

RÉACTIONS D'INSERTIONS CARBONE-CARBONE SUR LA LIAISON GERMANIUM-PHOSPHORE DE GERMYLPHOSPHINES

J. SATGÉ, C. COURET ET J. ESCUDIÉ

Laboratoire de chimie des Organominéraux, Université Paul Sabatier, Toulouse (France)

(Reçu le 8 juillet 1971)

SUMMARY

The addition of the germylphosphines $R_3GePR'_2$ to several ethylenic compounds is described.

These reactions seem to proceed via a nucleophilic attack of phosphorus at the double bond, because only addition to unsaturated bonds that are activated by strongly electron-withdrawing groups is observed.

When these germylphosphines react with vinyl and isopropenyl acetates, only cleavage of the acyl-oxygen bond is observed, with formation of vinyl- or isopropenyl-oxygermane and dialkylacetylphosphine. The germanotropic equilibrium isopropenyloxygermane \rightleftharpoons germylacetone is strongly shifted to the formation of (trialkylgermyl)acetone.

Cis addition to diethyl acetylenedicarboxylate leads to a single addition derivative. On the other hand, addition of Et_3GePEt_2 to phenylacetylene, which is a radical type process, leads to the four geometric isomers of the corresponding germylated vinylphosphine.

A 1,1 insertion reaction of a new type is observed for Et_3GePEt_2 and phenyl isocyanide, with formation of $C_6H_5N=C(PEt_2)GeEt_3$.

RÉSUMÉ

L'addition des germylphosphines $R_3GePR'_2$ sur divers composés éthyléniques est décrite. Ces réactions semblent procéder par attaque nucléophile du phosphore sur la double liaison car l'addition est seulement observée sur les insaturations activées par des groupements fortement attracteurs d'électrons.

Dans l'action des germylphosphines sur les acétates de vinyle et d'isopropényle, seul le clivage de la liaison acyl-oxygène est observé avec formation de vinyl- ou isopropényloxygermane et de dialcoylacetylphosphine. L'équilibre germanotropique propényloxygermane \rightleftharpoons germylacétone est très fortement déplacé vers la formation de trialkylgermylacetone.

L'addition *cis* sur l'acétylènedicarboxylate d'éthyle conduit à un unique dérivé d'addition. Par contre, l'addition de Et_3GePEt_2 sur le phénylacétylène, de type radicalaire, conduit aux quatre isomères géométriques de la vinylphosphine germaniée correspondante.

Une réaction d'insertion 1,1 d'un type nouveau est observée à partir de Et_3GePEt_2 et de l'isocyanure de phényle avec formation de $C_6H_5N=C(PEt_2)GeEt_3$.

INTRODUCTION

À côté de nombreuses réactions d'addition dipolaire 1,2 des germylphosphines¹⁻⁷ sur divers substrats insaturés tels que CS₂, PhNCO, PhNCS, les cétones et le groupement carbonyle des aldéhydes et de certaines cétones, les réactions d'addition de ces germylphosphines sur les insaturations carbone-carbone avaient été peu étudiées. Nous avons seulement signalé dans une note les insertions de Et₃GePEt₂ sur l'acrylonitrile et le phénylacétylène¹.

Schumann a décrit d'autre part les additions de Ph₃SnPPh₂ sur la double liaison du styrène et du chlorure d'allyle et sur la triple liaison du phénylacétylène⁸.

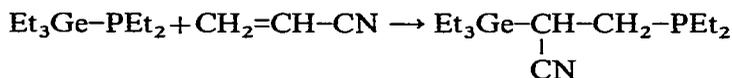
À la suite de ces premiers travaux, il nous a paru intéressant d'étendre l'étude de l'action des germylphosphines sur divers composés éthyléniques et acétyléniques tels que les nitriles et esters α -éthyléniques et certains esters insaturés comme les acétates de vinyne, d'isopropényle et l'acétylènedicarboxylate d'éthyle. Les cas du phénylacétylène et de l'isocyanure de phényle seront également envisagés.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les germylphosphines ne s'additionnent pas sur les doubles liaisons de l'hexène-1, du cyclohexène et du styrène, même à des températures de 120° en présence de divers catalyseurs (H₂PtCl₆, ZnCl₂, AIBN). Par contre, des réactions d'addition relativement faciles sont observées sur des dérivés éthyléniques à double liaison activée par des groupements attracteurs d'électrons.

(1). *Acrylonitrile et méthacrylonitrile*

L'action de l'acrylonitrile sur la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine conduit à la formation quasi exclusive d'un seul isomère d'insertion avec le groupement nitrile fixé sur le carbone en α du germanium. Le mécanisme d'addition implique vraisemblablement l'attaque nucléophile du phosphore sur le carbone électrophile en bout de chaîne* :



Comme il est habituellement observé dans les dérivés α -substitués du germanium, la fréquence C \equiv N à 2216 cm⁻¹ est abaissée par rapport à sa position habituelle dans les nitriles saturés (2240-2260 cm⁻¹). Cette fréquence est à rapprocher de celle de l'aminonitrile germanié Et₃GeCH(CN)CH₂NMe₂ [$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2220 cm⁻¹] obtenu dans une réaction d'insertion analogue sur Et₃GeNMe₂⁹.

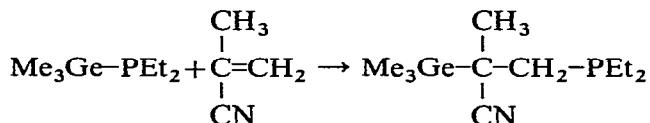
Cependant un petit épaulement à 2250 cm⁻¹ ne permet pas d'exclure totalement la présence d'un très faible pourcentage de dérivé Et₃GeCH₂CH(CN)PEt₂ non décelable en CPV.

Le spectre de RMN de ce dérivé, du type ABCX, est assez complexe et ne peut être résolu par une analyse du 1er ordre par suite du trop faible écart de déplacement chimique des groupes CH et CH₂, de la présence d'un carbone asymétrique et des couplages avec le phosphore.

* Ces réactions ne sont pas inhibées par le "galvinoxyl" ce qui semble exclure un mécanisme radicalaire.

Cependant le clivage de la liaison Ge-C du dérivé d'addition par le brome avec formation de Et_3GeBr (Rdt. 95%) constitue une preuve chimique de la formation quasi exclusive du dèrive α (réaction classique des dérivés du germanium α -fonctionnellement substitués par des groupements ester, cétone ou nitrile¹⁰).

L'addition du méthacrylonitrile à la diéthyl(triméthylgermyl)phosphine (3 jours à 80°) est beaucoup plus difficile que l'addition de l'acrylonitrile (temp. ordinaire, réaction exothermique). Elle conduit à un seul isomère d'insertion avec le groupement nitrile fixé sur le carbone en α du germanium :

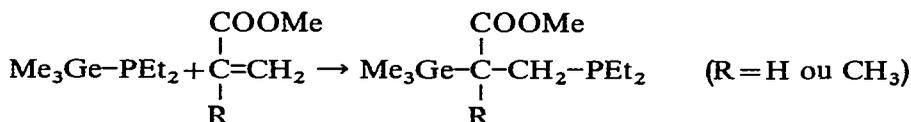


L'absorption $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ (2205 cm^{-1}) est également abaissée par rapport à sa position habituelle. La structure de ce composé est également prouvée par la réaction de clivage par le brome qui conduit à la formation quasi quantitative du bromure de triméthylgermanium.

Le spectre de RMN du dérivé d'insertion (solvant C_6H_6) montre un signal C(CH_3) à δ 1.28 ppm (s). Dans le cas de l'isomère $\text{Me}_3\text{GeCH}_2\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3)\text{PEt}_2$ ce signal serait dédoublé par couplage avec le phosphore.

(2). Acrylate et méthacrylate de méthyle

Des résultats très comparables sont observés dans l'action de la diéthyl(triméthylgermyl)phosphine sur l'acrylate et le méthacrylate de méthyle.

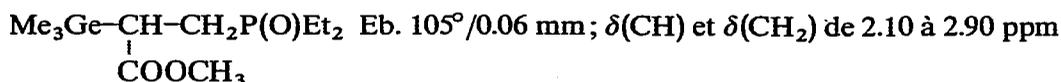


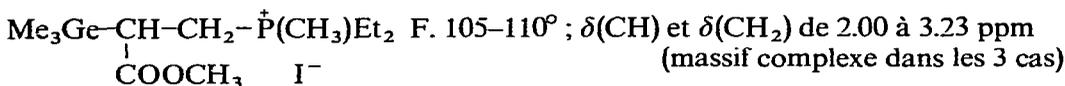
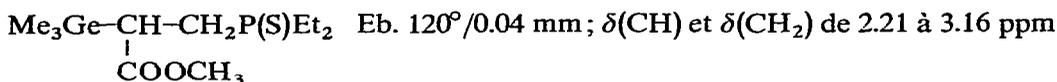
Comme dans le cas du méthacrylonitrile, l'addition au méthacrylate de méthyle se fait dans des conditions assez difficiles (80° pendant 5 jours, Rdt. 59%) comparative-ment à l'acrylate de méthyle (réaction exothermique). Ceci peut être attribué à des effets stériques et électroniques (polarisation moins importante et caractère nucléophile plus accusé de cette double liaison).

La présence d'un seul isomère dans chaque cas est confirmée en IR (bande C=O unique) et RMN : signaux $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$ et OCH_3 uniques (singulets).

Le spectre de RMN du dérivé d'addition à l'acrylate de méthyle $\text{Me}_3\text{GeCH}(\text{COOCH}_3)\text{CH}_2\text{PEt}_2$ est également du type ABCX. $\delta(\text{CH})$ et $\delta(\text{CH}_2)$: de 1.80 à 2.52 ppm (massif complexe).

L'impossibilité d'une analyse du 1er ordre de ce spectre nous a amené à quaternariser le phosphore par l'oxygène, le soufre ou l'iodure de méthyle dans le but d'augmenter le $\Delta\delta$ des signaux CH et CH_2 . Il ne nous a pas été possible malgré cela d'attribuer de façon univoque l'ensemble des signaux de ces spectres qui restent très complexes.





Le clivage par le brome de ces dérivés avec formation quasi quantitative de Me_3GeBr confirme cependant les positions respectives du groupement germanié en α de la fonction ester.

Signalons que contrairement aux cas des aldéhydes α -éthyléniques (crotonaldéhyde, cinnamaldéhyde et méthacroléine) l'addition 1,4 des germylphosphines^{2,5} sur le système conjugué des acrylates et des nitriles α -éthyléniques n'a jamais été observée.

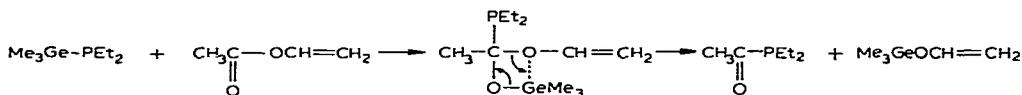
Nous rappellerons que l'addition de $\text{Et}_3\text{SnNMe}_2$ sur l'acrylate de méthyle est du même type que celle que nous avons observée avec formation du seul isomère attendu: $\text{Et}_3\text{SnCH}(\text{COOMe})\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ¹¹.

Avec le méthacrylate de méthyle par contre, seul l'échange OMe/NMe_2 est observé avec formation de Me_3SnOMe et de $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONMe}_2$. Ce changement est attribué aux effets stériques qui gênent l'addition¹¹. Ces effets stériques semblent jouer un rôle moins important en série germaniée et ceci peut s'expliquer par la taille respective des groupements Me_3Ge et Me_3Sn .

(3). Acétates de vinyle et d'isopropényle

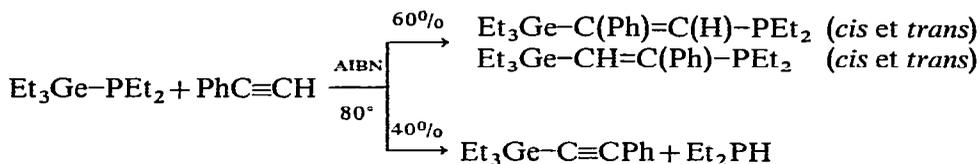
Dans l'action des acétates de vinyle et d'isopropényle, nous pouvions nous attendre, soit à l'addition sur la double liaison éthylénique bien que celle-ci soit moins sensible aux attaques nucléophiles que dans les cas précédents, soit à une réaction d'échange $\text{CH}_3\text{COO}/\text{PEt}_2$ avec formation de la vinyl-diéthylphosphine et de l'acétate de trialkylgermanium. Ce dernier type de réaction a été observé par George et Lappert à partir des stannylamines avec formation de $\text{Me}_3\text{SnOC}(\text{O})\text{Me}$ et $\text{CH}_2=\text{CHNMe}_2$ ¹¹.

Nous avons en fait observé dans l'action de $\text{Me}_3\text{GePEt}_2$ le clivage acyl-oxygène, avec formation de la diéthylacétylphosphine $\text{CH}_3\text{COPEt}_2$ et des vinyloxygermanes correspondants. On peut envisager une addition préalable de la germylphosphine sur le carbonyle de l'ester avec réarrangement intramoléculaire du dérivé d'addition :



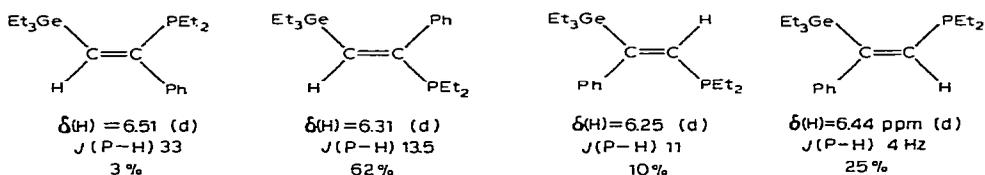
Ce mécanisme a été également envisagé lors de la coupure acyl-oxygène dans les anhydrides d'acide⁵. Le rendement en vinyloxygermanes est de l'ordre de 20 à 30%; la diéthylacétylphosphine est isolée avec un rendement de 60%. Ces réactions de clivage sont lentes mais s'observent à des températures peu élevées, et pourraient constituer une méthode de préparation intéressante de vinyloxygermanes assez difficilement accessibles par d'autres voies. Mais les vinyloxygermanes sont peu stables en présence de germylphosphines et il est préférable de les isoler par une réaction du

Dans l'action du phénylacétylène sur la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine, en présence d'azobisisobutyronitrile à 80°, nous avons observé simultanément une réaction d'insertion et une réaction de clivage dans les proportions relatives 60/40 :



Il semble que nous ayons ici une superposition de deux mécanismes, l'un radicalaire d'addition et l'autre ionique de clivage. Ce dernier mécanisme est généralement observé dans l'action de réactifs protoniques comme l'eau, les alcools, les phénols, les thiols, les amines aromatiques, etc.¹. Le mécanisme radicalaire d'insertion est favorisé par la présence d'AIBN. En l'absence de ce catalyseur, cette réaction d'insertion n'a pas lieu même à 120°.

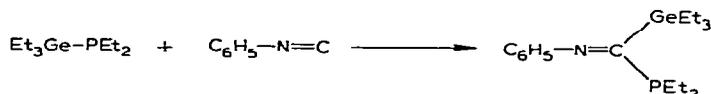
Les quatre isomères éthyléniques d'addition ont été séparés par chromatographie préparative en phase gazeuse et identifiés grâce aux valeurs des déplacements chimiques des protons éthyléniques couplés au phosphore et aux valeurs des constantes de couplage $J(\text{P-H})$ qui sont en bon accord avec celles relevées par Mannat et coll. dans les vinylphosphines¹⁴.



Schumann et coll. ont également observé que l'insertion du phénylacétylène sur la liaison Sn-P de $\text{Ph}_3\text{SnPPh}_2$ est catalysée par l'AIBN. Cependant ces auteurs ont noté la formation d'un seul isomère éthylénique d'insertion $\text{Ph}_3\text{SnCH=C(Ph)-PPh}_2$. Il faut rappeler que le phénylacétylène clive par mécanisme ionique la liaison Ge-N des germylamines isologues^{15,16}. La polarité assez faible de la liaison Ge-P comparativement à la liaison Ge-N semble favoriser le mécanisme radicalaire d'insertion. Cette faible polarité peut s'expliquer par la valeur de l'électronégativité du phosphore (2.15) assez proche de celle du germanium (2.0–2.05)^{17,18}.

(5). Isocyanure de phényle

L'addition de la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine à l'isocyanure de phényle conduit à un dérivé d'addition 1,1 sur le carbone :



Le spectre infra-rouge du dérivé d'insertion montre une bande intense à 1610 cm^{-1} attribuable à la vibration $\nu(\text{C=N})$. Le spectre de RMN donne un rapport d'intégration 25/5 entre les protons éthyloxy ($\delta 0.70$ à 1.26 ppm) et les protons phényles

(δ 6.30 à 7.22 ppm) (solvant CD_3COCD_3).

L'hydrolyse de ce dérivé conduit normalement à l'aniline. Cependant le dérivé $\text{Et}_3\text{GeCOPEt}_2$, vraisemblablement instable, n'a pu être caractérisé.

Cette réaction constitue, avec l'addition du même type de $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$ sur $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{C}^{11}$, un des seuls exemples d'addition 1,1 sur des substrats insaturés, à partir de composés organométalliques des éléments des groupes principaux.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres IR ont été réalisés sur spectrophotomètre Perkin-Elmer 337. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur appareil Varian A-60. Les déplacements chimiques vers les champs faibles sont donnés par rapport au TMS.

Les analyses et séparations chromatographiques ont été effectuées sur chromatographe Aerograph A-90 et Autoprep 700 colonne SE-30 sur Chromosorb, gaz vecteur hélium.

Action de l'acrylonitrile sur la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine

L'acrylonitrile (1.54 g, 0.0290 mole) fraîchement distillé est ajouté sans solvant à 7.20 g (0.0290 mole) de diéthyl(triéthylgermyl)phosphine. La réaction est exothermique, la température atteint rapidement 80° . Après une heure de contact, le mélange réactionnel revenu à la température ambiante est distillé. Nous obtenons ainsi 4.23 g (Rdt. 48%) de composé d'insertion: $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeCH}(\text{CN})\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; Eb. $100^\circ/0.1$ mm; n_D^{20} 1.5006; d_4^{20} 1.0730. On note une polymérisation partielle de l'acrylonitrile. (Trouvé: C, 51.50; H, 9.26; N, 4.65; P, 9.8. $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{GeNP}$ calc.: C, 51.71; H, 9.35; N, 4.64; P, 10.06%) RMN (solvant C_6H_6): $\delta(\text{CH})$ et $\delta(\text{CH}_2)$ de 1.52 à 2.40 ppm (massif complexe).

Clivage de $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeCH}(\text{CN})\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ par le brome

Le brome (1.58 g, 0.0099 mole) en solution dans 5 cm^3 de bromure d'éthyle est ajouté goutte à goutte à 0° à 2.98 g (0.0099 mole) de composé d'insertion en solution dans 5 cm^3 du même solvant. On observe une décoloration du milieu jusqu'à complète addition du brome. Le mélange est concentré et la distillation conduit à 2.24 g d'une fraction chromatographiquement pure (Eb. $99^\circ/28$ mm; n_D^{20} 1.4848) identifiée au bromure de triéthylgermanium (Rdt. 95%). Un résidu non caractérisé reste au fond du ballon.

Action du méthacrylonitrile sur la diéthyl(triméthylgermyl)phosphine

Le mélange de 2.05 g (0.0099 mole) de diéthyl(triméthylgermyl)phosphine et 0.66 g (0.0099 mole) de méthacrylonitrile est porté à 80° pendant 3 jours en tube scellé. Le fractionnement sous vide conduit à 1.90 g (Rdt. 70%) de: $(\text{CH}_3)_3\text{GeC}(\text{CH}_3)(\text{CN})\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; Eb. $89^\circ/0.05$ mm; n_D^{20} 1.4960. (Trouvé: C, 48.15; H, 8.75; P, 11.2. $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{GeNP}$ calc.: C, 48.24; H, 8.83; P, 11.31%) RMN (solvant C_6H_6): $\delta[(\text{CH}_3)_3\text{Ge}]$ 0.22 ppm (s); $\delta[\text{C}(\text{CH}_3)]$ 1.28 ppm (s).

Clivage de $(\text{CH}_3)_3\text{GeC}(\text{CN})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ par le brome

Le brome (0.37 g, 0.0023 mole) en solution dans 3 cm^3 de bromure d'éthyle est ajouté goutte à goutte à 0.64 g (0.0023 mole) de composé d'insertion en solution

dans 3 cm³ du même solvant. Le brome se décolore jusqu'à complète addition. Le mélange est concentré, et la distillation conduit à 0.42 g (Rdt. 90%) de bromure de triméthylgermanium (Eb. 115°/760 mm).

Un résidu non caractérisé, déliquescent, reste au fond du ballon.

Action de l'acrylate de méthyle sur la diéthyl(triméthylgermyl)phosphine

Le mélange de 2.50 g (0.0121 mole) de diéthyl(triméthylgermyl)phosphine et de 1.04 g (0.0121 mole) d'acrylate de méthyle est exothermique (30°). Après 2 heures de contact, le fractionnement sous vide conduit à 1.95 g (Rdt. 55%) de: (CH₃)₃Ge-CH(COOCH₃)CH₂P(C₂H₅)₂; Eb. 77°/0.04 mm. (Trouvé: C, 45.24; H, 8.51; P, 10.0. C₁₁H₂₅GeO₂P calc.: C, 45.10; H, 8.60; P, 10.57%) IR: ν(C=O), 1715 cm⁻¹; RMN (solvant C₆H₆): δ[(CH₃)₃Ge], 0.21 · 10⁻⁶ (s); δ(O-CH₃), 3.45 · 10⁻⁶ (s); δ(CH) et δ(CH₂), de 1.80 à 2.52 · 10⁻⁶ (massif complexe).

Clivage de (CH₃)₃GeCH(COOCH₃)CH₂P(C₂H₅)₂ par le brome

Le brome (0.63 g, 0.0039 mole) en solution dans 3 cm³ de bromure d'éthyle est ajouté goutte à goutte à 1.15 g (0.0039 mole) de composé d'insertion en solution dans 3 cm³ du même solvant. Le brome se décolore. La distillation conduit à 0.62 g (Rdt. 81 %) de bromure de triméthylgermanium (Eb. 115°/760 mm).

Action du méthacrylate de méthyle sur la diéthyl(triméthylgermyl)phosphine

Nous ajoutons 0.93 g (0.0093 mole) de méthacrylate de méthyle à 1.93 g (0.0093 mole) de diéthyl(triméthylgermyl)phosphine. Le mélange est chauffé à 80° pendant 5 jours, en tube scellé par distillation, nous isolons 1.70 g (Rdt. 59 %) de: (CH₃)₃GeC(CH₃)(COOCH₃)CH₂P(C₂H₅)₂; Eb. 92°/0.05 mm; n_D²⁰ 1.4882. (Trouvé: C, 46.85; H, 8.82; P, 10.2. C₁₂H₂₇O₂GeP calc.: C, 46.96; H, 8.87; P, 10.09%) IR: ν(C=O), 1705 cm⁻¹; RMN (solvant C₆H₆): δ[(CH₃)₃Ge], 0.15 · 10⁻⁶ (s); δ(O-CH₃), 3.43 · 10⁻⁶ (s); δ[C(CH₃)], 1.43 · 10⁻⁶ (s).

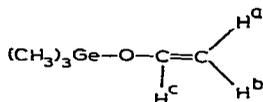
Dans le cas de l'isomère Me₃GeCH₂C(CH₃)(COOCH₃)PEt₂ ce dernier signal serait dédoublé par couplage avec le phosphore.

Clivage de (CH₃)₃GeC(CH₃)(COOCH₃)CH₂P(C₂H₅)₂ par le brome

A ce composé d'insertion (1.50 g, 0.0049 mole) en solution dans 3 cm³ de bromure d'éthyle est ajoutée goutte à goutte à 0°, une solution de 0.79 g (0.0049 mole) de brome dans 3 cm³ du même solvant. Après concentration du bromure d'éthyle, nous récupérons à la distillation 0.81 g (Rdt. 84%) de bromure de triméthylgermanium (Eb. 115°/760 mm).

Action de l'acétate de vinyle sur la diéthyl(triméthylgermyl)phosphine

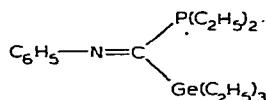
Un mélange de 1.14 g (0.0132 mole) d'acétate de vinyle et de 2.72 g (0.0132 mole) de diéthyl(triméthylgermyl)phosphine est chauffé en tube scellé à 90° pendant 10 jours; une analyse CPV indique qu'il reste environ 30% des produits de départ. On arrête cependant le chauffage car on note une décomposition assez importante de (CH₃)₃GeOCH=CH₂. La distillation permet d'isoler 0.48 g (Rdt. 30%) de:



Ces quatre isomères ont été séparés en chromatographie préparative en phase gazeuse sur Autoprep Aérograph. Colonne 10 pieds, 20% SE 30 sur chromosorb, température de la colonne: 230°, gaz vecteur: hélium.

Action de l'isocyanure de phényle sur la diéthyl(triéthylgermyl)phosphine

Nous ajoutons 1.71 g d'isocyanure de phényle (0.0184 mole) à 4.57 g (0.0184 mole) de diéthyl(triéthylgermyl)phosphine. Une CPV nous indique la disparition des produits de départ. La distillation du mélange conduit à 2.88 g (Rdt. 46%) de:



Eb. 90°/0.22 mm (Trouvé C, 58.21; H, 8.32; N, 3.72; P, 8.4. C₁₇H₃₀NGeP calc.: C, 58.00; H, 8.59; N, 3.98; P, 8.79%.)

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. SATGÉ ET C. COURET, *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, 264 (1967) 2169.
- 2 J. SATGÉ ET C. COURET, *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, 267 (1968) 173.
- 3 J. SATGÉ ET C. COURET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 333.
- 4 C. COURET, *Thèse de 3eme cycle*, Toulouse, 1968.
- 5 J. SATGÉ, C. COURET ET J. ESCUDIÉ, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 633.
- 6 J. SATGÉ ET C. COURET, *Progress in organometallic chemistry: Abstr. 4th Int. Conf. Organometal. Chem.*, Bristol, (1969) p. M 6.
- 7 J. SATGÉ, C. COURET ET J. ESCUDIÉ, *C.R. Acad. Sci. Ser. C*, 270 (1970) 351.
- 8 H. SCHUMANN, P. JUTZI ET M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 912 *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 4 (1965) 869.
- 9 M. BAUDET, *Thèse de 3eme cycle*, Toulouse 1966.
- 10 J. SATGÉ, *Ann. Chim. (Paris)*, 6 (1961) 519.
- 11 T. A. GEORGE ET M. F. LAPPERT, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 327.
- 12 M. RIVIERE-BAUDET ET J. SATGÉ, *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.*, 1 (1971) sous presse.
- 13 I. F. LUTSENKO, YU. I. BAUKOV, I. YU. BELAVIN ET A. N. TVOROGOV, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 229.
- 14 S. L. MANNAT, G. L. JUVINALL ET D. D. ELLEMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2664.
- 15 J. SATGÉ, M. LESBRE ET M. BAUDET, *C.R. Acad. Sci.*, 259 (1964) 4733.
- 16 F. RIJKENS, M. J. JANSSEN ET G. J. M. VAN DER KERK, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 84 (1965) 1597.
- 17 A. L. ALLRED ET E. G. ROCHOW, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5 (1958) 269.
- 18 J. F. LABARRE, M. MASSOL ET J. SATGÉ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 736.
- 19 C. EABORN ET D. R. M. WALTON, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 95.

J. Organometal. Chem., 34 (1972)