

Journal of Organometallic Chemistry, 139 (1977) 271–277
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

STEREOCHIMIE DE L'ACTION DES ORGANOMAGNESIENS ET DES ORGANOLITHIENS SUR LES DIMETHYL-1,2 ALCOXY-1 SILACYCLOBUTANES *

JACQUES DUBAC, PIERRE MAZEROLLES * et PIERRE FAGOAGA

Laboratoire des Organométalliques, Université P. Sabatier, 118 route de Narbonne, 31077-Toulouse Cédex (France).

(Reçu le 31 mai 1977)

Summary

The reaction of organomagnesium and organolithium compounds (alkyl, aryl, allyl and benzyl derivatives) with 1,2-dimethyl-1-alkoxy-1-silacyclobutanes proceeds with retention of configuration at the silicon atom. Stereochemical results are discussed in terms of the S_N2-Si mechanism. The proposed configurations are supported by 1H and ^{13}C NMR data.

Résumé

La réaction des dérivés organomagnésiens et lithiens (aliphatiques, aryliques, allyliques, benzyliques) avec les diméthyl-1,2 alcoxy-1 silacyclobutanes a lieu avec rétention de configuration au niveau du silicium. Les résultats stéréochimiques sont discutés à l'aide d'un mécanisme S_N2-Si . La spectroscopie RMN ^{13}C et 1H confirme les configurations proposées.

Les facteurs électroniques et stériques paraissent déterminants dans les processus réactionnels impliquant l'atome de silicium [2,3]. Plusieurs auteurs ont abordé la synthèse de nouveaux composés non aromatiques dérivés du silacyclobutane [4,5], du sila (ou germa) cyclopentane [6,7], et du silacyclohexane [8], permettant d'analyser la stéréochimie des réactions de substitution au niveau des atomes de silicium ou de germanium. Une orientation très marquée de la stéréochimie des réactions de substitution vers la rétention de configuration de l'atome de silicium a été observée dans la série des silacyclobutanes, en particulier lors de la fluoration du diméthyl-1,3 t-butoxy-1 silacyclobutane [4d], et de la réduction par $LiAlH_4$ du diméthyl-1,2 chloro-1 silacyclobutane [5]. L'alcoolyse et l'aminolyse de plusieurs chloro-1 silacyclobutanes diversement substitués

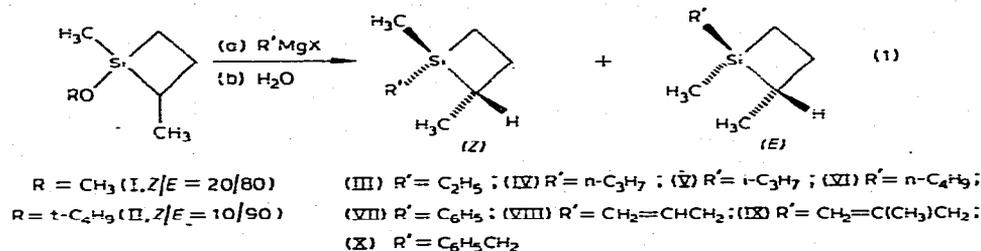
* Note préliminaire voir réf. [1].

étant stéréosélectives [4a,c], les rapports d'isomères géométriques résultant de ces substitutions n'ont aucune signification quant au processus stéréochimique réellement mis en jeu.

Nous avons jugé intéressant de poursuivre ces travaux par la recherche d'autres exemples de réactions dont la stéréochimie au niveau du silicium serait différente de celle déjà décrite en série acyclique. Les résultats de l'action des organomagnésiens et des organolithiens sur les alcoxysilanes [2,3,9,10,16] suggèrent que ce type de réaction peut convenir à notre étude.

Résultats expérimentaux

Les diméthyl-1,2 alcoxy-1 silacyclobutanes réagissent sur les organomagnésiens plus facilement que les autres alcoxysilanes [9-12]; au reflux de la solution étherée, les rendements dépassent 80% (éq. 1).



Les organomagnésiens sont préparés à partir des bromures correspondants, sauf pour le dérivé benzyle (X = Cl). Une série de réactions de substitution a aussi été conduite à partir des alcoxysilanes I et II et d'organolithiens R'Li (R' = n-C₄H₉, C₆H₅, CH₂=CHCH₂, C₆H₅CH₂). On obtient les mêmes produits de substitution (réaction b).

Les réactions a et b sont stéréospécifiques et ont lieu avec rétention de la configuration du silicium. La stéréospécificité est très élevée. A partir des composés I (Z/E 20/80) ou II (Z/E 10/90), les dérivés III-X présentent un rapport d'isomères très voisin de celui des composés alcoylés I et II, 20/80 à 24/76 et 10/90 à 12/88 respectivement. La plupart des dérivés substitués ont aussi été préparés à l'aide du diméthyl-1,2 chloro-1 silacyclobutane [4] et des organomagnésiens correspondants, afin d'obtenir des mélanges d'isomères géométriques non enrichis, et d'identifier sans ambiguïté l'isomère le moins abondant formé au cours des réactions précédentes.

Analyse configurationnelle

Les dérivés du diméthyl-1,2 silacyclobutane (I-X) contiennent deux centres asymétriques et existent sous la forme de deux couples de stéréoisomères. Leur spectre de RMN (¹H) montre dans la région δ 0-1 ppm (Tableau 1) deux singulets dus aux protons SiCH₃, en position *cis* ou *trans* par rapport au groupement méthyle lié au carbone du cycle. Ces deux signaux ont été attribués aux isomères géométriques Z et E [4,5], et le rapport de leur intensité permet d'analyser la stéréochimie des réactions de substitution au niveau de l'hétéroatome.

TABLEAU 1

DONNEES SPECTROMETRIQUES DE RMN (^1H ET ^{13}C) UTILISEES POUR L'ANALYSE CONFIGURATIONNELLE DES DIMETHYL-1,2 SILACYCLOBUTANES I-X^a

Composé	$\delta(\text{SiCH}_3)$ (Z)	$\delta(\text{SiCH}_3)$ (E)
I	0.22 (-1.0)	0.17 ^b (-5.7)
II	0.24	0.16 ^b
III	0.20	0.17
IV	0.20	0.17
V	0.15	0.14
VI	0.20	0.18 ^b
VII	0.47	0.45
VIII	0.23 (-1.5)	0.20 (-6.3)
IX	0.21	0.17
X	0.13 (-1.9)	0.13 (-6.5)

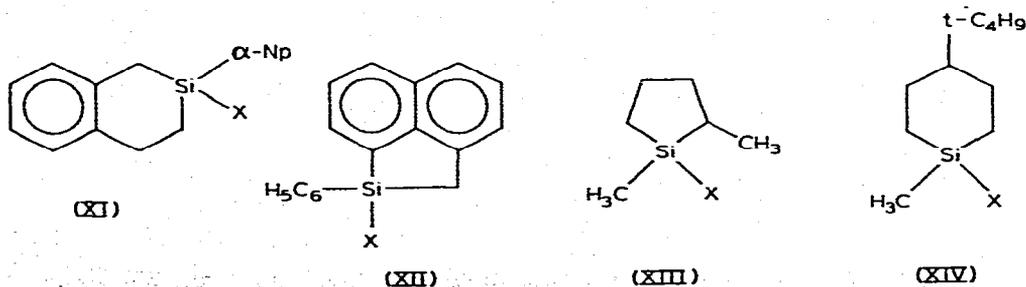
^a Les détails des spectres sont donnés dans la partie expérimentale. Les déplacements chimiques, exprimés par rapport au TMS, sont relatifs à $\delta(^1\text{H})$ et à $\delta(^{13}\text{C})$ (entre parenthèses). ^b Réf. [4c].

Une approche d'attribution des configurations à partir des spectres de résonance protonique et du carbone 13 a été effectuée dans la série du diméthyl-1,2 silacyclobutane [4,5] et dans celle du diméthyl-1,2 sila (ou germa) cyclopentane [7]. Ces interprétations sont en accord avec des travaux récents sur le diméthyl-2,3 oxétane [13] et le diméthyl-1,2 cyclopentane [14] respectivement. Le signal SiCH_3 (^1H et ^{13}C) apparaissant à champ fort a été attribué à l'isomère dans lequel les groupements méthyles sont en *cis* (I-X-E), et le signal à champ plus faible à l'isomère dans lequel ils sont en *trans* (I-X-Z).

Pour le dérivé benzylique X, les signaux SiCH_3 (^1H) étant trop voisins pour permettre l'analyse configurationnelle, celle-ci a été réalisée à l'aide des signaux SiCH_3 (^{13}C) et le dosage des isomères à partir des signaux ^1H des groupements $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ et $\text{CH}_3(\text{C})$ (voir partie expérimentale).

Discussion

Si la nature des groupements entrant et partant, et parfois le solvant, ont une influence sur le mécanisme réactionnel des réactions de substitution au niveau de l'atome de silicium [2,3], plusieurs travaux récents ont montré que la structure du silane pouvait être le facteur déterminant [1,4d,5,15,16].



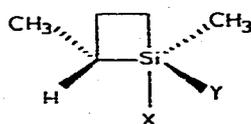
Roark et Sommer [15] observent la rétention de configuration du silicium lors de la réduction par LiAlH_4 du dérivé chloré XII ($\text{X} = \text{Cl}$), alors que celle des chlorosilanes acycliques [2], cyclohexaniques XI et XIV ($\text{X} = \text{Cl}$) [3,8] ou cyclopentanique XIII ($\text{X} = \text{Cl}$) [6,17] ont lieu avec inversion de configuration. Le comportement du silane XII est attribué à la tension angulaire au niveau du silicium, l'angle $\alpha\text{-Np-Si-CH}_2$ étant de 93° [15], mais une valeur comparable de l'angle C-Si-C intracyclique dans XIII [18] conduit à une inversion de configuration du silicium. Dans la série silacyclobutanique, la réduction d'un dérivé chloré a lieu avec rétention de la configuration du silicium [5]. L'angle C-Si-C cyclobutanique est dans ce cas voisin de 80° [30]. Une inversion de configuration a été envisagée lors du clivage de la liaison Si-Ar du diméthyl-1,2 *p*-anisyl-1 silacyclobutane par le brome [5b,19], mais il s'agit là d'un type de réaction assez peu étudié en stéréochimie organosilicique, la substitution électrophile [20].

Selon Kato et coll. [31], une réaction de substitution du type $\text{S}_{\text{N}}2\text{-Si}$ ($\text{Si-H} \rightarrow \text{Si-OH}$) peut être interprétée à partir d'un schéma d'interaction orbitale, et, bien que l'attaque énergétiquement la plus favorable pour le nucléophile ne corresponde pas nécessairement à la modification géométrique préférentielle du silacycloalcane, ces calculs sont en accord avec les résultats expérimentaux, à savoir la plus grande réactivité des silacyclobutanes par rapport aux silacycloalcanes à 5 ou 6 chaînons [29a].

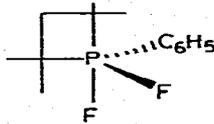
En ce qui concerne la stéréochimie de l'action des organomagnésiens et lithiens sur les alcoxy-silanes, Corriu et coll. [3,16,21] proposent un intermédiaire penta-coordonné du silicium, à partir duquel la stéréochimie de la réaction serait déterminée par le caractère "dur" ou "mou" du nucléophile. La structure cyclique XI ($\text{X} = \text{OCH}_3$) conduit avec l'allyllithium à un changement de stéréochimie orienté vers la rétention de configuration du silicium [16]. Il n'est donc pas surprenant d'obtenir la même stéréochimie avec les silacyclobutanes I et II.

Par contre, les organomagnésiens allyliques et benzyliques qui réagissent sur I et II avec rétention de la configuration du silicium, sont connus pour inverser la configuration d'alcoxy-silanes linéaires [9] ou cycliques XI ($\text{X} = \text{OCH}_3$) [10]. Les autres magnésiens saturés ou aromatiques se comportent vis à vis des silacyclobutanes I et II comme avec les alcoxy-silanes linéaires.

Le processus réactionnel peut impliquer une contrainte de cycle excluant toute position équatoriale simultanée des deux liaisons Si-C cyclobutaniques dans un état de transition bipyramidal trigonal du silicium (XV), avec attaque apicale ($\text{X} = \text{R}'$, $\text{Y} = \text{RO}$) ou équatoriale ($\text{X} = \text{RO}$, $\text{Y} = \text{R}'$) du nucléophile. Toute isomérisation par pseudo-rotation de Berry [22] en vue de favoriser le départ en position apicale du groupe RO dans XV est possible, comme le suggèrent les diagrammes énergétiques relatifs à l'ion SiH_5^- et à ses dérivés SiH_3X_2^- [23], schémas simplifiés d'états de transition $\text{S}_{\text{N}}2\text{-Si}$.



(XV)



(XVI)

Il a été montré par ailleurs qu'un phosphétane comportant deux atomes élec-

tronégatifs liés au phosphore, et pouvant être rapproché de l'intermédiaire XV, présentait une structure favorisée (XVI) [24]. Toutefois, un phosphétane peut orienter le cycle à 4 chaînons dans le plan équatorial d'une BPT [25], et des exemples de réactions S_N avec inversion de configuration au niveau de l'atome de phosphore dans ces cycles tendus sont décrits [26,27], ce qui semblerait indiquer une compétitivité très marquée entre la "règle d'électronégativité" [28] et l'effet de tension angulaire dans les réactions de substitution au niveau de l'atome de phosphore des phosphétanes.

Les réactions $S_{N2}-Si$ (ou $S_{Ni}-Si$) [2] paraissent davantage favorisées par la structure de l'organosilane, c'est à dire par un environnement de l'atome de silicium qui faciliterait la formation d'une BPT, ce qui semble être le cas du silabicyclo[2.2.1]heptane [29], du silacénaphène XII [15], et des silacyclobutanes.

Partie expérimentale

L'analyse spectrométrique par RMN (1H) est réalisée sur les appareils Varian T 60, Bruker WH 90 et Cameca 250, les produits étant en solution (5–10%) dans CCl_4 ou $CDCl_3$; celle par RMN (^{13}C) est effectuée sur Bruker WP 60 (15.08 MHz), en découplage total, les produits étant en solution (25–30%) dans $CDCl_3$.

Pour la préparation des silacyclobutanes I et II il est fait appel à la synthèse stéréosélective que nous avons déjà décrite [4c]. Nous donnons ci-après le mode expérimental des réactions effectuées à partir du diméthyl-1,2 méthoxy-1 silacyclobutane (I, Z/E 20/80), celles mettant en oeuvre le diméthyl-1,2 t-butoxy-1 silacyclobutane (II, Z/E 10/90) sont conduites de la même façon. Elles sont toutes effectuées sur 0.01 mol de silacyclobutane I ou II.

Les réactions des organomagnésiens et lithiens déjà décrites à partir du diméthyl-1,2 chloro-1 silacyclobutane [4] et celles réalisées ici sur ce même chlorosilane, montrent que les rapports d'isomères Z/E obtenus à partir des silacyclobutanes I et II ne sont pas des rapports thermodynamiques, mais bien significatifs des processus stéréochimiques envisagés.

Les organomagnésiens et lithiens sont dosés, avant l'emploi, par iodométrie.

Les résultats de l'analyse centésimale des produits III–X, effectuée au Centre de Microanalyse du C.N.R.S. à Thiais, sont en accord avec les formules proposées.

Diméthyl-1,2 éthyl-1 silacyclobutane (III). A 0.02 mol de bromure d'éthylmagnésium en solution étherée on ajoute goutte à goutte 1.30 g (0.01 mol) de diméthyl-1,2 méthoxy-1 silacyclobutane (I, Z/E 20/80) [4c] en solution dans 10 ml d'éther anhydre. Reflux 5 h. Après hydrolyse, extraction à l'éther et séchage sur $CaCl_2$ la phase organique est distillée. Poids de III obtenu: 1.05 g. Rdt. 82%. Eb. 123–125°C/760 mmHg. RMN (1H , 60 MHz, CCl_4): $SiCH_3$, δ 0.20 et 0.17 ppm (singulets 21/79).

Diméthyl-1,2 n-propyl-1 silacyclobutane (IV). Même technique à partir du bromure de n-propylmagnésium en solution étherée. Poids de V obtenu: 1.20 g. Rdt. 85%. Eb. 71–73°C/65 mmHg. RMN (1H , 60 MHz, CCl_4): $SiCH_3$, δ 0.20 et 0.17 ppm (singulets 21/79).

Diméthyl-1,2 isopropyl-1 silacyclobutane (V). Même technique à partir du bromure d'isopropylmagnésium en solution étherée. Poids de V obtenu: 1.18 g. Rdt. 83%. Eb. 69–71°C/60 mmHg. RMN (1H , 60 MHz, CCl_4): $SiCH_3$, δ 0.15 et 0.14 ppm (singulets 22/88).

Diméthyl-1,2 n-butyl-1 silacyclobutane (VI). Même technique à partir du bromure de n-butylmagnésium en solution étherée. Poids de VI obtenu: 1.34 g. Rdt. 85%. Eb. 92–95°C/60 mmHg. RMN (¹H, 90 MHz, CCl₄): SiCH₃, δ 0.20 et 0.18 ppm (singulets 20/80).

Ce produit, au rapport d'isomères près, est identique à celui obtenu par action du n-butyllithium sur le diméthyl-1,2 t-butoxy-1 silacyclobutane [4d].

Diméthyl-1,2 phényl-1 silacyclobutane (VII). Même technique à partir du bromure de phénylmagnésium en solution étherée. Poids de VII obtenu: 1.56 g. Rdt. 89%. Eb. 95–98°C/30 mmHg. RMN (¹H, 60 MHz, CCl₄): SiCH₃, δ 0.47 et 0.45 ppm (singulets 20/80).

De même, à partir de 0.01 mol de phényllithium dans l'éther et 1.30 g (0.01 mol) de silacyclobutane 1, après agitation à la température ambiante pendant 5 h, hydrolyse, extraction à l'éther et distillation, on recueille 1.32 g de composé VII (Z/E 20/80). Rdt. 75%.

Diméthyl-1,2 allyl-1 silacyclobutane (VIII). Même technique à partir du bromure d'allylmagnésium en solution étherée. Poids de VIII obtenu: 1.22 g. Rdt. 87%. Eb. 85–88°C/100 mmHg. RMN (¹H, 90 MHz, CDCl₃): SiCH₃, δ 0.23 et 0.20 ppm (singulets 21/79); CCH₃, δ 1.00 et 0.95 ppm (doublets 20/80); (CH₂)C=C, δ 1.73 et 1.69 ppm (doublets divisés 20/80); protons éthyléniques, δ 4.9 ppm (2 protons) et δ 5.6 ppm (1 proton). RMN (¹³C, 15.08 MHz, CDCl₃): SiCH₃, δ -1.5 et -6.3 ppm (le signal à champ fort est le plus intense).

Le silacyclobutane VIII (Z/E 40/60) est préparé par action de C₃H₅MgBr sur le diméthyl-1,2 chloro-1 silacyclobutane [4c]. Les spectres de RMN (¹H et ¹³C) de ce produit confirment les attributions des signaux de résonance ci-dessus.

L'action de 0.01 mol d'allyllithium [32] dans le THF sur 1.30 g (0.01 mol) de silacyclobutane I conduit, après 2 h d'agitation à température ambiante, hydrolyse, extraction et distillation à 0.42 g d'un produit identifié au silacyclobutane VIII (Z/E 22/78). Rdt. 30%.

Diméthyl-1,2 β-méthallyl-1 silacyclobutane (IX). Même technique à partir du bromure de β-méthallylmagnésium en solution étherée. Poids de IX obtenu: 1.29 g. Rdt. 84%. Eb. 68–71°C/45 mmHg. RMN (¹H, 60 MHz, CCl₄): SiCH₃, δ 0.21 et 0.17 ppm (singulets 22/78).

Diméthyl-1,2 benzyl-1 silacyclobutane (X). Même technique à partir du chlorure de benzylmagnésium en solution étherée. Poids de X obtenu: 1.48 g. Rdt. 78%. Eb. 112–115°C/25 mmHg. RMN (¹H, 250 MHz, CCl₄): SiCH₃, δ 0.13 ppm (singulet); CCH₃, δ 1.08 et 0.95 ppm (doublets 20/80); CH₂(C₆H₅), δ 2.25 et 2.20 ppm (21/79); CH, δ 1.44 ppm (massif); C₆H₅, deux massifs à δ 7.10 (2 protons) et à δ 6.94 ppm (3 protons). RMN (¹³C, 15.08 MHz, CDCl₃): SiCH₃, δ -1.9 et -6.5 ppm (le signal à champ fort est le plus intense).

Le composé X (Z/E 50/50) est préparé par action de C₆H₅MgCl sur le diméthyl-1,2 chloro-1 silacyclobutane [4c]. Les spectres de RMN (¹H et ¹³C) de ce produit confirment les attributions des signaux de résonance ci-dessus, en particulier les pics SiCH₃ (¹³C) à δ -1.9 et -6.5 ppm sont d'intensités égales. Il faut noter que sur le spectre de résonance protonique à 250 MHz (CCl₄) du composé X (Z/E 50/50) les deux singulets SiCH₃, d'intensités égales, sont différenciés à δ 0.13 ppm (Δν 1 Hz); par conséquent, la faible proportion d'isomère Z (20%) obtenue lors de la réaction a (éq. 1) ne permet pas de résoudre ce signal.

A partir de 0.01 mol de benzyllithium [33] dans le THF et 1.30 g (0.01 mol)

de silacyclobutane I on obtient, après agitation 2 h à température ambiante, hydrolyse, extraction et distillation, 0.53 g (rdt. 28%) de silacyclobutane X (*Z/E* 23/77).

Bibliographie

- 1 J. Dubac, P. Mazerolles et P. Fagoaga, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 282 (1976) 253.
- 2 L.H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism and Silicon*, McGraw Hill, New York (1965).
- 3 R.J.P. Corriu et G.F. Lanneau, *J. Organometal. Chem.*, 67 (1974) 243.
- 4 (a) J. Dubac, P. Mazerolles et B. Serres, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 525; (b) *id.*, *ibid.*, (1972) 3495; (c) *id.*, *Tetrahedron*, 30 (1974) 749; (d) *id.*, *ibid.*, 30 (1974) 759.
- 5 (a) B.G. McKinnie, N.S. Bhacca, F.K. Cartledge et J. Fayssoux, *J. Amer. Chem. Soc.* 96 (1974) 2637 et 6819; (b) B.G. McKinnie, Thesis, Louisiana State University, 1975, *Diss. Abstr. Int. B.*, 36 (1976) 3391.
- 6 F.K. Cartledge, J.M. Wolcott, J. Dubac, P. Mazerolles et P. Fagoaga, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 3593.
- 7 J. Dubac, P. Mazerolles, M. Joly et F. Piau, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) C69.
- 8 (a) H. Sakurai et M. Murakami, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5080; (b) *id.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49 (1976) 3185.
- 9 L.H. Sommer et W.D. Corte, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5802.
- 10 R. Corriu et J. Massé, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 51.
- 11 C. Eaborn, *Organosilicon Compounds*, Butterworths, London, 1960.
- 12 V. Bazant et V. Chvalovsky, *Organosilicon Compounds*, Academic Press, New York 1965.
- 13 D.F. Ewing, K.A. Holbrook et R.A. Scott, *Org. Magn. Reson.*, 7 (1975) 554.
- 14 M. Christl, H.J. Reich et J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3463.
- 15 D.N. Roark et L.H. Sommer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 969.
- 16 (a) R.J.P. Corriu et B.J.L. Henner, *J. Organometal. Chem.*, 101 (1975) C4; (b) R.J.P. Corriu et J.P.R. Massé, *ibid.*, 34 (1972) 221.
- 17 J.M. Wolcott, Thesis, Louisiana State University, 1975, *Diss. Abstr. Int. B*, 36 (1976) 3399.
- 18 (a) K.G. Dzhabaridze, *Soobshch. Akad. Nauk Gruz. SSR*, 29 (1962) 401; (b) J.R. Durig et J.N. Willis Jr., *J. Mol. Spectrosc.*, 32 (1969) 320; (c) J.R. Durig, W.J. Lafferty et V.F. Kalinsky, *J. Phys. Chem.*, 80 (1976) 1199; (d) J. Laane, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 1946; (e) H.M. Seip, *J. Chem. Phys.*, 54 (1971) 440.
- 19 B.G. McKinnie, N.S. Bhacca, F.K. Cartledge et J. Fayssoux, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 1534.
- 20 J. Dubac, P. Mazerolles et M. Joly, *J. Organometal. Chem.*, 128 (1977) C18 et réf. citées.
- 21 R. Corriu, C. Guérin et J. Massé, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 75.
- 22 R.S. Berry, *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) 933.
- 23 D.L. Wilhite et L. Spialter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 2100.
- 24 N.J. De'Ath, D.B. Denney, D.Z. Denney et Y.F. Hsu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 768.
- 25 H.A.E. Aly, J.H. Barlow, D.R. Russell, D.J.H. Smith, M. Swindles et S. Tripett, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 449.
- 26 J. Emsley, T.B. Middleton et J.K. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 633.
- 27 T. Koizumi, Y. Kobayashi et E. Yoshii, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 2853.
- 28 E.L. Muetterties, W. Mahler et R. Schmutzler, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 613.
- 29 (a) L.H. Sommer, O.F. Bennett, P.G. Campbell et D.R. Weyenberg, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 3295; (b) R.L. Hilderbrandt, G.D. Homer et P. Boudjouk, *ibid.*, 98 (1976) 7476.
- 30 R. Damrauer, *Organometal. Chem. Rev. A*, 8 (1972) 67 et réf. citées.
- 31 G. Frenking, H. Kato et K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49 (1976) 2095.
- 32 J.J. Eisch et A.M. Jacobs, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2145.
- 33 H. Gilman et H.A. McNinch, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 3723.