

RECHERCHES DANS LA SÉRIE DES METALLOCÈNES XXI*. ÉTUDE DE LA CONDENSATION DU CHROME HEXACARBONYLE SUR LES THIOPHÈNES SUBSTITUÉS ET LES THIOPHÉNOTROPILIDÈNES

R. GUILARD, J. TIROUFLET ET P. FOURNARI

Laboratoire de Polarographie organique associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de Dijon, 21 Dijon (France)

(Reçu le 27 mai 1971)

SUMMARY

By condensation of hexacarbonylchromium with thiophene derivatives, tricarbonylthiophenechromiums are obtained. Under the same conditions, the cyclohepta[*c* or *b*]thiophenes yield also metallocenes. For the [*c*] derivatives the tricarbonylchromium group is fixed on the thiophene ring, in contrast to what is obtained for the [*b*] derivatives where it is attached to the cycloheptatriene ring. One of the complexes obtained allow the preparation of the corresponding salt of tricarbonyl(thieno[2,3]tropylium)chromium.

RÉSUMÉ

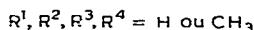
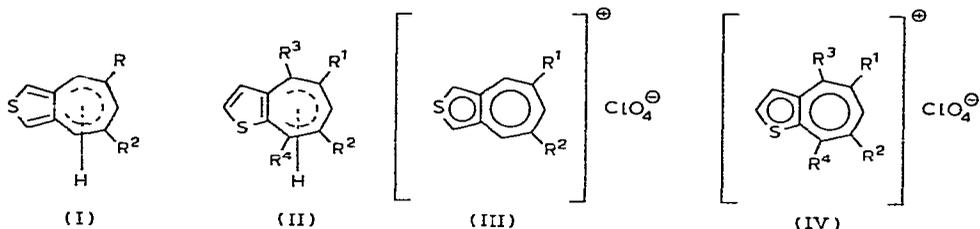
Par condensation avec le chrome hexacarbonyle les dérivés thiophéniques conduisent à des thiophènes chrome tricarbonyle. Dans les mêmes conditions, les thiophéno [*c* ou *b*] tropilidènes donnent également des métallocènes mais pour les dérivés [*c*] le groupe chrome tricarbonyle se fixe sur le cycle thiophénique et pour les dérivés [*b*] il se fixe sur le carbocycle. L'un des complexes obtenus permet d'accéder au sel de thiophénotropylum chrome tricarbonyle correspondant.

INTRODUCTION

Dans une récente publication¹, nous avons signalé la synthèse des thiophéno [*c* ou *b*] tropilidènes [respectivement (I) et (II)] et des perchlorates de thiophéno [*c* ou *b*] tropylium [(III), (IV)] correspondants.

Or, il a été montré^{2,3} que le tropilidène et ses dérivés se condensent avec le chrome hexacarbonyle pour conduire à des tropilidènes chrome tricarbonyle et que ces métallocènes permettent l'accès à des sels de tropylium chrome tricarbonyle. Nous avons cherché à étendre aux thiophénotropilidènes et aux perchlorates de thiophénotropylum les réactions du tropilidène et des sels de tropylium.

* Pour la Partie XX voir réf. 24.



Mais, on sait^{4,5} que le thiophène peut lui-même être complexé; les squelettes thiophénotropilidènes présentent donc, à priori, divers sites de fixation pour $\text{Cr}(\text{CO})_3$: l'hétérocycle, le carbocycle à sept chaînons et éventuellement un site mixte intéressant simultanément les deux cycles.

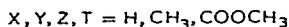
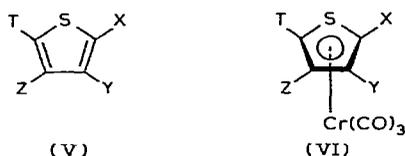
Les caractéristiques physicochimiques des structures métallo-céniques obtenues à partir du tropilidène et de ses dérivés sont nettement établies^{6,7}; par contre, celles des thiophènes chrome tricarbonyle ont été peu étudiées.

Avant d'aborder la complexation des thiophénotropilidènes et afin de disposer de structures de référence, nous avons examiné la complexation de deux séries de dérivés thiophéniques: les thiophènes porteurs de substituants non susceptibles de chélation et les thiophènes porteurs de substituants susceptibles de chélation.

1. CONDENSATION DU CHROME HEXACARBONYLE SUR LES THIOPHÈNES PORTEURS DE SUBSTITUANTS NON SUSCEPTIBLES DE COMPLEXATION

Seuls le thiophène⁴ et les méthyl-2 et -3 thiophènes chrome tricarbonyle étaient connus⁵.

Nous avons obtenu divers composés de structure (VI) en opposant les dérivés thiophéniques (V) au chrome hexacarbonyle.



La condensation est réalisée au mieux en utilisant comme solvant l'heptane ou l'octane. L'emploi de diglyme ne donne généralement pas satisfaction en raison de l'instabilité à température élevée des composés de type (VI).

Les rendements sont toujours faibles, mais la présence de groupes donneurs facilite la complexation (cet effet favorable a déjà été noté en série benzénique⁸).

En solution, les métallo-cènes thiophéniques se décomposent aisément et des traces d'impuretés favorisent leur transformation. Dans la plupart des cas il est indispensable de réaliser une purification chromatographique préalable à la recristallisation et cette recristallisation doit être rapidement effectuée.

Les structures (VI) qui présentent la chiralité plane sont susceptibles de doublement. Nous avons tenté d'obtenir un méthyl-3 thiophène chrome tricarbonyle, optiquement actif, au départ du complexe du méthyl-3 thiophénoate-2 de méthyle. Le rendement de la réaction de complexation (12%) apparaît trop faible pour autoriser les étapes ultérieures (hydrolyse, dédoublement puis décarboxylation).

L'étude cristallographique a montré que le thiophène chrome tricarbonyle présentait une structure sandwich⁹.

Or, les données RMN portées aux Tableaux 1 et 2 montrent que l'on observe, pour les composés (VI), un déplacement systématique des signaux des différents protons vers les champs forts tout à fait comparable à celui existant entre le thiophène et le thiophène chrome tricarbonyle. Ce déplacement est analogue à celui observé en série benzénique. Il traduit la diminution du courant de cycle et confirme la nature sandwich des composés isolés.

Plusieurs dérivés thiophéniques (V) portés au Tableau 1 avaient déjà été étudiés en RMN^{10,11}. Les valeurs que nous indiquons ont été obtenues dans des conditions identiques pour les séries (V) et (VI).

La comparaison des spectres du diméthyl-2,5 (Vf) et du diméthyl-3,4 thiophène (Vg) montre que le glissement chimique est plus élevé pour les protons α que pour les protons β . On observe un effet analogue pour les groupes méthyles [(Vf), (Vg) et (Vi)].

En série complexée, on note tout d'abord un très net blindage (1.5 à 2 ppm) des différents protons [comparer en particulier (Vf) et (Vif), (Vg) et (VIg)]. Cette variation est plus importante pour les protons α que pour les protons β . Il existe donc une inversion dans les positions relatives des signaux correspondants.

Cette inversion, déjà signalée par Mangini⁵, a certainement plusieurs origines. On peut envisager schématiquement l'effet imputable à la position des protons dans le domaine d'anisotropie du groupe $\text{Cr}(\text{CO})_3$ et l'effet de perturbation du système π thiophénique par complexation.

Or, dans le cas du dérivé tétraméthylé (VII), on observe l'équivalence des quatre groupes méthyles. Pour ce composé la perturbation du système π thiophénique est certainement analogue à celle du dérivé non substitué. On peut donc raisonnablement conclure que c'est la position des protons dans le domaine d'anisotropie du $\text{Cr}(\text{CO})_3$ qui est le facteur prépondérant.

On notera également que l'influence d'un groupe méthyle sur le proton voisin est beaucoup moins marquée pour les dérivés complexés: cette atténuation traduit vraisemblablement une diminution de la conjugaison.

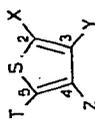
Les constantes de couplage sont nettement abaissées par complexation :

Dérivés	$J_{\alpha\beta}$ (Hz)	$J_{\beta\beta'}$ (Hz)	$J_{\alpha\alpha'}$ (Hz)	$J_{\beta\beta''}$ (Hz)
(V)	5.3 ± 0.6	1.6 ± 0.3	2.7 ± 0.4	3.8 ± 0.3
(VI)	3.4 ± 0.6	1.2 ± 0.3	1.0 ± 0.3	2.1 ± 0.2

Tout couplage disparaît d'ailleurs pour les structures (VIe) et (Vif). Ces phénomènes traduisent normalement une diminution de l'"aromaticité" de l'hétéro-cycle.

(pour la suite voir p. 200)

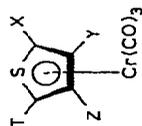
TABLEAU I
CARACTÉRISTIQUES RMN DES COMPOSÉS V:



Composés	Protons [δ (ppm)] ^a				Exocycliques												
	No.	X	Y	Z	T	Du cycle thiophénique				CH ₃ (2)		CH ₃ (3)	CH ₃ (4)	CH ₃ (5)	CH ₃ (COOCH ₃)		
						H ₂	H ₃	H ₄	H ₅								
(Va)	H	H	H	H	H	m 7.35(2) ^b	m 7.14(2)	m 7.14(2)	m 7.35(2)								
(Vb)	CH ₃	H	H	H	H	m 6.91(1)	m 6.79(1)	m 6.91(1)	m 7.08(1)	s 2.46(3)							
(Vc)	H	CH ₃	H	H	H	m 6.91(2)		m 6.91(2)	m 7.22(1)	s 2.27(3)							
(Vd)	CH ₃	CH ₃	H	H	H		d 6.54(1)	d 6.71(1)	d 6.91(1)	s 2.33(3)							
(Ve)	CH ₃	H	CH ₃	H	H		s 7.20(2)	s 7.20(2)	d 6.58(1)	s 2.44(3)				s 2.20(3)			
(Vf)	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃					s 2.49(6)							
(Vg)	H	CH ₃	CH ₃	H	H	s 6.84(2)		s 6.39(1)	s 6.84(2)					s 2.15(6)			s 2.49(6)
(Vh)	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃					s 2.26(3)				s 2.05(3)			s 2.37(3)
(Vi)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃					s 2.30(6)				s 2.00(6)			s 2.30(6)
(Vj)	COOCH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H			d 6.84(1)	d 7.32(1)					s 2.53(3)			s 3.84(3)

^a s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quartet; m, multiplet; ^b Intensité relative entre parenthèses.

TABLEAU 2
 CARACTÉRISTIQUES RMN DES COMPOSÉS VI:



Composés		Protons [δ (ppm)]					Exocycliques						
No.	X	Y	Z	T	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	CH ₃ (2)	CH ₃ (3)	CH ₃ (4)	CH ₃ (5)	CH ₃ (COOCH ₃)(2)
(VIa)	H	H	H	H	m 5.37(2)	m 5.59(2)	m 5.59(2)	m 5.37(2)	s 2.28(3)				
(VIb)	CH ₃	H	H	H	d 5.35(1)	t 5.54(1)	t 5.54(1)	d 5.23(1)		s 2.27(3)			
(VIc)	H	CH ₃	H	H	s 5.14(1)	d 5.50(1)	d 5.50(1)	d 5.38(1)	s 2.36(6)	s 2.36(6)			
(VI d)	CH ₃	CH ₃	H	H		d 5.91(1)	d 5.91(1)	d 5.58(1)	s 2.22(3)		s 2.25(3)		
(VI e)	CH ₃	H	CH ₃	H	s 5.25(1)	s 5.41(2)	s 5.41(2)	s 4.95(1)	s 2.29(6)			s 2.29(6)	
(VI f)	CH ₃	H	H	CH ₃	s 5.17(2)			s 5.17(2)		s 2.20(6)			
(VI g)	H	CH ₃	CH ₃	H			s 5.28(1)		s 2.17(9)	s 2.17(9)			s 2.17(9)
(VI h)	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃					s 2.16(12)	s 2.16(12)			s 2.16(12)
(VI i)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃									
(VI j)	COOCH ₃	CH ₃	H	H			s 5.45(2)	s 5.45(2)		s 2.57(3)			s 3.82(3)

^a Intensité relative entre parenthèses.

2. CONDENSATION DU CHROME HEXACARBONYLE SUR DES THIOPHÈNES PORTEURS DE SUBSTITUANTS SUSCEPTIBLES DE COMPLEXATION

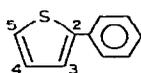
La complexation du cycle thiophénique apparaissant nettement plus difficile que celle du cycle benzénique⁸, on doit s'attendre à observer une grande stéréosélectivité pour une réaction qui oppose $\text{Cr}(\text{CO})_6$ à un composé présentant les deux cycles. Une telle complexation a été signalée très récemment sur le phényl-3 thiophène (VIII)¹² et nous l'avons réalisée sur le phényl-2 thiophène (VII).

La condensation, conduite dans les conditions habituelles, donne un rendement acceptable et apparaît effectivement très stéréosélective puisque la chromatographie sur couche mince ne révèle la présence que d'un seul produit.

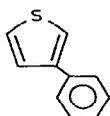
La structure du complexe obtenu au départ du phényl-3 thiophène a déjà été déterminée par analyse de son spectre RMN¹². Aux fins de comparaison, nous avons reporté les résultats observés pour les phényl-2 et -3 thiophènes et les métallocènes (IX) et (X) qui en dérivent.

TABLEAU 3

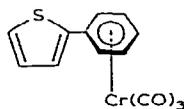
CARACTÉRISTIQUES RMN DE:



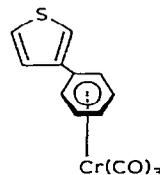
(VII)



(VIII)



(IX)



(X)

Composé	Protons [δ (ppm)]	
	Du cycle benzénique	Du cycle thiophénique
(VII)	m entre 6.78 et 7.70(8)	m entre 6.78 et 7.70(8)
(IX)	m entre 5.12 et 5.90(5)	m entre 6.88 et 7.50(3)
(VIII)	m entre 7.15 et 7.70(8)	m entre 7.15 et 7.70(8)
(X)	m entre 5.18 et 5.73(5)	m entre 7.17 et 7.48(3)

L'étude comparée des spectres des dérivés thiophéniques (V) (Tableau 1) et de ceux des composés (VII) et (VIII) montre tout d'abord que la présence d'un groupe phényle ne modifie pas sensiblement la position des signaux des protons thiophéniques. L'analyse des caractéristiques RMN des dérivés complexés prouve immédiatement que le groupe $\text{Cr}(\text{CO})_3$ est lié au squelette benzénique : les glissements chimiques des protons thiophéniques et les constantes de couplage correspondantes sont pratiquement inaltérés. Les protons benzéniques subissent par contre un très net déplacement vers les champs forts. La sélectivité de la complexation "benzénique" ne doit toutefois pas être considérée comme absolue car il a été établi que si l'hétérocycle porte des substituants donneurs il y a formation simultanée de plusieurs produits de complexation¹². Par contre, cette stéréosélectivité persiste lorsque le cycle benzénique est orthocondensé sur le thiophène¹³.

3. CONDENSATION DU CHROME HEXACARBONYLE SUR DES THIOPHÉNO [*c* ou *b*] TROPILIDÈNES

(a). Synthèses

Le cas des thiophénotropilidènes apparaît a priori analogue à celui du benzothiophène car on sait que la complexation du tropilidène et de ses dérivés alcoylés est relativement facile et s'effectue avec des rendements de l'ordre de 60%²⁻³. Toutefois la différence de réactivité des composés thiophéniques orthocondensés $\alpha\beta$ et $\beta\beta'$ a été souvent mise en évidence¹ et nous avons recherché si cette différence serait suffisante pour entraîner une inversion du site de complexation en passant des thiophéno [*c*] aux thiophéno [*b*] tropilidènes.

*Dérivé des thiophéno [*c*] tropilidènes.* La condensation du chrome hexacarbonyle sur les 4 *H*- et 6 *H*-diméthyl-5,7 cyclohepta [*c*] thiophènes (XIII) donne des rendements très faibles (5% environ).

Chacun des deux thiophénotropilidènes ne donne naissance qu'à un seul complexe, (XIV), qui est le même quel que soit le produit de départ.

*Dérivés des thiophéno [*b*] tropilidènes.* Dans cette série, nous avons étudié trois types de composés : les 4,6 et 8 *H*-diméthyl-5,7 cyclohepta [*b*] thiophènes, les 4,6 et 8 *H*-triméthyl-4,5,7 cyclohepta [*b*] thiophènes et les 6 et 8-*H*-triméthyl-5,7,8 cyclohepta [*b*] thiophènes.

Pour les dérivés diméthylés de cette deuxième série, la condensation s'effectue avec des rendements légèrement plus élevés (8 à 12%). Ces rendements s'améliorent lorsqu'on passe des composés di- aux composés triméthylés.

Chacun des huit dérivés étudiés conduit à un seul produit. De plus, les divers représentants de chacune des familles donnent le même complexe. Il apparaît donc une analogie de comportement entre la série [*c*] et la série [*b*].

Par contre, les caractéristiques physicochimiques des métallocènes dérivés des thiophéno [*c*] tropilidènes diffèrent nettement de celles de leurs isomères de la série [*b*]. Cette différence suggère au départ que le cycle intéressé par la complexation n'est pas le même dans les deux cas. L'analyse des données RMN nous a permis de confirmer cette hypothèse et d'établir la structure des différents complexes obtenus.

(b). Structures des complexes dérivés des thiophénotropilidènes

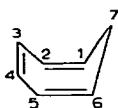
Nous remarquerons tout d'abord que la complexation du tropilidène entraîne un déplacement très net des signaux de résonance protonique. Ce déplacement, analogue à celui observé pour les dérivés du benzène et du thiophène, a déjà été noté¹⁴ et nous reportons au Tableau 4 les valeurs que nous avons personnellement observées. Ces valeurs montrent qu'après complexation :

- (i). La nature du signal des protons méthyléniques est profondément modifiée. Ces protons deviennent normalement anisochrones et on observe les signaux relatifs aux positions *endo* et *exo*.
- (ii). Les protons fixés sur des atomes de carbone doublement liés résonnent à des champs élevés (l'importance du déplacement $\Delta\delta$, décroissant dans l'ordre H1, H6 > H2, H5 > H3, H4).

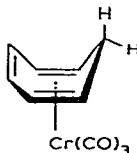
Lorsque le cycle tropilidénique est substitué par des groupes alcoyles saturés, les variations de glissements chimiques des protons correspondants sont normalement différentes de celles observées pour les protons tropilidéniques eux-mêmes :

ainsi, dans le cas du complexe molybdène tricarbonyle du tropilidène tétraméthylé en 2,3,7,7¹⁴ les protons 1,6 et 5 sont encore nettement blindés (1.1 à 1.3 ppm) mais les protons méthyliques en 2 et 3 sont déblindés, le déplacement étant alors plus important pour le méthyle en 3 (0.54 ppm) que pour celui fixé en 2 (0.21 ppm).

TABLEAU 4
CARACTÉRISTIQUES RMN DE:



(XI)



(XII)

Composé	Protons [δ (ppm)]						
	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇
(XI)	m 5.35(2)	m 6.20(2)	m 6.60(2)	m 6.60(2)	m 6.20(2)	m 5.35(2)	t 2.27(2)
(XII)	m 3.32(2)	m 4.77(2)	m 6.00(2)	m 6.00(2)	m 4.77(2)	m 3.32(2)	m 2.83(1) (H _{endo}) m 1.70(1) (H _{exo})

Les caractéristiques RMN des spectres des thiophéno [*c*] et [*b*] tropilidènes étudiés et celles des métallocènes qui en dérivent sont rassemblées sur le Tableau 5.

La comparaison des Tableaux 1, 2, 4 et 5 permet d'affirmer tout d'abord que le complexe dérivé des cyclohepta [*c*] thiophènes présente un groupe Cr(CO)₃ lié à l'hétérocycle alors que ceux dérivés des cyclohepta [*b*] thiophènes ont un groupe Cr(CO)₃ lié au carbocycle.

Cette conclusion résulte tout d'abord de la comparaison des valeurs des glissements chimiques des protons thiophéniques ou tropilidéniques. Elle est confirmée par les valeurs relatives des constantes de couplage des protons thiophéniques. On observe en effet:

- (i). Pour les composés (XIIIa) et (XIIIb): $J(\text{H}_1-\text{H}_3) = 3$ Hz; pour le métallocène: (XIV) $J(\text{H}_1-\text{H}_3) = 1.4$ Hz.
- (ii). Pour les dérivés (XVa)–(XVc): $J(\text{H}_2-\text{H}_3)^* = 5.6$ Hz; pour le métallocène (XVIa): $J(\text{H}_2-\text{H}_3) = 5.6$ Hz.

De plus, l'analyse des positions et de la multiplicité des signaux du complexe unique (XIV) issu des thiophéno [*c*] tropilidènes (XIIIa) et (XIIIb) montre que le groupe chrome tricarbonyle est fixé sur le 4 *H*-diméthyl-5,7 cyclohepta [*c*] thiophène. Il apparaît en effet immédiatement que le spectre correspondant ne présente pas la symétrie requise pour une structure 6 *H*.

Pour ce qui concerne le complexe (XVIa) issu des trois thiophénotropilidènes (XVa)–(XVc) on peut seulement affirmer que le méthylène tropilidénique n'est pas en position 6 puisqu'on observe une inéquivalence des protons 4 et 8. Mais la seule

* $J(\text{H}_2-\text{H}_3)$ est également le même pour les autres structures (XV) et les complexes (XVI) correspondants.

analyse du spectre ne permet pas de fixer la position exacte du groupe méthylène. Toutefois, les transformations effectuées au départ du composé (XVIa) (transformations exposées plus loin), tendent à prouver que le complexe dérive du diméthyl-5,7 8 *H*-cyclohepta [*b*] thiophène. Une étude cristallographique RX, actuellement en cours, permettra d'établir de façon définitive la géométrie de la molécule.

En accord avec ce qui apparaît dans le cas du tropilidène et de son complexe chrome tricarbonyle, la position du signal du proton en 6 (donc en β du carbone tétragonal) est très nettement déplacée, celle du proton en 4 n'est que peu modifiée.

De même, l'étude comparée des spectres des dérivés triméthylés (XVd)–(XVI) et (XVIb) d'une part, (XVg), (XVh) et (XVIc) d'autre part, montre facilement que le groupe chrome tricarbonyle est fixé respectivement sur les triméthyl-4,5,7 4 *H*- et triméthyl-5,7,8 8 *H*-cyclohepta [*b*] thiophènes (absence du signal d'un groupe méthylène). Ces résultats sont d'ailleurs confirmés par le fait que seul le glissement chimique du proton 6 est sérieusement modifié après complexation et que les déplacements des signaux des protons méthyliques s'effectuent parallèlement à ceux signalés pour le tétraméthyl-2,3,7,7 tropilidène molybdène tricarbonyle.

La discussion précédente laisse en suspens deux problèmes structuraux :

(a) l'un concerne l'attribution des doublets des deux protons méthyléniques des complexes XIV et XVIa (signaux centrés respectivement à 3.12 et 3.10 au Tableau 5).

(b) l'autre est relatif à la nature (*endo* ou *exo*) des deux groupes H et CH₃ géminés, respectivement sur les carbones 4 et 8, des complexes XVIb et XVIc.

La réponse peut être avancée sur des bases raisonnables en utilisant les résultats acquis par cristallographie et analyse RMN dans la série du tropilidène chrome tricarbonyle⁷. Ces données montrent que :

(a) le cycle est en conformation bateau ; le carbone tétragonal et l'atome de chrome se situent de part et d'autre du plan "moyen" des molécules.

(b) pour le complexe dérivé du tropilidène, le proton *endo* (équatorial) en 7, résonne à un champ plus faible que le proton axial. Cette différence apparaît également pour les signaux des protons d'un même substituant, successivement en position *e* et *a*.

(c) enfin, la complexation d'un tropilidène porteur en 7 d'un groupe alcoyle "saturé" conduit à un métallocène pour lequel le substituant occupe une position *endo* (équatoriale). Dans l'hypothèse où ces observations peuvent être transposées aux complexes dérivés des thiophéno [*b*] tropilidènes, il est possible d'attribuer de façon précise les signaux observés ; ainsi, pour le composé XVIa, le signal que nous avons indiqué comme centré à 3.10 ppm comporte deux doublets : l'un à 3.30, l'autre à 2.78 ppm, le premier est vraisemblablement relatif au proton équatorial de C₈, le second au proton axial (*exo*).

Pour ce qui concerne la configuration aux carbones C₄ et C₈ des métallocènes XVIb et XVIc on remarque que :

(a) si l'on compare XVIb et le thiophénotropilidène de référence XVI, les deux groupes géminés en C₄ sont respectivement blindé pour le méthyle (0.31 contre 1.15) et légèrement déblindé pour le proton (3.55 contre 3.20).

(b) si l'on compare XVIc et XVh on observe de même, après complexation, un blindage du méthyle (0.37 contre 1.15) et un léger déblindage du proton (3.58 contre 3.26).

On doit en conclure que, contrairement à ce que l'on observe lors de la com-

plexation des tropilidènes, celle des thiophéno [*b*] tropilidènes triméthylés place le groupe méthyle du carbone tétragonal en *exo*.

Une étude cristallographique est en cours pour vérifier ces différentes conclusions.

(c). *Interprétation des résultats*

Le contraste qui apparaît dans le site de complexation des thiophéno [*c*] et des thiophéno [*b*] tropilidènes est très certainement imputable à la position relative des doubles liaisons. Pour les thiophéno [*c*] tropilidènes, la disposition de l'une quelconque des doubles liaisons thiophéniques et des deux doubles liaisons tropilidéniques ne présente pas la géométrie favorable pour jouer le rôle d'un coordinat tridenté, quelle que soit d'ailleurs la structure du cycle tropilidénique. La complexation ne peut donc opérer que sur le seul motif thiophénique.

La convergence de la réaction de complexation des thiophéno [*b*] tropilidènes vers une structure unique pour chaque famille (XVa, XVb et XVC→XVIa; XVd, XVe et XVf→XVIb; XVg et XVh→XVIc) traduit certainement un mécanisme spécifique de la complexation.

Pour tenter de préciser ce mécanisme, nous avons établi les résultats suivants :

(a) Aucun des dérivés XVa, XVb et XVC, placé seul dans les conditions de la réaction (même température et même solvant), mais en l'absence de Cr(CO)₆, ne subit l'isomérisation. Cette isomérisation intervient donc au cours de la réaction de complexation.

(b) Le complexe XVIa reste inaltéré si on le porte pendant quelques heures à une température voisine de 100°C. Ce résultat contraste avec celui signalé par Pauson qui a mis en évidence une transposition thermique pour les dérivés du cycloheptatriène chrome tricarbonyl¹⁵ (migration sigmatropique 1-5).

(c) Si on oppose XVIa à l'aniline, à chaud, on obtient de l'aniline chrome tricarbonyl et on isole également les isomères XVa, XVb et XVC dans les proportions respectives de 12, 40 et 80% (proportions nettement différentes de celles observées lors de leur préparation : 80, 10, 10%).

(d) La photolyse du complexe XVIa conduit de même à la formation des deux thiophénotropilidènes XVb et XVC (13, 87%).

(e) Si on oppose, séparément, l'un des trois composés XVa, XVb et XVC au complexe XVIa, on isole finalement, dans chaque cas, les trois isomères mais en proportions variables.

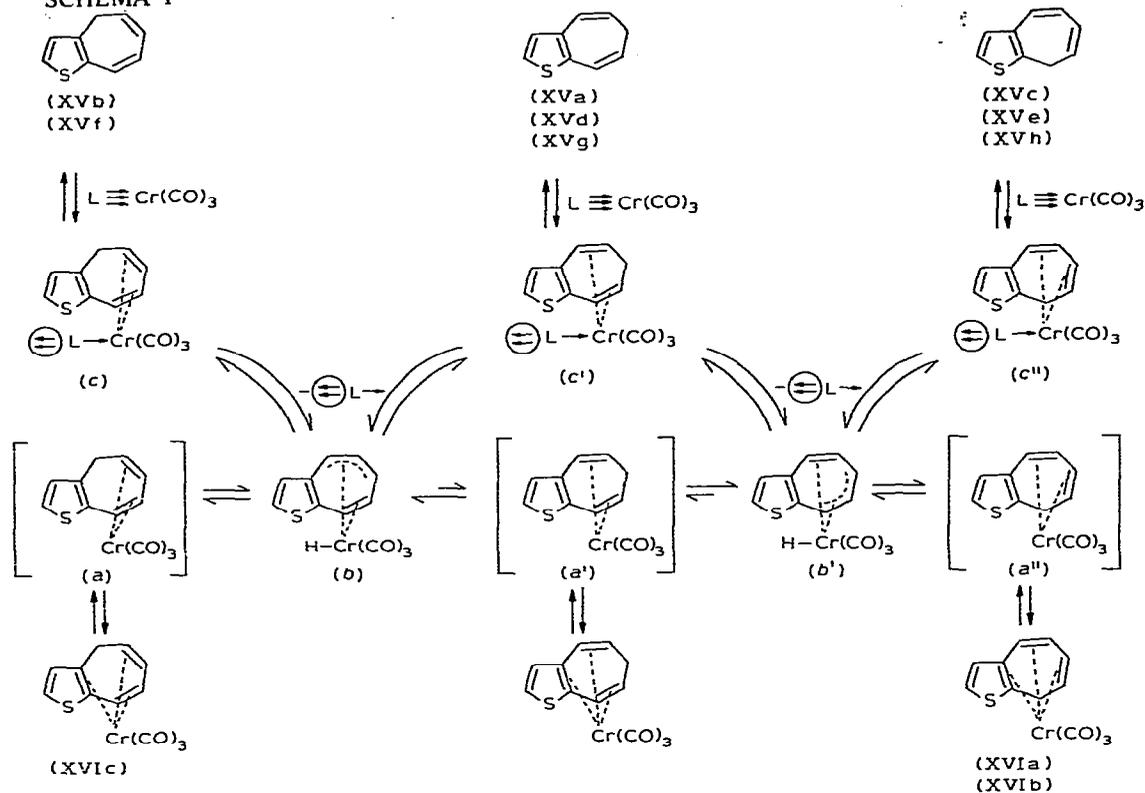
Des transformations analogues ont été réalisées dans les séries XVd, XVe, XVf et XVIb; XVg, XVh et XVIc.

Ces données montrent que l'isomérisation opère soit au cours de la réaction de complexation soit au cours de la réaction de décomplexation.

Le schéma 1 relatif aux composés des types XV et XVI pour lesquels nous n'avons fait figurer que les squelettes rend compte de tous les résultats expérimentaux signalés.

Il suppose seulement l'existence des complexes intermédiaires des types *a*, *b* et *c*. Le transfert d'hydrogène opère alors par l'intermédiaire de *b* et *b'*. Le schéma explique donc que, si le carbone tétragonal du complexe final porte un méthyle, ce groupe viendra obligatoirement en *exo*.

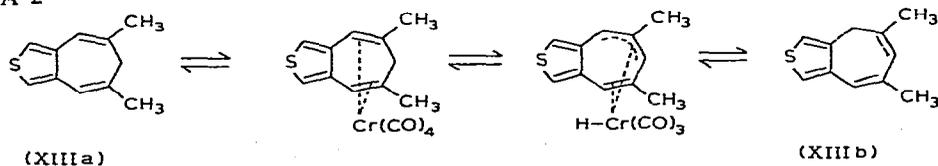
SCHÉMA 1



On notera à ce sujet une divergence sensible entre le comportement des thio-phéno [b] tropilidènes et celui des tropilidènes (qui conduisent à un complexe avec l'alcoyle en *endo*⁷). C'est probablement la singularité de la coordination sur la double liaison thiophénique qui est responsable de ce contraste.

Le schéma 1 est adaptable à la transformation XIIIa ou XIIIb → XIV : il suffit en effet de supposer que l'isomérisation XIIIa → XIIIb opère en un stade préliminaire :

SCHÉMA 2



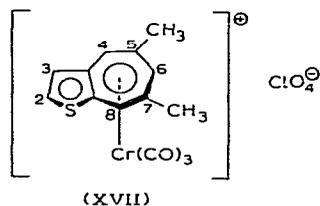
$\oplus L \rightarrow$ peut être alors le composé XIIIa lui-même et la complexation ultérieure de XIIIb intéresse l'hétérocycle.

4. PRÉPARATION DE SELS DE THIOPHÉNOTROPYLIUM CHROME TRICARBONYLE

En série tropilidénique^{2,3} les sels de tropylium chrome tricarbonyle ont été obtenus par action d'un sel de trityle sur les métallocènes. Nous avons tenté, sans succès, d'accéder par la même voie aux sels de thiophénotropylium chrome tricarbonyle; de plus l'utilisation du fluoroborate de triéthylxonium¹⁶ laisse inaltérés les métallocènes de départ.

Nous avons alors traité les complexes XIV, XVIa, XVIIb et XVIIc par les perchlorates de thiophénotropylium (III) ($R^1=R^2=CH_3$) et IV ($R^1=R^2=CH_3$, $R^3=R^4=H$; $R^1=R^2=R^3=CH_3$, $R^4=H$; $R^1=R^2=R^4=CH_3$, $R^3=H$) correspondants: le complexe XIV réagit, mais le produit formé est trop instable pour être isolé; XVIIb et XVIIc ne réagissent pas. De tels échecs ont été également observés pour certains complexes des tropilidènes chrome tricarbonyle et Pauson⁶ a montré que seuls les métallocènes portant un hydrogène *exo* en 7 étaient susceptibles de donner naissance à un sel.

Si l'on transpose ces observations à la série des thiophénotropilidènes chrome tricarbonyle, on est conduit à admettre que les composés XVIIb et XVIIc ne possèdent pas d' H_{exo} . Cette conclusion confirme la structure que nous avons attribuée à ces composés par analyse RMN. Cette hypothèse est renforcée par le comportement du métallocène XVIa. Ce composé possède nécessairement un hydrogène *exo* sur le carbone 8. Si on l'oppose au perchlorate de tropylium IV correspondant, il donne effectivement naissance au sel de thiophénotropylium chrome tricarbonyle XVII attendu:



La structure du produit XVII s'établit aisément par étude de son spectre RMN qui présente:

- (a) deux singulets d'intensité 3 à 2.89 et 2.96 ppm (protons méthyliques);
- (b) un massif d'intensité 2 à 7.40 ppm (protons 4 et 8 sensiblement équivalents);
- (c) un massif d'intensité 1 à 6.21 ppm relatif au proton 6;
- (d) deux doublets d'intensité 1, centrés respectivement à 7.44 et 8.27 ppm ($J=5.3$ Hz), dus aux protons thiophéniques.

Si l'on compare le spectre de XVII à celui du dérivé non complexé correspondant, on constate que le signal des protons thiophéniques ne subit pas de déplacement sensible. Par contre les protons exocycliques et tropilidéniques sont blindés et ces derniers deviennent pratiquement équivalents.

Comme dans les cas précédemment envisagés la transformation XVIa→XVII procède vraisemblablement par échange de ligandes. On doit donc s'attendre à la formation des thiophénotropilidènes XVa, XVb, XVc. L'expérience confirme effectivement cette prévision et les pourcentages relatifs observés sont respectivement de 14, 48 et 38%.

TABLEAU 6
THIOPHÈNES CHROME TRICARBONYLE VI

Composé	Solvant	Éluant pour chromatographie ^a	Solvant de recristallisation	Rdt. (%)	F. (°C)	Formule moléculaire	Analyse trouvée (calc.) (%)			
							C	H	S	Cr
VIb	octane	A/B/C = 1/2/2	B/E = 1/1	28	125 ^b					
VIc	heptane 1 diglyme 1	A/B/C = 1/3/2	B/E = 3/1	26	122 ^b					
VI d	octane	A/C/D = 1/1/4	D/E = 1/2	11	133	C ₉ H ₈ O ₃ SCr	43.5 (43.54)	3.3 (3.25)	12.6 (12.92)	20.6 (20.95)
VI e	octane	A/B/C = 1/2/2	B/E = 1/2	9	100	C ₉ H ₈ O ₃ SCr	43.3	3.3	12.7	21.2
VI f	heptane 2 diglyme 1	A/B/C = 1/2/2	B/E = 1/1	13	132	C ₉ H ₈ O ₃ SCr	43.3	3.2	12.8	
VI g	octane 1 heptane 1	—	B/E = 1/2	6	169	C ₉ H ₈ O ₃ SCr	43.5	3.5	12.9	
VI h	octane 1 heptane 1	—	B/E = 2/1	10	127	C ₁₀ H ₁₀ O ₃ SCr	45.6 (45.80)	4.0 (3.84)	12.3 (12.23)	19.7 (19.83)
VI i	heptane 1 heptane	—	B/E = 1/2	12.5	165	C ₁₁ H ₁₂ O ₃ SCr	47.6 (47.82)	4.5 (4.37)	11.5 (11.61)	18.9 (18.83)
VI j	heptane	A/C/D = 1/1/4	E	12	119	C ₁₀ H ₈ O ₅ SCr	41.2 (41.09)	2.9 (2.76)	10.7 (10.97)	17.8 (17.80)

^a A, benzène anhydre; B, éther anhydre; C, éther de pétrole; D, chlorure de méthylène; E, hexane. ^b Isolés, par réaction d'échange par A. Mangini et F. Tadddei⁵.

PARTIE EXPERIMENTALE

A. Synthèses

1°. *Matières premières,*

Quelques uns des dérivés thiophéniques de départ sont des produits commerciaux : méthyl-2 thiophène (Produits chimiques auxiliaires et de synthèses : P.C.A.S.) Eb = 112.5°/760; méthyl-3 thiophène (P.C.A.S.) Eb = 115.4°/760; diméthyl-2,5 thiophène (P.C.A.S.) Eb = 135–136°/760.

Certains des produits utilisés ont été préparés par des méthodes décrites dans la littérature et citées en références : diméthyl-2,3 thiophène¹⁷ Eb = 142°/760; triméthyl-2,3,5 thiophène¹⁸ Eb = 164.5°/746; tétraméthyl-2,3,4,5 thiophène¹⁸ Eb = 182–184°/760; méthyl-3 thiophénecarboxylate-2 de méthyle¹⁹ Eb = 216–217°/760; phényl-2 thiophène²⁰ F = 42°; *xH*-cyclohepta [*b* ou *c*] thiophènes¹.

Les autres dérivés thiophéniques mis en oeuvre ont été préparés comme suit :

Diméthyl-2,4 thiophène. Sous agitation, on chauffe à 160° 10 g de thiophène-dicarbaldéhyde-2,4, 115 cm³ d'éthylène glycol, 27 cm³ d'hydrazine hydratée à 98% et 50 cm³ d'eau. L'eau est éliminée au fur et à mesure de sa formation. Après retour à 60°, le mélange est additionné de 28.5 g de potasse en pastilles et porté à reflux (t ≈ 130°) jusqu'à cessation du dégagement d'azote. On laisse refroidir, extrait à l'éther, lave, sèche sur potasse en pastilles et évapore les solvants. La distillation du résidu donne 6.3 g de diméthyl-2,4 thiophène. Eb = 139°/760 (Litt.²¹ Eb = 137–138°/760).

Diméthyl-3,4 thiophène. A 120 cm³ de *n*-butyllithium (0.268 mole) refroidis à -40°, on ajoute goutte à goutte et sous agitation 45 g (0.134 mole) de diiodo-3,4 thiophène dissous dans 300 cm³ d'éther anhydre. L'addition terminée, l'agitation est poursuivie durant 15 minutes puis, toujours à -40°, on introduit 60 g (0.42 mole) d'iodure de méthyle dans 200 cm³ d'éther anhydre. Le mélange réactionnel est maintenu 30 minutes à -40° et on laisse ensuite revenir à la température ambiante. Après extraction à l'éther et distillation, on recueille 1.5 g de diméthyl-3,4 thiophène. Eb = 144°/760 (Litt.²² : Eb = 144–146°/760).

2°. *Thiophènes chrome tricarbonyle*

Les synthèses ont été réalisées à l'aide d'un appareillage selon Strohmeier²³. La même méthode a été utilisée pour toutes les condensations; elle est indiquée ci-dessous dans un cas particulier :

Diméthyl-2,5 thiophène chrome tricarbonyle (VI f). 10 g de diméthyl-2,5 thiophène dans 15 cm³ du mélange éther diméthylque du diéthylène glycol-heptane (1/2) sont additionnés de 2 g de chrome hexacarbonyle. Le mélange est porté à 180° et cette température est maintenue durant 11 heures. Après refroidissement, on filtre sur verre fritté et évapore sous vide les solvants. Le résidu est chromatographié sur colonne d'acide silicique et les fractions d'élution contenant le produit recherché sont évaporées. Après recristallisation, on isole 300 mg de cristaux orangés.

Les caractéristiques des réactions et des divers thiophènes chrome tricarbonyle synthétisés figurent au Tableau 6.

3°. *Thiényl benzènes chrome tricarbonyle*

Le thiényl-3 benzène chrome tricarbonyle a été mis aimablement à notre

disposition par Le Bihan¹², son isomère, le *thiényl-2 benzène chrome tricarbonyle* a été obtenu de la façon suivante : 6.2 g de phényl-2 thiophène dissous dans 60 cm³ d'un mélange heptane/diglyme 2/1 et 3 g de chrome hexacarbonyle sont portés à reflux durant 20 heures. Après refroidissement, les solvants sont éliminés par distillation sous vide. Le solide résiduel est repris par la quantité minimale du mélange éther de pétrole/benzène/éther (5/1/2) et traité comme il est indiqué dans la préparation précédente. Le produit finalement isolé est dissous dans 60 cm³ du mélange éther/hexane (1/1). Par refroidissement apparaissent 300 mg de cristaux orangés, F. = 112°. (Trouvé : C, 52.6; H, 2.7; Cr, 17.7; S, 10.9. C₁₃H₈CrO₃S calc. : C, 52.69; H, 2.72; Cr, 17.56; S, 10.82%.)

4°. Thiophénotropilidènes chrome tricarbonyle

(1-3, 3a, 8a-η)—(*Diméthyl-5,7 4 H-cyclohepta [c] thiophène*) *chrome tricarbonyle (XIV)*. Ce composé a été obtenu au départ des 4 H et 6 H-diméthyl-5,7 cyclohepta [c] thiophènes. La même méthode a été utilisée; elle est indiquée dans le cas où le 4 H-diméthyl-5,7 cyclohepta [c] thiophène est mis en oeuvre: A 3 g de diméthyl-5,7 4 H cyclohepta [c] thiophène, dans 25 cm³ d'heptane et 25 cm³ d'octane, on ajoute 2 g de chrome hexacarbonyle. Le mélange est porté à reflux durant 24 heures. Les solvants sont évaporés et le résidu est chromatographié sur acide silicique avec le mélange benzène anhydre/chlorure de méthylène/hexane (1/1/2) comme éluant. Après évaporation des solvants d'éluion, le solide isolé est recristallisé dans le mélange éther anhydre/hexane (1/2). On obtient 150 mg de cristaux orangés; F. = 149°. (Trouvé : C, 53.8; H 4.0; Cr, 16.7; S 10.1. C₁₄H₁₂CrO₃S calc. : C, 53.84; H, 3.87; Cr, 16.65; S, 10.16%.)

(3a, 4-8, 8a-η)—(*Diméthyl-5,7 8 H-cyclohepta [b] thiophène*) *chrome tricarbonyle (XVIa)*. 3.5 g de diméthyl-5,7 8 H-cyclohepta [b] thiophène dissous dans 25 cm³ d'heptane et 30 cm³ d'octane, sont traités par 2 g de chrome hexacarbonyle. On porte à reflux durant 24 heures et on opère comme il est indiqué dans la préparation précédente. 220 mg de fines aiguilles rouges sont finalement recueillies; F. = 179°. (Trouvé : C, 53.9; H, 3.9; Cr, 16.5; S, 10.2. C₁₄H₁₂CrO₃S calc. : C, 53.84; H, 3.87; Cr, 16.65; S, 10.26%.)

Le même composé est obtenu par complexation des diméthyl-5,7 4 et 6 H-cyclohepta [b] thiophènes.

(3a, 4-8, 8a-η)—(*Triméthyl-4,5,7 4 H-cyclohepta [b] thiophène*) *chrome tricarbonyle (XVIb)*. Au départ de 1.2 g de triméthyl-4,5,7 4 H-cyclohepta [b] thiophène et de 2 g de chrome hexacarbonyle, la même méthode permet l'obtention de 280 mg de cristaux rouge sombre; F. = 132°. (Trouvé : C, 55.1; H, 4.5; Cr, 15.7; S, 9.8. C₁₅H₁₄CrO₃S calc. : C, 55.20; H, 4.32; Cr, 15.94; S, 9.82%.)

L'action du chrome hexacarbonyle sur les triméthyl-4,5,7 6 et 8 H cyclohepta [b] thiophènes conduit au même dérivé.

(3a, 4-8, 8a-η)—(*Triméthyl-5,7,8 8 H-cyclohepta [b] thiophène*) *chrome tricarbonyle (XVIc)*. 1.4 g de triméthyl-5,7,8 8 H-cyclohepta [b] thiophène et 2 g de chrome hexacarbonyle conduisent à 280 mg de dérivé métallocénique; F. = 129°. (Trouvé : C, 55.3; H, 4.1; Cr, 15.9; S, 9.6. C₁₅H₁₄CrO₃S calc. : C, 55.20; H, 4.32; Cr, 15.94; S, 9.82%.)

L'action du chrome hexacarbonyle sur le triméthyl-5,7,8 6 H-cyclohepta [b] thiophène donne naissance au même complexe.

Les divers métallocènes précédents ont été traités par l'aniline et par les thiophénotropilidènes qui leur ont donné naissance. Les modalités opératoires sont signalées dans quelques cas particuliers :

(a) *Action de l'aniline sur le (3a, 4-8, 8a-η) — (diméthyl-5,7 8 H-cyclohepta [b] thiophène) chrome tricarbonyle.* 250 mg de complexe thiophénique dissous dans 25 cm³ d'heptane et 30 cm³ d'octane sont additionnés de 750 mg d'aniline. On porte à reflux durant 24 heures. Après refroidissement, l'aniline chrome tricarbonyle formée (113 mg) est filtrée et le filtrat est analysé par chromatographie en phase gazeuse : la présence des diméthyl-5,7 4,6 et 8 H-cyclohepta [b] thiophènes est mise en évidence (temps de rétention respectifs (min) : 66, 71, 59 ; pourcentages respectifs : 40, 12, 48%).

(b) *Action de l'aniline sur le (3a, 4-8, 8a-η) — (triméthyl-5,7,8 8 H-cyclohepta [b] thiophène) chrome tricarbonyle.* Après action de 1 g d'aniline sur 300 mg de dérivé thiophénique dans 25 cm³ d'heptane et 30 cm³ d'octane, on isole—selon les modalités indiquées ci-dessus—100 mg d'aniline chrome tricarbonyle. Le filtrat contient les triméthyl-5,7,8 8 et 6 H cyclohepta [b] thiophènes (temps de rétention respectifs (min) : 62, 93 ; pourcentages respectifs : 56, 44%).

(c) *Action du diméthyl-5,7 6 H-cyclohepta [b] thiophène sur le (3a, 4-8, 8a-η) — (diméthyl-5,7 8 H-cyclohepta [b] thiophène) chrome tricarbonyle.* 225 mg de diméthyl-5,7 6 H-cyclohepta [b] thiophène, 400 mg de complexe, 25 cm³ d'un mélange heptane-octane (1/1) sont portés à reflux durant 24 heures. Après évaporation des solvants et chromatographie du résidu sur acide silicique, on isole le métallocène de départ et un mélange des diméthyl-5,7, 4,6 et 8 H-cyclohepta [b] thiophènes identifiés par chromatographie en phase gazeuse (pourcentages respectifs 30, 50, 20%).

(d) *Action du triméthyl-5,7,8 6 H-cyclohepta [b] thiophène sur le (3a, 4-8, 8a-η) — (triméthyl-5,7,8 8 H-cyclohepta [b] thiophène) chrome tricarbonyle.* 250 mg de thiophéno [b] tropilidène, 260 mg de complexe sont traités selon les modalités opératoires précédentes. Après chromatographie sur acide silicique, on obtient le dérivé métallocénique de départ et un mélange des triméthyl 5,7,8 8 et 6 H-cyclohepta [b] thiophènes (pourcentages respectifs : 8, 92%).

(e) *Action du diméthyl-5,7 6 H-cyclohepta [c] thiophène sur le (1-3, 3a, 8a-η) — (diméthyl-5,7 4 H-cyclohepta [c] thiophène) chrome tricarbonyle.* Une solution de 220 mg de diméthyl-5,7 6 H-cyclohepta [c] thiophène et de 400 mg de complexe dans 25 cm³ d'un mélange heptane/octane (1/1) est portée à reflux durant 24 heures. Après réaction, le milieu réactionnel contient le complexe de départ et un mélange de 4 et 6 H diméthyl-5,7 cyclohepta [c] thiophène (temps de rétention respectifs (min) 102, 78 ; pourcentages respectifs : 8, 92%).

5°. *Sel de thiophénotropylum chrome tricarbonyle*

Chacun des métallocènes obtenus a été traité successivement par le fluoroborate de trityle et de triéthylxonium ou par le perchlorate de tropylium et de thiophénotropylum correspondant. Les méthodes utilisées sont indiquées dans quelques cas particuliers.

(a) *Action du fluoroborate de triphénylméthyle sur le (3a, 4-8, 8a-η) — (diméthyl-5,7 8 H-cyclohepta [b] thiophène) chrome tricarbonyle.* A 400 mg de dérivé métallocénique dissous dans 2.5 cm³ de chlorure de méthylène, on ajoute une solution de 410 mg de fluoroborate de triphénylméthyle dans 2.5 cm³ de chlorure de méthylène. Le précipité qui apparaît est recristallisé dans l'acide acétique. On récupère 0.070 g

de fluoroborate de diméthyl-5,7 cyclohepta [b] thiophénylium. F. = 193°. (Trouvé: C, 50.6; H, 4.1; B, 3.9; S, 12.0. C₁₁H₁₁BF₄S calc.: C, 50.6; H, 4.1; B, 3.9; S, 12.23%).

(b) Action du perchlorate de tropylium sur le (3a, 4-8, 8a-η)—(diméthyl-5,7 8 H-cyclohepta [b] thiophène) chrome tricarbonyle. 128 mg de dérivé métallocénique dissous dans 5 cm³ de chlorure de méthylène sont traités, durant deux heures, sous agitation et à la température ambiante, par 95 mg de perchlorate de tropylium. Les produits de départ restent inaltérés.

(c) Action du fluoroborate de triéthylxonium sur le (3a, 4-8, 8a-η)—(triméthyl-5,7,8 8 H-cyclohepta [b] thiophène) chrome tricarbonyle. Dans une atmosphère d'azote exempt d'oxygène on introduit une solution de 300 mg de (3a, 4-8, 8a-η)—(triméthyl-5,7,8 8 H-cyclohepta [b] thiophène) chrome tricarbonyle dans 5 cm³ de chlorure de méthylène. On ajoute 0.4 cm³ d'une solution obtenue en dissolvant 5.4 g de fluoroborate de triéthylxonium dans 15 cm³ de chlorure de méthylène. Le mélange est agité durant 4 heures. Les produits de départ se retrouvent inaltérés.

(d) Action du perchlorate de diméthyl-5,7 cyclohepta [b] thiophénylium sur le (3a, 4-8, 8a-η)—(diméthyl-5,7 8 H-cyclohepta [b] thiophène) chrome tricarbonyle. L'opération est réalisée sous atmosphère d'azote et à l'abri de la lumière: 765 mg de dérivé métallocénique, 250 mg de perchlorate de thiophénotropylium dans 20 cm³ de chlorure de méthylène sont maintenus sous agitation durant 48 heures. Le précipité qui apparaît est filtré, lavé 3 fois à l'éther anhydre, séché.

On isole finalement 260 mg de cristaux orangés qui se décomposent avec explosion vers 200° et qui n'ont pu être analysés.

B. Chromatographie

Les chromatogrammes analytiques ont été obtenus à l'aide d'un appareil Aerograph Autoprep A.700: Volume injecté: 0.1 mm³ à la température de colonne (165°); Débit de gaz vecteur (hélium): 90 cm³/min; Phase stationnaire: Carbowax 20 M à 20% sur Chromosorb WAW 60-80 mesh; Caractéristiques de la colonne: longueur: 152.4 cm (5 pieds); diamètre extérieur 3.175 mm (1/8 pouce).

Les caractéristiques de la colonne utilisée en chromatographie préparative étaient les suivantes: longueur: 304.8 cm (10 pieds); diamètre extérieur: 9.525 mm (3/8 pouce); la température de la colonne était de 165° et le débit du gaz vecteur (hélium) de 200 cm³/min.

C. Spectrographie RMN

Les spectres ont été relevés sur un appareil JEOL C 60 HL. Les mesures ont été effectuées sur des échantillons de 40 mg dissous dans 0.4 cm³ de solvant deutérié (généralement CDCl₃) contenant du tétraméthylsilane comme référence interne.

REMERCIEMENTS

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur LOZAC'H qui a eu l'extrême amabilité de nous indiquer la nomenclature à adopter pour les divers types de composés que nous avons synthétisés.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. GUILARD ET P. FOURNARI, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 1437.
- 2 E. W. ABEL, M. A. BENNET, R. BURTON ET G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1958) 4559.
- 3 J. D. MUNRO ET P. L. PAUSON, *J. Chem. Soc.*, (1961) 3475.
- 4 E. O. FISCHER ET K. ÖFELE, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 2395.
- 5 A. MANGINI ET F. TADDEI, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 12.
- 6 P. L. PAUSON, G. H. SMITH ET J. H. VALENTINE, *J. Chem. Soc. C*, (1967) 1057.
- 7 P. L. PAUSON, G. H. SMITH ET J. H. VALENTINE, *J. Chem. Soc. C*, (1967) 1061.
- 8 B. NICHOLLS ET M. C. WHITING, *J. Chem. Soc.*, (1959) 551.
- 9 M. F. BAILEY ET L. F. DAHL, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1306.
- 10 R. A. HOFFMAN ET S. GRONOWITZ, *Ark. Kemi*, 16 (1960) 563.
- 11 R. A. HOFFMAN ET S. GRONOWITZ, *Ark. Kemi*, 16 (1960) 501.
- 12 J. Y. LE BIHAN ET R. DABARD, à paraître.
- 13 R. B. KING ET F. G. A. STONE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4557.
- 14 M. A. BENNET, L. PRATT ET G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2037.
- 15 M. I. FOREMAN, G. R. KNOX, P. L. PAUSON, K. H. TODD ET W. E. WATTS, *Chem. Commun.* (1970) 843.
- 16 J. A. CONNOR ET E. J. RASBURN, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 441.
- 17 S. GRONOWITZ, P. MOSES, A. B. HORNFELDT ET R. HAKANSSON, *Ark. Kemi*, 17 (1961) 165.
- 18 W. J. KING ET F. F. NORD, *J. Org. Chem.*, 14 (1949) 638.
- 19 W. STEINKOPF ET W. HANSKE, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 532 (1937) 236.
- 20 V. RAMANATHAN ET R. LEVINE, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 1667.
- 21 H. D. HARTOUGH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 4033.
- 22 A. F. SHEPARD, A. L. HENNE ET T. MIDGLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56 (1934) 1355.
- 23 W. STROHMEIER, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2490.
- 24 C. MOÏSE, D. SAUTREY ET J. TIROUFLET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, à paraître; voir également R. GUILARD ET P. FOURNARI, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 1437.

J. Organometal. Chem., 33 (1971) 195-213.