

C-SILYLATION D'ESTERS CINNAMIQUES AU MOYEN DU SYSTÈME TRIALKYLCHLOROSILANE/MAGNÉSIUM/HMPT

J.-P. PICARD*

Laboratoire de Chimie Organique et Laboratoire des Composés Organiques du Silicium et de l'Étain associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 33-Talence (France)

(Reçu le 24 juin 1971)

SUMMARY

Trialkylchlorosilane/magnesium/HMPT** system and Grignard reagents follow a similar course during their reactions with alkyl or trialkylsilyl cinnamic esters: 1,4 addition takes place leading to the expected keteneacetals. The corresponding β -silylated hydrocinnamic esters (or acid) can be obtained by hydrolysis.

A mechanism for this reaction is submitted.

RÉSUMÉ

Le système trialkylchlorosilane/magnésium/HMPT** et les réactifs de Grignard ont un comportement semblable quand ils réagissent avec un cinnamate d'alkyle ou de trialkylsilyle: il y a addition 1,4 et formation des acétals vinyliques attendus. Les esters (ou acide) hydrocinnamiques β -siliciés correspondants peuvent être obtenus par hydrolyse.

Un mécanisme est proposé pour cette réaction.

INTRODUCTION

Nous avons rapporté récemment nos résultats concernant la C-silylation de benzoates d'alkyle ou de trialkylsilyle¹ à l'aide du système magnésium/chlorosilane/HMPT** (système (S)).

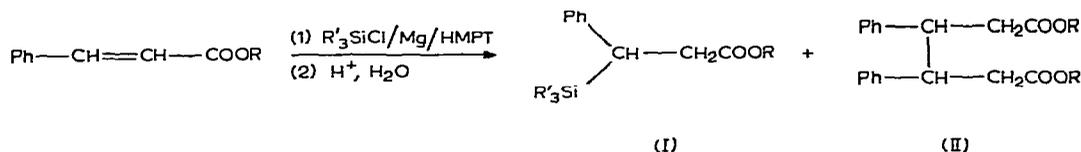
Nous présentons ici ceux qui concernent la C-silylation d'esters cinnamiques à l'aide de ce même réactif.

RÉSULTATS

Les esters cinnamiques réagissent avec le système (S) avec dégagement de chaleur. Après réaction et hydrolyse acide du milieu réactionnel, nous obtenons deux sortes de produits, les β -(trialkylsilyl)hydrocinnamates et les β,γ -diphényladipates correspondants.

* Groupe de Recherche de M. le Doyen R. Calas.

** HMPT: hexaméthylphosphorotriamide: $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$.



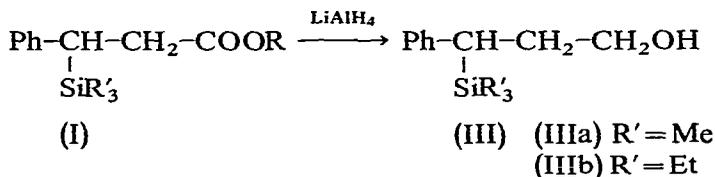
Les rendements en (I) sont toujours supérieurs à 50% ; par contre ceux en (II) sont faibles (< 10%).

TABLEAU I

RENDEMENTS EN (I) ET EN (II)

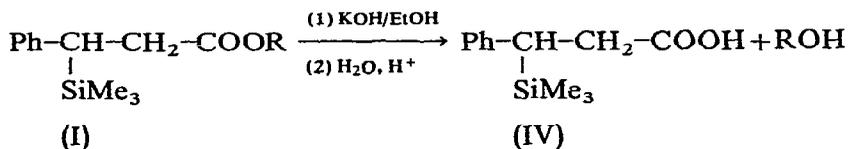
R	R'	Rdt. (%)	R	Rdt. (%)		
(Ia)	Et	Me	55	(IIa)	Et	9
(Ib)	Et	Et	56	(IIb)	Et	4.5
(Ic)	PhCH ₂	Me	60	(IIc)	PhCH ₂	8.5

La réduction par l'hydruide de lithium-aluminium en excès de l'un quelconque des hydrocinnamates (I) conduit au phényl-3 trialkylsilyl-3- propanol-1 attendu (III) :

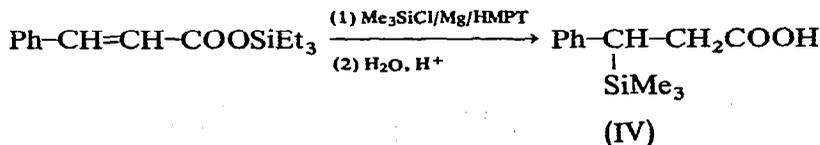


Le phényl-3 triméthylsilyl-3 propanol-1 (IIIa) a déjà été préparé au laboratoire² par réduction de l'aldéhyde correspondant.

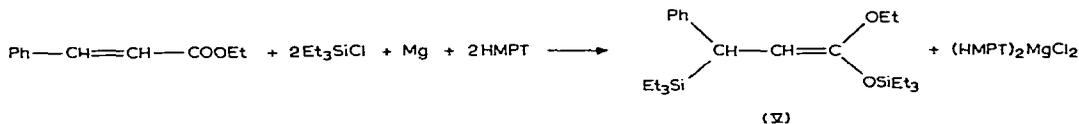
La saponification de (I) par la potasse alcoolique conduit à l'acide hydrocinnamique β -silié (IV) :



Nous obtenons également l'acide (IV) en faisant réagir S sur le cinnamate de triéthylsilyle :

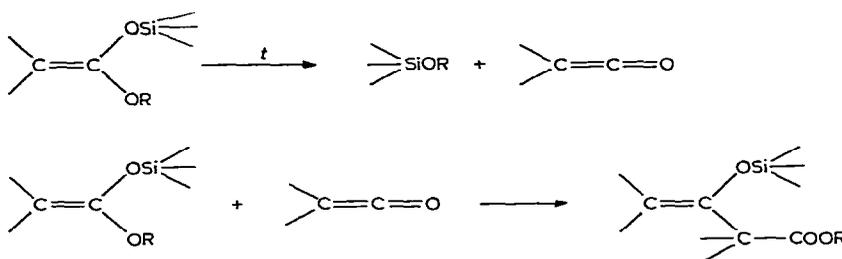


Enfin, l'étude du milieu après réaction et avant toute hydrolyse acide, montre que le produit formé n'est pas l'ester (I), mais un composé ayant la structure d'un acétal vinylique. Ainsi à partir du cinnamate d'éthyle et par action du mélange réactif $\text{Et}_3\text{SiCl}/\text{Mg}/\text{HMPT}$, nous obtenons, à côté de (IIa), l'éthoxy-1 triéthylsiloxy-1 phényl-3 triéthylsilyl-3 propène (V):

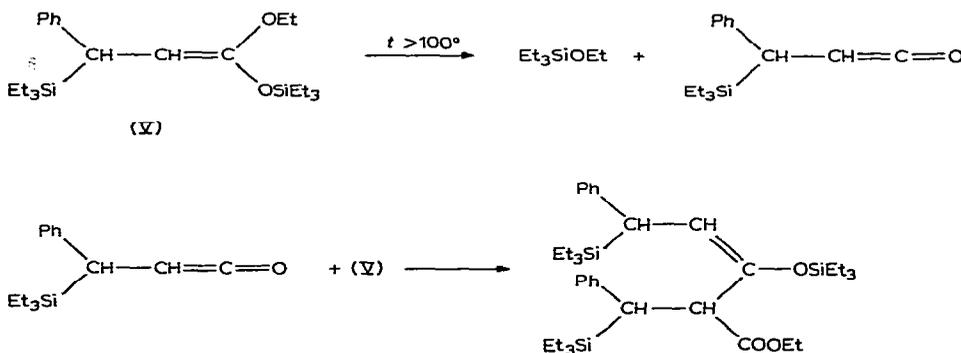


Précisons que le chlorure de magnésium formé au cours de la réaction consitue, avec deux molécules d'HMPT, un complexe cristallisé que nous isolons et que nous avons déjà rencontré¹, (rendement : 85 à 95%).

Si nous tentons de distiller le produit (V), sous 1 mm, il se décompose lentement avec perte d'éthoxytriéthylsilane et formation d'une huile incristallisable et indistillable que nous n'avons pas pu identifier avec certitude. Cependant la décomposition thermique de tels composés a été mise en évidence par Lutsenko *et coll.*³. En effet, l'acétal vinylique se décompose en alcoxysilane et en un cétène qui réagit à son tour sur une molécule d'acétal vinylique pour donner un ester à fonction énoxysilane :

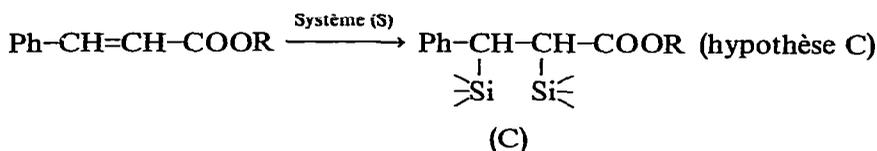


Ici, nous pourrions avoir le même phénomène :

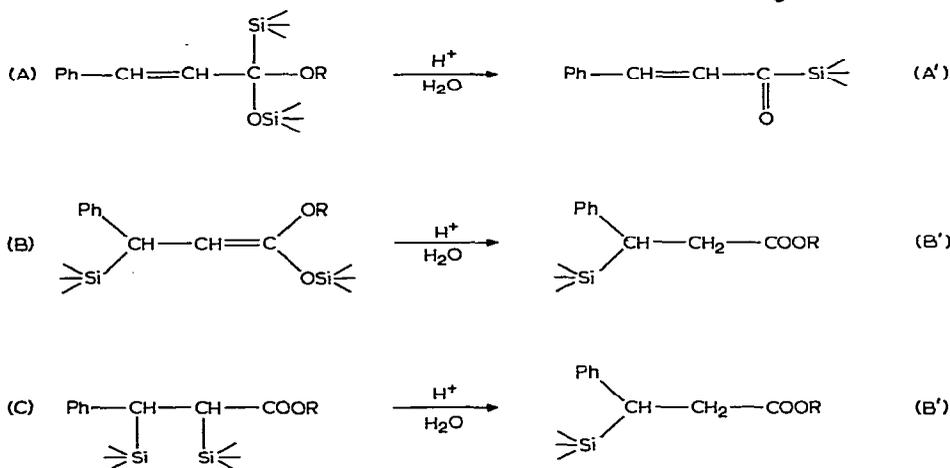


produit qui pourrait consituer l'huile obtenue.

L'hydrolyse acide de l'acétal vinylique (V) donne le β -(triéthylsilyl)hydrocinnamate d'éthyle (Ib):



Après hydrolyse acide, ces trois produits (A), (B) et (C) devraient conduire respectivement à :



car il est à prévoir que la liaison Si-C, en α de la fonction ester, va être facilement scindée¹⁰.

Les résultats obtenus indiquent qu'il y a addition 1,4 (hypothèse B). En effet :
(a). Les spectres infrarouges des produits après hydrolyse présentent en particulier les bandes caractéristiques de la fonction ester (ou acide dans le cas du cinnamate de triéthylsilyle) avec absence de toute conjugaison.

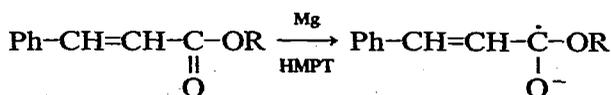
(b). Le spectre RMN de ces mêmes produits indique la présence d'un seul groupe trialkylsilyle. Nous noterons dans ces spectres la particularité suivante : les 3 protons de la chaîne ont le même déplacement chimique et de ce fait apparaissent sous la forme d'un singulet unique.

(c). Enfin et surtout, nous isolons et identifions le véritable produit de la réaction, l'acétal vinylique (B).

MÉCANISME

L'obtention des produits du type B et des phényladipates correspondants, permet de supposer que le système (S) réagit sur les cinnamates suivant un mécanisme suggéré par celui que nous avons envisagé pour les benzoates¹ :

(i). Tout d'abord, en présence de magnésium et au sein de l'HMPT, formation d'un anion radical à partir du carbonyle :



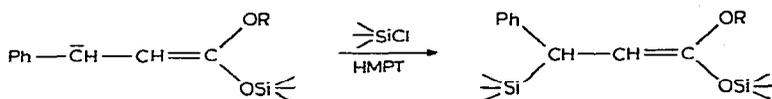
celui-ci fixe un groupe trialkylsilyle du chlorosilane pour donner un radical susceptible de s'isomériser dans une forme plus stable :



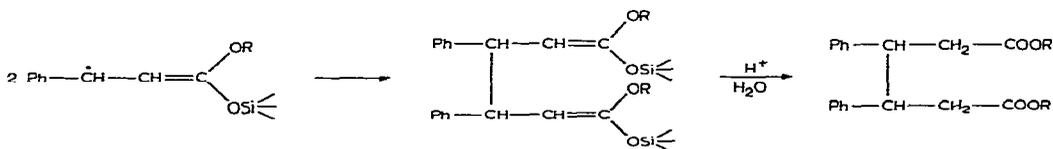
(ii). Ensuite, réduction de ce radical par le magnésium au sein de l'HMPT, qui donne un anion :



Celui-ci réagit à son tour sur le chlorosilane, avec élimination de chlorure de magnésium :



L'obtention des diphényladipates peut être considérée comme la confirmation du passage par un tel radical :



PARTIE EXPÉRIMENTALE

Tous les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Varian A 60 qui fonctionne à 60 mégacycles. Le tétrachlorure de carbone est utilisé comme solvant et le tétraméthylsilane comme référence interne.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 457, le produit étant déposé en film entre deux plaques de chlorure de sodium quand il s'agit d'un liquide, ou dispersé dans une pastille de bromure de potassium quand il s'agit d'un solide.

Les spectres de masse des composés (Ib) et (V) ont été réalisés à l'aide d'un spectrographie A.E.I., modèle MS 12.

La pureté de nos produits a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse en utilisant des colonnes d'1 mètre de longueur, garnies d'un remplissage de silicones SE 30 à 25% sur célite.

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un banc Kofler.

1. Cinnamate d'éthyle

(a). *Préparation de (Ia) et (IIa)*. Une suspension de 4.8 g (0.2 atome-g) de magnésium en poudre dans 50 g (0.4 mole + 15%) de triméthylchlorosilane et 100 g (0.4 mole + 40%) d'HMPT est introduite dans un ballon équipé d'un agitateur mécanique, d'une ampoule de coulée, d'un réfrigérant surmonté d'une colonne à chlorure de calcium. Nous ajoutons, goutte à goutte, 35.2 g (0.2 mole) de cinnamate d'éthyle. Une réaction exothermique se produit et maintient le milieu réactionnel à 55–60°. Le magnésium disparaît peu à peu tandis qu'un solide précipite. Pour terminer la réaction, nous chauffons 4 h à l'aide d'un bain d'huile à 80°. Nous laissons refroidir. Le contenu du ballon est versé sur un mélange de glace pilée et d'éther; la phase organique est séparée puis séchée sur sulfate de sodium. (Ia) est isolé par distillation: Éb. 93°/1 mm; n_D^{20} 1.4955; Rdt. 55%. RMN (Fig. 1): $\delta(\text{SiMe}_3)$ 0.07; $\delta(\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3)$ 1.05 (J 7 Hz); $\delta(\text{CH}-\text{CH}_2-)$ 2.62; $\delta(\text{O}-\text{CH}_2-\text{C})$ 3.94 (J 7 Hz) et $\delta(\text{Ph})$ 6.9–7.2 ppm. IR (Fig. 2) 1735 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). (Trouvé: C, 67.68; H, 8.79; Si, 11.35. $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{Si}$ calc.: C, 67.15; H, 8.86; Si, 11.22%.)

En queue de distillation, nous récupérons un résidu solide que, après recristallisation dans l'éther de pétrole léger, nous identifions comme étant du β,γ -diphényladipate d'éthyle (IIa) (Rdt. 9%): F. 124°; (lit.¹¹ F. 116.5° pour l'ester diéthylique de l'acide diphenyl adipique à "point de fusion haut"). IR 1725 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

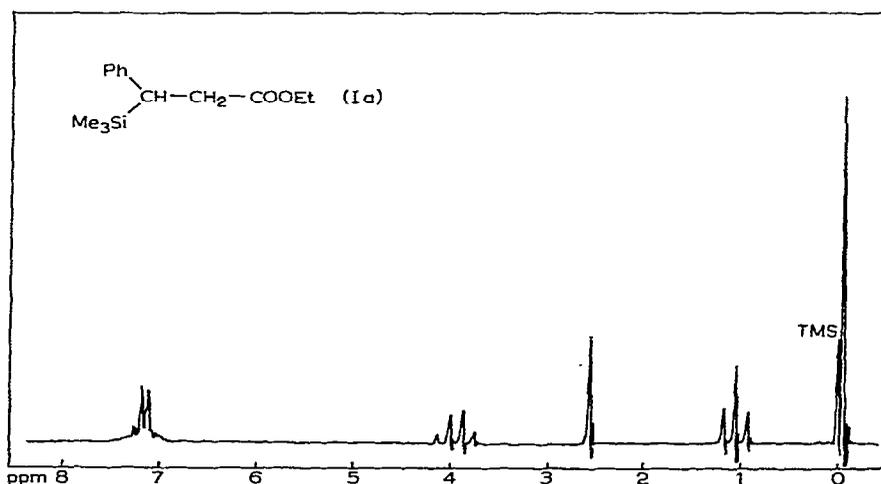


Fig. 1. Spectre RMN du β -(triméthylsilyl)hydrocinnamate d'éthyle (Ia).

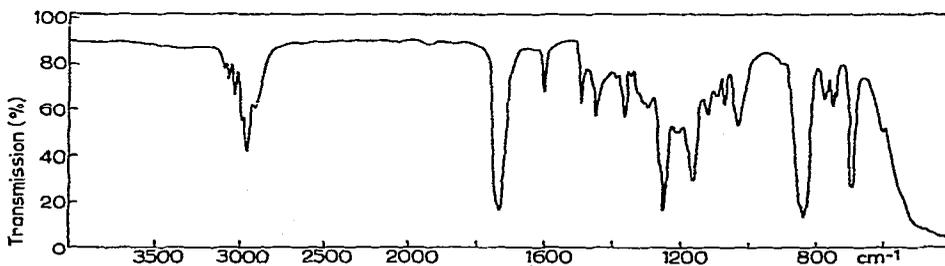


Fig. 2. Spectre IR du β -(triméthylsilyl)hydrocinnamate d'éthyle (Ia).

(Trouvé: C, 74.47; H, 7.31; O, 18.25. $C_{22}H_{26}O_4$ calc.: C, 74.65; H, 7.35; O, 18.10%.)

(b). *Préparation de (Ib) et (IIb)*. Le processus opératoire est le même que précédemment. Nous utilisons 75 g de triéthylchlorosilane.

(Ib) est isolé par distillation: Éb. $125^\circ/1$ mm; n_D^{20} 1.5025; Rdt. 56%. RMN (Fig. 3): $\delta(O-C-CH_3$ et $Et_3Si-)$ 0.25–1.50; $\delta(\text{>CH-CH}_2\text{-})$ 2.68; $\delta(O-CH_2-C)$ 3.90 (J 7 Hz) et $\delta(Ph)$ 7–7.15 ppm. IR (Fig. 4) 1735 cm^{-1} (>C=O). (Trouvé: C, 69.71; H, 9.40; Si, 9.55. $C_{17}H_{28}O_2Si$, calc.: C, 69.86; H, 9.59; Si, 9.59%.) La spectrographie de masse indique une masse molaire de 292 (calc. M 292.48). Comme en 1(a), nous récupérons du β,γ -diphényladipate d'éthyle [(IIb) = (IIa)], (Rdt. 4.5%; F. 124°).

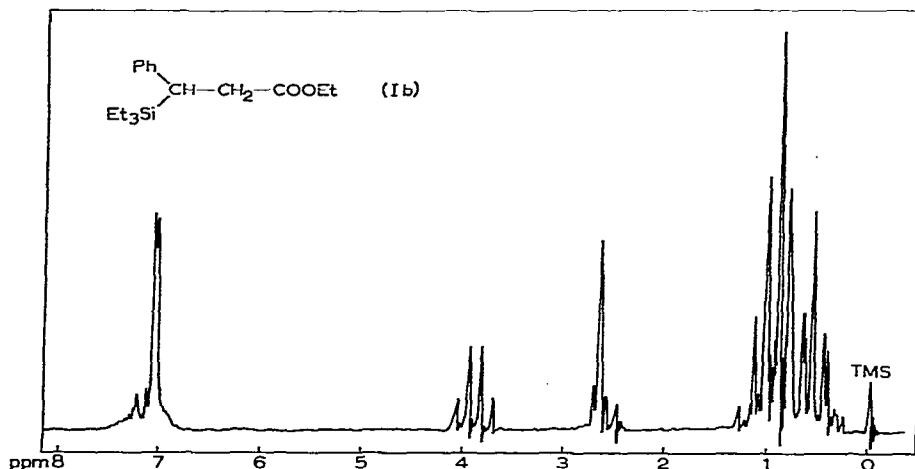


Fig. 3. Spectra RMN du β -(triéthylsilyl)hydrocinnamate d'éthyle (Ib).

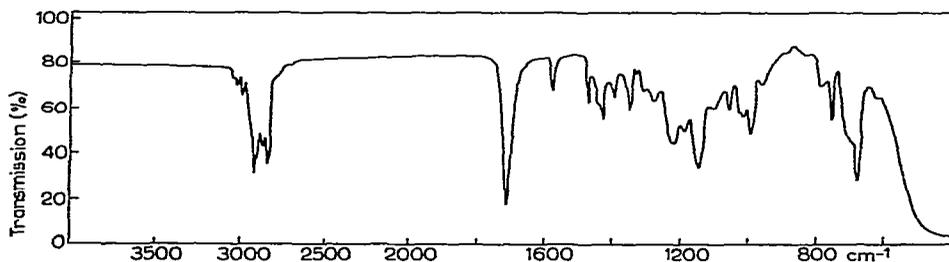


Fig. 4. Spectre IR du β -(triéthylsilyl)hydrocinnamate d'éthyle (Ib).

2. Cinnamate de benzyle: préparation de (Ic) et (IIc)

Le processus opératoire et le montage sont les mêmes que ci-dessus. Nous utilisons 4.8 g (0.2 atome-g) de magnésium en poudre, 50 g (0.4 mole + 15%) de triméthylchlorosilane et 100 g (0.4 mole + 40%) d'HMPT, dont une partie (20 g) sert à dissoudre le cinnamate de benzyle (47.6 g, 0.2 mole).

Nous séparons par distillation 37 g de (Ic) (Rdt. 60%): Éb. $180^\circ/3$ mm; n_D^{20} 1.5410. RMN (Fig. 5): $\delta(SiMe_3)$ -0.1; $\delta(\text{>CH-CH}_2\text{-})$ 2.66; $\delta(-O-CH_2-Ph)$ 4.88 et $\delta(Ph)$ 6.7–7.2 ppm. IR (Fig. 6) 1735 cm^{-1} (>C=O). (Trouvé: C, 73.36; H, 7.71; Si, 8.77. $C_{19}H_{24}O_2Si$ calc.: C, 73.08; H, 7.70; Si, 8.97%.)

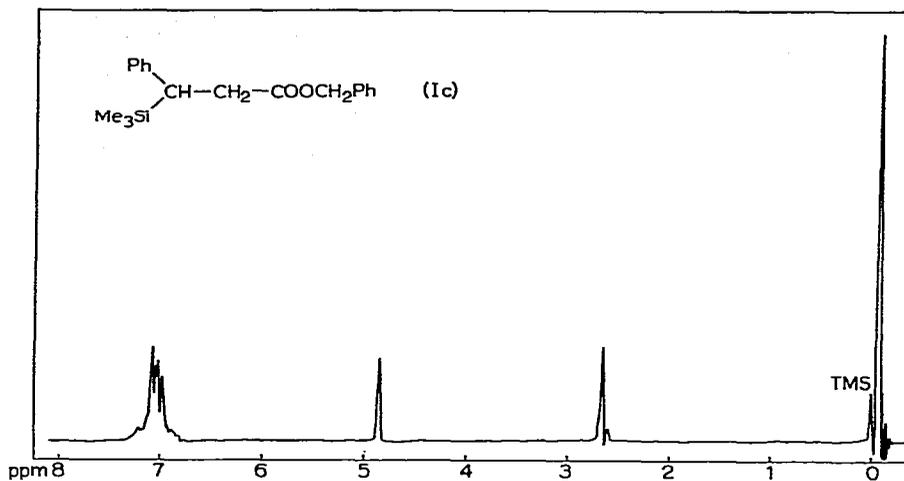


Fig. 5. Spectre RMN du β -(triméthylsilyl)hydrocinnamate de benzyle (Ic).

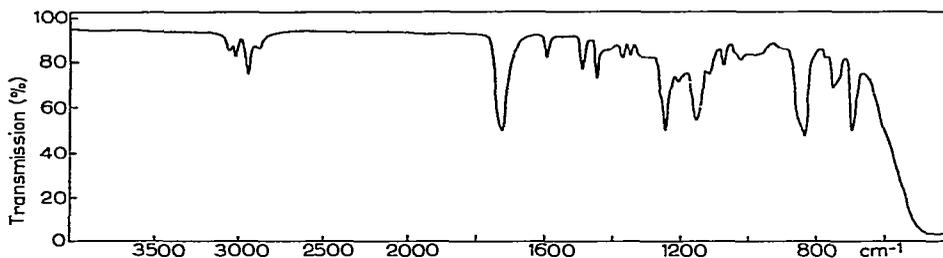


Fig. 6. Spectre IR du β -(triméthylsilyl)hydrocinnamate de benzyle (Ic).

Lors de l'extraction, nous séparons un produit insoluble dans les phases aqueuse et organique. Il s'agit du β,γ -diphényladipate de benzyle (IIc): Rdt. 8.5%; F. 171° (recristallisé dans l'éthanol). IR 1725 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). (Trouvé: C, 80.38; H, 6.36; O, 13.45. $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_4$ calc.: C, 80.33; H, 6.28; O, 13.39%.)

3. Alcools γ -siliés (IIIa) et (IIIb)

Dans un ballon à trois tubulures équipé d'un agitateur mécanique, d'une ampoule de coulée et d'un réfrigérant à eau surmonté d'une colonne de chlorure de calcium, nous introduisons 3 g de LiAlH_4 et 50 ml d'éther anhydre. Puis nous ajoutons, goutte à goutte, sous agitation, 0.05 M de l'ester (I) [12.5 g de (Ia) ou 15 g de (Ib)]. La réaction est violente et exothermique. Après la fin de l'addition (durée 1½ h environ), l'agitation est continuée 2 h encore. L'excès d'hydrure est détruit par de l'acétate d'éthyle en excès, puis le contenu du ballon est versé sur de l'eau acidulée (pH 1).

Nous extrayons à l'éther la phase organique, que nous lavons à l'eau jusqu'à neutralité et séchons sur sulfate de sodium. La distillation permet d'isoler l'alcool silié attendu: (IIIa) ou (IIIb) selon l'ester de départ.

(IIIa). Rdt. 80%; Éb. 100–105°/1 mm; F. 50° (litt.² Éb. 120°/2 mm; F. 51°). RMN: $\delta(\text{SiMe}_3)$ -0.07; $\delta(\text{CH}-\text{CH}_2-)$ 1.8–2.2; $\delta(-\text{CH}_2-\text{O})$ 3.3–3.6; $\delta(\text{Ph})$ 7–7.2 ppm. (Trouvé: C, 69.72; H, 9.55; Si, 12.64. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{OSi}$ calc.: C, 69.23; H, 9.61; Si, 13.46%.)

(IIIb). Rdt. 80%; Éb. 120–125°/0.5 mm. (Trouvé: C, 72.20; H, 10.36; Si, 10.97. $C_{15}H_{26}OSi$ calc.: C, 72; H, 10.40; Si, 11.20%.)

4. Acide β -silicié (IV)

(a). À partir du cinnamate de triéthylsilyle. Le mode opératoire est le même qu'en 1 (a), avec les quantités suivantes : cinnamate de triéthylsilyle 52.5 g (0.2 mole), magnésium en poudre 5 g (0.2 atome-g) triméthylchlorosilane 50 g (0.4 mole + 15%) HMPT 100 g (0.4 mole + 40%).

Les produits légers de la phase organique séparée lors de l'extraction, sont dévolatilisés à l'évaporateur rotatif en opérant sous vide (30 mm) à 80°. Le résidu est traité par de l'eau chlorhydrique (pH 1) sous agitation et léger chauffage (50°) pendant deux heures. Des cristaux apparaissent au refroidissement. Par recristallisation dans le pentane nous obtenons l'acide attendu : Rdt. 72%. F. 102°. IR (Fig. 7) 1705 cm^{-1} ($\overset{\curvearrowright}{C=O}$). RMN (Fig. 8) : $\delta(SiMe_3)$ 0.07; $\delta(\overset{\curvearrowright}{CH}-CH_2-)$ 2.65; $\delta(Ph)$ 7–7.15 ppm. Indice d'acide trouvé : 253; calculé pour $Me_3Si-CHPh-CH_2COOH$: 252. (Trouvé: C, 65.01; H, 8.11; Si, 12.82. $C_{12}H_{18}O_2Si$, calc.: C, 64.82; H, 8.16; Si, 12.63%.)

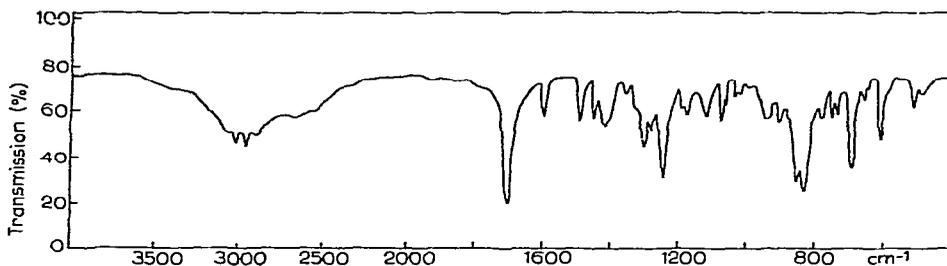


Fig. 7. Spectre IR de l'acide β -(triméthylsilyl)hydrocinnamique (IV).

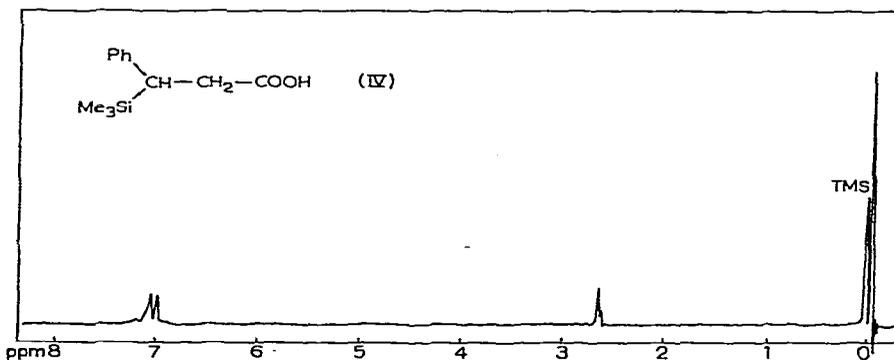


Fig. 8. Spectra RMN de l'acide β -(triméthylsilyl)hydrocinnamique (IV).

(b). Par saponification d'un ester (I), (Ic) par exemple. 15.6 g (0.05 mole) de β -(triméthylsilyl)hydrocinnamate de benzyle (Ic) sont traités au reflux pendant 14 h par 100 ml de potasse alcoolique 0.5 N. Après refroidissement, nous chassons l'éthanol sous vide, reprenons à l'eau le résidu, extrayons à l'éther l'alcool benzylique formé;

la phase aqueuse est acidifiée jusqu'à franche acidité et l'acide formé est extrait à l'éther. Ce dernier est chassé sous vide et le solide obtenu recristallisé dans le pentane. Nous récupérons ainsi l'acide β -(triméthylsilyl)hydrocinnamique (IV), identique au précédent (Rdt. 90%).

5. Acétal vinylique (V)

Le montage, les quantités des réactifs et le processus opératoire sont les mêmes qu'en 1(b). Après refroidissement du milieu réactionnel, nous ajoutons 200 ml d'éther anhydre et 5 ml de NEt_3 et séparons par filtration en atmosphère sèche, le solide précipité: $(\text{HMPT})_2\text{MgCl}_2$ (Rdt. 90%; F. 134°).

Le filtrat est traité à l'évaporateur rotatif à 50° sous le vide de la trompe à eau (30 mm), puis de la pompe à vide (1 mm) afin de chasser les produits volatils. Nous récupérons ainsi un produit brut qui est un mélange constitué d'après l'IR, d'un peu d'HMPT, de β -(triéthylsilyl)hydrocinnamate d'éthyle (Ib) et de β,γ -diphényladipate d'éthyle (IIa), et en majeure partie d'un autre produit que nous identifions comme étant l'acétal vinylique (V), c'est-à-dire l'éthoxy-1 triéthylsiloxy-1 phényl-3 triéthylsilyl-3 propène, de la façon suivante :

(i). En effet, le spectre IR présente les bandes d'absorption à 1665 cm^{-1} (moyenne) et 900 cm^{-1} (faible) caractéristiques des acétals vinyliques^{12,13}.

(ii). L'hydrolyse d'une partie du mélange brut, par de l'eau légèrement acidulée, donne après extraction et distillation, quasi quantitativement le β -(triéthylsilyl)hydrocinnamate d'éthyle et de triéthylsilanol.

(iii). Dans un appareil à distiller muni d'un piège à carboglace, nous chauffons, sous vide, (1 mm) à l'aide d'un bain d'huile, une partie du mélange brut. A condition de ne pas opérer un chauffage prolongé (< 1 h), il ne se passe rien tant que le bain d'huile est à une température inférieure à 100°. Au-delà, (*t* 110°) nous assistons à la distillation d'un produit qui se condense dans le piège: il s'agit d'éthoxytriéthylsilane que nous identifions par comparaison avec un échantillon pur. Après cessation de la distillation et refroidissement, nous récupérons une masse visqueuse indistillable.

(iv). Le chromatogramme en phase gazeuse (250°) du mélange brut indique la présence de 3 produits: l'éthoxytriéthylsilane, l'HMPT et le (triéthylsilyl)hydrocinnamate d'éthyle.

(v). Nous avons réussi à séparer de l'acétal vinylique presque pur par distillation moléculaire (appareil "Schott"; *p* 10^{-3} mm): nous effectuons une première séparation en travaillant à 70°, puis la fraction "lourde" (> 70°) est retraitée à 90°.

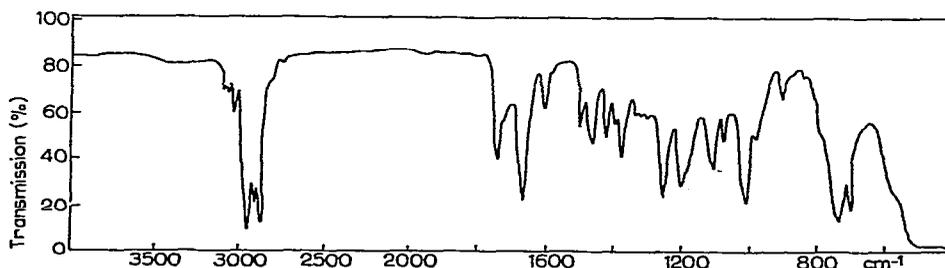


Fig. 9. Spectre IR du mélange de β -(triéthylsilyl)hydrocinnamate d'éthyle (30%) et d'éthoxy-1 triéthylsiloxy-1 phényl-3 triéthylsilyl-3 propène (70%).

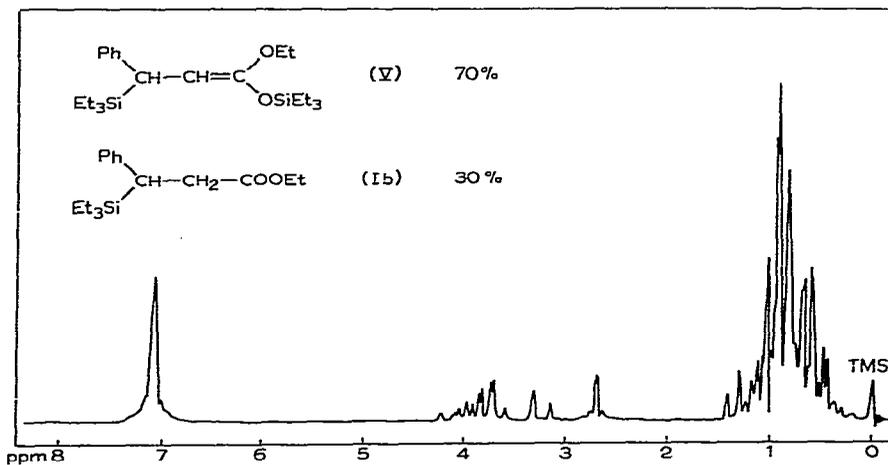


Fig. 10. Spectre RMN du mélange de β -(triéthylsilyl)hydrocinnamate d'éthyle (30%) et d'éthoxy-1 triéthylsiloxy-1 phényl-3 triéthylsilyl-3 propène (70%).

La fraction légère ($70^\circ < t < 90^\circ$) ainsi recueillie est constituée* par de l'acétal vinylique (V) (70% en mole) et de l'ester β -silicié (Ib) (30% en mole). En plus de celles de (Ib), nous trouvons les caractéristiques physicochimiques suivantes que nous attribuons à cet acétal (V): la spectrographie de masse indique une masse moléculaire de 406 ($C_{23}H_{42}O_2Si_2$ calc. : 406.74) IR (Fig. 9) 1735 cm^{-1} [$\text{C}=\text{O}$ de (Ib)]; 1665 et 900 cm^{-1} [$\text{C}=\text{C}$ de (V)]. RMN (Fig. 10): δ [SiEt_3 et $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ de (Ib) et (V)] $0.3\text{--}1.5$; δ [$\text{CH}-\text{CH}_2-$ de (Ib)] 2.70 ; δ [$\text{CH}-\text{CH}=\text{C}$ de (V) et $-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3$ de (Ib) et (V)] $3.1\text{--}4.2$; δ [Ph de (Ib) et (V)] $6.9\text{--}7.2$ ppm.

CONCLUSIONS

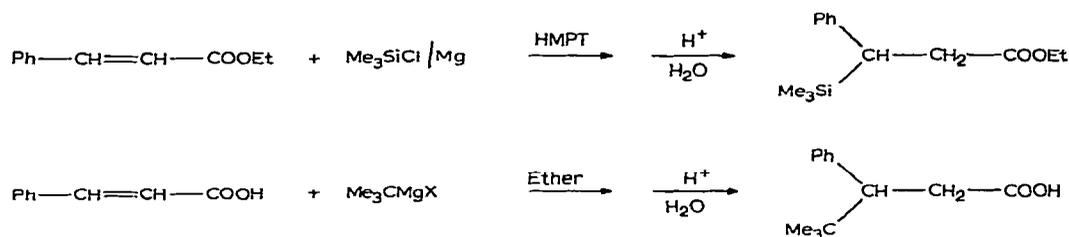
De ce travail nous dégagerons les points suivants :

- (i). Synthèse d'esters hydrocinnamiques siliciés en position benzylique.
- (ii). La liaison Si-C ainsi créée est stable vis-à-vis de la potasse alcoolique à chaud, puisque nous obtenons à partir de ces esters les acides siliciés correspondants.
- (iii). Synthèse directe de l'acide hydrocinnamique silicié en position benzylique à partir d'un cinnamate de trialkylsilyle.
- (iv). Obtention des phényl trialkylsilyl propanols-1 par réduction des esters hydrocinnamiques β -siliciés correspondants.
- (v). Mise en évidence de l'acétal vinylique, véritable produit de l'action du système chlorosilane/magnésium/HMPT sur les esters cinnamiques, ce qui nous paraît particulièrement important.

Nous remarquerons enfin que nous assistons à une réaction qui, bien que le mécanisme en soit différent, est comparable, dans son résultat à celle dite "de Kohler", entre un réactif de Grignard et un acide ou ester cinnamique.

Ainsi, par exemple, nous pouvons rapprocher notre réaction de celle de Wotiz *et coll.*¹⁴

* Dosage par RMN.



Donc, du point de vue synthèse, le système chlorosilane/magnésium/HMPT est comparable dans certains cas aux réactifs de Grignard et se révèle d'un grand intérêt en chimie organosilicique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. P. PICARD, R. CALAS, J. DUNOGUES ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 183.
- 2 R. CALAS, J. DUNOGUÈS ET M. BOLOURTCHIAN, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) 195.
- 3 G. S. BURLACHENKO, YU. I. BAUKOV ET I. F. LUTSENKO, *Zh. Obshch. Khim.*, 35 (1965) 933.
- 4 J. DUNOGUES, R. CALAS, C. BIRAN ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) C50.
- 5 R. CALAS, J. DUNOGUÈS, J. P. PILLOT, C. BIRAN ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, 25 (1970) 557.
- 6 C. BIRAN, R. CALAS, J. DUNOGUÈS ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 557.
- 7 M. S. KHARASCH ET O. REINMUTH, *Grignard reactions of nonmetallic substances*, Prentice-Hall, New York, 1954, p. 563 et références citées.
- 8 J. DUNOGUÈS, R. CALAS ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) P20
- 9 M. BOLOURTCHIAN, R. CALAS, J. DUNOGUÈS ET N. DUFFAUT, *J. Organometal. Chem.*, 33 (1971) 303.
- 10 A. W. P. JARVIE, *Organometal. Chem. Rev. A*, 6 (1970) 153.
- 11 F. RICHTER, *Beilsteins Hand buch der organischen Chemie*, J. Springer, Berlin, 9 (I) (1932) 409.
- 12 J. F. LUTSENKO, YU. I. BAUKOV, G. S. BURLACHENKO ET B. N. KHASAPOV, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 20.
- 13 C. R. KRUGER ET E. G. ROCHOW, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 476.
- 14 J. H. WOTIZ, J. S. MATTHEWS ET H. GREENFIELD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 6342.

J. Organometal. Chem., 34 (1972)