1** est recristallisé dans une solution d'éther et d'éther de pétrole (cristaux jaunes). F, $90-92^\circ\text{C}$; Rdt. 93%; $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ClCrO}_3$; M 276.5; SM: m/e 276, 220, 192, 156, 105; RMN ^1H 90 MHz ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$): 2.39 (s, 6H, CH_3); 5.57 (s, 3H, ArH) ppm; RMN ^{13}C 200 MHz ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$): 20.3 (CH_3); 93.7 (C3,5); 94.3 (C4); 109.6 (C2,6); 112.7 (C1); 233.9 (CO) ppm.

Action de nucléophiles sur le diméthyl-2,6 chlorobenzènetricarbonylchrome suivie d'un traitement acide

(a) *Action du lithio-2 phényl-2 dithiane-1,3.* On place dans un bicol du phényl-2 dithiane-1,3 (500 mg, 2.5 mmol) en solution dans le THF (10 ml) puis, à -78°C

Tableau 2

Distances interatomiques (Å) et angles de valence (°) du diméthyl-2,6 chlorobenzènetricarbonylchrome

Cr(1)–C(9)	1.845(4)
Cr(1)–C(10)	1.837(4)
Cr(1)–C(11)	1.826(4)
Cr(1)–C(1)	2.216(3)
Cr(1)–C(2)	2.240(3)
Cr(1)–C(3)	2.211(4)
Cr(1)–C(4)	2.209(4)
Cr(1)–C(5)	2.211(4)
Cr(1)–C(6)	2.237(4)
C(9)–O(1)	1.145(5)
C(10)–O(2)	1.149(5)
C(11)–O(3)	1.157(5)
C(1)–C(2)	1.399(6)
C(3)–C(2)	1.419(6)
C(3)–C(4)	1.371(7)
C(4)–C(5)	1.398(7)
C(5)–C(6)	1.400(6)
C(6)–C(1)	1.407(6)
C(1)–Cl(1)	1.727(4)
C(2)–C(7)	1.511(7)
C(6)–C(8)	1.511(6)
C(10)–Cr(1)–C(9)	87.4(2)
C(11)–Cr(1)–C(9)	89.2(2)
C(11)–Cr(1)–C(10)	89.2(2)
O(1)–C(9)–Cr(1)	178.5(4)
O(2)–C(10)–Cr(1)	178.9(4)
O(3)–C(11)–Cr(1)	178.5(4)
C(2)–C(1)–C(6)	123.1(4)
C(1)–C(2)–C(3)	116.8(4)
C(2)–C(3)–C(4)	121.2(4)
C(5)–C(4)–C(3)	120.7(4)
C(6)–C(5)–C(4)	120.5(4)
C(1)–C(6)–C(5)	117.7(4)
Cl(1)–C(1)–C(6)	118.3(3)
Cl(1)–C(1)–C(2)	118.6(3)
C(7)–C(2)–C(3)	120.5(4)
C(7)–C(2)–C(1)	122.6(4)
C(8)–C(6)–C(5)	121.2(4)
C(8)–C(6)–C(1)	121.2(4)
Angles de torsion:	
C(9)–Cr(1)–cent–C(3)	29.0(4)
C(10)–Cr(1)–cent–C(5)	28.8(4)
C(11)–Cr(1)–cent–C(1)	27.8(4)

sous azote, du *n*-butyllithium 1.6 *M* dans l'hexane (2.8 mmol). La solution orange obtenue est maintenue pendant 1 h à -78°C , puis une solution du diméthyl-2,6 chlorobenzènetricarbonylchrome (700 mg, 2.5 mmol) dans le THF (20 ml) est rajoutée à l'aide d'une aiguille souple. Le mélange résultant est transféré au bout d'une heure dans une solution de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{R}$ (R = H ou D) (1 ml, 13.46 mmol). Une coloration rouge foncé apparait et s'éclaircit peu à peu pour devenir jaune à

Tableau 3

Facteurs d'agitation thermique anisotrope du diméthyl-2,6 chlorobenzènetricarboxylchrome

Le facteur d'agitation thermique anisotrope est de la forme:

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^{*}b^{*} + 2U_{13}hla^{*}c^{*} + 2U_{23}klb^{*}c^{*})]$$

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cr(1)	0.0295(3)	0.0341(3)	0.0506(3)	0.0044(2)	0.0025(2)	-0.0094(2)
Cl(1)	0.0731(7)	0.0478(6)	0.0839(8)	0.0181(5)	-0.0051(6)	-0.0245(5)
O(1)	0.066(2)	0.092(3)	0.070(2)	-0.015(2)	-0.007(2)	-0.033(2)
O(2)	0.062(2)	0.098(3)	0.086(2)	0.047(2)	-0.006(2)	-0.037(2)
O(3)	0.051(2)	0.059(2)	0.119(3)	-0.003(2)	0.012(2)	0.012(2)
C(1)	0.035(2)	0.038(2)	0.059(2)	0.004(2)	0.003(2)	-0.016(1)
C(2)	0.032(2)	0.052(2)	0.065(2)	-0.005(2)	0.013(2)	-0.015(2)
C(3)	0.036(2)	0.044(2)	0.100(4)	-0.011(2)	0.019(2)	-0.008(2)
C(4)	0.037(2)	0.043(2)	0.115(4)	0.018(2)	-0.006(2)	-0.007(2)
C(5)	0.041(2)	0.070(3)	0.069(3)	0.024(2)	-0.011(2)	-0.020(2)
C(6)	0.040(2)	0.055(2)	0.054(2)	0.001(2)	-0.000(2)	-0.021(2)
C(7)	0.060(3)	0.092(4)	0.059(3)	-0.018(2)	0.018(2)	-0.032(3)
C(8)	0.075(3)	0.082(3)	0.061(3)	-0.018(2)	0.013(2)	-0.039(3)
C(9)	0.038(2)	0.049(2)	0.067(3)	0.007(2)	0.006(2)	-0.013(2)
C(10)	0.042(2)	0.056(2)	0.062(2)	0.015(2)	-0.009(2)	-0.018(2)
C(11)	0.038(2)	0.052(2)	0.069(3)	0.003(2)	0.003(2)	-0.012(2)

température ambiante. On procède alors à l'extraction (éther/H₂O, KOH/H₂O), la phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée sous pression réduite. Des cristaux du complexe **2a** sont obtenus par recristallisation dans une solution de chlorure de méthylène et d'hexane (861 mg). Rdt. 79%; F, 191°C (décomp.); C₂₁H₂₀CrO₃S₂; M = 436; SM: m/e = 436, 380, 347, 324, 310, 300, 278, 226, 193. Analyse: Trouvé: C, 57.46; H, 4.63; S, 14.45. Calc.: C, 57.77; H, 4.62; S, 14.69%. RMN ¹H 90 MHz (Me₂CO-d₆): 2.00 (m, 2H, S-CH₂-CH₂); 2.12 (s, 6H, CH₃); 2.82 (m, 4H, S-CH₂); 5.31 (s, 2H, H₂,6); 5.51 (s, 1H, H₄) ppm; RMN ¹³C 200 MHz (Me₂CO-d₆): 20.7 (CH₃); 24.9 (S-CH₂-CH₂); 30.6 (S-CH₂); 62.0 (S-C-S); 94.9 (C₂,6); 97.5 (C₄); 107.9 (C₃,5); 118.8 (C₁); 128.9 (Ph *para*); 129.7 et 131.7 (Ph *ortho* et *meta*); 138.6 (C₁'); 234.0 (CO).

Complexe 2b. Obtenu avec CF₃CO₂D: C₂₁H₁₉DCrO₃S₂; M = 437; SM: m/e = 437 (381, 353, 320, 301, 281, 222, 194). Analyse: Trouvé: C, 57.54; H, 4.61; Cr, 11.88; S, 14.69. Calc.: C, 57.64; H, 4.61; Cr, 11.88; S, 14.66%. RMN ¹H: spectre identique à celui de **2a**, avec disparition du pic à 5.51 ppm correspondant à H₄; RMN ¹³C: le signal à 97.5 présente une très faible intensité.

(b) *Action du lithio-2 méthyl-2 propionitrile.* Dans un bicol, on place 0.25 ml de diisopropylamine (1.64 mmol) et 5 ml de THF à -78°C sous azote, on rajoute du n-butyllithium 1.8 M dans l'hexane (1 ml, 1.6 mmol) puis, après 15 min, l'isobutyronitrile (0.15 ml, 1.64 mmol). Au bout de 30 min, une solution du complexe **1** (414 mg, 1.64 mmol) dans 10 ml de THF est rajoutée à l'aide d'une canule. Le mélange réactionnel résultant est maintenu pendant 30 min à -78°C puis est transvasé à la même température dans une solution de CF₃CO₂R (R = H ou D) dans le THF (2 ml). La solution obtenue de couleur rouge, redevient jaune lors de son retour à température ambiante. Après extraction (éther, KOH/H₂O) la phase étherée est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄ et évaporée sous pression réduite. On

recueille après recristallisation dans une solution d'éther et d'éther de pétrole des cristaux jaunes du complexe **3a** (450 mg). Rdt. 89%; F, 116 °C; $C_{15}H_{15}CrNO_3 = 309$; SM (NH_3): m/e 327 $M + 18$, 310 ($M + 1$), 242.191 Anal. Trouvé: C, 58.15; H, 4.79; N, 4.56; Cr, 16.63. Calc.: C, 58.25; H, 4.85; N, 4.53; Cr, 16.82%. RMN 1H 90 MHz (Me_2CO-d_6): 1.77 (s, 6H, $C(CH_3)_2CN$); 2.26 (s, 6H, CH_3Ar); 5.42 (s, 1H, H4); 5.50 (s, 2H, H2,6) ppm; RMN ^{13}C 200 MHz (Me_2CO-d_6): 20.7, 111.6 (C3,5); 116.9 (C1); 123.2 (CN); 234.3 (CO) ppm.

Complexe 3b. Obtenu en utilisant CF_3CO_2D : $C_{15}H_{14}DCrNO_3$; $M = 310$; SM: 328, 327, 311, 310, 243, 242, 192, 191 (**3b/3a** = 70/30); RMN 1H : diminution des 2/3 du pic à 5.42 ppm (H4); RMN ^{13}C : diminution de l'intensité du pic à 95.15 ppm (C4).

References

- (a) K. Schlögl, *Topic in Stereochemistry*, Vol. 1, p. 41, 1967; (b) J. Besançon et J. Tirouflet, *Rev. Chim. Min.*, 5 (1968) 363.
- (a) G. Jaouen, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 295 (1977) 59; (b) M.F. Semmelhack, *ibid.*, 295 (1977) 36; (c) S.G. Davies, *Organotransition Metal Chemistry, Application to Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford 1982; (d) A. Solladie-Cavallo, *Polyhedron*, 11 (1985) 901; (e) J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton et R.G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, Mill Valley, California 1987, p. 921.
Anions oxygénés: (f) B. Nicholls et M.C. Whiting, *Proc. Chem. Soc.*, (1958) 458; *J. Chem. Soc.*, (1959) 551; (g) D. Brown et J.R. Raju, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 40 et 1617; (h) L.A.L. Mahaffy et P.L. Pauson, *J. Chem. Res.*, (1979) 128; (i) R.P. Houghton, M. Voyle et R. Price, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1980) 884; (j) C. Baldoli, P. del Buttero, S. Maiorana et A. Papagni, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1985) 1181.
Anions soufrés: (k) A. Alemagna, P. del Buttero, C. Gorini, D. Landini, E. Licandro et S. Maiorana, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 3114.
Amines: (l) G. Jaouen et R. Dabard, *J. Organomet. Chem.*, 21 (1970) P43; (m) J.F. Bunnet et H. Hermann, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 4081; (n) L. Tchissambou, G. Jaouen et R. Dabard, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 247 (1972) 806; (o) S.J. Rosca et S. Rosca, *Rev. Chim.*, 25 (1974) 461.
Anions carbonés: (p) M.F. Semmelhack et H.T. Hall, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7091 et 7092; (q) J. Blagg, S.G. Davies et B. Mobbs, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1985) 619; *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, (1986) 2257.
- F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1986) (a) 1108; (b) (1986) 1551; (c) F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra, F. Robert et Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.*, 353 (1988) 53; (d) J.C. Boutonnet, F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1987) 640.
- F. Rose-Munch, E. Rose et A. Semra, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1987) 942.
- (a) J.C. Boutonnet, O. le Martret, L. Mordenti, G. Precigoux et E. Rose, *J. Organomet. Chem.*, 221 (1981) 147; (b) J.C. Boutonnet, J. Levisalles, E. Rose, G. Precigoux, C. Courseille et N. Platzer, *ibid.*, 297 (1985) 185; (c) J.C. Boutonnet, J. Levisalles, F. Rose-Munch et E. Rose, *ibid.*, 290 (1985) 153; (d) J. Levisalles, F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra, J. Garcia-Oricain, Y. Jeannin et F. Robert, *ibid.*, 328 (1987) 109; (e) A. Solladie-Cavallo et J. Suffert, *Org. Magn. Res.*, 14 (1980) 426.
- F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra et C. Bois, *J. Organomet. Chem.*, 363 (1989) 103.
- L.W. Jenneskens, W.H. de Wolf et F. Bickelhaupt, *Synthesis*, 6 (1985) 647.