

*Journal of Organometallic Chemistry*, 132 (1977) 223–229  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ETUDE COMPAREE DES DICYCLOPENTADIENYL-TITANE ET -ZIRCONIUM DICARBONYLE: REACTIVITE CHIMIQUE ET SPECTRE INFRA-ROUGE BASSES FREQUENCES

B. DEMERSEMAN, G. BOUQUET et M. BIGORGNE

*Laboratoire de Chimie de Coordination, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue  
 Pierre et Marie Curie, 75005, Paris (France)*

(Reçu le 26 octobre 1976)

### Summary

On reaction with  $\text{ICH}_3$ ,  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$  gives  $\text{Cp}_2\text{ZrICH}_3$ , but not the expected acetyl complex. With  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  the monosubstituted product  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})\text{P}(\text{CH}_3)_3$  is obtained. Reaction of  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$  with  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$  and  $\text{HC}\equiv\text{CPh}$  gives metallocyclic compounds. By comparison of low frequency infrared spectra of  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})_2$  and  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})\text{P}(\text{CH}_3)_3$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ), it has been possible to assign the stretching  $\text{M}-\text{CO}$  and bending  $\delta(\text{M}-\text{C}-\text{O})$  vibrations.

### Résumé

Avec  $\text{ICH}_3$ ,  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$  ( $\text{Cp} = \pi\text{-C}_5\text{H}_5$ ) ne fournit pas le complexe acétyl attendu, mais  $\text{Cp}_2\text{ZrICH}_3$ . La triméthylphosphine conduit au dérivé monosubstitué  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})\text{P}(\text{CH}_3)_3$ . La réaction de  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$  avec les acétyléniques  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$  et  $\text{HC}\equiv\text{CPh}$  conduit à des métallocycles. La comparaison des spectres IR basses fréquences des carbonyles  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})_2$  et  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})\text{P}(\text{CH}_3)_3$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) permet de proposer l'attribution des fréquences de vibration d'extension  $\text{M}-\text{CO}$  et de déformation  $\delta(\text{M}-\text{C}-\text{O})$ .

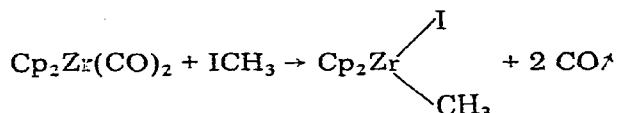
### Introduction

La récente synthèse de  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$  [1,2,19] permet une comparaison des propriétés chimiques des complexes de titane et zirconium de degré d'oxydation II. La réactivité de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  ayant déjà fait l'objet de nombreuses publications [3], ce travail consiste principalement en la description de quelques réactions de  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$ . Par ailleurs, l'attribution des bandes d'absorption IR dans la région des basses fréquences, déjà proposée par Fritz et Paulus [4] dans le cas de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ , a pu être précisée pour les complexes carbonyle  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$  et leurs dérivés de monosubstitution par  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ .

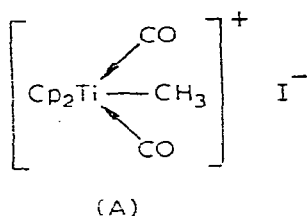
## Résultats et discussion

### Réaction de $Cp_2Zr(CO)_2$ avec $ICH_3$

$Cp_2Zr(CO)_2$  réagit avec l'iodure de méthyle, rapidement dans l'heptane au reflux ( $100^\circ C$ ) et lentement dans l'hexane au reflux ( $70^\circ C$ ) où la réaction est complète en quatre heures. Dans les deux cas, 2 CO sont dégagés par mole de  $Cp_2Zr(CO)_2$  mise en jeu. Le solide jaune obtenu est soluble dans l'heptane chaud et peut être sublimé à  $120^\circ C$  sous une pression de  $5 \times 10^{-3}$  mmHg. Il est extrêmement hygroscopique. L'analyse chimique et la quantité d'oxyde de carbone dégagée au cours de la réaction permettent d'écrire la réaction:



$Cp_2Ti(CO)_2$  réagit avec  $ICH_3$  dès la température ordinaire pour former le dérivé acétyl  $Cp_2Ti(COCH_3)I$  [5]. Si le mécanisme réactionnel est une substitution nucléophile dont la première étape peut être représentée par A [6], il y a ensuite



migration du groupe méthyl pour donner le groupe acétyl. Il apparaît ainsi que la migration de  $CH_3$  est beaucoup plus difficile dans le cas du zirconium. Ceci est en accord avec des résultats antérieurs: l'insertion de CO dans la liaison  $\sigma$  métal-carbone se fait sous pression atmosphérique et à la température ordinaire dans le cas de  $Cp_2TiRCl$  [7] et dans des conditions plus rigoureuses dans le cas de  $Cp_2ZrRCl$  [8]. Nous avons vérifié que  $Cp_2ZrCH_3I$  en suspension dans l'heptane ou en solution dans le benzène est inerte vis à vis de l'oxyde de carbone dans les conditions normales de température et de pression.

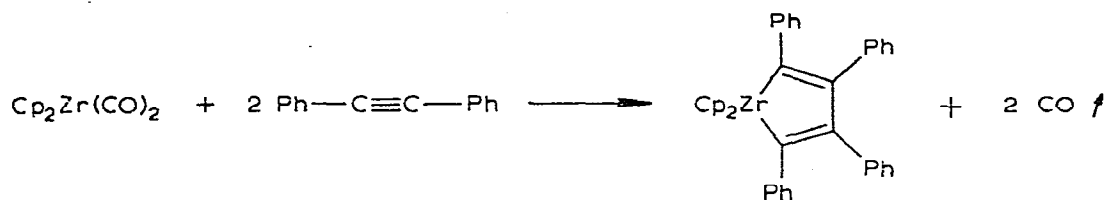
### Réaction de $Cp_2Zr(CO)_2$ avec $P(CH_3)_3$

Le comportement de  $Cp_2Zr(CO)_2$  vis à vis de la triméthylphosphine est voisin de celui de  $Cp_2Ti(CO)_2$  [9]. Le chauffage au reflux d'une solution dans l'hexane de  $Cp_2Zr(CO)_2$  et d'un excès de  $P(CH_3)_3$  permet d'obtenir le produit de substitution  $Cp_2Zr(CO)P(CH_3)_3$  accompagné d'un peu de  $Cp_2Zr(CO)_2$ . Le monosubstitué, peu soluble, cristallise seul en aiguilles marron par refroidissement du milieu réactionnel. Le produit, extrêmement sensible à l'air, est identifié par la fréquence d'absorption IR du carbonyle, reportée dans le Tableau 1.

### Réaction de $Cp_2Zr(CO)_2$ avec les acétyléniques

$Cp_2Zr(CO)_2$  réagit en quelques heures avec le diphénylacétylène par chauffage au reflux dans l'heptane. La même réaction effectuée dans l'hexane au reflux demande trois jours pour être complète. 2 CO par mole de  $Cp_2Zr(CO)_2$  mise en

jeu sont dégagés au cours de la réaction:



Le produit cristallisé orange obtenu avait déjà été préparé par d'autres méthodes [10].  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  fournit le composé analogue [11] avec possibilité d'isoler le produit intermédiaire  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})(\text{PhC}\equiv\text{CPh})$  [12]. Ce dernier n'a pu être détecté dans le cas du zirconium. Il est à remarquer que l'intermédiaire de substitution possède des propriétés catalytiques d'hydrogénation des liaisons carbone-carbone insaturées [11,12], et que le mélange de  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$  et de diphénylacétylène possède une activité faible [2] comparée à celle du système  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2 + \text{PhC}\equiv\text{CPh}$ .

Dans les mêmes conditions que le diphénylacétylène, le monophénylacétylène réagit avec  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$  pour donner une poudre orange dont l'analyse indique une structure identique à celle du produit obtenu à partir du diphénylacétylène.

Les produits finaux ayant la même structure,  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  et  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$  se différencient peu par leur réactivité envers les acétyléniques.

#### Spectres infra-rouge basses fréquences

Les molécules de  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) de symétrie  $C_{2v}$  ont deux vibrations d'extension  $\text{M}-\text{C}$  (symétrique  $A_1$  et antisymétrique  $B_1$ ) et trois vibrations de déformation  $\delta(\text{M}-\text{C}-\text{O})$  actives en infra-rouge. Les molécules substituées  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})\text{P}(\text{CH}_3)_3$  sont de symétrie  $C_s$  et n'ont plus qu'une vibration d'extension  $\text{M}-\text{C}$  et deux vibrations de déformation  $\delta(\text{M}-\text{C}-\text{O})$ , auxquelles correspondent effectivement trois bandes d'absorption visibles en IR, à 493, 482 et 474  $\text{cm}^{-1}$  dans le cas du titane et à 465, 418 et 402  $\text{cm}^{-1}$  dans le cas du zirconium (Fig. 1). Pour  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ , seules 3 bandes: 551, 483 et 457  $\text{cm}^{-1}$  auxquelles semblent correspondre les 3 bandes situées à 510, 402 et 384  $\text{cm}^{-1}$  dans le cas du zirconium, sont visibles sur les 5 attendues (Fig. 2). D'une façon générale, le passage d'un carbonyle à un produit de substitution par  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  provoque une augmentation d'au moins 20  $\text{cm}^{-1}$  des fréquences de vibration d'extension  $\text{M}-\text{C}$  et de déformation  $\delta(\text{M}-\text{C}-\text{O})$  [13], ce qui fait correspondre les deux bandes 551 et 483  $\text{cm}^{-1}$  de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  aux deux vibrations,  $\text{M}-\text{C } B_1$  et  $\delta(\text{M}-\text{C}-\text{O})$  qui disparaissent par substitution, puisque la bande de plus haute fréquence de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})\text{P}(\text{CH}_3)_3$  est située à 493  $\text{cm}^{-1}$ . L'intensité de la bande correspondant à la vibration  $\text{M}-\text{C}$  symétrique est très probablement inférieure à celle correspondant à la vibration  $\text{M}-\text{C}$  antisymétrique [13], ce qui conduit à admettre que la troisième bande présentée par  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  à 457  $\text{cm}^{-1}$ , qui est la plus intense, correspond à une vibration de déformation  $\delta(\text{M}-\text{C}-\text{O})$ . Le passage de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  à  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$  amène une diminution de fréquence de 41  $\text{cm}^{-1}$  sur la bande de fréquence la plus élevée (551 et 510  $\text{cm}^{-1}$ ) et des diminutions de 81 (483 et 402  $\text{cm}^{-1}$ ) et de 73  $\text{cm}^{-1}$  (457 et 384  $\text{cm}^{-1}$ ) sur les deux autres bandes, laissant sup-

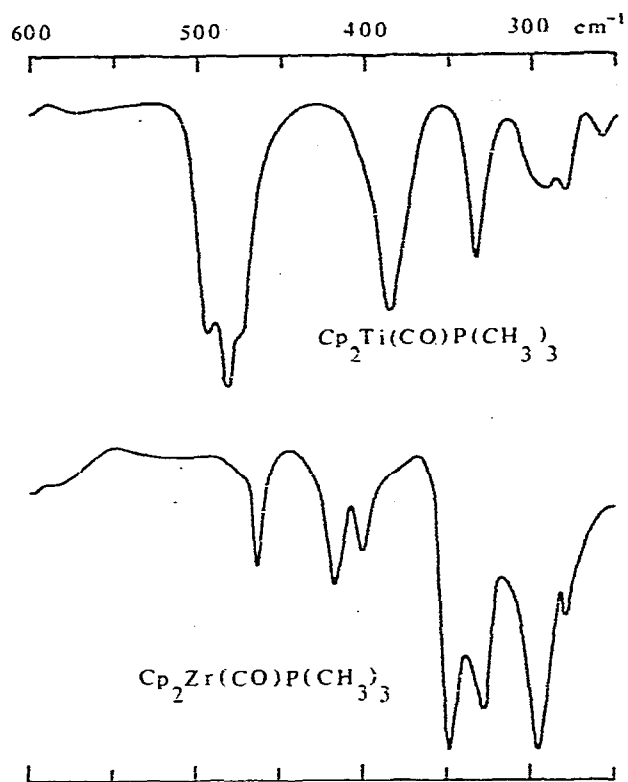


Fig. 1. Spectres IR de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})\text{P}(\text{CH}_3)_3$  et de  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})\text{P}(\text{CH}_3)_3$  dans la région 600 à 250  $\text{cm}^{-1}$ .

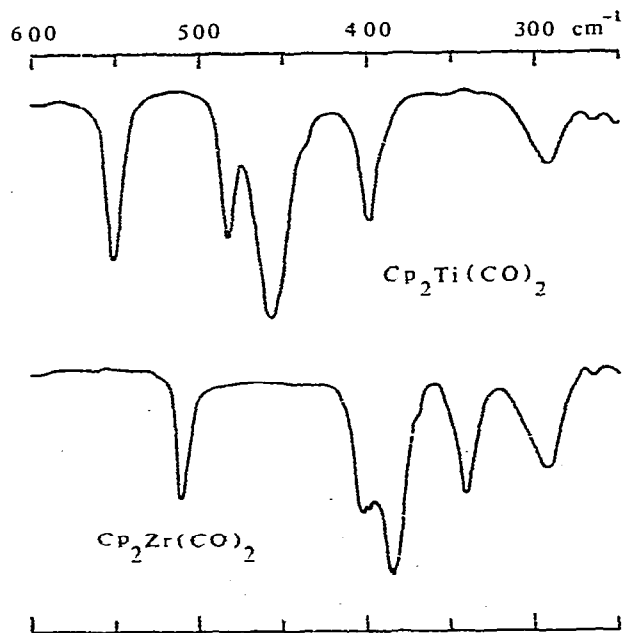


Fig. 2. Spectres IR de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  et de  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$  dans la région 600 à 250  $\text{cm}^{-1}$ .

poser que ces deux dernières sont de même nature. Dans ce cas, la bande de plus haute fréquence de  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})_2$  correspond à la vibration d'extension  $\text{M}-\text{C}$  antisymétrique et les deux bandes de plus basses fréquences à des vibrations de déformation  $\delta(\text{M}-\text{C}-\text{O})$ . Des diminutions de fréquence comparables sont observées entre  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})\text{P}(\text{CH}_3)_3$  et  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})\text{P}(\text{CH}_3)_3$ : un écart de  $28\text{ cm}^{-1}$  est observé sur la bande de plus haute fréquence ( $493$  et  $465\text{ cm}^{-1}$ ) et des écarts de  $64$  et  $72\text{ cm}^{-1}$  sur les deux bandes de plus basses fréquences ( $482$  et  $418\text{ cm}^{-1}$ ,  $474$  et  $402\text{ cm}^{-1}$ ) qui correspondent ainsi respectivement à la vibration d'extension  $\text{M}-\text{C}$  et aux deux vibrations de déformation  $\delta(\text{M}-\text{C}-\text{O})$ . On observe que les deux bandes de déformation  $\delta(\text{M}-\text{C}-\text{O})$  sont très proches. Ceci est attendu puisque, pour les monocarbonyles, la symétrie locale  $C_{\infty v}$  des liaisons colinéaires  $\text{M}-\text{C}$  et  $\text{C}-\text{O}$  n'est que faiblement perturbée par les autres ligands portés par le métal. Les bandes d'absorption de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  et de  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$  situées respectivement à  $457\text{ cm}^{-1}$  et  $384\text{ cm}^{-1}$ , portent en épaulement une bande de faible intensité qui, variant de  $68\text{ cm}^{-1}$  ( $437$  et  $369\text{ cm}^{-1}$ ) par changement du métal, correspondrait à la troisième vibration de déformation  $\delta(\text{M}-\text{C}-\text{O})$ . La cinquième bande visible dans le spectre de  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$  à  $397\text{ cm}^{-1}$  correspond alors à la vibration d'extension  $\text{M}-\text{C}$  symétrique.

Les autres bandes vers les plus basses fréquences et jusqu'à  $250\text{ cm}^{-1}$  ont été attribuées en se référant à des travaux antérieurs et correspondent aux vibrations d'extension  $\text{M}-\text{Cp}$  [14] et de déformation  $\delta(\text{C}-\text{P}-\text{C})$  du ligand  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  [15].

Les fréquences d'absorption IR de  $(\text{PMC})_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  ( $\text{PMC} = \pi$ -pentaméthylcyclopentadiényl) n'avaient, à notre connaissance, pas encore été décrites dans le domaine des basses fréquences et l'étaient de façon approximative pour les fréquences correspondant aux vibrations d'extension  $\text{C}-\text{O}$  [16]. Le problème se

TABLEAU 1

FREQUENCES D'ABSORPTION IR DE  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})_2$  ET  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CO})\text{P}(\text{CH}_3)_3$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) ET DE  $(\text{PMC})_2\text{Ti}(\text{CO})_2$

en solutions saturées sans l'hexane, sous épaisseur de 0.5 ou de 1 mm, en  $\text{cm}^{-1}$

Intensité des bandes: TF: très fort, F: fort, m: moyen, f: faible, tf: très faible, ép: épaulement

Vibration	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$	$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})\text{-P}(\text{CH}_3)_3$	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$	$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})\text{-P}(\text{CH}_3)_3$	$(\text{PMC})_2\text{Ti}(\text{CO})_2$
C—O	$A_1$ 1977	$A'$ 1863	$A_1$ 1975	$A'$ 1852	$A_1$ 1938
	$B_1$ 1899		$B_1$ 1886		$B_1$ 1857
M—C	$B_1$ 551 F		$B_1$ 510 F		$B_1$ 567 m
		$A'$ 493 F	$A_1$ 397 F	$A'$ 465 F	
$\delta(\text{M}-\text{C}-\text{O})$	{ 483 m		402 m		500 m
	{ 457 TF	482 TF	384 TF	418 F	468 F
M—Cp	{ 437 tf	474 F(ép)	369 tf	402 F	
	$B_2$ 399 m	$A''$ 385 F	$B_2$ 341 m	$A''$ 349 TF	$B_2$ 416 m
					403 TF
					370 m
$\delta(\text{C}-\text{P}-\text{C})$		$A'$ 334 F		$A'$ 328 F	
M—Cp	$A_1$ 293 m	$A'$ 296 m	$A_1$ 293 m	$A'$ 296 F	$A_1$ 295 f
$\delta(\text{C}-\text{P}-\text{C})$		$A''$ 280 f		$A''$ 280 f	
M—P		$A'$ 258 f			

complique par l'apparition de nouvelles bandes dues au ligand PMC.

L'ensemble des résultats est résumé dans le Tableau 1. Dans le cas de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ , ces résultats sont voisins de ceux de Fritz et Paulus [4]: seule diffère l'attribution de la bande située à  $483\text{ cm}^{-1}$ , que ces auteurs ont attribuée à la vibration d'extension M—C symétrique.

### Partie expérimentale

Les réactions sont effectuées sous atmosphère inerte. Les solvants sont déshydratés et désoxygénés avant utilisation selon les procédés habituels. Les spectres IR ont été obtenus au moyen du spectrographe Perkin—Elmer, modèle 225.

#### Préparation de $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$

$\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$  est préparé par réduction de  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  par le lithium dans le THF, sous pression d'oxyde de carbone [1]. Analyse: tr.: C, 51.47; H, 3.72.  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Zr}$  calc.: C, 51.99; H, 3.61%.

#### Réaction de $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$ avec $\text{ICH}_3$

Une solution dans 100 ml d'hexane de 1.03 g de  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$  (3.72 mmol) et de 0.5 ml de  $\text{ICH}_3$  (8.2 mmol) est chauffée au reflux pendant 4 h. Il se dégage 150 ml d'oxyde de carbone, soit 1.8 mol de CO par mol de  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$ . Le solvant est évaporé sous vide et le résidu sublimé à  $120^\circ\text{C}$  sous  $5 \times 10^{-3}$  mmHg, fournissant 0.65 g de  $\text{Cp}_2\text{ZrICH}_3$  jaune. Rdt.: 48%. Analyse: tr.: C, 35.54; H, 3.21; I, 31.64.  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{IZr}$  calc.: C, 36.36; H, 3.58; I, 34.98%.

#### Préparation de $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})\text{P}(\text{CH}_3)_3$

Une solution dans 30 ml d'hexane de 0.65 g de  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$  (2.34 mmol) et de 0.8 ml de  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  (8.2 mmol) est chauffée au reflux pendant 30 min. Le milieu réactionnel est filtré sur verre fritté sous argon. Par refroidissement du filtrat à  $-20^\circ\text{C}$ ,  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})\text{P}(\text{CH}_3)_3$  cristallise en aiguilles marron avec un bon rendement.

#### Préparation de $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})\text{P}(\text{CH}_3)_3$

Une solution de 1.3 g de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$  et de 2 ml de  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  dans 30 ml d'hexane est chauffée au reflux pendant 2 h. La solution résultante est filtrée sur verre fritté sous argon, puis refroidie à  $-20^\circ\text{C}$ , permettant de séparer 0.85 g de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})\text{P}(\text{CH}_3)_3$  sous la forme d'aiguilles brunes. Rdt.: 54%. Cette préparation donne un meilleur résultat que la préparation originale [9].

#### Réaction de $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$ avec le diphenylacétylène

Une solution dans 50 ml d'heptane de 0.7 g de  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$  (2.53 mmol) et de 0.9 g de diphenylacétylène (5.06 mmol) est chauffée au reflux pendant 3 h. Il se dégage 102 ml d'oxyde de carbone, soit 1.8 mol de CO par mol de  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CO})_2$ . Le milieu réactionnel est refroidi et le précipité orange formé séparé par décantation. Des cristaux orange de  $\text{Cp}_2\text{ZrC}_4\text{Ph}_4$  sont obtenus par recristallisation du précipité dans un mélange de benzène et d'hexane. Rdt.: 0.6 g, 41%. Analyse tr.: C, 78.82; H, 5.30.  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{Zr}$  calc.: C, 79.03; H, 5.20%. Le produit fond avec décomposition vers  $140-150^\circ\text{C}$ .

### Réaction de $Cp_2Zr(CO)_2$ avec le monophénylacétylène

Une solution dans 100 ml d'heptane de 0.95 g de  $Cp_2Zr(CO)_2$  (3.43 mmol) et de 1 ml de monophénylacétylène (9.1 mmol) est chauffée au reflux pendant 3 h. La solution est filtrée à chaud. 0.6 g de poudre orange sont obtenus par refroidissement du filtrat à  $-20^\circ C$ . Rdt.: 41%. Analyse: tr.: C, 72.68; H, 5.52.  $C_{26}H_{22}Zr$  calc.: C, 73.36; H, 5.21%.

### Préparation de $(PMC)_2Ti(CO)_2$

Un mélange de 3.2 g de  $(PMC)_2TiCl_2$  (PMC =  $\pi$ -pentaméthylcyclopentadiényl), de poudre de zinc en excès et de 50 ml de THF est agité pendant 20 h à  $0^\circ C$ , sous une pression de 1 atm de CO. La solution est chromatographiée sur alumine, puis évaporée sous vide, permettant d'isoler 2.2 g de cristaux rouges de  $(PMC)_2Ti(CO)_2$ . Rdt.: 72%. Cette méthode de synthèse est plus simple que la méthode originale [16].  $(PMC)_2Ti(CO)_2$  semble plus purifié par recristallisation que par sublimation.

$(PMC)_2TiCl_2$  a été préparé par réaction de  $PMCNa$  sur  $TiCl_3$  dans le THF [16]. Le pentaméthylcyclopentadiène a été obtenu selon la méthode décrite par De Vries [17]. Cependant, des modifications ont été apportées en raison du coût des produits de départ: le butène-2 conduit par bromation au dibromo-2,3 butane, qui fournit le bromo-2 butène-2 par élimination d'une molécule de  $HBr$  [18]. Le lithien du bromo-2 butène-2 réagit avec  $HCOOC_2H_5$  pour donner le dibutène-2-yl-2-carbinol. La suite des réactions est celle décrite par De Vries.

### Bibliographie

- 1 B. Demerseman, G. Bouquet et M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 107 (1976) C19.
- 2 J.L. Thomas et K.T. Brown, *J. Organometal. Chem.*, 111 (1976) 297.
- 3 Voir par exemple: P.C. Walles, R.S.F. Coutts et H. Weigold, *Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium*, Academic Press, New-York, 1974, p. 239.
- 4 H.P. Fritz et E.F. Paulus, *Z. Naturforsch. B*, 18 (1963) 435.
- 5 G. Fachinetti et C. Floriani, *J. Organometal. Chem.*, 71 (1974) C5.
- 6 F. Calderazzo, Conférences plénières présentées à la XIVe Conférence internationale sur la chimie de coordination, Toronto, 1972, p. 453.
- 7 C. Floriani et G. Fachinetti, *Chem. Commun.*, (1972) 791.
- 8 C.A. Bartelo et J. Schwartz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 228.
- 9 B. Demerseman, G. Bouquet et M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.*, 93 (1975) 199.
- 10 H. Alt et M.D. Rausch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5936, et références citées.
- 11 K. Sonogashira et N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39 (1966) 1178.
- 12 G. Fachinetti et C. Floriani, *Chem. Commun.*, (1974) 66.
- 13 G. Bouquet, A. Loutellier et M. Bigorgne, *J. Mol. Struct.*, 1 (1967/68) 211.
- 14 E. Samuel, R. Ferner et M. Bigorgne, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 881.
- 15 G. Bouquet et M. Bigorgne, *Spectrochim. Acta A*, 23 (1967) 1231.
- 16 J.E. Bercaw, R.M. Marvich, L.G. Bell et H.H. Brintzinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1219.
- 17 L. de Vries, *J. Org. Chem.*, (1960) 1838.
- 18 A.S. Dreiding et R.F. Pratt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 1902.
- 19 G. Fachinetti, G. Fochi et C. Floriani, *Chem. Commun.*, (1976) 230.