

SYNTHESE ET PROPRIETES CATALYTIQUES DE QUELQUES COMPLEXES RHODIUM—(+)-DIOP

YVES CHAUVIN, DOMINIQUE COMMEREUC * et ROBERT STERN

Institut Français du Pétrole, 1 et 4, Avenue de Bois-Préau 92506 Rueil-Malmaison Cédex (France)

(Reçu le 5 septembre 1977)

Summary

The reaction of $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ with (+)-DIOP in benzene as solvent leads to isolation of the new compound $[\text{RhCl}(\text{DIOP})(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ which is highly air-sensitive even in the solid state and gives an oxidized complex which can be reactivated in the presence of hydrogen. Carbon monoxide transforms it into the carbonyl complex $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{DIOP})$, while a non-coordinating anion in alcoholic medium leads to the cationic complex: $\text{Rh}(\text{DIOP})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2^+\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$.

The catalytic properties of these complexes in the asymmetric hydrogenation reaction have been tested. Optical rotation measurements were made under various conditions, and allowed some assumptions about the equilibria which exist in the hydrogenation reaction medium.

Résumé

La réaction du complexe $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ avec la (+) DIOP en milieu benzénique a permis d'isoler un complexe répondant à la formule $[\text{RhCl}(\text{DIOP})(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$. Très sensible à l'air, même à l'état solide, ce complexe conduit à un composé oxydé qui peut être réactivé par l'hydrogène. L'oxyde de carbone le transforme en complexe carbonyle $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{DIOP})$, tandis qu'un anion non-coordinant en milieu alcoolique donne le complexe cationique: $\text{Rh}(\text{DIOP})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2^+\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$. Les propriétés catalytiques de ces complexes en hydrogénation asymétrique ont été testées. Des mesures de pouvoir rotatoire dans diverses conditions ont permis d'avancer quelques hypothèses concernant les équilibres existant dans les conditions d'hydrogénation.

L'activité catalytique et l'énantiosélectivité de complexes du rhodium préparés in situ à partir de composés précurseurs tels que $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ ou $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{COD})_2$ (où COD est cyclooctadiène-1,5), associés à la DIOP (isopropyl-

dène-2,3-dihydroxy-2,3-bis(diphénylphosphino)-1,4-butane) comme ligand chiral, ont été mises en évidence depuis quelques années dans diverses réactions comme l'hydrogénation [1], l'hydroformylation [2], l'hydrocarboxylation [3] ou l'hydrosilylation [4] de composés insaturés.

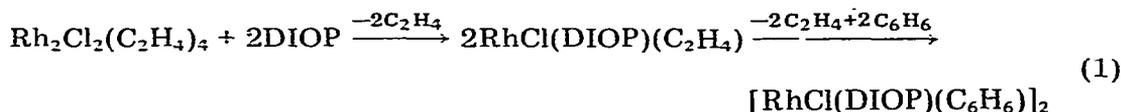
Cependant, si dans certaines conditions il a été possible d'isoler des complexes de nature cationique contenant le rhodium et la DIOP [1c,5], on n'a jamais décrit jusqu'à présent la synthèse et la caractérisation de complexes rhodium DIOP neutres, analogues du complexe de Wilkinson [6]. Par comparaison avec ce type de complexe, on a attribué au composé préparé in situ la formule hypothétique $\text{RhCl}(\text{DIOP})$. On a même discuté et proposé des modèles permettant de prédire la chiralité des produits obtenus par hydrogénation, sur la base de la formulation précédente [7].

Au cours de recherches visant l'isolement d'un complexe du rhodium porteur à la fois de la DIOP et d'un précurseur insaturé d' α -amino-acide, nous avons pu préparer et caractériser pour la première fois un complexe neutre rhodium-DIOP. Nous en décrivons ici la synthèse et les transformations, ainsi que quelques propriétés catalytiques.

Résultats et discussion

Synthèse et transformations des complexes rhodium—DIOP

Lorsqu'on mélange en solution benzénique, à l'abri de l'air, le complexe $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ avec la (+) DIOP en présence d'éthylène, on obtient rapidement une solution de couleur rouge intense. Après concentration sous vide, addition de pentane et refroidissement, il est possible d'isoler des cristaux de couleur rouge-orange, répondant à la formule $[\text{RhCl}(\text{DIOP})(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$. La stoechiométrie de la réaction est vraisemblablement décrite par l'éq. 1.



Ce complexe est extrêmement sensible à l'air, même à l'état solide. La structure dimère est déduite de la mesure de la masse moléculaire par cryoscopie. Le spectre de RMN est en accord avec la formule proposée.

Après un séjour à l'air à l'état solide, les cristaux prennent une coloration brun foncé. Leur analyse élémentaire est peu reproductible, bien que l'on ait pu obtenir dans certains cas une formule correspondant à: $[\text{RhCl}(\text{DIOP})(\text{O}_2)]_n$. Cependant, la présence d'oxygène coordonné au rhodium n'a pas pu être mise en évidence en infra-rouge. La bande caractéristique dans la région $850\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ [8], souvent peu intense, est ici absente. L'évolution du complexe est tout-à-fait similaire en présence d'oxygène pur. Il reste par contre inchangé en présence d'azote.

On connaît la multiplicité des produits qu'il est possible d'obtenir par action de l'oxygène sur les complexes rhodium—phosphine [8,9]. Cependant, dans le cas présent, il ne semble pas que l'oxygène attaque la diphosphine, puisque les propriétés catalytiques du produit oxygéné sont pratiquement identiques à celles du complexe $[\text{RhCl}(\text{DIOP})(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$, comme on le verra dans le paragraphe sui-

vant. L'action de l'oxygène paraît donc réversible, au moins en présence d'hydrogène. Un tel phénomène a déjà été observé par James [10].

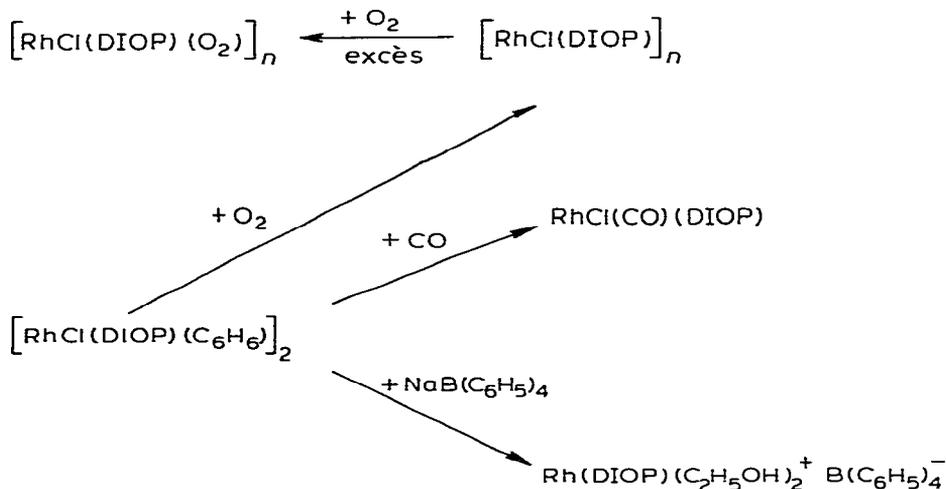
Il semble que la transformation du complexe initial en produit oxygéné passe par une étape de décoordination du benzène. En effet, après un séjour à l'air très bref, les cristaux orange obtenus répondent à la formule $[\text{RhCl}(\text{DIOP})]_n$.

Au contraire, l'action de l'air sur le complexe $[\text{RhCl}(\text{DIOP})(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ en solution benzénique doit conduire à un produit différent de celui obtenu en phase solide, car, bien qu'aucun complexe défini n'ait pu être isolé, la solution ne présente plus aucune activité catalytique. On verra en outre dans la suite que les pouvoirs rotatoires des composés oxydés en phase solide ou en solution sont nettement différents.

Cette différence de comportement en présence d'oxygène peut s'expliquer par l'hypothèse suivante. En phase solide, les ponts chlore existant dans le complexe initial ne sont sans doute pas coupés et l'oxygène ne peut alors que se coordonner séparément sur chaque atome de rhodium. Au contraire, en solution benzénique, il est très vraisemblable que le complexe $[\text{RhCl}(\text{DIOP})(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ existe, au moins en partie, sous forme monomère. Il est alors possible de faire un complexe comportant des ponts dioxygène, tel que celui décrit par Bennett [9d], sans doute beaucoup plus stable vis-à-vis de l'hydrogène.

Le complexe $[\text{RhCl}(\text{DIOP})(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ réagit avec l'oxyde de carbone, soit à l'état solide, soit en solution, pour donner le complexe carbonyle: $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{DIOP})$, déjà décrit par Pino [11].

Enfin, mis en présence de $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ en milieu éthanolique, le complexe $[\text{RhCl}(\text{DIOP})(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ donne un produit cristallin de couleur rougeâtre identifié comme étant: $\text{Rh}(\text{DIOP})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2^+ \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$. Des structures analogues ont été isolées par Kagan [1c].

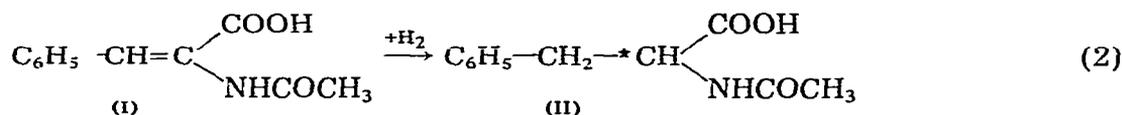


Le Schéma 1 illustre les différentes transformations que nous venons de décrire.

Hydrogénation de l'acide α -acétamidocinnamique

Les complexes décrits dans le paragraphe précédent ont été utilisés comme catalyseurs de l'hydrogénation asymétrique de l'acide α -acétamido cinnamique en

N-acétylphénylalanine (éq. 2).



Les résultats sont exposés dans le Tableau 1, et ne sont pas très différents entre le complexe isolé $[\text{RhCl}(\text{DIOP})(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ et le complexe préparé in situ (voir note d du Tableau 1).

Le complexe $[\text{RhCl}(\text{DIOP})(\text{O}_2)]_n$, résultant du contact de l'air avec $[\text{RhCl}(\text{DIOP})(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ à l'état solide, présente une activité surprenante. Il est en effet bien connu que la présence d'air désactive généralement ce type de catalyseurs. Les résultats obtenus sont pratiquement identiques à ceux du complexe non oxygéné. On doit ainsi admettre que la nature du complexe catalytique est la même, et que l'oxygène a été déplacé ou réduit par l'hydrogène dans le complexe.

Au contraire, le contact de l'air avec une solution du complexe $[\text{RhCl}(\text{DIOP})(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ détruit définitivement toute activité catalytique dans la réaction d'hydrogénation.

Le complexe carbonyle $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{DIOP})$ montre une activité et une sélectivité plus faibles. On sait cependant que le complexe analogue avec la triphénylphosphine est un très mauvais catalyseur d'hydrogénation [12].

Nous avons observé d'autre part que l'addition d'un équivalent de triphénylphosphine par rhodium au complexe $[\text{RhCl}(\text{DIOP})(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ diminue fortement son activité, et donne un rendement optique égal à 66% seulement, comme dans le cas du complexe carbonyle.

Nous avons constaté en outre, au cours de travaux relatifs à la télomérisation du butadiène avec le méthanol ou avec la pipéridine en présence de complexes palladium-DIOP [13b], que la DIOP présentait un pouvoir chélatant assez faible.

Ces trois observations jointes suggèrent qu'en présence d'un ligand à fort pouvoir coordinant, une position de coordination vacante autour du rhodium, et nécessaire à l'hydrogénation, est créée par la décooordination partielle de la DIOP qui devient ainsi monodentée.

TABLEAU 1

HYDROGENATION DE L'ACIDE α -ACETAMIDOCINNAMIQUE

Catalyseur	Temps de demi-hydrogénation (min)	Rendement optique ^b (%)
$[\text{RhCl}(\text{DIOP})(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ ^a	11	84.4
$[\text{RhCl}(\text{DIOP})(\text{O}_2)]_n$ ^a	13	82.2
$\text{RhCl}(\text{CO})(\text{DIOP})$ ^a	52	66.4
$\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{cyclooctène})_4 + 2 \text{DIOP}$ ^c	20 ^d	81.1

^a Complexe $\text{Rh}-(+)$ DIOP 0.01 g; acide α -acétamidocinnamique 5 g; solvant $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1/1); T 50°C; $p(\text{H}_2)$ 10 bars. ^b Calculé en prenant pour la (+) *N*-acétyl (*S*)-phénylalanine: $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 46^\circ$ [1c]. ^c D'après [1b]; $[\text{Rh}]$ 3 mM; DIOP/Rh 1/1; T 25°C; $p(\text{H}_2)$ 1.1 bar; solvant $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1/2). ^d Dans des conditions identiques à ^a les activités sont comparables à celles du complexe isolé [13a].

Ceci peut se produire, soit sur le complexe initial de rhodium(I), soit sur le complexe dihydrure de rhodium(III) après addition de l'hydrogène.

La structure du complexe Ir(DIOP)(COD)Cl [14] qui a été prise comme modèle des complexes rhodium-DIOP, montre que les deux atomes de phosphore de la DIOP ne sont pas équivalents, ce qui vient à l'appui de l'hypothèse que nous proposons.

Dans ces conditions, la décooordination partielle de la DIOP entraîne ipso facto une diminution de la rigidité autour du rhodium, d'où la baisse de rendement optique observée.

Etude du pouvoir rotatoire des complexes rhodium-(+) DIOP

La mesure du pouvoir rotatoire d'un complexe est une grandeur extrêmement sensible à toute modification de l'environnement du métal dans le complexe, comme on le voit dans la première partie du Tableau 2. En présence d'oxygène par exemple, $[\alpha]_D^{25}$ est égal à -8.3° ou à $+50^\circ$, selon que l'addition d'oxygène a eu lieu, respectivement en phase solide ou en phase liquide. Ceci indique que la nature du complexe est profondément différente, ainsi que nous l'avons proposé dans le premier paragraphe. Le complexe ionique $\text{Rh}[(+)\text{DIOP}](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2^+ \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ présente un pouvoir rotatoire de $+13.1^\circ$ (acétone, c 0.26).

Nous avons tenté de mettre à profit la sensibilité de cette mesure pour obtenir des informations concernant les divers équilibres en présence dans le milieu où se fait l'hydrogénation asymétrique de l'acide α -acétamidocinnamique (I).

La deuxième partie du Tableau 2 montre qu'en l'absence d'hydrogène, le complexe initial $[\text{RhCl}[(+)\text{DIOP}](\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ a un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D^{25} -41.7^\circ$ dans le solvant $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1/1 v/v, c 0.14), utilisé comme milieu réactionnel pour l'hydrogénation.

L'introduction de l'acide I ne produit qu'une faible modification de $[\alpha]_D^{25}$, ce qui peut être l'indice d'une interaction faible. De même l'introduction du produit de l'hydrogénation, c'est-à-dire la (+) *N*-acétyl (*S*) phénylalanine (II) donne une valeur de $[\alpha]_D^{25}$ identique à celle du complexe initial, après correction de la valeur expérimentale pour la contribution de II supposée libre dans le milieu. Ceci indique que, là encore, l'interaction est faible, sinon tout-à-fait nulle.

La mise en atmosphère d'hydrogène de la solution initiale s'accompagne d'un changement très net de $[\alpha]_D^{25}$, qui passe à -18.7° . L'addition de II entraîne

TABLEAU 2
MESURE DES POUVOIRS ROTATOIRES

Réactif	$[\alpha]_D^{25}$	Réactif	$[\alpha]_D^{25}$
Solution initiale ^a	-52.5	Solution initiale ^b	-41.7
+ H ₂	-46.7	+ I ^c	-46
+ C ₂ H ₄	-24.4	+ (+) II ^d	-41.7
+ O ₂ (solution)	+50	+ H ₂	-18.7
[RhCl(DIOP)(O ₂)] _n	-8.3	+ H ₂ + (+) II	-31.6
		+ H ₂ + I	+73.3

^a Complexe $[\text{RhCl}[(+)\text{DIOP}](\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ dans le benzène, c 0.28. ^b Complexe $[\text{RhCl}[(+)\text{DIOP}](\text{C}_6\text{H}_6)]_2$ dans un mélange benzène/éthanol (1/1 v/v), c 0.14. ^c I, acide acétamidocinnamique, c 0.625. ^d II, acétyl-phénylalanine, c 0.625.

ensuite une modification supplémentaire de $[\alpha]_D^{25}$. Il semble donc qu'en présence d'hydrogène II puisse se coordiner au rhodium.

On observe un changement de $[\alpha]_D^{25}$, donc de la structure du complexe, encore bien plus important lorsque ce dernier est mis en présence à la fois d'hydrogène et du réactif I. $[\alpha]_D^{25}$ passe alors de -41.7° à $+73.3^\circ$ au bout de 2 min seulement. La présence d'hydrogène apparaît donc comme essentielle à la coordination du substrat.

On pourrait remarquer enfin que, hormis la solution oxydée du complexe initial, toutes les espèces neutres présentent, avec la (+) DIOP, des pouvoirs rotatoires négatifs. Seuls le complexe ionique et la solution catalytique ont des $[\alpha]_D^{25}$ positifs. Le solvant est cependant de nature différente dans les deux cas. Il serait hasardeux d'avancer cette observation comme un argument en faveur d'une structure ionique de l'espèce catalytique.

Conclusion

Nous avons pu isoler et caractériser quelques complexes issus du système rhodium—DIOP. En particulier, la mise en contact du complexe $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ et de la DIOP donne un complexe de formule: $[\text{RhCl}(\text{DIOP})(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$.

Les propriétés catalytiques de ce complexe sont voisines de celles du catalyseur préparé in situ, dans la réaction d'hydrogénation asymétrique de l'acide α -acétamidocinnamique. Le complexe, bien que très sensible à l'air, voit son activité restaurée sous hydrogène, pourvu que le contact avec l'air n'ait eu lieu qu'en phase solide, et non en solution.

Enfin, la mesure du pouvoir rotatoire des solutions catalytiques a permis d'avancer quelques hypothèses concernant les conditions dans lesquelles réactif et produit de l'hydrogénation se coordinent au rhodium.

Partie expérimentale

Réactifs et solvants

Les solvants utilisés pour les synthèses, et comme milieu réactionnel pour l'hydrogénation, sont séchés, distillés et conservés sous atmosphère d'argon.

Le complexe précurseur $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ est préparé selon Cramer [15]. La (+) DIOP a été préparée d'après Kagan [1b]. L'acide α -acétamidocinnamique est d'origine commerciale (Fluka), et a été utilisé tel quel.

Préparation de $[\text{RhCl}(\text{DIOP})(\text{C}_6\text{H}_6)]_2$

Dans un ballon purgé avec de l'éthylène, on introduit 0.227 g du complexe $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_4$ et 0.58 g de (+) DIOP. On dissout l'ensemble dans 30 ml de benzène en maintenant un bullage d'éthylène à travers la solution. On obtient ainsi une solution rouge intense. Après 30 min à température ambiante, on cesse le bullage d'éthylène, et on concentre sous vide à 10 ml. On ajoute alors du pentane jusqu'à amorcer un début de précipitation, et on place le mélange au réfrigérateur (-5° à -15°) pendant 48 h. On obtient ainsi une solution rouge pâle et des cristaux rouge vif, qui sont séparés par décantation ou par filtration et séchés sous vide, après quoi leur coloration est rouge orangée. Rdt. 0.647 g soit 77.5%. Les cristaux sont extrêmement sensibles à l'air et doivent être manipulés

sous argon. Spectre RMN (δ , ppm) (C_6D_6 , réf. HMDS): 1.2 (s, CH_3); 2.6 (CH_2); 4.2 (CH); 7.2 (C_6H_5); 7.3 (s, C_6H_6); DIOP/ C_6H_6 1/1. Analyse: Trouvé: C, 61.20; H, 5.55. $C_{74}H_{76}O_4P_4Cl_2Rh_2$ calc.: C, 62.14; H, 5.32%. Masse moléculaire par cryoscopie dans C_6H_6 . Trouvé: 1455, calc. pour la formule dimère: 1429.

Réaction à l'air de $[RhCl(DIOP)(C_6H_6)]_2$

Lorsqu'on introduit de l'air pendant un bref instant sur le complexe cristallisé $[RhCl(DIOP)(C_6H_6)]_2$ et qu'on le replace ensuite sous argon, sa coloration a viré au brun-rouge. Son analyse correspond à la formule: $[RhCl(DIOP)]_n$. Analyse: Trouvé: C, 58.57; H, 5.07. $C_{31}H_{32}O_2P_2ClRh$ calc.: C, 58.44; H, 5.03%.

Après un séjour plus prolongé à l'air (plusieurs heures), les cristaux sont devenus brun foncé, et répondent à la formule: $[RhCl(DIOP)(O_2)]_n$.

Analyse: Trouvé: C, 55.63; H, 5.01. $C_{31}H_{32}O_4P_2ClRh$ calc.: C, 55.64; H, 4.78%.

Préparation de $Rh(DIOP)(C_2H_5OH)_2^+B(C_6H_5)_4^-$

On introduit dans un ballon purgé à l'argon 0.261 g du complexe $[RhCl(DIOP)(C_6H_6)]_2$, puis 0.125 g de $NaB(C_6H_5)_4$. On injecte 25 ml d'éthanol et on agite à température ambiante. $NaB(C_6H_5)_4$ se dissout rapidement, le complexe plus lentement. On obtient alors une solution orange, puis après quelques minutes apparaît un précipité brun-orange. Après 10 min, l'aspect du précipité change brusquement, sa quantité augmente et sa couleur devient rouge-brique clair. On laisse réagir en agitant encore pendant 3 h, puis on filtre. Le précipité microcristallin est lavé à l'alcool et séché sous vide. Rdt. 0.277 g, soit 75%. Le produit est stable à l'air, au moins pour quelques heures. Analyse: Trouvé: C, 71.10; H, 5.75. $C_{59}H_{64}O_4P_2BRh$ calc.: C, 70.73; H, 6.39%.

Hydrogénation de l'acide α -acétamidocinnamique

Les hydrogénations sont effectuées à 50°C sous 10 bars d'hydrogène dans un réacteur de type "Grignard" en acier inoxydable.

La solution catalytique est préparée séparément sous argon en dissolvant 10 mg du complexe de rhodium dans 5 ml de benzène. L'acide α -acétamidocinnamique est introduit sous forme de solution dans l'éthanol (5 g dans 50 ml). L'ordre d'addition est le suivant: solution de l'acide (50 ml), benzène (45 ml), solution catalytique (5 ml).

La réaction est suivie par la diminution de la pression d'hydrogène. Le produit de réaction récupéré est traité selon la méthode décrite par Kagan [1b]. La conversion est déterminée par analyse RMN de l'acide récupéré.

Mesure des pouvoirs rotatoires

Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés avec un micropolarimètre Jouan, en utilisant une cuve thermostatée de 0.5 dm, modifiée pour permettre le remplissage et la mesure en atmosphère contrôlée (argon, éthylène, hydrogène, etc.).

Dans les essais en présence de *N*-acétyl phénylalanine (II), on a tenu compte de la contribution apportée par II en faisant une mesure à blanc sur II seul. On a alors admis que:

$$(\alpha)_{\text{complexe Rh}} = (\alpha)_{\text{exp}} - (\alpha)_{\text{II}}$$

Si le $[\alpha]_D^{25}$ calculé à partir de α ainsi déterminé est identique au $[\alpha]_D^{25}$ mesuré pour le complexe isolé sans II, c'est que II ne se coordine pas au rhodium. Dans le cas contraire, c'est l'indice d'une coordination, mais dont on ne peut pas chiffrer l'avancement.

Remerciements

Nous remercions vivement le Prof. Kagan des nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eues avec lui. Nous remercions également MM. Baumgartner et Hirschauer pour leur collaboration.

Bibliographie

- 1 (a) T.P. Dang et H.B. Kagan, *Chem. Commun.*, (1971) 481; (b) H.B. Kagan et T.P. Dang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6429; (c) T.P. Dang, J.C. Poulin et H.B. Kagan, *J. Organometal. Chem.*, 91 (1975) 105; (d) H.B. Kagan, N. Langlois et T.P. Dang, *J. Organometal. Chem.*, 90 (1975) 353; (e) W.R. Cullen, A. Fenster et B.R. James, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 10 (1974) 167.
- 2 (a) M. Tanaka, Y. Ikeda et I. Ogata, *Chem. Lett.*, (1975) 1115. (b) G. Consiglio, C. Botteghi, C. Salomon et P. Pino, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 663; (c) R. Stern, A. Hirschauer et L. Sajus, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 3247.
- 3 C. Botteghi, G. Consiglio et P. Pino, *Chimia*, 27 (1973) 477.
- 4 (a) I. Ojima et T. Kogure, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 1889; (b) I. Ojima, T. Kogure et M. Kumagai, *J. Org. Chem.*, 42 (1977) 1671; (c) W. Dumont, J.C. Poulin, T.P. Dang et H.B. Kagan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8295.
- 5 (a) R. Glaser, S. Geresh et J. Blumenfeld, *J. Organometal. Chem.*, 112 (1976) 355; (b) D. Sinou et H.B. Kagan, *J. Organometal. Chem.*, 114 (1976) 325.
- 6 J.A. Osborn, F.J. Jardine, J.F. Young et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1966) 1711.
- 7 R. Glaser, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 2127.
- 8 J.S. Valentine, *Chem. Rev.*, 73 (1973) 235.
- 9 (a) R.L. Augustine et J.F. van Peppen, *Chem. Commun.*, (1970) 498; (b) T.E. Nappier et D.W. Meek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 306; (c) H.L.M. van Gaal, E.G. Moers et J.J. Steggerda, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) C43, (d) M.J. Bennett et P.B. Donaldson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3307; (e) G.L. Geoffry et M.E. Keeney, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 205.
- 10 B.R. James et F.T.T. Ng, *Chem. Commun.*, (1970) 908.
- 11 C. Salomon, G. Consiglio, C. Botteghi et P. Pino, *Chimia*, 27 (1973) 215.
- 12 B.R. James, *Homogeneous Hydrogenation*, John Wiley, 1973, p. 257.
- 13 (a) A. Hirschauer et R. Stern, résultats inédits; (b) Y. Chauvin et D. Commereuc, résultats inédits.
- 14 S. Brunie, J. Mazan, N. Langlois et H.B. Kagan, *J. Organometal. Chem.*, 114 (1976) 225.
- 15 R. Cramer, *Inorg. Chem.*, (1962) 722.