

Journal of Organometallic Chemistry, 131 (1977) 231–238
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

LES ORGANOSTANNIQUES CHIRAUX. SYNTHÈSE ET DÉDOUBLEMENT DES ACIDES ORGANOSTANNIQUES

M. LEQUAN, F. MEGANEM et Y. BESACE

Laboratoire de Recherche de Chimie Organique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue P. et M. Curie, 75231 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 6 octobre 1976)

Summary

p-(Triorganostannyl) benzoic acids have been prepared and separated into their diastereomeric salts by fractional crystallization.

Résumé

Les acides *p*-(triorganostannyl) benzoïques ont été préparés et dédoublés par cristallisation fractionnée de leurs sels diastéréoisomères.

Introduction

La chimie des organométalliques chiraux centrés sur un hétéroatome du Groupe IVB est bien connue pour le Si et le Ge, en particulier pour les mécanismes de substitution sur l'atome de métal. En ce qui concerne l'étain, très peu de molécules optiquement actives ont été obtenues jusqu'à présent [1–3]. Le problème de la stéréochimie dynamique au niveau de l'atome d'étain demeure entier. Certes des études d'approche ont été effectuées généralement par l'observation en RMN de l'inéquivalence magnétique de certains groupes proches d'un étain chiral [4,5]. Il a été même montré récemment qu'un dérivé halogénostannique complexé intramoléculairement par une fonction amine peut être optiquement stable [6]. D'une façon générale l'instabilité optique des dérivés halogénés de type $R^1R^2R^3Sn X$ ($X = \text{halogène}$) [7] résultant soit d'un échange intermoléculaire rapide de l'halogène, soit d'une pseudorotation de type Berry, pose un problème pour l'étude de la substitution au niveau de l'étain.

On sait par contre que les dérivés comportant quatre liaisons Sn—C sont optiquement stables [4]. On peut donc envisager un dédoublement des énantiomères par les méthodes traditionnelles.

Cette étude sur les composés organostanniques chiraux se propose dans une première étape d'examiner la synthèse de dérivés différemment substitués dont

l'un des substituants est porteur d'un groupement fonctionnel, la fonction acide carboxylique. Ces acides ont été dédoublés par les alcaloïdes sous forme de diastéréoisomères puis la fonction acide régénérée pour l'obtention des acides stanniques optiquement actifs.

Synthèse des dérivés stanniques $R^1R^2R^3SnX$

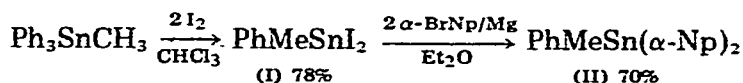
Les iodotriorganoétains constituent dans ce travail la matière première de base pour la préparation des organostanniques fonctionnels. Ces composés de type $R^1R^2R^3SnX$ ont été préparés à partir de $(C_6H_5)_3SnCl$ par substitution progressive des groupes aromatiques par des aliphatiques [8]. Seul l'iode a permis une coupure sélective des phényles fixés sur l'étain, en solution chloroformique à l'abri de la lumière. En effet la coupure des aryles par le chlore ou le brome n'est pas sélective dans ces conditions, ces réactions conduisent à des mélanges de produits de mono et dihalogénéation.

On peut classer approximativement l'ordre de réactivité de quelques groupes vis-à-vis de l'iode d'après la séquence suivante: $\alpha-Np$, $MeOC_6H_4$ > C_6H_5 > alkyl (Me, *i*-Pr, benzyle).

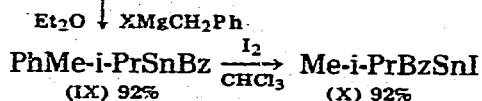
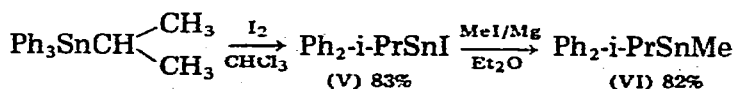
Les dérivés iodés sont d'une façon générale sensibles à la chaleur, leur purification nécessite une distillation sous très bon vide. Lorsque le composé comporte des groupes tel que l' $\alpha-Np$, la distillation entraîne une décomposition du produit. Dans ce dernier cas, le produit a été utilisé brut après simple évaporation des produits volatils. La pureté peut atteindre 95%. A partir des dérivés iodés, il est quelquefois intéressant de préparer des dérivés fluorés correspondants qui eux sont des solides cristallisables. Les dérivés fluorés peuvent réagir avec les magnésiens pour donner les produits de substitution attendus.

Les schémas 1—3 groupent les principaux dérivés iodés ainsi préparés.

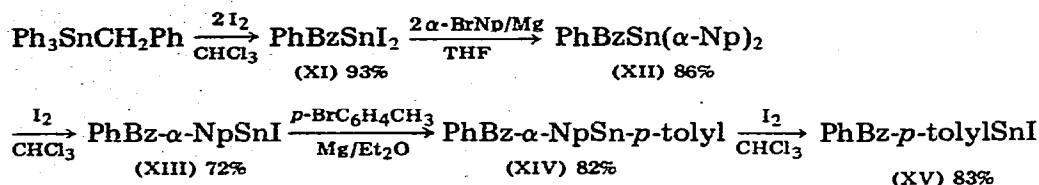
SCHEMA 1



SCHEMA 2



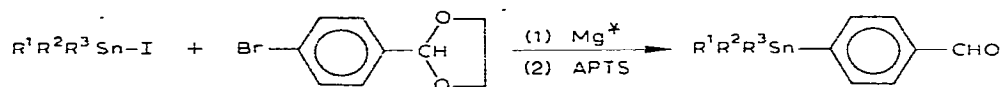
SCHEMA 3



Synthèse des acides organostanniques et dedoublement

Les acides organostanniques ayant la fonction acide carboxylique séparée de l'atome d'étain par un noyau phényle ont été choisis dans ce travail*.

La première méthode envisagée consiste à oxyder l'aldéhyde correspondant. Les aldéhydes stanniques ont donc été synthétisés.



$\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3 = (\text{phényle})_3$ et $(\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, i\text{-Pr})$; APTS = acide *p*-toluène sulfonique; $\text{Mg}^* [9]$

La réaction fournit de très bons rendements en aldéhyde par réaction du magnésien du (dioxolo-1,3)-4 bromo-1 benzène sur un dérivé iodostannique. Si les aldéhydes sont facilement accessibles, leur oxydation s'avère difficile. Nous avons essayé sans succès l'oxydation par exposition prolongée du produit à l'air ou encore par l'action de MnO_2 actif dans le chlorure de méthylène.

La deuxième méthode d'obtention des acides est basée sur la carbonatation du magnésien des dérivés bromés correspondants.

Les produits halogénés de départ ainsi que les acides correspondants figurent dans le Tableau 1.

Les magnésiens des dérivés bromés ont été obtenus avec du magnésium activé (Mg^*) dans le THF préparé selon la méthode de Rieke [9] sous pression à température ambiante pendant 2 à 3 h. Dans ces conditions quelques acides ont été obtenus avec des rendements acceptables variant autour de 30%.

Les acides ont été dédoublés par les sels qu'ils forment avec les alcaloïdes. Les essais de dédoublément des acides par leurs sels de (-)-quinine et de (+)-quinidine sont restés sans succès, aucun produit cristallisable n'a été obtenu. La (-)-brucine et la (-)-strychnine semblent mieux convenir. En effet les acides XXIV, XXV et XXVII ont fourni des sels cristallisables dans le méthanol.

Si le sel le moins soluble de l'acide XXIV a pu être cristallisé de façon répétée dans le méthanol pour l'obtention d'un diastéréoisomère à pouvoir rotatoire constant, il n'en est pas de même pour le cas du sel de l'acide XXV, trop hygroscop-

* Les acides stannyl acétiques du type $\text{R}_3\text{Sn}-\overset{\vee}{\text{C}}-\text{COOH}$ ont été également obtenus. Ils feront l'objet d'une publication séparée.

TABLEAU 1.

$$R^1R^2R^3SnX + Br-\text{C}_6\text{H}_4-X \xrightarrow[\text{THF}]{\text{Mg}} R^1R^2R^3Sn-\text{C}_6\text{H}_4-X \xrightarrow[\text{CO}_2]{\text{Mg}^+} R^1R^2R^3Sn-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$$

No	$R^1R^2R^3Sn-\text{C}_6\text{H}_4-X$	No	$R^1R^2R^3Sn-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ (%)
XXII	$\text{Ph}_3\text{Sn}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$	XXIII	15
XXIII	$\text{MePh-i-PrSn}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$	XXIV	30
XXIX	$\text{MePh-i-PrSn}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	-	-
XX	$\text{MePh-i-PrBzSn}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$	XXV	36
XXI	$\text{MePh-}\alpha\text{-NpSn}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$	XXVI	trace
XXI	$\text{PhBz-p-tolylSn}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$	XXVII	33

TABLEAU 2

DEDOUBLEMENT DES ACIDES ORGANOSTANNIQUES CHIRAUX

Formule			
No.	XXIV	XXV	XXVII
Agent de résolution	brucine	strychnine	brucine
Solvant de recristallisation	MeOH	MeOH	MeOH
$[\alpha]_D^{22}$ du diastéréoisomère le moins soluble: A	-16° (17) [3]	-28° 1	-16° 7
$[\alpha]_D^{22}$ du diastéréoisomère le plus soluble: B	C 4.7, CHCl_3	C 2.4, CHCl_3	C 4.3, CHCl_3
$[\alpha]_D^{22}$ de l'acide issu de A	-57° (55) [3]	-24° 2	-39° 4
	C 2.8, CHCl_3	C 2, CHCl_3	C 11, CHCl_3
$[\alpha]_D^{22}$ de l'acide issu de B	-0° 50	-0° 60	0°
	C 100, CHCl_3	C 59, CHCl_3	CH_3OH
	$+0^\circ$ 37	$+0^\circ$ 73	0°
	C 41, CHCl_3	C 20, CHCl_3	CH_3OH
Homologues du Si et Ge [10]			
$[\alpha]_D^{20}$ acide (+)	$+2^\circ$ 75	$+1^\circ$ 2	$+0^\circ$ 48
	C 2.8, C_6H_6	C 3.7, C_6H_6	C 3.2, C_6H_6
$[\alpha]_D^{20}$ acide (-)	-1° 65	non décrit	-0° 17
	C 3.2, C_6H_6		C_6H_6

ique. Il a fallu revenir à l'acide libre qui a été ensuite remis en présence de base pour une nouvelle cristallisation. En milieu acide (pH 3) les sels régénèrent les acides stanniques optiquement actifs. Leurs pouvoirs rotatoires sont faibles, inférieurs à 1° à 589 nm à 20°C , valeurs tout à fait comparables avec celles de leurs homologues du silicium ou du germanium. Nous n'avons pas pu jusqu'à présent déterminer la pureté optique des énantiomères. L'examen de leur spectre RMN n'a pas permis d'observer un dédoublement quelconque de signaux révélant la présence simultanée de deux diastéréoisomères. Le seul critère utilisé reste la stabilisation du pouvoir rotatoire des diastéréomères recristallisés. Le Tableau 2 groupe l'ensemble des résultats.

L'acide XXVII a été obtenu avec un pouvoir rotatoire pratiquement nul. Cette dernière valeur devrait être très faible à cause des polarisabilités peu différentes des trois liaisons Sn—Ar.

Partie expérimentale

Les solvants utilisés ont été fraîchement distillés sur LiAlH_4 et désaérés par barbottage d'argon.

Le magnésium activé a été préparé selon Rieke [9]. La structure des produits a été déterminée par leur spectre de RMN à 60 MHz.

Seules sont données les méthodes de préparation les plus représentatives.

Iodo-phényl-méthyl- α -naphthyl-étain (III)

A une solution de méthylphényl di- α -naphthylétain (14 g, 30 mmoles) dans 30 cm^3 CHCl_3 refroidi à -20°C , additionner par petites portions 7.62 g d'iode (30 mmoles). Laisser ensuite la température remonter très lentement. La décoloration de l'iode est totale à 0°C . Evaporer le solvant puis distiller α -INp sous pression réduite (10^{-4} mmHg). Le bain de chauffage ne doit pas dépasser 120°C sous peine de décomposition du produit. Le liquide visqueux restant dans le ballon est constitué de 7.6 g de $\text{MePh-}\alpha\text{-NpSnI}$ à 95% de pureté. RMN $\delta(\text{CH}_3)$ 1.27 ppm (CCl_4).

Fluoro-phényl-méthyl- α -naphthyl-étain (IV)

A une solution de $\text{PhMe-}\alpha\text{-NpSnI}$ brut préparé à partir de 46.4 g de $\text{PhMeSn}(\alpha\text{-Np})_2$ et 25.4 g d'iode dans 120 cm^3 EtOH additionner sous agitation une solution de 5 g KF dans $15\text{--}20\text{ cm}^3$ d'eau. Porter à $50\text{--}60^\circ\text{C}$ pendant 1 heure et laisser la solution se refroidir. Il précipite des cristaux de fluorure. Essorer et laver à l'alcool puis à l'éther et sécher obt. 31 g F 210°C (dec). Analyse Trouvée: C, 56.94; H, 4.26; F, 5.54. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{FSn}$ calc.: C, 57.3; H, 4.2; F, 5.33%.

Les constantes des produits dont le mode opératoire est identique à III et IV sont rassemblés dans le Tableau 3.

Méthyl-phényl- α -naphthyl-(dioxolo-1,3)-4 phényl-étain (XVI/1)

Au magnésium réduit préparé à partir de 12.9 g (7×10^{-2} mole) de bromure de magnésium, de 5.15 g (3.1×10^{-2} mole) d'iodure de potassium et de 4.7 g de potassium dans 150 cm^3 de THF est additionnée une solution de 7.1 g (3.1×10^{-2} mole) de (dioxolo-1,3)-4 bromo-1-benzène dans 30 cm^3 de THF à température ambiante. Après une heure d'agitation, additionner 12.3 g (2.65×10^{-2} mole) d'iodo-méthyl-phényl- α -naphthyl-étain au mélange réactionnel et laisser

TABLEAU 3

CONSTANTES DES PRODUITS DONT LE MODE OPERATOIRE EST IDENTIQUE A III ET IV

No.	Produits	Eb (°C/mmHg) (F/°C)	n_D^{20}	RMN (δ (ppm)) (Solvant)
I	PhMeSnI ₂	(40)	—	CH ₃ : 1.60 (CDCl ₃)
II	PhMeSn(Np) ₂	(126)	—	CH ₃ : 0.92 (CDCl ₃)
	Ph ₃ Sn-i-Pr	(100)	—	CH(CH ₃) ₂ : d, 1.37 et 1.50, J 7 Hz (CDCl ₃)
V	Ph ₂ -i-PrSnI	120/10 ⁻²	—	CH(CH ₃) ₂ : d, 1.33 et 1.43, J 7 Hz (CDCl ₃)
VI	Ph ₂ -i-PrSnMe	90/10 ⁻²	—	CH ₃ : 0.40 CH(CH ₃) ₂ : d, 1.27 et 1.37, J 6 Hz (CCl ₄)
VII	PhMe-i-PrSnI	80/10 ⁻²	1.6082	CH ₃ : 0.90 CH(CH ₃) ₂ : d, 1.28 et 1.40, J 6 Hz (CCl ₄)
VIII	PhMe-i-PrSnF	(180(dec))	—	CH ₃ : 0.32 CH(CH ₃) ₂ : d, 1.20 et 1.28, J 5 Hz (DMSO-d ₆)
IX	PhMe-i-PrSnBz	102/10 ⁻³	1.5824	CH ₃ : 0.12, CH ₂ Ph: 2.48 CH(CH ₃) ₂ : d, 1.17 et 1.23, J 5 Hz (CCl ₄)
X	Me-i-PrBzSnI	89/10 ⁻³	1.6106	CH ₃ : 0.60, CH ₂ Ph: 2.88 CH(CH ₃) ₂ : d, 1.17 et 1.27, J 6 Hz (CCl ₄)
	Ph ₃ SnBz	(90)	—	CH ₂ Ph: 2.90 (COCl ₂)
XI	PhBzSnI ₂	(40)	—	CH ₂ Ph: 3.5 (CCl ₄)
XII	PhBzSn(α -Np) ₂	(163)	—	CH ₂ Ph: 3.22 (CDCl ₃)
XIII	PhBz- α -NpSnI	huile	—	CH ₂ Ph: 2.30 (CDCl ₃)
XIV	PhBz- α -NpSn-p-tolyl	huile	—	CH ₂ Ph: 3.0 (CDCl ₃)
XV	PhBz-p-tolylSnI	huile	—	Ph-CH ₃ : 2.34 CH ₂ -Ph: 3.24 (CDCl ₃)

réagir toute la nuit. Après hydrolyse, extraction et évaporation des solvants, le produit brut récupéré est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en éluant au mélange hexane/éther (80/20). Le produit d'hydrolyse de l'organomagnésien sort en tête, ensuite on récupère le produit pur. Rdt. 70%. RMN: δ (CH₃) 0.80 ppm (CCl₄).

p-(Méthyl-phényl- α -naphtyl-stannyl)-benzaldéhyde (XVI/2)

Le composé ci-dessus est mis dans 30 cm³ de mélange éthanol/eau (90/10) et quelques cristaux d'acide *p*-toluène sulfonique. Chauffer au reflux pendant 18 h. Additionner 30 cm³ d'eau, extraire à l'éther, sécher sur sulfate de magnésium et évaporer les solvants. Distiller le glycol qui a été libéré et purifier l'aldéhyde par chromatographie sur gel de silice en éluant au mélange hexane/éther (70/30). On récupère le produit pur avec un rendement de 90%. RMN: δ (CH₃) 0.88 ppm, δ (CH=O) 10 ppm (CDCl₃).

Phényl-méthyl-i-propyl-p-(bromophényl)-étain (XVIII)

A une solution du monomagnésien préparé à partir de 28.3 g (0.12 mole) dibromo-1,4 benzène et 2.92 g (0.12 mole) de Mg en tournure dans 150 cm³ de THF est ajoutée une solution de 38 g (0.1 mole) d'iodo-phényl-méthyl-i-propyl-étain dilués dans 50 cm³ THF à température ambiante. Après 2 h de réaction sous agitation, hydrolyser et extraire à l'éther. Evaporer les solvants et distiller sous vide.

Même mode opératoire pour les composés XVII, XIX-XXII, dont les résultats sont rapportés dans le Tableau 4.

TABLE 4
CONSTANTES DES PRODUITS XVII, XIX—XXII

No.	Eb(°C/mmHg) (F(°C))	n_D^{20}	Rdt.(%)	RMN (δ (ppm)) (Solvant)
XVII	(128)		80	H _{ar} 7 à 8 (CDCl ₃)
XVIII	120/10 ⁻³	1.5918	80	CH ₃ : 0.42, CH(CH ₃) ₂ : d, 1.27 et 1.37, J 6 Hz (CCl ₄)
XIX	115/10 ⁻³	1.5803	76	CH ₃ : 0.42, CH(CH ₃) ₂ : d, 1.17 et 1.25, J 5 Hz (CCl ₄)
XX	120/10 ⁻³	1.6005	74	CH ₃ : 0.13, CH ₂ Ph: 2.50, CH(CH ₃) ₂ : d, 1.17 et 1.25, J 5 Hz (CCl ₄)
XXI	huile		78	CH ₃ : 0.83 (CCl ₄)
XXII	huile		78	CH ₂ Ph: 2.95, Ph—CH ₃ : 2.30 (CDCl ₃)

Acide p-(méthyl-isopropyl-phényl-stannyl)-benzoïque (XXIV)

Le magnésium actif est préparé à partir de 7.36 g (0.04 mole) de bromure de magnésium, 3.2 g (0.02 mole) d'iodure de potassium et 2.93 g de potassium dans 150 cm³ de THF. Une solution du dérivé halogéné *p*-(bromo-phényl)-méthyl-phényl-isopropyl-étain (6.1 g, 0.015 mole) dans 20 cm³ de THF, est additionnée au milieu réactionnel à 15°C en 20 min. Laisser la réaction se poursuivre 1 h à température ambiante puis carbonater dans une bombe sous 60 atm. de gaz carbonique. Après hydrolyse, extraction à l'éther et évaporation des solvants on récupère une masse visqueuse qui, dissoute dans le pentane, laisse cristalliser à température ambiante le produit résultant de la réaction de Würtz. Le reste est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice. L'élution au pentane permet d'éliminer le produit résultant de l'hydrolyse de l'organomagnésien (Me-i-PrSnPh₂). L'acide est élué au chloroforme pur. On récupère 1.67 g d'acide pur Rdt. 30%. IR: ν (C=O) 1690 cm⁻¹, ν (COO) 1280, 1560 cm⁻¹, ν (O—H) 2300—3500 cm⁻¹.

Résolution de l'acide p-(méthyl-phényl-isopropyl-stannyl)-benzoïque.

Mélanger dans un ballon 2.131 g (5.7 mmole) d'acide et 2.245 g (5.4 mmole) de (—)-brucine avec 30 cm³ de méthanol à température ambiante. La solution est gardée une nuit à -40°C. Le diastéréoisomère le moins soluble précipite; ce dernier est recristallisé encore deux fois. La solution mère est gardée encore cinq jours à -40°C pour la débarrasser du reste du premier diastéréoisomère, ensuite le méthanol est évaporé sous vide à température ambiante pour donner un produit cristallisé. A: Le diastéréoisomère le moins soluble $\alpha_D^{20} - 16^\circ$ (*c* 4.7, CHCl₃), F 100—110°C. B: Le diastéréoisomère le plus soluble $\alpha_D^{20} - 57^\circ$ (*c* 2.6, CHCl₃), F 100—110°C. RMN: (C₆D₆, TMS), δ (Sn—CH₃) s, 1.0 ppm, δ (Sn—CH(CH₃)₂) d, déformé, 1.83 et 1.93 ppm.

Les spectres RMN des deux diastéréoisomères sont identiques. Les diastéréoisomères A et B sont traités par des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique 0.1 N. Après extraction à l'éther et évaporation de ce dernier, le produit brut est chromatographié sur plaque de gel de silice en utilisant comme éluant le mélange pentane/éther (60/40). Les acides récupérés ont des spectres RMN identiques à ceux de l'acide racémique. Le diastéréoisomère A conduit à l'acide(—)

$\alpha_D^{20} - 0^\circ 50$ (c 100, CHCl_3). Le diastéréoisomère B conduit à l'acide-(+) $\alpha_D^{20} + 0^\circ 37$ (c 41, CHCl_3).

Acide *p*-(méthyl-benzyl-isopropyl-stannyl)-benzoïque (XXV)

Au magnésium réduit préparé à partir de 2.92 g d'iodure de potassium de 7.4 g de bromure de magnésium et de 2.92 g de potassium dans 170 cm^3 de THF, sont ajoutés 7.5 g de *p*-(bromo-phényl)-méthyl-benzyl-isopropyl-étain dans 30 cm^3 de THF à température ambiante et laissés réagir pendant 1 h. Après hydrolyse, extraction et évaporation le produit brut est chromatographié sur colonne de gel de silice. En éluant à l'hexane pur, le produit d'hydrolyse de l'organomagnésien est éliminé; enrichir par la suite en éther. On recueille l'acide pur en éluant au mélange hexane/éther (60/40), Rdt. 2.5 g (36%).

Résolution de l'acide *p*-(méthyl-benzyl-isopropyl-stannyl)-benzoïque

Mélanger 1.31 g (3.92 mmole) de strychnine à 1.7 g (4.37 mmole) d'acide dans 30 cm^3 de méthanol. Chauffer à 60–65°C pendant 30 min, porter ensuite à -78°C, le sel le moins soluble cristallise; décanter rapidement l'alcool qui surnage car le distéréoisomère fond à température ambiante. Le premier diastéréoisomère récupéré ne recristallise plus par la suite et représente environ 20% du total. La solution mère débarrassée du premier sel est traitée par une solution d'acide HCl 0.1 N pour donner l'acide organostannique qui sera remis à cristalliser de nouveau avec la strychnine. On éliminera de la sorte le premier diastéréoisomère de la solution. A: Le diastéréoisomère le moins soluble $\alpha_D^{22} - 28^\circ 1$ (c 2.4, CHCl_3). B: Le diastéréoisomère le plus soluble $\alpha_D^{22D} - 24^\circ 2$ (c 2, CHCl_3). RMN: (C_6D_6 , TMS) $\delta(\text{Sn}-\text{CH}_3)$ s, 0.1 ppm. $\delta(\text{SnCH}(\text{CH}_3)_2)$ d, déformé, 1.1 et 1.17, $\delta(\text{SnCH}_2\text{Ph})$ s, 2.42.

Les acides optiquement actifs sont récupérés par décomposition des sels de strychnine avec des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique dilué comme précédemment. A: conduit à l'acide(-) $\alpha_D^{22} - 0^\circ 60$ (c 59, CHCl_3). B: conduit à l'acide(+) $\alpha_D^{22} + 0^\circ 73$ (c 20, CHCl_3).

Acide *p*-(phényl-benzyl-*p*-tolyl-stannyl)-benzoïque XXVII

L'acide est préparé par le même mode opératoire que l'acide XXV avec un rendement de 33%. Il est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice en éluant au mélange hexane/éther (60/40). IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1695 cm^{-1} , $\nu(\text{COO})$ 1290, 1595 cm^{-1} , $\nu(\text{O}-\text{H})$ 2400–3500 cm^{-1} .

Bibliographie

- 1 M. Gielen et H.M. Jamaï, Bull. Soc. Chim. Belg., 84 (1975) 197.
- 2 U. Folli, D. Iarossi et F. Faddei, J. Chem. Soc. Perkin II, (1973) 638.
- 3 M. Lequan et F. Meganem, J. Organometal. Chem., 94 (1975) C1.
- 4 G.J.D. Peddle et G. Redl, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 365.
- 5 D.V. Stynes et A.L. Allred, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 2666.
- 6 G. van Koten et J.G. Noltes, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 5393.
- 7 M. Gielen et al., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 88 (1969) 1337; M. Gielen et H. Mokhtar-Jamaï, J. Organometal. Chem., 91 (1975) C33; M. Gielen, M.R. Barthels, M. De Clerq, C. Dehouck et G. Mayence, *ibid.*, 34 (1972) 315.
- 8 M. Lequan, C.R. Acad. Sc. Paris 266 (1968) 832.
- 9 R.D. Rieke, S.E. Bales, J.C.S. Chem. Comm. (1973) 879.
- 10 C. Eaborn et al. J. Chem. Soc. (1966) 1524, J. Organometal. Chem. 9 (1967) 377.