

Journal of Organometallic Chemistry, 112 (1976) 333–343
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES METALLOCENES

XXVII *. CONFIGURATION DES ACIDES β -(METHYL-2 OU METHYL-3 CYMANTRENOYL) α,α -DIMETHYLPROPIONIQUES OPTIQUEMENT ACTIFS **

MARYVONNE LE PLOUZENNEC * et RENE DABARD

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, E.R.A. C.N.R.S. No. 477, Université de Rennes, 35031 Rennes-Cédex (France)

(Reçu le 19 décembre 1975)

Summary

The absolute configuration of β -(2-methyl- or 3-methyl-cymantrenoyl) α,α -dimethylpropionic acids is ascertained by chemical correlation with (–) 2-methylcymantrenoic acid. The determination of the absolute configuration of related compounds, namely cyclohexenone and cyclohexenol derivatives leads to a general discussion on the value of various physico-chemical methods, e.g. Horeau's method or circular dichroism spectra, with respect to configuration knowledge in cymantrene series.

Résumé

La configuration absolue des acides β -(méthyl-2 ou méthyl-3 cymantrénoyl) α,α -diméthylpropioniques est démontrée de façon non ambiguë, au moyen d'une filiation chimique établie au départ de l'acide (–) méthyl-2 cymantrénoïque. La connaissance de la configuration absolue de leurs dérivés cyclohexénones et cyclohexénols permet de préciser, lors d'une étude générale, l'apport de méthodes physico-chimiques telles que la méthode de Horeau ou l'étude des courbes de dichroïsme circulaire à la détermination de configurations absolues en série cymantrénique.

Introduction

En série du cymantrène, peu de dérivés optiquement actifs ont donné lieu à des études de configuration. Mettant à profit la possibilité d'existence, sous

* Précédent mémoire de cette série voir réf. 18.

** Ce mémoire recouvre une partie de la thèse de Doctorat ès Sciences Physiques présentée par Maryvonne Le Plouzennec et enregistrée au CNRS sous le numéro AO 6412.

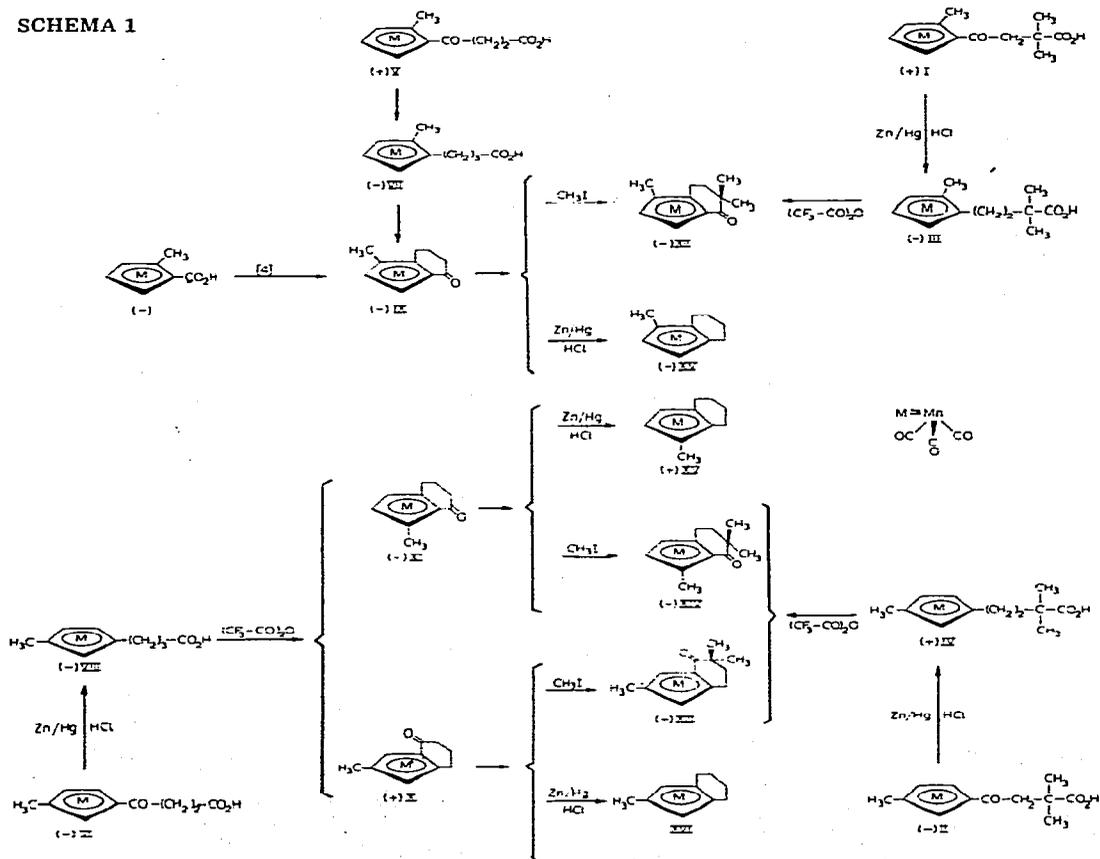
deux formes énantiomères, des acides β -(méthylcymantrénoyl) α,α -diméthylpropioniques synthétisés dans le cadre d'un travail sur la stéréochimie des métallocènes [1], nous avons obtenu divers dérivés cymantrénoïques optiquement actifs, dont les configurations absolues ont été établies par corrélations chimiques. La connaissance non ambiguë des ces configurations nous a ensuite permis d'appliquer des méthodes physico-chimiques plus empiriques et d'en rechercher les limites d'applicabilité.

Discussion des résultats

Etablissement, par corrélations chimiques, des configurations absolues des acides β -méthylcymantrénoyl α,α -diméthylpropioniques

Les configurations absolues en série du méthylcymantréne peuvent être déterminées sans ambiguïté, grâce à la connaissance de celle de l'acide méthyl-2-cymantrénoïque lévogyre, établie par étude aux rayons X [2]. Pour ceci, il suffit de relier à cet acide, par des réactions chimiques n'affectant pas la chiralité métallocénique, les dérivés du cymantréne dont on souhaite préciser la configuration absolue. La suite des transformations réalisées pour établir les configurations absolues des acides β -méthylcymantrénoyl α,α -diméthylpropioniques (+) I et (-) II [3] figure au Schéma 1.

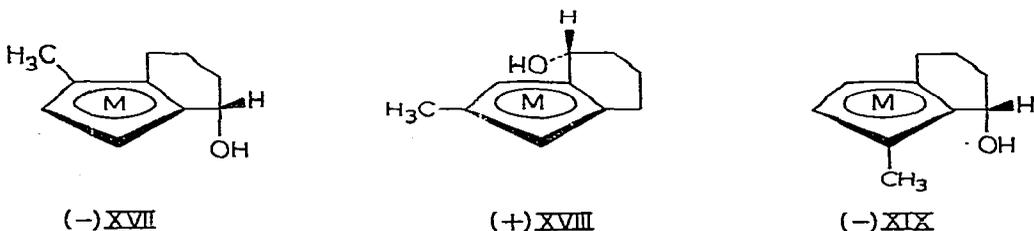
SCHEMA 1



encombrements respectifs des substituants du carbone fonctionnel; dès lors, on conçoit aisément que pour certaines molécules, métallo-céniques en particulier, cette notion soit difficile à préciser. Il était généralement admis, pour des alcools isologues de ceux envisagés dans ce travail, que le noyau métallo-cénique était plus encombrant que le cycle orthocondensé [9]. Divers auteurs ont toutefois signalé, tant en série benchrotrénique [10] que ferrocénique [11], des exemples où l'encombrement du noyau métallo-cénique n'est pas prépondérant. Il s'imposait donc de mettre à profit l'obtention possible d'alcools cymantréniques cycliques optiquement actifs, de configuration absolue connue, pour déterminer, de façon rigoureuse et pour la première fois en série cymantréni-que, les encombrements respectifs du carbone fonctionnel lors de l'application de la méthode de Horeau à ces alcools.

La réduction des cétones par le borohydrure de potassium n'affecte pas la chiralité métallo-cénique; de plus, cette réaction est stéréospécifique et la position endo de la fonction hydroxyle a été établie de façon non ambiguë en série racémique par étude des spectres IR, RMN et de masse [12]. Dans ces conditions la configuration d'un carbone porteur du groupement hydroxyle appartenant à un cycle orthocondensé à un noyau métallo-cénique est directement liée à la configuration métallo-cénique de la molécule. La connaissance de celle-ci permet donc de déduire des résultats du dédoublement cinétique partiel de l'anhydride phényl-2 butyrique par ces alcools l'importance relative des encombrements des substituants du carbone fonctionnel.

Série non diméthylée. Le dédoublement partiel de l'anhydride phényl-2 butyrique par les alcools (–) XVII, (–) XIX et (+) XVIII, respectivement issus des cétones (–) IX, (–) XI et (+) X permet d'isoler, en fin de réaction, des acides phénylbutyriques lévogyres pour les deux premiers, dextrogyre pour le dernier, correspondant respectivement à des configurations *R* et *S* (Tableau 2).



L'application de la méthode de Horeau à ces alcools de configuration connue conduit à adopter comme gros substituant le noyau cymantréni-que. Ce résultat confirme les hypothèses généralement adoptées en série métallo-cénique pour des alcools isologues, selon lesquelles l'encombrement du noyau métallo-cénique prévaut sur celui de la chaîne alicyclique non substituée en α du groupement fonctionnel.

Les différentes configurations sont rassemblées dans le Tableau 2.

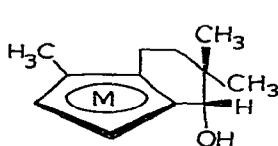
Série diméthylée. En série diméthylée en α de l'hydroxyle, il nous a semblé nécessaire de recouper entre eux les résultats relatifs aux couples d'énantiomères et nous avons appliqué la méthode de Horeau aux six alcools (+) et (–) XX, (+) et (–) XXI et (+) et (–) XXII, issus des couples des cétones énantiomères (+) et (–) XII, (+) et (–) XIII et (+) et (–) XIV.

TABLEAU 2

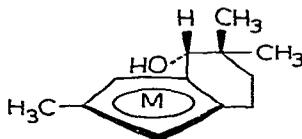
DEDOUBLEMENTS CINÉTIQUES PARTIELS RELATIFS AUX COMPOSÉS XVII—XXII

Alcool	Configuration métallocénique	Configuration cOH	Configuration acide phényl butyrique isolé	Rendement d'estérification	Rendement optique ^a
(-) XVII	R	S	R	100	45 ^b
(+) XVIII	S	R	S	100	43 ^b
(-) XIX	R	S	R	100	75 ^b
(-) XX	R	S	R	19	35
(+) XXI	S	R	S	30	41 ^b
(-) XXII	R	S	R	8	47 ^b
(+) XX	S	R	S	22	38 ^b
(-) XXI	R	S	R	25	39
(+) XXII	S	R	S	10	44

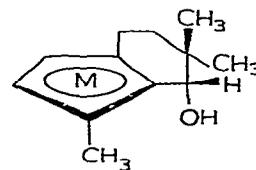
^a Pour les composés optiquement impurs. ^b Il s'agit des rendements relatifs à des puretés optiques de 100%, par correction des valeurs réelles sur la base de la connaissance des puretés optiques.



(-) XX



(+) XXI



(-) XXII

Les signes observés pour la rotation de l'acide phénylbutyrique isolé, cohérents entre eux (Tableau 2), permettent d'affirmer qu'en série cymanténique, pour la réaction envisagée, l'encombrement maximum est relatif au noyau cymanténique et non pas au groupement *gem*-diméthylé.

Les rendements optiques, précisés dans le Tableau 2, sont convenables et rendent compte des encombrements respectifs des substituants du carbone asymétrique. Il est, par exemple, intéressant de constater que les rendements optiques sont meilleurs en série non diméthylée qu'en série diméthylée, pour laquelle les encombrements du carbone fonctionnel sont moins différenciés. On note en outre le renforcement de l'encombrement représenté par le noyau cymanténique, substitué en position adjacente au cycle cyclohexénol, comme en témoignent les valeurs relatives aux (α -hydroxytétraméthylène)-1,2 méthyl-5 cymantènes (-) XIX, (-) XXII et (+) XXII, toutes supérieures à celles des isomères substitués en position 3 ou 4.

Les rendements d'estérification suscitent également quelques commentaires. En série diméthylée, ils sont faibles alors qu'en série non diméthylée, l'estérification est totale. Ceci s'explique bien sûr par les différences d'encombrement du carbone fonctionnel, l'encombrement étant maximum pour les isomères méthylés en position 5 sur le cycle cymanténique, pour lesquels le taux d'estérification est particulièrement faible.

Etudes dichroïques

Dans l'état actuel des connaissances, l'exploitation des résultats relatifs aux courbes de dichroïsme circulaire en série des métallocènes est particulièrement délicate. Cette méthode, tentante a priori pour des études de corrélation de configuration, doit en particulier être utilisée avec la plus grande prudence pour les composés à chaîne ouverte possesseurs d'une fonction cétonique en α du cycle métallocénique. Diverses études [4,13] révèlent ainsi des inversions des effets Cotton pour des composés de même chiralité; il nous semble important de préciser que, pour les composés dont les courbes présentent plusieurs bandes, les comparaisons concernent toujours la bande observée à une longueur d'onde voisine de 350 nm. Cette bande est en effet présente, soit unique, soit associée à d'autres, dans toutes les courbes de tels composés métallocéniques et a été attribuée par Göwal et Schlögl [14] au chromophore métallocénique influencé par le chromophore qui substitue le cycle. Les résultats cités dans la littérature (Tableau 3) portent sur un nombre trop restreint de composés pour que les anomalies apparentes puissent trouver leur explication. Nous avons pensé mettre à profit l'obtention de divers composés pour apporter une contribution à cette étude.

La comparaison des courbes relatives aux (α -oxotétraméthylène)-1,2 cymantènes, diméthylés (Fig. 1, Tableau 4) ou non (Tableau 3) étaye l'hypothèse émise par Göwal et Schlögl [14] sur l'existence de conformations privilégiées du groupe chromophore adjacent au noyau cymantrénique.

Pour tous ces composés de configuration absolue connue, on observe en effet que les cétones de même configuration présentent toutes des effets Cotton de même signe; or dans ces molécules, la conformation du chromophore est figée.

Il semble donc bien qu'à des conformations identiques du chromophore correspondent des effets Cotton de même signe. Les anomalies apparaissent seulement en chaîne ouverte pour laquelle diverses conformations du chromophore carbonylé sont envisageables. Les inversions signalées par Schlögl (Tableau 3) ne se retrouvent d'ailleurs pas dans la série considérée ici pour laquelle, si l'on compare successivement l'acide β -(méthyl-2 cymantrénoyl) α,α -diméthylpropionique (+) I à son isomère de la série 1,3 (+) II puis à son isomère 1,2 de la série non disubstituée (+) V, on constate qu'à des configurations identiques

TABLEAU 3

CONFIGURATION ET SIGNE DE L'EFFET COTTON POUR DIVERS DERIVES CYMANTRENIQUES

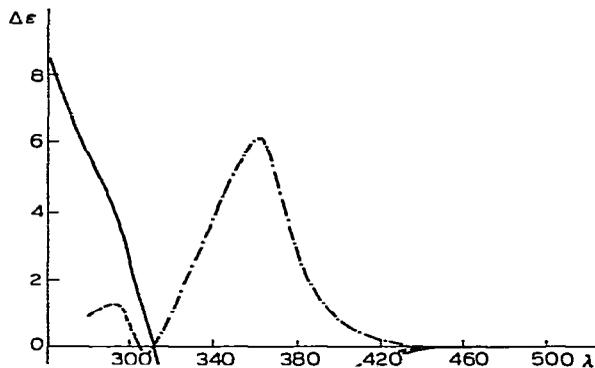
Composé	Configuration	Signe de
---------	---------------	----------

TABLEAU 4
 ABSORPTIONS DIFFERENTIELLES DICHROIQUES

Composé	Configuration métallocénique	λ (nm)	Absorption différentielle dichroïque
(+) I	R	345	+0.476
		305	+0.476
		280	-0.129
(+) II	R	355	+0.657
		252	-0.865
(+) V	R	340	+0.797
		303	+1.052
		275	-0.414
(-) XII	R	352	-2.772
(-) XIII	R	356	-8.046
(+) XIV	S	358	+5.829

correspondent des effets Cotton de même signe (Fig. 2).

L'interprétation de tous ces résultats doit tenir compte vraisemblablement des diverses conformations des chromophores carbonyles. Ces conformations peuvent résulter soit d'effets stériques soit de la répulsion dipôle-dipôle due à la forte interaction des moments partiels du noyau cymantrénique et du groupement acylé [15] c'est à dire essentiellement du greffon $Mn(CO)_3$ et du carbonyle. Dans cette hypothèse, il est nécessaire d'opter pour l'existence de conformations privilégiées du trépied, existence mise en évidence par des études RX [2,16,17]



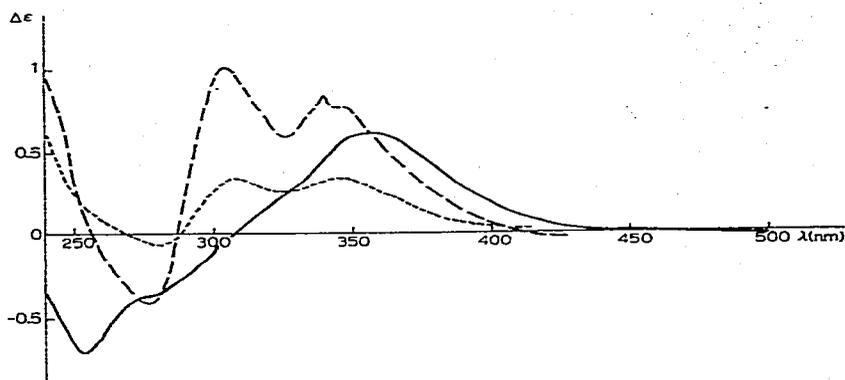


Fig. 2. Les courbes de dichroïsme circulaire des acides β -(méthyl-2 ou méthyl-3 cymantrénoyl) α,α -diméthylpropioniques (I et II) et de l'acide β -(méthyl-2 cymantrénoyl) propionique (V). - - - - (+) I, ——— (+) II, — · — · (+) V.

mais la transposition des résultats de l'état solide à l'état dissous ne peut se faire ex abrupto et l'absence de schémas conformationnels précis rend illusoire toute tentative de démonstration. Nous pensons toutefois, en conclusion de cette étude dichroïque, que cette hypothèse pourrait rendre compte de tous les résultats précédemment rapportés.

Partie expérimentale

Appareillage

Points de fusion: banc chauffant "Kofler" ($F > 60^\circ\text{C}$) ou bain de mercure ($F < 60^\circ\text{C}$). Chromatographie sur couche mince (CCM): support, gel de silice G. Merck, épaisseur 0.3 mm; éluant, mélange éther/éther de pétrole 1 : 2. Chromatographie préparative sur colonne: support, alumine acide désactivée [1]. Pouvoirs rotatoires: polarimètre Quick Roussel—Jouan, cellule 0.5 dm, température 25°C , longueur d'onde 589 nm, solvant (sauf mention spéciale) chloroforme Merck. Dichroïsme circulaire: pour les cétones, dichrographe Roussel—Jouan de modèle A, cuve 2 cm, sensibilité 15, concentrations voisines de 10^{-4} mol l^{-1} , pour les acides: dichrographe Roussel—Jouan de modèle B, cuve 1 cm, sensibilité 0.5, concentrations voisines de 2×10^{-3} mol l^{-1} ; solvant dioxanne. Analyses: Pour tous les composés dont la formule moléculaire est donnée, les résultats de l'analyse centésimale (C et H) s'écartent au maximum de $\pm 0.03\%$ de la théorie.

Dédoublément des acides méthylcyantrénoylpropioniques

Acides β -(méthyl-2 ou méthyl-3 cymantrénoyl) propioniques (+) V et (—) VI. L'acide (+) V ($[\alpha]_D^{25} +63^\circ$, c 1.45, éthanol), obtenu selon [3] est optiquement pur à 65%. Pour l'acide (—) VI, la cinchonidine a été substituée à la (—) α -phényléthylamine, utilisée par Schlögl [3]. Le sel obtenu après trois cristallisations dans l'acétonitrile, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{MnO}_6$, F. $98-106^\circ\text{C}$ ($[\alpha]_D^{25} -95^\circ$, c 1.23) conduit, après destruction du sel par HCl N, à l'acide (—) VI, ($[\alpha]_D^{25} -57^\circ$, c 3.66, éthanol), de pureté optique 66%.

Acides β -(méthyl-2 ou méthyl-3 cymantrénoyl) α,α -diméthylpropioniques I et II. Les acides dextrogyres (+) I et (+) II sont obtenus optiquement purs par

emploi de la cinchonidine, par cristallisations successives des sels de cette base avec les acides, jusqu'à pouvoir rotatoire constant ($[\alpha]_D^{25} -54^\circ$, *c* 1.11) pour le premier, $C_{19}H_{22}N_2O$, $C_{15}H_{17}MnO_6$, F. $164^\circ C$; ($[\alpha]_D^{25} -15^\circ$, *c* 1.21) pour le second, $C_{19}H_{22}N_2O$, $C_{15}H_{17}MnO_6$, H_2O , F. $144^\circ C$.

L'acide lévogyre (–) I est obtenu avec une pureté optique de 38% par épuisement du filtrat relatif à la cristallisation du sel de l'acide (+) I.

L'acide (–) II est accessible, optiquement pur à 72%, à partir du sel d'éphédrine de l'acide β -(méthyl-3 cymantrénoyl) α,α -diméthylpropionique, déjà enrichi en forme lévogyre, par cristallisation dans le mélange éther/acétonitrile 1 : 2. $C_{10}H_{15}NO$, $C_{15}H_{15}MnO_6$, F. $104-112^\circ C$ ($[\alpha]_D^{25} -50^\circ$, *c* 1.30).

Après cristallisation dans l'hexane Merck, on pour ces quatre acides de formule brute $C_{15}H_{15}MnO_6$ les caractéristiques suivantes: (+) I, F. $130^\circ C$ ($[\alpha]_D^{25} +55^\circ$, *c* 1.10); (–) I, F. $116-122^\circ C$ ($[\alpha]_D^{25} -21^\circ$, *c* 0.92); (+) II, F. $164^\circ C$ ($[\alpha]_D^{25} +84^\circ$, *c* 0.93); (–) II, F. $139-141^\circ C$ ($[\alpha]_D^{25} -60^\circ$, *c* 1.07).

Réduction des acides méthylcymantrénoylpropioniques

Le mode opératoire est celui déjà décrit en série racémique [1b], en remplaçant l'acide acétique par le xylène.

Acides β -(méthyl-2 ou -3 cymantrényl) butyriques $C_{13}H_{13}MnO_5$. (–) VII, F. $87-90^\circ C$ ($[\alpha]_D^{25} -20^\circ$, *c* 2.80); (–) VIII, F. $48-50^\circ C$ ($[\alpha]_D^{25} -16^\circ$, *c* 2.82).

Acides β -(méthyl-2 ou -3 cymantrényl) α,α -diméthylbutyriques $C_{15}H_{17}MnO_5$. (–) III, F. $85^\circ C$ ($[\alpha]_D^{25} -21^\circ$, *c* 1.21); (+) III, F. $76-80^\circ C$ ($[\alpha]_D^{25} +8^\circ$, *c* 1.54); (–) IV, F. $88-92^\circ C$ ($[\alpha]_D^{25} -2^\circ$, *c* 2.50); (+) IV, F. $98^\circ C$ ($[\alpha]_D^{25} +3^\circ$, *c* 2.42).

Cyclisation des acides méthylcymantrénylbutyriques

Ajouter goutte à goutte 500 mg d'acide dissous dans 15 ml de chlorure de méthylène à une solution bouillante de 1.25 g d'anhydride trifluoroacétique dans 10 ml de CH_2Cl_2 . Maintenir le milieu réactionnel à douce ébullition pendant 3 h, puis le verser après refroidissement, dans 250 ml d'eau. Étendre la solution organique par 100 ml d'éther, laver par 50 ml de KOH à 5%, puis à l'eau, et la sécher sur $MgSO_4$. Le traitement est ensuite identique à celui indiqué en série racémique [1b].

(α -Oxotétraméthylène)-1,2 méthyl-3, -4 ou -5 cymantrénes. (–) IX ($[\alpha]_D^{25} -300^\circ$, *c* 1.61); (+) X ($[\alpha]_D^{25} +298^\circ$, *c* 0.66); (–) XI ($[\alpha]_D^{25} -277^\circ$, *c* 0.83).

(α -Oxo β,β -diméthyltétraméthylène)-1,2 méthyl-3, -4 ou -5 cymantrénes $C_{15}H_{15}MnO_4$. (–) XII, F. $70^\circ C$ ($[\alpha]_D^{25} -320^\circ$, *c* 0.61), R_f * 0.54; (+) XII, F. $60^\circ C$ ($[\alpha]_D^{25} +87^\circ$, *c* 0.46); (+) XIII, F. $104^\circ C$ ($[\alpha]_D^{25} +347^\circ$, *c* 0.76); (–) XIII, F. $116^\circ C$ ($[\alpha]_D^{25} -527^\circ$, *c* 0.41), R_f 0.72; (–) XIV, F. $95^\circ C$ ($[\alpha]_D^{25} -258^\circ$, *c* 0.72); (+) XIV, F. $102^\circ C$ ($[\alpha]_D^{25} +388^\circ$, *c* 0.54), R_f 0.49.

Réduction selon Clemmensen des cétones (–) IX, (+) X et (–) XI

Le mode opératoire est identique à celui utilisé pour les acides cétones, le xylène étant toutefois remplacé par du benzène. Les produits de réduction sont des huiles dont les pouvoirs rotatoires ont été mesurés immédiatement après purification par chromatographie couche épaisse (éluant: hexane Merck).

Tétraméthylène-1,2 méthyl-3, -4 ou -5 cymantrénes. (–) XV ($[\alpha]_D^{25} -7^\circ$, *c*

* L'éluant utilisé pour la détermination des R_f des cétones est le benzène anhydre.

TABLEAU 5

DEDOUBLEMENT CINÉTIQUE PARTIEL DE L'ANHYDRIDE PHÉNYL-2 BUTYRIQUE SELON HOREAU ET KAGAN [7]

Alcool de départ	Poids de l'échantillon (mg)	Poids d'anhydride (mg)	Volume NaOH N/10 (ml)	Rotation lue
(-) XVII	36.2	516.4	32.1	-0.050°
(+) XVIII	76.4	487.6	28.6	+0.102°
(-) XIX	43.1	516.4	31.7	-0.116°
(-) XX	50.9	551	35.25	-0.032°
(+) XXI	181.2	564.9	34.75	+0.137°
(-) XXII	48.1	234.2	15.00	-0.012°
(+) XX	32.6	354	20.55	+0.008°
(-) XXI	71.5	507.6	32.20	-0.067°
(+) XXII	69.6	273.5	17.45	+0.028°

5.00), R_f 0.68; XVI ($[\alpha]_D^{25}$ 0°, c 7.12), R_f 0.75; (+) XV ($[\alpha]_D^{25}$ +7°, c 6.81), R_f 0.68.

Diméthylation des cétones (-) IX, (+) X et (-) XI

Le mode opératoire est ici encore analogue à celui décrit en série racémique [1b]. Il mène aux composés (-) XII', (+) XIII', (-) XIV' qui sont identiques aux cétones (-) XII, (+) XIII et (-) XIV (même signe du pouvoir rotatoire).

(α -Oxo β,β -diméthyltétraméthylène)-1,2 méthyl-3, -4 ou -5 cyantrènes.
(-) XII' ($[\alpha]_D^{25}$ -217°, c 0.70; (+) XIII' ($[\alpha]_D^{25}$ +337°, c 0.52); (-) XIV' ($[\alpha]_D^{25}$ -248°, c 0.60).

Réduction des (α -oxotétraméthylène)-1,2 cyantrènes par KBH_4

Dissoudre 1 g de cétone dans 50 ml de méthanol; ajouter à cette solution 20 ml d'eau et 2 g de KBH_4 . Abandonner le mélange réactionnel à température ambiante pendant 2 h. Après dilution par environ 200 ml d'eau, procéder à une extraction à l'éther, laver et sécher sur carbonate de potassium.

(α -Hydroxytétraméthylène)-1,2 méthyl-3, -4 ou -5 cyantrènes $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{MnO}_4$.
(-) XVII ($[\alpha]_D^{25}$ -15°, c 3.62); (+) XVIII ($[\alpha]_D^{25}$ +23°, c 4.31); (-) XIX ($[\alpha]_D^{25}$ -17°, c 7.64).

(α -Hydroxy β,β -diméthyltétraméthylène)-1,2 méthyl-3, -4 ou -5 cyantrènes $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{MnO}_4$. (-) XX, F. 44°C ($[\alpha]_D^{25}$ -25°, c 1.74); (+) XX, F. 40°C ($[\alpha]_D^{25}$ +7°, c 4.60); (+) XXI, F. 63°C ($[\alpha]_D^{25}$ +48°, c 1.42); (-) XXI, F. 68°C ($[\alpha]_D^{25}$ -77°, c 1.02); (-) XXII, F. 80°C ($[\alpha]_D^{25}$ -22°, c 1.33); (+) XXII, F. 85°C ($[\alpha]_D^{25}$ +33°, c 1.10).

Dédoublément cinétique partiel de l'anhydride phényl-2 butyrique

Il a été effectué selon la méthode mise au point par Horeau et Kagan [7], en opérant avec un large excès d'anhydride comme l'indique le Tableau 5.

Etudes dichroïques

Voir le Tableau 4.

Bibliographie

- 1 (a) R. Dabard et M. Le Plouzennec, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 3594; (b) M. Le Plouzennec et R. Dabard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 3600.
- 2 M.A. Bush, T.A. Dullforce et G.A. Sim, *Chem. Commun.* (1969) 1491.
- 3 M. Le Plouzennec et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) C33.
- 4 H. Göwal et K. Schlägl, *Monatsh. Chem.*, 99 (1968) 267.
- 5 K. Schlägl, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 6 (1966) 479.
- 6 J. Besançon et J. Tirouflet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 861.
- 7 A. Horeau et H.B. Kagan, *Tetrahedron*, 20 (1964) 2431.
- 8 H. Falk et K. Schlägl, *Monatsh. Chem.*, 96 (1965) 276.
- 9 K. Schlägl dans N. Allinger et E.L. Eliel (Eds.), *Topics in Stereochemistry*, Vol. 1. Interscience Publishers, New-York, 1967. p. 70.
- 10 G. Jaouen, Thèse, Rennes, (1973) p. 91.
- 11 B. Gautheron et R. Broussier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 3636.
- 12 M. Le Plouzennec et R. Dabard, *C.R. Acad. Sci. Paris. Sér. C.* 269 (1969) 57.
- 13 G. Jaouen et R. Dabard, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 43.
- 14 H. Göwal et K. Schlägl, *Monatsh. Chem.*, 98 (1967) 2302.
- 15 H. Falk et G. Haller, *Monatsh. Chem.*, 98 (1967) 2290.
- 16 A.F. Berndt et R.E. Marsh, *Acta Crystallogr.* 16 (1963) 118.
- 17 T.L. Khotsyanova, S.I. Kuznetsov, E.V. Bryukhova et Yu.V. Makarov, *J. Organometal. Chem.*, 88 (1975) 351.
- 18 D. Astruc, R. Dabard et M.L. Martin, à paraître.