

RECHERCHES DANS LA SERIE DES METALLOCENES

XXXI. SYNTHESE DE DI- σ -ARYLOXY DI- π -CYCLOPENTADIENYL TITANES DISSYMETRIQUES ET SELECTIVITE DU DEPLACEMENT DES LIGANDS

JACK BESANÇON*, FAZLUL HUQ et MAURICE COLETTE*

*Laboratoire de Polarographie organique associé au CNRS (LA 33), Faculté des Sciences,
 21000-Dijon (France)*

(Reçu le 6 janvier 1975)

Summary

Three methods of obtaining asymmetric diaryloxy complexes of titanium $(h^5-Cp)(h^5-Cp')Ti(OAr)(OAr')$ are proposed.

Each of these methods leads to secondary products, selective substitution of the ligand (OAr) or (OAr') by chlorine atom occurs by the action of hydrochloric acid in C_6H_6 solution.

Résumé

Trois voies d'accès aux complexes di-aryloxy dissymétriques du titane $(h^5-Cp)(h^5-Cp')Ti(OAr)(OAr')$ sont proposées. Pour chacune de ces voies il y a formation de produits secondaires formés. Au départ des structures obtenues on peut substituer sélectivement un seul ligand OAr (ou OAr') par un atome de chlore sous l'action de l'acide chlorhydrique en solution benzénique.

Introduction

Plusieurs approches récentes ont été présentées pour tenter de définir la stéréochimie dynamique de la substitution d'un ligand σ -lié dans les complexes du titanocène du type $(h^5-Cp)(h^5-Cp')TiAB$ [1-3].

On a en particulier établi des filiations stéréochimiques entre les deux diastéréoisomères a et b correspondant à la structure $(h^5-Cp)(h^5-Cp')TiClA$ par l'intermédiaire des diastéréoisomères α et β de structure $(h^5-Cp)(h^5-Cp')TiOMeA$ pour lesquels les ligands h^5-Cp' portent un marquage stéréochimique.

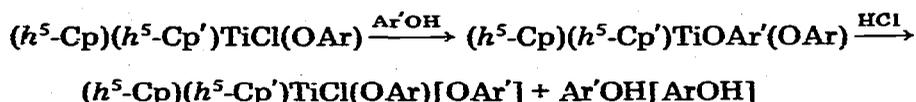
* Adresse actuelle: Laboratoire de Chimie Générale, 32, rue Mégevand, 25000 Besançon (France).

Le bilan stéréochimique complet dépend des paramètres chimiques et on a observé les deux possibilités 1 et 2:



Le deuxième stade est stéréospécifique. Mais on ne peut espérer définir avec certitude la stéréochimie dynamique des deux stades que si la configuration relative des diastéréoisomères a, b et α , β est connue.

Nous avons pensé utiliser à cette fin le cycle de transformation:



Cette approche présenterait l'avantage d'utiliser un intermédiaire que l'on peut, à priori, considérer comme suffisamment stable pour se prêter à une analyse cristallographique. Mais elle nécessitait une étude préliminaire pour déceler les réactions parasites pouvant résulter d'une redistribution des ligands et pour déterminer le degré de sélectivité de la réaction de déplacement de l'un des groupes aryloxy au "deuxième stade". Les composés diaryloxy dissymétriques du type $(h^5\text{-Cp})_2\text{TiOAr(OAr')}$ n'ont d'ailleurs pas encore été signalés.

Ce mémoire donne diverses méthodes de synthèse de ces composés et indique dans chaque cas les produits secondaires isolés. Il précise surtout la nature du groupe aromatique déplacé sous l'action de HCl.

Synthèse des complexes di-aryloxy dissymétrique II_{ij}

Nous avons tenté trois voies pour accéder aux complexes dissymétriques $(h^5\text{-Cp})_2\text{Ti(OAr)OAr'}$ (II_{ij}).

(A) L'action d'un phénol sur les complexes $(h^5\text{-Cp})_2\text{TiClOAr}$ (I_i) en présence de NaNH₂.

(B) L'action de NaNH₂ sur un mélange des deux complexes monosubstitués $[(h^5\text{-Cp})_2\text{TiClOAr} + (h^5\text{-Cp})_2\text{TiClOAr'}]$.

(C) L'action de $(h^5\text{-Cp})_2\text{TiCl}_2$ sur un mélange de deux phénols ArOH et Ar'OH en présence de NaNH₂.

Dans la plupart des cas on obtient un mélange contenant: le complexe dissymétrique attendu (II_{ij}), les deux complexes II_{ii} résultant d'une symétrisation: $(h^5\text{-Cp})_2\text{Ti(OAr)}_2$ et $(h^5\text{-Cp})_2\text{Ti(OAr')}_2$ et le ou les deux complexes III_{iii}: $(h^5\text{-Cp})\text{Ti(OAr)}_3$ et $(h^5\text{-Cp})\text{Ti(OAr')}_3$.

Le Tableau 1 indique les pourcentages des différents produits obtenus selon chacune des trois méthodes. Dans la méthode A ces pourcentages varient selon la chronologie d'introduction des groupes aryloxy.

TABLEAU I

PRODUITS OBTENUS SELON LES METHODES A, B ET C

$i \rightarrow I_j$ représenté l'action du phénol i sur le complexe monosubstitué I_j du phénol j ; on représente les divers phénols i (ou j) utilisés par: a = $\text{HOC}_6\text{H}_3\text{Me}_2-2,6$; b = $\text{HOC}_6\text{H}_2\text{Me}_3-2,4,6$; c = $\text{HOC}_6\text{H}_3\text{Me}-3-\text{CHMe}_2-6$; d = $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5-2$; e = $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{Cl}-2$

Phénols		Méthodes expérimentales			
i	j	A		B	C
		$i \rightarrow I_j$	$j \rightarrow I_i$	$I_i \rightarrow I_j$	$i + j \rightarrow \text{Cp}_2\text{TiCl}_2$
a	b	(II _{ab}) ^a II _{aa} , II _{bb} III _{bbb}	(II _{ab}) II _{aa} , II _{bb} III _{bbb}	II _{ab} (10%) III _{aaa} , III _{bbb}	II _{ab} (3%) II _{aa} , II _{bb} III _{aaa} , III _{bbb}
a	c	II _{ac} (25%) (II _{cc}) (III _{aaa})	II _{ac} (15%) II _{cc} (10%) (III _{aaa})	II _{ac} (40%) II _{cc} (5%)	II _{ac} (25%) II _{cc} (12%)
a	d	II _{ad} (15%)	II _{ad} (20%) II _{dd} (12%) (III _{aaa})		II _{ad} (10%) II _{dd} (25%) (III _{aaa})
a	e		II _{ae} (25%)		
b	c	II _{bc} (30%) (II _{cc})	II _{bc} (20%) II _{cc} (10%) (III _{bbb})	II _{bc} (15%) II _{cc} (10%) (III _{bbb})	II _{bc} (5%) II _{cc} (10%) (III _{bbb})
b	d	II _{bd} (5%) II _{dd} (20%) (III _{bbb})	II _{bd} (10%)	II _{bd} (15%) II _{dd} (30%)	II _{bd} (15%) II _{dd} (10%)
b	e		II _{be} (40%)	(II _{be}) II _{ee} (P) ^b	II _{ee} (P) ^b (III _{bbb})
c	d	II _{cd} (10%) II _{cc} (20%)	II _{cd} (30%) (II _{cc})	II _{cd} (20%) II _{dd} (15%)	II _{cd} (5%) II _{cc} (10%) II _{dd} (15%) (II _{ce})
c	e		II _{ce} (30%)		(II _{ce}) II _{cc} et II _{ee} (P) ^b
d	e		II _{de} (15%) II _{dd} (20%)		

^a Les composés indiqués entre parenthèses ont été obtenus à l'état de traces. ^b L'identification du complexe a été faite uniquement par chromatographie. Il apparaît nettement prépondérant dans la réaction.

Les dérivés de trisubstitution III_{iii} qui se forment concurremment dans la synthèse des complexes dissymétriques II_{ij} ont été identifiés à un échantillon obtenu par action de CpTiCl_3 sur le phénol i . Les produits de trisubstitution n'apparaissent que dans le cas où le phénol porte deux substituents méthyle en *ortho*. La réaction qui donne naissance à ces complexes trisubstitués implique obligatoirement le remplacement d'un ligand π lié par un ligand σ lié. Si l'on admet que le cyclopentadiényle occupe trois sites de coordination cette réaction réalise le passage d'un complexe octacoordiné à un complexe hexacoordiné. Il semble normal que ce passage se fasse au mieux lorsque la sphère de coordination du métal est très encombrée.

Les complexes diaryloxy symétriques II_{ii} isolés concurremment au cours de la préparation des dérivés II_{ij} sont identiques aux dérivés obtenus par condensation directe du phénol i sur Cp_2TiCl_2 . Nous avons essentiellement utilisés pour

cette condensation des phénates préparés in situ au départ du phénol en présence d'amidure de sodium. La réaction est conduite uniquement à la température ambiante en opposant 1 mole de Cp_2TiCl_2 à 2 moles de phénol.

Pour atteindre les complexes monosubstitués I_i on peut opérer selon deux méthodes:

(1) Opposer Cp_2TiCl_2 au phénol dans les proportions rigoureusement stoechiométriques (1/1) en réalisant la réaction au reflux du solvant en présence de NaNH_2 [4].

(2) Réaliser au départ de II_{ii} une substitution sélective d'un seul ligand OAr par un atome de chlore en additionnant lentement une solution benzénique acidulée par HCl [1].

D'une manière générale les complexes I_i sont obtenus préférentiellement en opérant selon la première méthode. Mais cette méthode ne permet pas d'accéder au complexe I_e .

En effet, au cours de la synthèse ce complexe est obtenu concurremment au dérivé II_{ee} et l'isolement du produit attendu nécessite une purification chromatographique, purification au cours de laquelle le dérivé I_e se dégrade très rapidement. Seule la deuxième méthode proposée permet d'atteindre quantitativement I_e au départ de II_{ee} .

Notons enfin que les dérivés du type I_i sont susceptibles de se prêter à une réaction d'échange et de symétrisation en présence d'un agent basique [4]. Si on oppose de l'amidure de sodium à I_i on isole après chauffage II_{ii} . Ce résultat laisse prévoir qu'au cours de la formation des dérivés mixtes II_{ij} on doit s'attendre également à la formation des produits de symétrisation du type II_{ii} . C'est ce que l'on observe effectivement dans le Tableau 1. Mais il faut remarquer que dans la plupart des cas la réaction est orientée vers une seule structure alors qu'on devrait raisonnablement isoler les deux formes $\text{II}_{ii} + \text{II}_{ij}$. Si on veut aborder la stéréochimie dynamique définie dans notre introduction au départ de substrats métallocéniques modèles que nous avons synthétisé récemment [5] on doit absolument maîtriser ce phénomène d'échange au niveau de l'atome de titane. Nous avons d'ailleurs commencé une étude sur l'action de différents agents alcalins responsables de ce phénomène d'échange sur l'atome métallique des complexes du type $(h^5\text{-Cp})(h^5\text{-Cp}')\text{TiClOAr}$.

Sélectivité de la réaction de déplacement des groupes aryloxy

La représentation schématique du Tableau 2 indique la nature du groupe restant après l'action d'une solution benzénique de HCl sur les composés diaryloxy dissymétriques II_{ij} .

Chaque case définit le composé de départ par ses deux composantes. La flèche est dirigée vers les groupes OAr non déplacé au cours de la réaction. On voit, qu'à une exception près, la réaction est toujours totalement sélective dans la limite de la précision analytique utilisée.

Les groupes se classent donc par ordre de facilité de déplacement selon $\text{OC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{-}2 > \text{OC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-}2,6 \cong \text{OC}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-}2,4,6 > \text{OC}_6\text{H}_3\text{Me-}3\text{-CHMe}_2\text{-}6 > \text{OC}_6\text{H}_3\text{Cl-}2$.

Il apparaît illusoire de discuter en détail cette séquence dans l'ignorance du mécanisme exact de la réaction de déplacement. Si l'on admet l'hypothèse

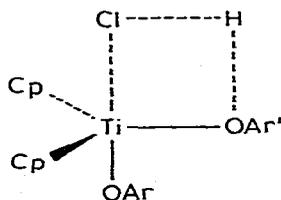
TABLEAU 2

NATURE DES GROUPES RESTANT DANS LA REACTION

$$(h^5\text{-Cp})(h^5\text{-Cp})\text{TiOAr}(\text{OAr}') \xrightarrow{\text{HCl}} (h^5\text{-Cp})(h^5\text{-Cp})\text{TiClOAr} + \text{Ar}'\text{OH}$$

	b	c	d	e
a	←	↑	←	↑
b		↑	←	↑
c			←	↑
d				↑

raisonnable d'un état de transition à 4 centres du type A.



(A)

Le site d'attache de l'hydrogène de HCl dépendra de facteurs électroniques, stériques et stéréoélectroniques mais les facteurs ayant une composante stérique ne peuvent être prévus a priori en l'absence de données structurales précises.

Nous retiendrons uniquement comme donnée fondamentale que le groupe O-chlorophénoxy présente toujours un caractère d'inamovibilité dans l'action de HCl, relativement aux autres groupes signalés tout au moins. C'est donc ce groupe, ou un groupe de même propriété, que l'on devra introduire dans le dérivé diaryloxy. Le deuxième groupe aryloxy devra être au contraire un bon groupe sortant pour que la réaction présente les garanties de la stéréospécificité au sens rigoureux du terme.

Nous publierons ultérieurement les résultats de stéréochimie dynamique que nous avons obtenus en utilisant des substrats modèles dont la structure est imposée par la conclusion précédente.

Partie expérimentale

Toutes les réactions de condensation ont été effectuées dans un erlenmeyer surmonté d'un raccord multiple 3 cols permettant d'adapter un réfrigérant, une ampoule à brome et une entrée d'azote. Les réactions ont été conduites sous atmosphère d'azote et tous les solvants utilisés sont anhydres. Les rendements indiqués sont calculés sur les produits recristallisés.

TABLEAU 3

PROPRIETES PHYSIQUES ET POURCENTAGES DES DIVERS COMPLEXES MONOSUBSTITUES I_i

I _i	Formule Ar	F (°C)	Couleur	Rendement (%)
a	C ₆ H ₃ Me ₂ -2,6	154	rouge orangé	80 (10)
b	C ₆ H ₂ Me ₃ -2,4,6	195	rouge	50 (10)
c	C ₆ H ₃ Me-4-CHMe ₂ -2	115	rouge foncé	45 (22)
d	C ₆ H ₄ C ₆ H ₅ -2	159	rouge orangé	20 (15)
e	C ₆ H ₄ Cl-2	176	orange	a

^a Le dérivé I_e ne peut être obtenu par cette voie. On accède au dérivé I_e au départ de II_{ee} en substituant sélectivement un seul groupe OAr par un atome de chlore par addition lente d'une solution d'acide chlorhydrique en milieu benzénique: On traite progressivement une solution benzénique de 4.32 g (0.01 mol) de II_{ee} par la solution benzénique acidulée en contrôlant la réaction par CCM. Après évaporation et recristallisation dans le mélange B/Hex on isole 3 g de I_e. F. 176° (90%). (Trouvé: C, 56.15; H, 4.20; Cl, 20.84; Ti, 14.28. C₁₆H₁₄Cl₂O₂Ti calc.: C, 56.35; H, 4.10; Cl, 20.70; Ti, 14.04%).

Chlorures d'aryloxy-dicyclopentadienyl titane I_i

On prépare une solution benzénique de Cp₂TiCl₂ (0.01 mol) et on porte au reflux du solvant sous atmosphère d'azote. A cette solution, on ajoute un excès de NaNH₂ en suspension dans du toluène, en maintenant une agitation magnétique vigoureuse. On verse ensuite goutte à goutte 0.01 mol du phénol i en solution dans 20 ml de benzène. Le mélange réactionnel est alors laissé au reflux du benzène pendant une demi-heure. On filtre, évapore sous vide et chromatographie le résidu sur colonne de Kieselgel 7734 (éluant: chloroforme/benzène/hexane, (C/B/Hex 8/1/1). On récupère généralement en tête d'éluion un peu de di-aryloxy-dicyclopentadienyl titane (II_{ii}) et un queue d'éluion le produit attendu. Cp₂TiCl₂ qui n'a pas réagi reste fixé sur la colonne.

Les produits isolés sont recristallisés dans le mélange B/Hex.

Le Tableau 3 donne les propriétés physiques et les pourcentages des divers complexes monosubstitués I_i, les chiffres indiqués entre parenthèses indiquent le pourcentage des complexes disubstitués symétriques II_{ii} isolés concurremment.

Di-σ-aryloxy di-π-cyclopentadienyl titane symétriques II_{ii}

La synthèse est réalisée à la température ambiante en opposant 0.01 mol de Cp₂TiCl₂ à 0.02 mol du phénol i, en présence d'un excès de NaNH₂, en milieu benzénique. On laisse le mélange réactionnel sous agitation magnétique quelques heures, puis on filtre, évapore et chromatographie le résidu sur colonne de Kieselgel 7734 (éluant: Hex/E 8/2). Cp₂TiCl₂ qui n'a pas réagi et la petite fraction de dérivé I_i formé, restent fixés sur la colonne. Les fractions d'éluion contenant le produit attendu II_{ii} sont évaporées puis reprises par un peu de benzène. On ajoute alors la quantité convenable d'hexane et la solution ainsi obtenue laisse déposer des cristaux rouge-orangé, dont les caractéristiques physiques sont: II_{aa}*: F. 188° (10%) C₂₆H₂₈O₂Ti; II_{bb}*: F. 216° (10%) C₂₈H₃₂O₂Ti; II_{cc}: F. 152° (30%). (Trouvé: C, 75.66; H, 7.59; Ti, 10.01.

* L'analyse des dérivés II_{aa} et II_{bb} donne une teneur en titane sensiblement excédentaire. Les spectres RMN des échantillons isolés décèlent l'existence d'une impureté qui n'a pas pu être éliminée malgré plusieurs recristallisations.

$C_{30}H_{36}O_2Ti$ calc.: C, 75.66; H, 7.56; Ti, 10.06%. Π_{dd} : F. 242° (20%). (Trouvé: C, 79.07; H, 5.57; Ti, 9.09. $C_{34}H_{28}O_2Ti$ calc.: C, 79.10; H, 5.42; Ti, 9.29%. Π_{ee} : F. 150° $C_{22}H_{26}O_2Cl_2Ti$ (litt. [6]: F. 145-147°).

Di- σ -aryloxy di- π -cyclopentadienyl titane dissymétriques Π_{ij}

Les trois méthodes indiquées ont été mises en oeuvre dans les conditions suivantes:

Méthode A: A une solution benzénique de 10^{-3} mol de dérivé I_i on ajoute 10^{-3} mol de phénol j dissous dans du benzène et un excès d'amidure de sodium.

Méthode B: On oppose 10^{-3} mol de I_i à 10^{-3} mol de I_j en présence d'un excès de $NaNH_2$ dans le benzène.

Méthode C: On prépare une solution benzénique d'un mélange équimoléculaire des deux phénols i et j (2×10^{-3} mol/ 2×10^{-3} mol) que l'on additionne à une suspension de 2×10^{-3} mol de Cp_2TiCl_2 dans le benzène, en présence de $NaNH_2$.

Dans les trois cas, on maintient une agitation magnétique vigoureuse et on porte à reflux du solvant pendant environ une heure (l'évolution de la réaction est contrôlée sur chromatoplaque). Après filtration et évaporation le produit brut obtenu est chromatographié, selon les cas, sur colonne de Kieselgel 7734 ou sur couche mince préparative de Kieselgel. Les produits isolés sont recristallisés dans le mélange B/Hex.

TABLEAU 4

DERIVES Π_{ij} : PROPRIETES PHYSIQUES, ANALYSES ET TECHNIQUES CHROMATOGRAPHIQUES UTILISEES

Dérivé Π_{ij}	Formule	F (°C)	Analyse: trouvé (calc.) (%)			Chromatographie
			C	H	Ti	
ab	$C_{27}H_{30}O_2Ti$	154	74.76 (74.64)	7.17 (6.96)	11.07 (11.02)	C^a : C/B/Hex (5/1/4) puis CCM: P/E (90/15) (P = pentane)
ac	$C_{28}H_{32}O_2Ti$	153	75.05 (74.98)	7.20 (7.19)	10.56 (10.68)	C: P/E (90/15); Π_{aaa} , Π_{cc} , Π_{ac}
ad	$C_{30}H_{28}O_2Ti$	202	76.79 (76.91)	5.92 (6.02)	10.43 (10.22)	CCM: C/B/Hex (5/1/4); Π_{aaa} , Π_{ad} , Π_{dd}
ae	$C_{24}H_{23}O_2ClTi^c$	149	67.73 (67.57)	5.14 (5.39)	11.44 (11.23)	C: C/B/Hex (5/1/4)
bc	$C_{29}H_{34}O_2Ti$	124	75.11 (75.31)	7.45 (7.41)	10.21 (10.35)	CCM: C/B/Hex (5/1/4); Π_{bbb} , Π_{cc} , Π_{bc}
bd	$C_{31}H_{30}O_2Ti$	181	77.08 (77.15)	6.42 (6.26)	10.16 (9.92)	CCM: C/B/Hex (5/1/4); Π_{bbb} , Π_{dd} , Π_{ad}
be	$C_{25}H_{25}O_2ClTi^d$	160	68.29 (68.18)	5.57 (5.67)	10.82 (10.87)	CCM: P/E (90/15); Π_{bbb} , Π_{ee} , Π_{be}
cd	$C_{32}H_{32}O_2Ti$	168	77.31 (77.40)	6.35 (6.49)	9.76 (9.64)	C: C/B/Hex (6/1/3), CCM: P/E (90/15); Π_{cc} , Π_{cd} , Π_{dd}
ce	$C_{26}H_{27}O_2ClTi^e$	142	68.79 (68.66)	6.02 (5.94)	10.40 (10.54)	CCM: P/E (90/15); Π_{cc} , Π_{ce} , Π_{ee}
de	$C_{28}H_{23}O_2ClTi^f$	116	70.82 (70.85)	4.60 (4.85)	10.02 (10.09)	C^b : C/B/Hex (5/1/4)

^a Cette première purification permet d'éliminer la majeure partie des produits secondaires. ^b Après cette opération le dérivé Π_{dd} est précipité par le mélange B/Hex. Le filtrat laisse déposer Π_{de} . ^c Analyse Cl: trouvé 8.31, calc. 8.31%. ^d Analyse Cl: trouvé 8.13, calc. 8.04%. ^e Analyse Cl: trouvé 7.95, calc. 7.80%. ^f Analyse Cl: trouvé 7.41, calc. 7.47%.

Le Tableau 4 donne, pour les dérivés II_{ij} , les propriétés physiques, les analyses et la technique chromatographique utilisée (chromatographie sur couche mince ou colonne (C), l'éluant, l'ordre d'éluant par R_f décroissant des différents produits synthétisés ou susceptibles d'être synthétisés selon la méthode de synthèse choisie).

Triaryloxycyclopentadienyl titanés III_{iii}

A une solution benzénique de $CpTiCl_3$ (0.02 mol) on ajoute goutte à goutte 0.06 mol de phénol i dissous dans le même solvant, en présence d'un excès d'amidure de sodium. L'opération est réalisée sous atmosphère d'azote en maintenant une agitation vigoureuse. On opère alors au reflux du benzène et on contrôle l'évolution de la réaction par chromatoplaque (éluant: B). La réaction est généralement quantitative au bout d'une heure et l'huile obtenue après filtration et évaporation abandonne des cristaux jaunes qui sont recristallisés dans l'hexane. Le rendement global au départ de $CpTiCl_3$ est de 90%. III_{aaa} : F. 148° (Trouvé: C, 72.92; H, 6.71; Ti, 10.23. $C_{29}H_{32}O_3Ti$ calc.: C, 73.14; H, 6.72; Ti, 10.05%.) III_{bbb} : F. 195° (Trouvé: C, 74.44; H, 7.36; Ti, 9.44. $C_{32}H_{38}O_3Ti$ calc.: C, 74.16; H, 7.33; Ti, 9.24%.)

Action de $NaNH_2$ sur I_i

On oppose une solution benzénique de I_c (100 mg) à quelques milligrammes de $NaNH_2$ sous agitation magnétique pendant environ une heure à la température ambiante du laboratoire. Aucune évolution n'est décelée par CCM (éluant: C/B/Hex 6/1/3). On porte alors le mélange réactionnel au reflux du solvant pendant deux heures. Après filtration, évaporation et séparation chromatographique sur couche mince de Kieselgel (même éluant que plus haut). On isole 20 mg de dérivé II_{cc} , F. 152° (B/Hex) et on récupère 20 mg de produit I_c .

Bibliographie

- 1 J.C. Leblanc, C. Moise et T. Bounthakna, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 278 (1974) 973.
- 2 F. Lemoigne, A. Dormond, J.C. Leblanc, C. Moise et J. Tirouflet, J. Organometal. Chem., 54 (1973) C13.
- 3 A. Dormond, J.P. Letourneux et J. Tirouflet, C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 280 (1975) 477.
- 4 J. Tirouflet, A. Dormond, J.C. Leblanc et F. Lemoigne, Tetrahedron Lett., 3 (1973) 257.
- 5 J. Besançon, S. Top et J. Tirouflet, Actual. Chim., 2 (1975) 47.
- 6 K. Andra, J. Organometal. Chem., 11 (1968) 567.