

Journal of Organometallic Chemistry, 71 (1974) 1-9
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

INFLUENCE DES FACTEURS EXPERIMENTAUX SUR L'ORIENTATION DES REACTIONS D'ORGANOMAGNESIENS SUR QUELQUES α -AMINOCETONES*

A. GASET

Institut du Génie Chimique, I.N.P., Toulouse (France)

A. LATTES

Laboratoire des composés azotés polyfonctionnels, E.R.A. No 264, Université Paul Sabatier, Toulouse (France)

(Reçu le 17 octobre 1973)

Summary

In the course of a study of 1,2-asymmetric induction in α -aminoketones, the most favourable conditions for addition reactions have been determined. Results are correlated with the degree of association of the Grignard reagent and with the relative acidity of the magnesium.

Résumé

Préalablement à une étude systématique de l'induction asymétrique-1,2 dans quelques α -aminocétone, les conditions expérimentales les plus favorables aux réactions d'addition ont été déterminées. En particulier les résultats obtenus sont reliés au degré d'association des magnésiens et à l'acidité relative du magnésium.

Introduction

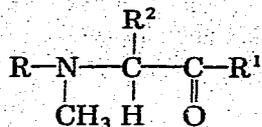
Nous avons observé au cours de l'étude de l'induction asymétrique-1,2 d'organomagnésiens dans quelques α -aminocétone, à côté des produits de la réaction d'addition, la présence de composés provenant des réactions d'énolisation et de réduction. Seuls les produits de la réaction de polycondensation n'ont pas pu être mis en évidence.

L'importance de la réaction d'énolisation étant, dans de très nombreux cas, défavorable pour l'étude de la réaction d'addition, nous avons dû déterminer

* Une partie de ce mémoire a déjà fait l'objet d'une note préliminaire [4].

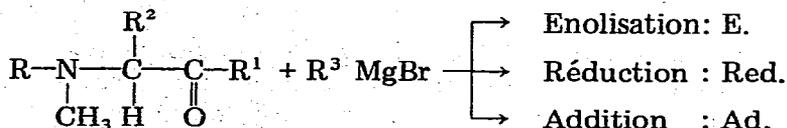
les conditions expérimentales favorisant soit la réaction d'addition, soit la réaction d'énolisation. Nous avons attaché moins d'intérêt à la réaction de réduction qui a, en général, un rendement faible sinon nul. Un mécanisme réactionnel compatible avec les résultats obtenus sera proposé pour chacune de ces trois réactions [1].

Les α -aminocétone de type:



avec [$\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, et $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (I); $\text{R} = \text{CH}_3$ (II); $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ (III), $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, et $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (IV); $\text{R} = \text{CH}_3$ (V); $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ (VI)] sont énoles et leur réactivité vis à vis des magnésiens doit en être influencée. Cette aptitude à l'énolisation a été mise en évidence dans plusieurs travaux préalables [1, 2]. Ainsi leur deutériation et l'action de bases (t-BuOK et NaNH_2) dans plusieurs solvants ont montré que les hydrogènes portés par l'atome de carbone compris entre les deux hétéroatomes sont les plus mobiles.

Aucune étude systématique n'ayant été entreprise, nous nous sommes proposés d'étudier l'action des composés organomagnésiens sur quelques α -aminocétone [3, 4]:



Les paramètres expérimentaux étant essentiels sur l'orientation de ces réactions nous avons d'abord étudié l'influence de trois facteurs: nature de l'aminocétone, solvant et magnésien mixte.

Résultats et discussion

Influence de la nature de l'aminocétone, du solvant et du magnésien mixte

Les valeurs des différents taux obtenus pour les trois réactions concurrentes observées ont déjà été signalées [4, 5]. Il résulte de l'examen de ces résultats que la réaction d'énolisation augmente toujours:

Avec la basicité du solvant. Ce dernier étant le seul paramètre variable de la réaction. Dans les solvants que nous avons utilisés les magnésiens se comportent avec les aminocétone comme avec les cétones (voir par exemple [6, 7, 8]).

Dans le même sens que l'encombrement stérique et l'effet inductif de R^3 pour une même aminocétone et ceci quel que soit le solvant. Ce phénomène semble lié à une diminution de l'association magnésienne qui se produit en effet lorsque l'encombrement stérique et l'effet inductif du groupe alkyle du magnésien augmentent [9]. Un comportement analogue à celui des aminocétone est observé par Landrum et coll. [7, 8] lors de l'étude comparée de l'action d'organomagnésiens sur quelques cétones.

En sens inverse de la valeur des pK_a pour chaque série de ces aminocétone [1]. Ainsi pour un même magnésien dans un même solvant la séquence d'énolisa-

tion devient alors, pour les différents radicaux R: $C_6H_{11} < CH_3 < C_6H_5$. Cette séquence, dans l'ordre des effets inductifs attracteurs croissants du groupement amine, se traduit donc par une acidité croissante des protons en α à la fois de l'azote et du carbonyle. Cette séquence correspond d'ailleurs à celle obtenue lors de la deutériation de ces mêmes aminocétone en présence d'un agent basique [1].

Influence d'un magnésien symétrique

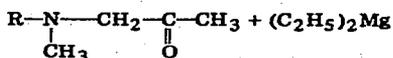
Il est raisonnable d'envisager une intervention de l'azote, sur l'orientation de la réaction, en relation avec le caractère plus ou moins acide du magnésium. Aussi nous a-t-il paru souhaitable d'étudier l'action d'un magnésien symétrique afin de compléter les résultats précédents concernant la variation de la nature du substituant R^3 dans le cas des magnésiens mixtes.

Les Tableaux 1 et 2 rassemblent les résultats obtenus avec le diéthylmagnésium. L'action de ce dernier ne modifie pas la séquence ci-dessus. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus en utilisant la magnésien mixte correspondant montre surtout une diminution du taux de l'énolisation dans la triéthylamine.

L'association des magnésiens symétriques par pont carbone étant plus fragile que celle réalisée par pont brome, devrait donc favoriser le monomère conduisant ainsi à une augmentation du taux de la réaction d'énolisation. C'est en fait ce que l'on observe dans le benzène et Et_2O . Cette réaction est insensible à la différence de nature des magnésiens dans le THF. Elle est par contre défavorisée dans la triéthylamine [10].

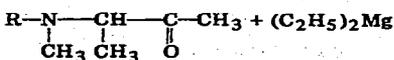
Ainsi pour une même aminocétone l'augmentation de la basicité du solvant

TABLEAU 1



R	Composé	Solvants											
		C_6H_6			Et_2O (0°)			THF			Et_3N		
		E. (%)	Réd. (%)	Ad. (%)	E. (%)	Réd. (%)	Ad. (%)	E. (%)	Réd. (%)	Ad. (%)	E. (%)	Réd. (%)	Ad. (%)
C_6H_5	I	20	0	80	30	0	70	28	0	72	37	0	63
CH_3	II	16	0	84	10	0	90	14	0	86	14	0	86
C_6H_{11}	III	5	0	95	8	0	92	3	0	97	12	0	88

TABLEAU 2



R	Composé	Solvants								
		C_6H_6			THF			Et_3N		
		E. (%)	Réd. (%)	Ad. (%)	E. (%)	Réd. (%)	Ad. (%)	E. (%)	Réd. (%)	Ad. (%)
C_6H_5	IV	16	1	83	20	1	79	47	1	52
C_6H_{11}	VI	7	0	93	5	0	95	16	0	84

entraîne toujours, mais de façon moins marquée, une augmentation de la réaction d'énolisation.

Influence des paramètres expérimentaux

L'influence de différents paramètres a été ensuite abordée dans le but d'estimer leur importance, ce qui apparaît dans les Tableaux 3 et 4; les essais 1 à 7 et 9, 10 ayant déjà été signalés [4]. Les nouveaux résultats obtenus confirment nos observations préliminaires.

(1) *Concentration de la solution d'aminocétone.* L'introduction d'aminocétone en solution ou non (essais 1, 2 et 3) n'a pratiquement pas d'influence sur l'orientation de la réaction, ce qui semble en accord avec les résultats que nous avons obtenus par spectrographie infrarouge et de RMN: le solvant seul a peu d'influence sur l'énolisation.

D'autre part ce facteur, sans importance quant à l'orientation de la réaction, nous permet de pouvoir mieux étudier le rôle du magnésien connaissant les paramètres principaux susceptibles de modifier sa structure, notamment sa concentration et l'addition du bromure de magnésium.

(2) *Concentration de la solution magnésienne.* Pour une augmentation de la concentration en magnésien dans des proportions 1 à 10 (essais 4, 7, 8, 9), le rapport R_p , du nombre de moles de magnésien sur le nombre de moles d'aminocétone, restant constant: 3/1, on obtient des variations du taux de la réaction d'énolisation d'environ 50%. Ces résultats sont confirmés par ceux obtenus avec la *N*-méthyl *N*-phényl amino-3 butanone-2 (Tableau 4). Ainsi les essais 18 et 19 avec $R_p = 3/1$ puis les essais 16 et 17 avec $R_p = 1.3/1$ mettent en évidence l'influence de la concentration du magnésien sur le taux de la réaction d'énolisation. Le même effet est obtenu lorsque l'on augmente la valeur de R_p (essais 16 à 20).

La réaction d'addition est donc d'autant plus importante que la magnésien est plus concentré [11, 12]. Cependant au-delà d'une certaine valeur de la concentration (pour R_p voisin de 3/1) ce paramètre ne semble plus intervenir. Réciproquement la dilution du magnésien favorise la réaction d'énolisation. L'analogie du comportement des aminocétone et des cétones vis à vis de ces paramètres met en relief le rapport qui existe entre l'association magnésienne et l'orientation de la réaction. Ainsi, sachant que la diminution de la concentration du magnésien se traduit par l'augmentation du monomère, on peut déjà signaler que la réaction d'énolisation des α -aminocétone est favorisée par les conditions expérimentales propices à la formation de l'espèce monomère.

(3) *Addition de bromure de magnésium.* L'addition de $MgBr_2$ au magnésien, avant l'introduction de l'aminocétone, augmente le taux de la réaction d'énolisation lorsque le solvant est le THF (essai 24); par contre ce taux est diminué lorsque l'on utilise le benzène (essai 25). Le choix du solvant est ici le seul facteur à l'origine de la différence observée. Nous reprendrons plus en détail le rôle de ce sel lors de l'étude de l'induction asymétrique-1,2 dans quelques α -aminocétone (Travaux à paraître).

(4) *Durée de contact des réactifs.* Il semble que les réactions d'énolisation et d'addition soient instantanées. En effet: trois expériences identiques (essais 4, 5 et 6) au cours desquelles l'hydrolyse a été réalisée successivement, immédiatement après l'introduction de l'aminocétone, après 1 et après 72 h de contact, conduisent aux mêmes résultats; deux autres essais identiques (essais 18 et 21)

TABLEAU 3

$$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3 + \text{R}^3\text{MgBr} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

Essais	R ³	R	Solvants	E. (%)	Réd. (%)	Ad. (%)
1	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ sans solvant	Et ₂ O (0°C)	4	0	96
2	C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₁ sans solvant	Et ₂ O (0°C)	~1	0	99
3	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	C ₆ H ₁₁ sans solvant	Et ₂ O (0°C)	33	~1	66
4	C ₂ H ₅ (4·10 ⁻¹ mol/l)	C ₆ H ₅	THF	28	0	72
5	C ₂ H ₅ (4·10 ⁻¹ mol/l)	C ₆ H ₅ 1 h après	THF	28	0	72
6	C ₂ H ₅ (4·10 ⁻¹ mol/l)	C ₆ H ₅ 72 h après	THF	26	0	74
7	C ₂ H ₅ (16·10 ⁻¹ mol/l)	C ₆ H ₅	THF	20	0	80
8	C ₂ H ₅ (8·10 ⁻¹ mol/l)	C ₆ H ₅	THF	25	0	75
9	C ₂ H ₅ (1.6·10 ⁻¹ mol/l)	C ₆ H ₅	THF	31	0	69
10	C ₂ H ₅ inverse	C ₆ H ₅	THF	48	0	52
11	C ₂ H ₅ inverse	C ₆ H ₁₁	THF	67	0	33
12	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$ inverse	C ₆ H ₅	THF	85	0	15
13	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$ inverse	C ₆ H ₁₁	THF	92	0	8
14	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₁₂	~1	8	91
15	C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₁	C ₆ H ₁₂	~1	0	99

conduisent également à des résultats semblables, l'hydrolyse étant effectuée, immédiatement après l'introduction de l'aminocétone et après 20 h de contact; dans la suite de nos travaux nous avons généralisé l'hydrolyse du milieu réactionnel en des temps différents et toujours obtenu les mêmes taux.

(5) *Addition inverse des réactifs.* L'introduction inverse des réactifs, c'est-à-dire l'action du magnésien sur l'aminocétone, (essais 10 à 13 et Tableau 5), favorise très nettement l'énolisation. Cette remarque a été, au cours de la suite de ce travail, vérifiée et exploitée dans de nombreux cas.

De plus la séquence est ici inversée: c'est l'aminocétone la plus basique qui s'énolise le plus.

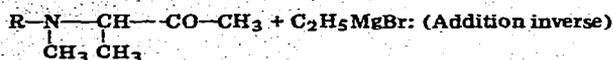
TABLEAU 4

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr (Solvant: THF)} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

Essais	CH ₃ CH ₂ MgBr en 10 ⁻¹ mol/l	E. (%)	Réd. (%)	Ad. (%)
16	2	46	0	54
17	0.66	86	1	13
18	4	19	3	78
19	1.6	40	1	59
20	12	18	1	81
21	4 (20 h après)	19	2	79
22	4 (16 h après à 65°)	19	2	79
23	4 (65°)	22	3	75
24	4 (MgBr ₂ 3/1)	73	~1	26
25	4 (MgBr ₂ 3/1) C ₆ H ₆	2	11	87

} $R_p = \frac{3}{1}$

TABLEAU 5



R	Composé	C ₆ H ₆			THF		
		Solvants E. (%)	Réd. (%)	Ad. (%)	E. (%)	Réd. (%)	Ad. (%)
C ₆ H ₅	IV	33	5	62	58	2	40
C ₆ H ₁₁	VI	49	0	51	70	0	30

Ceci laisse supposer l'intervention de l'azote sur l'orientation de la réaction. La partie amine de l'aminocétone peut déplacer une molécule de solvant et solvater l'atome de magnésium. On conçoit donc que le carbonyle ait d'autant plus de difficulté à déplacer une molécule d'aminocétone que celle-ci est plus basique. Le complexe conduisant aux produits d'addition est donc plus facilement atteint dans le cadre des aminocétone *N*-aromatiques qui sont les moins basiques. En outre, l'encombrement stérique de l'aminocétone, jouant le rôle du solvant, est encore un facteur favorable à la réaction d'énolisation [10].

Dans ces conditions il est donc normal que l'aminocétone la plus basique soit la plus énolisée et que l'on observe une séquence inversée par rapport à celle signalée lors de l'addition directe des réactifs: C₆H₅ < C₆H₁₁.

Cependant cette modification expérimentale a une influence plus importante que celle de la concentration. Ce phénomène peut être interprété en supposant que, lors de l'addition inverse, les molécules magnésiennes, sous formes de dimères ou de polymères, peuvent se dissocier en grande partie avant que la réaction d'addition ne s'accomplisse. Nous avons, en effet, pu vérifier que tout dégagement gazeux cesse, c'est-à-dire que toute l'aminocétone est consommée, pour une quantité de magnésien introduite proche de la stoechiométrie. Le passage à la forme monomère, responsable de ce phénomène, semble donc être ici favorisé.

(6) *Température du milieu réactionnel.* Le rôle de la température du milieu réactionnel a aussi été envisagé.

(a) Après addition des réactifs, l'ensemble est porté à la température d'ébullition du solvant pendant 16 h puis hydrolysé (essai 22). Nous n'observons aucune modification ce qui semble prouver d'une part que la réaction est instantanée et d'autre part que les effets thermiques ont sensiblement la même influence sur les états de transition des différentes réactions possibles.

(b) L'aminocétone ajoutée au magnésien, maintenu à la température d'ébullition du solvant (essai 23) conduit à une légère élévation du taux d'énolisation. Bien que cette modification des conditions expérimentales perturbe très peu l'orientation de la réaction, l'effet de la température confirme le rôle de l'association signalé par Hamelin [11, 13] et par d'autres auteurs [10].

Conclusion

Ces résultats nous permettent de penser que l'importance du taux de la réaction d'énolisation des aminocétone est liée à l'augmentation de la forme monomère du magnésien. En effet, les facteurs favorisant celle-ci, c'est-à-dire l'élévation de la température, la dilution du magnésien, le sens de l'addition des réactifs et surtout le choix d'un solvant basique, défavorisent la réaction d'addition au

profit des réactions d'énolisation et de réduction, cette dernière étant toujours nulle pour les aminocétone *N*-aliphatiques.

L'influence de l'addition du bromure de magnésium sur les cétones ordinaires reste un phénomène complexe et de ce fait il n'est pas surprenant que son utilisation oriente différemment la réaction selon le solvant choisi.

Notons surtout que le benzène favorise la réaction d'addition et que le cyclohexane (essais 14 et 15) affaiblit ou supprime celle d'énolisation. Par contre, en solution dans une amine tertiaire, bien que le taux de la réaction d'énolisation soit très élevé, celui de la réaction d'addition n'est jamais nul comme auraient pu le laisser supposer les travaux de Rabesiaka [10]. Cet auteur signale en effet, un taux d'addition nul lors de l'action du bromure d'isopropyl-magnésium sur une cétone. Cette anomalie semble confirmer la solvatisation des magnésiens par les aminocétone basiques permettant ainsi à la réaction d'addition d'évoluer.

A l'aide de tous ces résultats expérimentaux il est maintenant possible d'orienter la réaction d'un organomagnésien sur une aminocétone, soit vers la réaction d'addition, soit vers la réaction d'énolisation.

Partie expérimentale

Synthèse des aminocétone

La synthèse des α -aminocétone utilisées dans ce travail sera indiquée dans une publication à paraître [18].

Toutes les réactions sont réalisées sous azote sec et tous les solvants utilisés sont anhydres.

Les magnésiens mixtes

Le dérivé halogéné redistillé et anhydre, placé dans 30 ml de solvant, est introduit goutte à goutte sur 0.4 g ($1.6 \cdot 10^{-2}$ mole) de magnésium bisublimé recouvert de 10 ml de solvant.

Nous avons utilisé la méthode de préparation de Rabesiaka [14] lorsque la réaction est effectuée dans le benzène ou la triéthylamine. Ainsi les magnésiens primitifs sont préparés dans l'éther éthylique. Ce solvant est ensuite distillé et remplacé par le solvant désiré. Quant au THF les magnésiens mixtes sont directement préparés dans ce solvant.

Le diéthylmagnésium

Le diéthylmagnésium (environ $1.6 \cdot 10^{-2}$ mole) est obtenu à partir du bromure d'éthylmagnésium par précipitation au dioxanne, évaporé à sec selon Fauvarque [15] et dissous dans 40 ml de solvant. L'absence d'halogénure est vérifiée par le test au nitrate d'argent.

Action des aminocétone sur les magnésiens

L'introduction de l'aminocétone sur la solution des magnésiens dans les solvants choisis se traduit, en ce qui concerne le cas de l'éther et de la triéthylamine, par la formation d'un produit jaune insoluble se formant instantanément à l'impact de la goutte. Dans les autres solvants on obtient une solution limpide. Ce phénomène reste vrai quelle que soit la nature des aminocétone. On dissout $0.65 \cdot 10^{-2}$ mole d'aminocétone dans 20 ml de solvant, soit une concentration

de $3 \cdot 10^{-1}$ M, et on l'introduit goutte à goutte dans la solution magnésienne, $16 \cdot 10^{-1}$ mole dans 40 ml de solvant soit $4 \cdot 10^{-1}$ M, régulièrement agitée.

Nous avons indiqué dans le texte la valeur de la concentration du magnésien chaque fois que celle-ci est modifiée.

Nous avons toujours travaillé avec un excès de magnésien pour être certain que l'aminocétone obtenue après l'hydrolyse du milieu réactionnel provienne en totalité de la réaction d'énolisation.

Nous avons vérifié d'autre part que le spectre infrarouge de la solution du complexe magnésien—aminocétone ne présente pas de bande $\nu(\text{C}=\text{O})$. Au cours du temps cette dernière apparaît rapidement et correspond à l'hydrolyse à l'air du complexe.

Au cours de l'addition inverse, en utilisant les mêmes dilutions, le dégagement gazeux cesse approximativement lorsque la moitié du volume du magnésien est introduite, ce qui correspond à la stoechiométrie de l'aminocétone utilisée.

Le volume de gaz libéré au cours de la réaction est mesuré puis chromatographié sur une colonne silicagel additionnée de 1.5% de Squalane. Longueur: 1.20 mètre, diamètre intérieur: 4 mm, température d'utilisation: 70° [16].

Après addition totale de l'aminocétone le milieu réactionnel est hydrolysé à froid très lentement par une solution saturée de chlorure d'ammonium.

Les produits de la réaction sont extraits à l'éther ou au benzène et séchés sur Na_2SO_4 . Après évaporation des solvants le mélange est analysé par chromatographie en phase vapeur sur plusieurs colonnes.

Appareil F.M. 810 et Aérograph A-700. Colonnes: SE 30, 20% sur chromosorb W 60/80, carbowax 20 M, 20% sur chromosorb W 60/80, T.C.E.F. 20% sur chromosorb W 100/120. Les pourcentages indiqués sont relatifs.

Utilisation du bromure de magnésium

Le bromure de magnésium est préparé dans l'éther éthylique sous atmosphère d'azote selon la méthode indiquée par Ashby et Arnott [17]. L'éther est ensuite distillé puis remplacé par 10 ml du solvant désiré. Le sel et le nouveau solvant sont agités ensemble pendant 30 minutes.

Le MgBr_2 préparé "in situ" est ensuite maintenu à 0°C pendant l'addition du bromure d'éthylmagnésium ou de l'aminocétone en solution. Dans les deux cas, lors du retour à la température ambiante, le milieu réactionnel est agité pendant 1 h 30 min avant l'addition du réactif suivant.

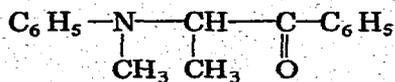
L'hydrolyse, par une solution saturée de NH_4Cl , est effectuée à 0°C une heure après la fin de l'addition des réactifs.

On utilise le processus, indiqué précédemment, d'extraction et d'analyse du mélange réactionnel.

Remarques

(1) Lorsque le magnésien est ajouté au MgBr_2 la solution devient rapidement limpide. Cependant on observe une faible quantité de produits non solubilisés, notamment dans le THF.

(2) Lorsque l'aminocétone est ajoutée au MgBr_2 la solution obtenue est limpide dans le benzène et trouble dans le THF. D'autre part on observe un changement de coloration de la solution d'aminocétone lorsque celle-ci est mise en contact avec le MgBr_2 . Par exemple l'aminocétone:



jaune paille, très claire, dans le benzène, devient rouge foncé en présence de bromure de magnésium.

Bibliographie

- 1 A. Gaset, Thèse Doct. Sci., Toulouse, 1972.
- 2 A. Gaset, L. Lafaille, A. Verdier et A. Lattes, Bull. Soc. Chim. Fr., (1968) 4108.
- 3 A. Gaset et A. Lattes, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 267 (1968) 504.
- 4 A. Gaset et A. Lattes, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 269 (1969) 636.
- 5 A. Gaset, M.T. Maurette et A. Lattes, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 270 (1970) 72.
- 6 A. Kirrmann et J. Rabesiaka, Bull. Soc. Chim. Fr., (1967) 2370.
- 7 B.F. Landrum et C.T. Lester, J. Amer. Chem. Soc., 74 (1952) 4954.
- 8 B.F. Landrum et C.T. Lester, J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954) 5797.
- 9 E.C. Ashby et M.B. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 4363.
- 10 J. Rabesiaka, Bull. Soc. Chim. Fr., (1968) 2493.
- 11 R. Hamelin, Bull. Soc. Chim. Fr., (1961) 915.
- 12 R. Hamelin, Bull. Soc. Chim. Fr., (1963) 1411.
- 13 R. Hamelin, C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C, 256 (1959) 1766.
- 14 J. Rabesiaka, Bull. Soc. Chim. Fr., (1969) 579.
- 15 A. Kirrmann, M. Vallino et J.F. Fauvarque, Bull. Soc. Chim. Fr., (1963) 1408.
- 16 J. Bonnet, Thèse 3ème Cycle, Toulouse 1966.
- 17 E.C. Ashby et R.C. Arnott, J. Organometal. Chem., 14 (1968) 1.
- 18 A. Gaset, A. Verdier et A. Lattes, Spect. Chim. Acta, à paraître.