

ÉTUDE DE LA NUCLÉOPHILIE DE LA PYRIDINATOCOBALOXIME(I): STÉRÉOCHIMIE DE LA RÉACTION AVEC LES HALOGÉNURES VINYLIQUES

K. NGUYEN VAN DUONG ET A. GAUDEMER

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S., 91 Gif-sur-Yvette (France)

(Reçu le 15 novembre 1969)

SUMMARY

The reactions between cobaloximes(I) and vinyl halides yield alkenylcobaloximes in which the double bond has retained its configuration. The formation of acetylenic intermediates during these reactions is ruled out. This suggests that the nucleophilic substitution of halogen by cobalt(I) occurs by an addition-elimination mechanism.

RÉSUMÉ

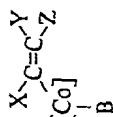
Les cobaloximes(I) réagissent avec les halogénures vinyliques *cis* et *trans* pour donner des alcénylcobaloximes dans lesquelles la double liaison a conservé sa configuration. Au cours de ces réactions, il ne se forme pas intermédiairement de composés acétyléniques. Ceci suggère que la substitution nucléophile de l'halogène par le cobalt(I) s'effectue par un mécanisme d'addition-élimination.

INTRODUCTION

La vitamine B_{12s}, que l'on obtient par réduction de la vitamine B₁₂, possède des propriétés nucléophiles remarquables qui ont été utilisées pour préparer des alcoylcobalamines¹. La nucléophilie du cobalt monovalent a également été observée dans d'autres complexes de cet ion²⁻⁴: ainsi, Schrauzer² a montré que les bis-(diméthylglyoximato)cobalt(I) [cobaloximes(I)] réagissent avec une grande variété de réactifs électrophiles pour donner des alcoylcobaloximes possédant un groupement alcoyle lié au cobalt. Des alcénylcobaloximes ont également été préparées par Schrauzer par action des cobaloximes(I) sur des dérivés acétyléniques ou des halogénures vinyliques⁵. Toutefois la stéréochimie et le mécanisme de ces deux dernières réactions n'ont pas été précisés.

Les nombreux travaux consacrés aux réactions de substitutions nucléophiles d'halogénures vinyliques⁶⁻⁹ ont montré que le cours de la réaction dépendait notablement du nucléophile utilisé. L'étude de la réaction des halogénures vinyliques avec les cobaloximes(I) offre donc la possibilité d'étudier la nucléophilie de cette

TABLEAU I
 DÉPLACEMENTS CHIMIQUES ET COUPLAGES DES ALCÉNYLCOBALOXIMES



Composés Substitués Déplacements chimiques (ppm) et constantes de couplage (Hz)^a

B	X	Y	Z	X	Y	Z	B
(IIIa)	C ₆ H ₅ N	H	C ₆ H ₅	d 6.46	J _{xy} 8.5	m 7.16	m 8.55
(Va)	C ₆ H ₅ N	H	H	d 7.08	J _{xz} 14	d 6.28	m 8.60
(VIII)	C ₆ H ₅ N	H	COOCH ₃	d 6.66	J _{xy} 10.4	s 3.73	m 8.66
(IX)	C ₆ H ₅ N	H	CO ₂ CH ₂ CH ₃	d 8.13	J _{xz} 14.5	d 5.70	m 8.60
(XI)	C ₆ H ₅ N	C ₆ H ₅	H	m 7.0	l 1.23	q 4.06	m 8.50
(XIV)	C ₆ H ₅ N	H	CH ₂ OH	d 6.33	J _{xy} 7.5	d 4.25	m 8.61
(XV)	C ₆ H ₅ N	CH ₂ OH	H	d 3.83	q 5.50	d 4.16	m 8.61
(IIb)	H ₂ O	H	C ₆ H ₅	d 6.01	J _{xy} 7.70	m 7.05	b
(Vb)	H ₂ O	H	H	d 6.56	J _{xz} 14	d 5.90	b
(IIc)	C ₆ H ₅ NH ₂	H	C ₆ H ₅	d 6.32	J _{xy} 8.1	m 7.07	m 2.93
(Vc)	C ₆ H ₅ NH ₂	H	H	d 6.66	J _{xz} 14	d 6.05	m 2.06

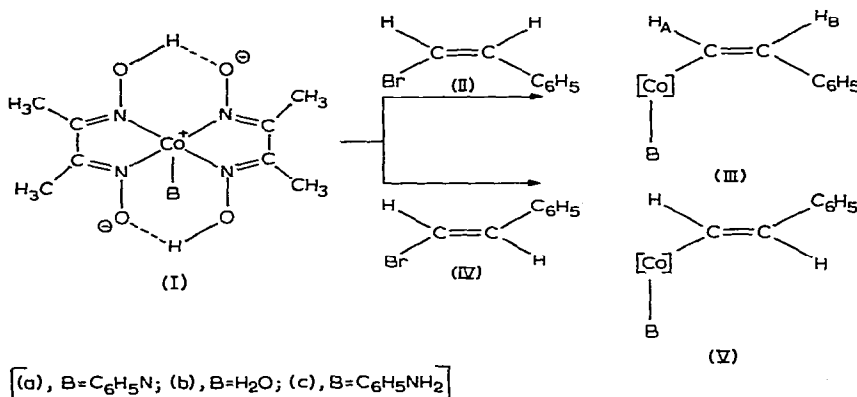
^a Abréviations: s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet. ^b Signal non observé.

dernière et de la comparer à celle de nucléophiles mieux connus tels que les alcoolates ou les thioalcoolates. Cette étude qui permet de préciser le mécanisme de cette réaction fait l'objet du présent article.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Séréochimie de la réaction de la pyridinatocobaloxime(I) avec les halogénures vinyliques

La réaction du β -bromostyrène *cis* (II) avec la pyridinatocobaloxime(I) (Ia) conduit à un produit unique qui a été identifié à la β -styrylcobaloxime *cis* (IIIa). Le β -bromostyrène *trans* (IV) réagit avec la pyridinatocobaloxime(I) (Ia) en fournissant comme produit majeur de la réaction la β -styrylcobaloxime *trans* (Va)*. La structure des composés (IIIa) et (Va) est déduite de la comparaison de leurs spectres de RMN : les pics caractéristiques de la pyridine, des groupements méthyles des anions diméthylglyoximates et du groupement phényle apparaissent à des positions voisines



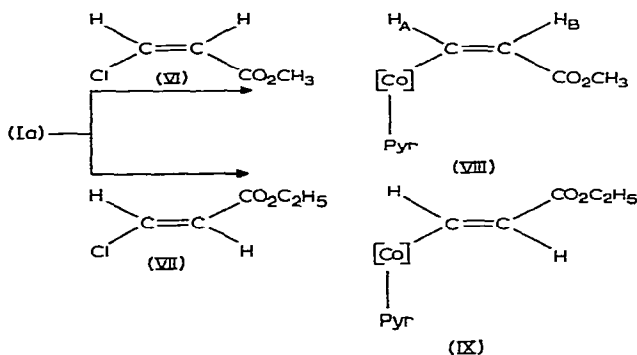
dans les deux spectres ; par contre, les déplacements chimiques et les constantes de couplage des deux protons éthyléniques diffèrent nettement dans les deux spectres (Tableau 1). La constante J_{AB} est nettement plus élevée dans le composé (Va) obtenu à partir du β -bromostyrène *trans* que dans le composé (IIIa) issu de la réaction avec le β -bromostyrène *cis*. Etant donné que dans les composés éthyléniques, J_{trans} est toujours supérieure à J_{cis} ¹⁰, on doit attribuer au composé (Va) la configuration *trans* et au composé (IIIa) la configuration *cis*. D'autre part, la valeur très faible du champ de résonance du proton H_A dans le composé (Va) confirme que dans ce composé le noyau benzénique et l'hydrogène H_A sont effectivement *cis*.

La substitution du brome s'effectue donc pour les deux isomères du bromostyrène avec rétention complète de la configuration de la double liaison.

Des résultats analogues ont été obtenus en faisant agir la pyridinatocobaloxime(I) (Ia) sur les esters chloroacryliques *cis* (VI) et *trans* (VII). La réaction avec le chloroacrylate de méthyle *cis* (VI) fournit la [β -(méthoxycarbonyl)vinyl]pyridinatocobaloxime *cis* (VIII), tandis que le produit unique de la réaction avec le chloro-

* Le spectre de RMN du composé (Va) montre que celui-ci est accompagné d'une faible quantité (5%) de son isomère (IIIa) dont la formation s'explique par la présence d'environ 5% d'isomères *cis* dans la bromostyrène de départ.

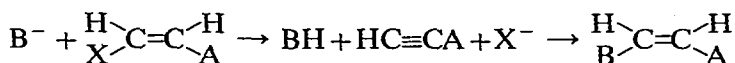
acrylate d'éthyle *trans* (VII) est le composé *trans* (IX). La configuration de la double liaison est déduite, comme précédemment, de la comparaison des déplacements



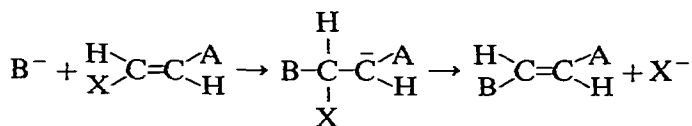
chimiques et des constantes de couplage des deux protons vinyliques (Tableau 1): dans le composé (IX), le proton H_A résonne à champ nettement plus faible et dans ce dernier composé la constante J_{AB} a une valeur plus élevée que dans le composé (VIII). Au cours de la substitution nucléophile du chlore des chloroacrylates par le cobalt, la double liaison conserve aussi sa configuration.

Il est généralement admis que les substitutions nucléophiles sur des carbones trigonaux peuvent s'effectuer suivant deux mécanismes distincts⁶⁻⁹:

(a). Sous l'action de l'agent nucléophile, il y a d'abord élimination d'hydracide halogéné à partir de l'halogénure vinylique avec formation du dérivé acétylénique correspondant. L'addition du nucléophile sur la triple liaison conduirait au composé éthylénique. Ce mécanisme est prépondérant dans le cas de nucléophiles fortement basiques (par exemple RO^-) et lorsque l'halogénure vinylique possède la configuration *cis* favorable à l'élimination. Dans la plupart des cas, l'addition du nucléophile et du proton sur la triple liaison est une addition *trans* et le dérivé éthylénique obtenu a la configuration *cis*.



(b). Dans le cas des réactifs nucléophiles faiblement basiques (par exemple RS^-), ceux-ci attaquent le carbone de la double liaison porteur de l'halogène. L'élimination de l'anion halogénure à partir de l'intermédiaire carbanionique fournit le dérivé éthylénique dans le quel la double liaison a conservé sa configuration initiale.

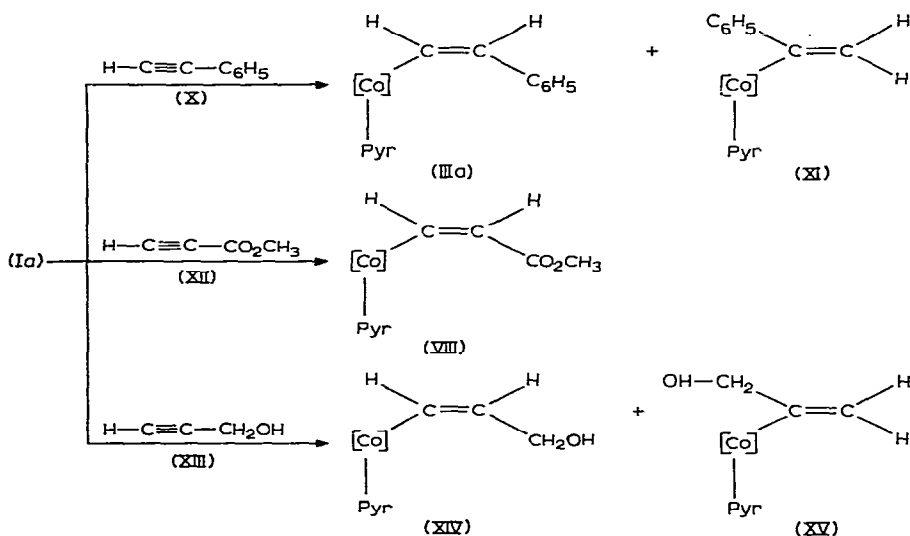


L'obtention, au cours des substitutions effectuées avec la cobaloxime(I) (Ia) de composés ayant conservé la configuration de la double liaison, suggère que ces réactions s'effectuent suivant le mécanisme *b* d'addition-élimination. Afin d'obtenir des preuves supplémentaires en faveur de celui-ci, nous avons d'une part étudié la stéréochimie de l'addition nucléophile de la pyridinatocobaloxime(I) (Ia) sur les

triples liaisons de dérivés acétyléniques, et d'autre part effectué les réactions de substitution en milieu deutérié.

Stereochimie de l'addition nucléophile de la pyridinatocobaloxime(I) sur les composés acétyléniques

A. Schrauzer a montré que la pyridinatocobaloxime(I) (Ia) réagit avec divers composés acétyléniques monosubstitués pour donner des alcénylcobaloximes⁵. Nous avons repris cette étude afin de préciser la stéréochimie de la double liaison dans les produits de réaction. La réaction de la pyridinatocobaloxime(I) (Ia) avec le phénylacétylène (X) à pH 11 fournit un produit prépondérant (90%) que nous avons identifié par son spectre de RMN à la β -styrylpyridinatocobaloxime *cis* (IIIa), le produit mineur (10%) étant l' α -styrylpyridinatocobaloxime (XI). Cette dernière est le produit majeur de la réaction à pH 8: son spectre de RMN révèle deux singulets larges à 4.25 ppm et 4.51 ppm attribuables aux deux protons du groupement vinylidène.



L'addition de la pyridinatocobaloxime(I) (Ia) sur le propiolate de méthyle et l'alcool propargylique s'effectue avec une stéréochimie identique: l'addition de (Ia) sur le propiolate de méthyle (XII) fournit un produit unique dont le spectre de RMN est identique à celui de la [β -(méthoxycarbonyl)vinyl]pyridinatocobaloxime *cis* (VIII). La réaction avec l'alcool propargylique (XIII) fournit un mélange de [β -(hydroxyméthyl)vinyl]pyridinatocobaloxime *cis* (XIV) et d' [α -(hydroxyméthyl)vinyl]pyridinatocobaloxime (XV) comme l'indique le spectre de RMN. La configuration *cis* de la double liaison dans le composé (XIV) est déduite de la valeur faible de la constante de couplage entre les deux protons vinyliques ($J_{AB} = 7.5$ Hz). La réaction en milieu alcalin entre la pyridinatocobaloxime(I) (Ia) et les composés acétyléniques est donc hautement stéréospécifique et s'effectue par un mécanisme d'addition *trans* similaire à celui observé lors de l'addition des alcools ou des thiols aux triples liaisons¹¹.

Ces résultats permettent d'affirmer que les alcénylcobaloximes de configuration *trans*, formés par substitution nucléophile d'halogénures vinyliques *trans* par la

pyridinatocobaloxime(I) (Ia) ne peuvent se former par le mécanisme d'élimination-addition.

B. Pour montrer que les isomères *cis* ne se forment pas par un tel mécanisme, nous avons effectué la substitution nucléophile des β -bromostyrène *cis* et *trans* en milieu deutérié : pour celà, la pyridinatocobaloxime(I) (Ia) a été préparée par réduction de la chloropyridinatocobaloxime¹² par NaBD₄ dans le mélange CH₃OD, D₂O. Les spectres de RMN des β -styrylcobaloximes *cis* (IIIa) et *trans* (Va), ainsi préparées, sont superposables aux spectres des produits préparés en milieu non deutérié, ce qui indique que l'incorporation de deutérium n'est pas supérieure à 5%. La substitution nucléophile du β -bromostyrène *cis* par la pyridinatocobaloxime(I) s'effectue donc comme celle de l'isomère *trans* par le mécanisme d'addition-élimination.

Il est à remarquer que la nature de la base axiale liée au cobalt n'a pas d'influence sur la stéréochimie de cette réaction : les réactions de l'aquocobaloxime(I) (Ib) et de l'anilinatocobaloxime(I) (Ic) avec les β -bromostyrènes *cis* (II) et *trans* (IV) fournissent les β -styrylcobaloximes correspondants (IIIb), (IIIc), (Vb) et (Vc) dans lesquelles la double liaison a conservé sa configuration initiale.

Les résultats précédents montrent que la substitution d'halogénures vinyliques "activés" par les cobaloximes(I) s'effectue par attaque nucléophile directe du carbone porteur de l'halogène. Dans cette réaction, le comportement des cobaloximes est comparable à celui d'anions ayant une grande nucléophilie pour le carbone, par exemple les thiolates.

L'étude de la stéréochimie de la réaction de la pyridinatocobaloxime(I) avec des halogénures vinyliques dont la double liaison n'est pas activée par des groupements électronégatifs est en cours.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Varian A-60A en solution dans CDCl₃. Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport à la raie du TMS. Les spectres IR ont été mesurés en solution dans CHCl₃ sur un spectromètre Perkin-Elmer.

Les dérivés acétyléniques et les halogénures vinyliques étaient des produits commerciaux à l'exception du β -bromostyrène *cis* (II) et des esters β -chloroacryliques (VI) et (VII) qui ont été préparés selon des méthodes décrites. Les préparations des alcénylcobaloximes ont été effectuées en atmosphère d'azote.

β -Styrylpyridinatocobaloxime *cis* (IIIa)

Une solution contenant 0.2 mmole de pyridinatocobaloxime(I) (Ia) est préparée selon Schrauzer¹² en ajoutant 100 mg de NaBH₄ à une suspension refroidie à -10° de 80 mg de chloropyridinatocobaloxime dans 8 ml de méthanol à 50%. A cette solution, on ajoute 0.30 ml de β -bromostyrène *cis* (II) (2.8 mmole) préparé selon Cristol¹³. Le mélange réactionnel est agité pendant 3 h à température ordinaire. Les cristaux jaunes formés sont essorés. Les eaux-mères sont neutralisées par de l'acide acétique, additionnées de 30 ml d'eau et extraites par de l'éther. Après évaporation du solvant, l'extrait étheré est réuni aux cristaux précédents. On obtient 45 mg de cristaux jaunes de β -styrylpyridinatocobaloxime *cis* (IIIa) qui sont recristallisés dans un mélange CH₂Cl₂/éther. (Trouvé : C, 53.19 ; H, 5.42 ; N, 14.67. C₂₁H₂₆CoN₅O₄ calc. : C, 53.50 ; H, 5.52 ; N, 14.85%.)

β -Styrylpyridinocobaloxime trans (Va)

Ce composé est préparé à partir de 0.2 mmole de pyridinocobaloxime(I) (Ia) et 2.4 mmole de β -bromostyrène *trans* (IV) et il est isolé comme précédemment. On recueille 40 mg de cristaux jaunes de β -styrylpyridinocobaloxime *trans* (Va). Le spectre de RMN montre la présence de 5% d'isomère *cis* (IIIa). (Trouvé: C, 52.97; H, 5.48; N, 14.57. $C_{21}H_{26}CoN_5O_4$ calc.: C, 53.50; H, 5.52; N, 14.85%.)

*[\mathbf{\beta}-(Méthoxycarbonyl)vinyl]pyridinocobaloxime *cis* (VIII)*

A une solution de 0.2 mmole de pyridinocobaloxime(I) (Ia) on ajoute 0.4 mmole de β -chloroacrylate de méthyle *cis* (VI) préparé selon Kurtz¹⁴. Le mélange réactionnel est maintenu à -5° pendant 30 min. Après neutralisation par l'acide acétique et addition d'eau, le produit de la réaction est extrait par l'éther. Après évaporation du solvant, on recueille 45 mg de cristaux jaunes. Le spectre de RMN indique que le produit est pur. Le spectre IR présente une bande CO à 1710 cm^{-1} . (Trouvé: C, 44.71; H, 5.23; N, 14.93. $C_{17}H_{24}CoN_5O_6$ calc.: C, 45.03; H, 5.29; N, 15.45%.)

*[\mathbf{\beta}-(Éthoxycarbonyl)vinyl]pyridinocobaloxime *trans* (IX)*

Ce composé est préparé comme précédemment à partir de 0.3 mmole de pyridinocobaloxime(I) (Ia) et de 0.7 mmole de β -chloroacrylate d'éthyle *trans* (VII) préparé selon réf. 14. On recueille 94 mg de cristaux jaunes de $[\beta$ -(éthoxycarbonyl)vinyl]pyridinocobaloxime *trans* (IX), dont le spectre IR révèle une bande CO à 1685 cm^{-1} . (Trouvé: C, 45.96; H, 5.81; N, 14.60. $C_{18}H_{26}CoN_5O_6$ calc.: C, 46.27; H, 5.56; N, 14.98%.)

Réactions de la pyridinocobaloxime(I) (Ia) avec le phénylacétylène

(1). *Préparation de la β -styrylpyridinocobaloxime cis (IIIa)*. A une suspension de 4 mmole de pyridinocobaloxime(II) dans 20 ml de méthanol préparée selon Schrauzer⁵, on ajoute 0.40 ml de NaOH, 8 N et 0.50 ml de phénylacétylène (X) (5.4 mmole). Le mélange, agité pendant 20 min en atmosphère d'hydrogène, absorbe 50 cm^3 d'hydrogène. Le pH du milieu réactionnel est de 11. Le précipité orange formé est essoré et rincé avec de l'eau. On recueille ainsi 1.400 g de β -styrylpyridinocobaloxime *cis* (IIIa) dont le spectre de RMN est superposable à celui du produit de la réaction avec le β -bromostyrène *cis*.

(2). *Préparation de l' α -styrylpyridinocobaloxime (XI)*. Une solution contenant 1.6 mmole de pyridinocobaloxime(I) dans 50 ml de méthanol à 50% est additionnée de 2.7 mmole de phénylacétylène. Le mélange est agité à température ordinaire pendant 2 h. Le précipité formé est essoré et rincé par de l'eau. On obtient 400 mg d' α -styrylpyridinocobaloxime (XI). (Trouvé: C, 53.40; H, 5.30; N, 14.77. $C_{21}H_{26}CoN_5O_4$ calc.: C, 53.50; H, 5.52; N, 14.85%.)

Réaction de la pyridinocobaloxime(I) (Ia) avec le propiolate de méthyle

A une suspension de 5 mmole de pyridinocobaloxime(II) dans 30 ml de méthanol, on ajoute 0.25 ml de NaOH 8 N et 470 mg de propiolate de méthyle (5.5 mmole). Le mélange, agité en atmosphère d'hydrogène, absorbe 61 ml de gaz en 30 min. Le précipité jaune formé est essoré et les eaux-mères extraites par de l'éther. On obtient au total 790 mg de produit dont le spectre de RMN est superposable à celui de la $[\beta$ -(méthoxycarbonyl)vinyl]pyridinocobaloxime *cis* (VIII).

Réaction de la pyridinatocobaloxime(I) (Ia) avec l'alcool propargylique

A une suspension de 4 mmole de pyridinatocobaloxime(II) dans 90 ml de méthanol, on ajoute 50 mg de NaBH_4 dissous dans 1 ml d'eau puis, après 15 min d'agitation, 0,40 ml d'alcool propargylique (8 mmole). Après avoir laissé au contact pendant 18 h à température ordinaire, la solution est neutralisée par l'acide acétique et additionnée de 100 ml d'eau. Après extraction du produit par de l'éther et évaporation du solvant, on obtient 650 mg de cristaux jaunes. Le spectre de RMN (voir Tableau 1) et l'analyse du produit montrent qu'il s'agit d'un mélange 50/50 d' $[\alpha$ -(hydroxyméthyl)vinyl]pyridinatocobaloxime (XV) et de $[\beta$ -(hydroxyméthyl)vinyl]pyridinatocobaloxime *cis* (XIV). (Trouvé: C, 44,99; H, 5,56; N, 16,39. $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{CoN}_5\text{O}_5$ calc.: C, 45,17; H, 5,64; N, 16,64%.)

 *β -Styrylaquocobaloxime *cis* (IIIb)*

L'aquocobaloxime(I) (Ib) a été préparée par dismutation en milieu alcalin de l'aquocobaloxime(II)⁵. A une solution de 2 mmoles d'aquocobaloxime(II) dans 15 ml de méthanol, on ajoute 0,50 ml de NaOH, 8 N et 1,2 mmole de β -bromostyrène *cis*. Le mélange est agité pendant 90 min à température ordinaire puis laissé 18 h à 0°. On obtient 230 mg de cristaux jaunes de β -styrylaquocobaloxime *cis* (IIIb). (Trouvé: C, 45,67; H, 5,99; N, 12,92. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{CoN}_4\text{O}_5$ calc.: C, 45,71; H, 5,47; N, 13,33%.)

 *β -Styrylaquocobaloxime *trans* (Vb)*

Ce composé a été préparé à partir du β -bromostyrène *trans* en utilisant le même mode opératoire que pour son isomère *cis*. Après isolement, on obtient 110 mg du composé (Vb). (Trouvé: C, 45,74; H, 5,28; N, 13,77. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{CoN}_4\text{O}_5$ calc.: C, 45,71; H, 5,47; N, 13,33%.)

 *β -Styrylanilinatocobaloxime *cis* (IIIc)*

A une solution de 2 mmoles d'anilinatocobaloxime(II) dans 15 ml de méthanol, on ajoute 0,50 ml de NaOH, 8 N et 2 mmoles de β -bromostyrène *cis*. Le mélange est agité pendant 3 h à température ordinaire. On recueille 267 mg de cristaux jaunes de β -styrylanilinatocobaloxime *cis* (IIIc). (Trouvé: C, 52,75; H, 5,95; N, 13,95. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{CoN}_5\text{O}_4$ calc.: C, 54,48; H, 5,77; N, 14,43. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{CoN}_5\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ calc.: C, 52,48; H, 5,96; N, 13,93%.)

 *β -Styrylanilinatocobaloxime *trans* (Vc)*

La préparation du composé (Vc) à partir du β -bromostyrène *trans* dans les mêmes conditions que précédemment fournit 265 mg de cristaux jaunes de (Vc). (Trouvé: C, 54,84; H, 5,76; N, 14,50. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{CoN}_5\text{O}_4$ calc.: C, 54,48; H, 5,77; N, 14,43%.)

REMERCIEMENTS

Nous remercions Monsieur le Professeur Lederer pour l'intérêt qu'il a témoigné à ce travail et Mme Polonsky pour des discussions fructueuses.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. L. SMITH, L. MERVYN, P. W. MUGGLETON, A. W. JOHNSON ET N. SHAW, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 112 (1964) 565.
- 2 G. N. SCHRAUZER ET E. DEUTSCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3341.
- 3 G. COSTA ET G. MESTRONI, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 325.
- 4 G. COSTA, G. MESTRONI ET G. PELLIZER, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 333.
- 5 G. N. SCHRAUZER ET R. J. WINDGASSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 1999.
- 6 D. LANDINI, F. MONTANARI, G. MODENA ET F. NASO, *J. Chem. Soc., B*, (1969) 243 et les références citées dans cet article.
- 7 J. S. PIZEY ET W. E. TRUCE, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 4355.
- 8 G. PATIENDEN ET B. J. WALKER, *J. Chem. Soc., C*, (1969) 531.
- 9 S. I. MILLER ET P. K. YONAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5931.
- 10 C. N. BANWELL ET N. SHEPHERD, *Mol. Phys.*, 3 (1960) 351.
T. SCHAEFER, *Can. J. Chem.*, 40 (1962) 1.
- 11 E. WINTERFELDT, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 423.
- 12 G. N. SCHRAUZER ET J. KOHNLE, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3056.
- 13 S. J. CRISTOL ET W. P. NORRIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 632.
- 14 A. N. KURTZ, W. E. BILLUPS, R. B. GREENLEE, H. F. HAMID ET W. T. PACE, *J. Org. Chem.*, 30 (1965) 3141.

J. Organometal. Chem., 22 (1970) 473-481