

*Journal of Organometallic Chemistry* 177 (1979) 191–198  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## INSERTION DE SO<sub>2</sub> DANS LA LIAISON TITANE—CARBONE

### II \*. STEREOCHIMIE DE LA REACTION AU NIVEAU DE L'ATOME DE TITANE ET SYNTHÈSE DE COMPLEXES PRESENTANT TROIS ATOMES CHIRAUX (C\*, Ti\*, S\*) \*\*

A DORMOND, C MOISE, A DAHCHOUR, J C LEBLANC et J TIROUFLET

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organometallique associé au CNRS (L A 33)  
 Faculté des Sciences Boulevard Gabriel Université de Dijon Boite Postale 138 21004 Dijon  
 Cedex (France)*

(Reçu le 19 mars 1979)

#### Summary

The stereochemistry at the titanium atom has been studied in insertion reactions of sulfur dioxide with the two diastereoisomers of  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHMePhTi(C}_6\text{F}_5\text{)CH}_3$ . This reaction is regioselective and stereospecific. A stereochemical relation between the starting complexes and the insertion products is proposed on systematic correlation of the relative positions of the NMR signals for various diastereoisomeric pairs  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHMePhTiAB}$ . This relation shows that the insertion reaction involves retention at the titanium atom.

#### Résumé

La stéréochimie au niveau de l'atome de titane de la réaction d'insertion de SO<sub>2</sub> a été étudiée pour les deux formes diastéréoisomères du complexe  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHMePhTi(C}_6\text{F}_5\text{)CH}_3$ . Cette réaction est régiosélective et stéréospécifique. On propose une filiation stéréochimique entre les complexes de départ et les produits d'insertion sur la base d'une corrélation systématique de la position relative des signaux de RMN dans les différents couples de diastéréoisomères  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHMePhTiAB}$ . Cette filiation montre que la réaction d'insertion se fait avec rétention au niveau de l'atome de titane.

---

La réaction d'insertion de CO connue dès 1957 [1] est une étape fondamentale de nombreux processus de catalyse homogène. Elle a fait l'objet d'une

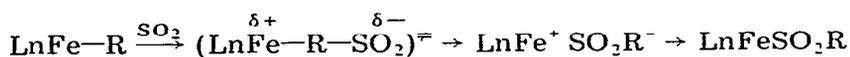
\* Pour partie I voir réf 17

\*\* Dédié au Professeur H. Normant à l'occasion de son 72ème anniversaire le 25 juin 1979

approche théorique récente [2] Elle correspond à une 'cis migration' qui entraîne une rétention au niveau de l'atome de carbone [3] et une inversion au niveau de l'atome métallique [4] mais il est important de noter que l'inversion au niveau de l'atome métallique ne doit pas être entendue au sens de l'inversion de Walden mais uniquement dans un sens topologique

La réaction d'insertion de  $\text{SO}_2$  a été signalée plus tard [5] Pour ce qui concerne la stéréochimie de cette insertion, il faut distinguer le cas des complexes à 18 électrons et celui des complexes à 16 électrons

Pour les complexes à 18 électrons, on observe une inversion au niveau de l'atome de carbone et une rétention au niveau de l'atome métallique [6]. Ces données sont en accord avec le mécanisme proposé par Wojcicki [7] qui admet une attaque de  $\text{SO}_2$  sur le carbone du reste alkyle avec formation intermédiaire d'une paire d'ions qui évolue avec rétention de la configuration au niveau de l'atome métallique



(Ln =  $\eta^5$ -CpFe(CO)PPh<sub>3</sub>)

La rétention de configuration au niveau de l'atome métallique est une donnée mécanistique importante car elle suggère que l'entité cationique est non plane et conserve sa configuration et donc sa chiralité primitive au cours des deux derniers stades du chemin réactionnel

Cette suggestion trouve d'ailleurs un support théorique dans des calculs récents publiés par Hofmann [8] qui indiquent que les entités à 18 électrons du type (Cp ou aïène) MLL' (M = Fe, Mn) sont pyramidales Pour les complexes à 16 électrons, la seule étude stéréochimique parue concerne l'insertion dans la liaison carbone-zirconium [9] Cette insertion se fait avec rétention au niveau de l'atome de carbone.

Il apparaît donc un contraste fondamental entre les deux types de complexes Cette différence suggère une attaque sur le carbone pour les complexes à 18 électrons et une coordination au métal pour les complexes à 16 électrons Mais les informations stéréochimiques pour la compréhension détaillée du mécanisme doivent être recherchées non seulement au niveau de l'atome de carbone mais également à celui de l'atome métallique.

A ce point de vue, on peut faire deux remarques préliminaires:

(a) Aux entités cationiques du type  $\text{LnFe}^+$  à 16 électrons (issues des complexes à 18 électrons) qui apparaissent dans le mécanisme de Wojcicki correspondraient des entités à 14 électrons du type  $\text{Cp}_2\text{MA}^+$  issues des complexes à 16 électrons (M = Ti, Zr).

Une approche théorique a été faite pour les entités  $\text{TiX}_3^+$ ,  $\text{CpTiH}_2^+$ ,  $\text{CpTiCl}_2^+$  [10] Elle montre que la structure pyramidale est favorisée mais il serait imprudent de généraliser ce résultat à  $\text{Cp}_2\text{TiA}^+$

(b) l'hypothèse de l'attaque frontale (pour les complexes à 16 électrons) suggère fortement un mécanisme de type  $\text{S}_{\text{E}}2$  avec formation d'un état de transition cyclique.



Un tel chemin réactionnel doit entraîner obligatoirement une rétention au niveau du métal ( $M = \text{Ti}$  ou  $\text{Zr}$ )

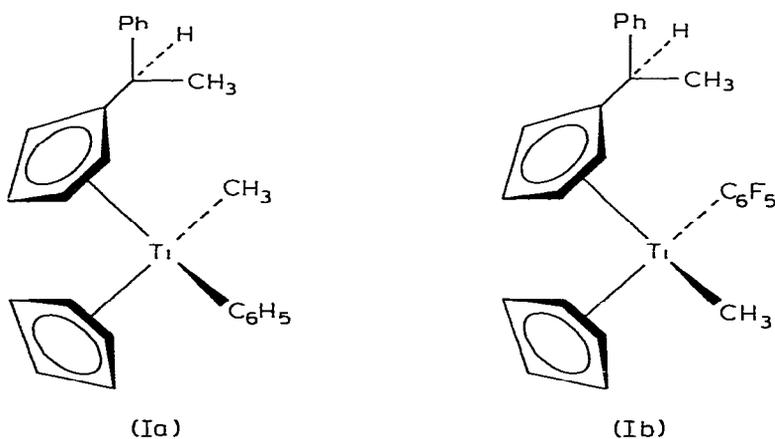
Pour vérifier cette hypothèse, nous avons choisi les complexes du dicyclopentadienyl titane. Nous avons en effet établi antérieurement la très bonne stéréostabilité de ces complexes et nous disposons de substrats portant des repères stéréochimiques appropriés qui sont encore inconnus dans la série du zirconium.

L'aspect expérimental et analytique présente cependant a priori des difficultés spécifiques. En effet, le complexe initial utilisé doit obligatoirement porter un repère chiral sur l'un des cycles cyclopentadiényles ( $\text{Cp}^*$ ) et une chiralité au niveau de l'atome de titane ( $\text{Ti}^*$ ). Le complexe final portera un troisième site chiral sur l'atome de soufre conformément aux résultats rapportés dans le précédent mémoire.

L'identification stéréochimique concernera donc des structures portant trois atomes chiraux ( $\text{C}^*$ ,  $\text{Ti}^*$ ,  $\text{S}^*$ )

### Résultats et discussion

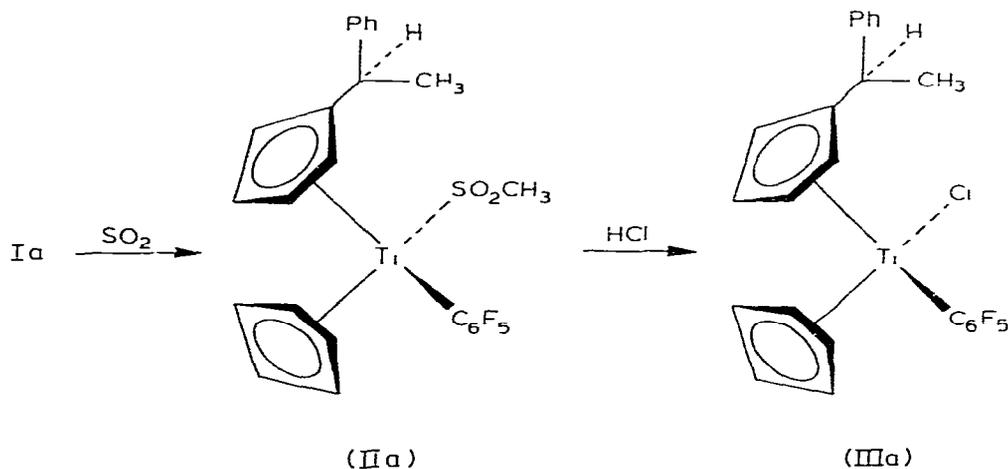
Les substrats de départ sont les deux formes diastéréoisomères (racémiques) Ia et Ib du méthyl pentafluorophényl titanocène substitué par un repère chiral ( $\text{CHMePh}$ ) sur l'un des cycles cyclopentadiényles [11]



Les configurations relatives proposées pour ces deux complexes s'appuient sur la filiation chimique établie ci-dessous. Cette filiation est ancrée sur le complexe  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHMePhTiCl(OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-ortho)}$  [12] dont la structure a été établie par analyse cristallographique.

Les complexes Ia ou Ib sont placés dans un piège refroidi à  $-80^\circ\text{C}$ . On envoie un courant de dioxyde de soufre qui se condense en dissolvant le complexe du titane. Après dissolution complète du complexe, on laisse revenir à la température ambiante et on élimine le  $\text{SO}_2$  résiduel. Le solide obtenu est chromatographié et cristallisé dans l'hexane.

Dans ces conditions, Ia donne exclusivement une seule forme diastéréoisomère ( $\text{Ti}^*$ ,  $\text{C}^*$ ) du produit d'insertion attendu IIa. La forme IIa ( $F$ ,  $134^\circ\text{C}$ ) réagit avec  $\text{HCl}$  en solution benzénique pour conduire de façon également stéréospécifique à une seule forme ( $F$ ,  $163^\circ\text{C}$ ) du complexe chloré IIIa signalé antérieurement [13].



L'insertion de  $\text{SO}_2$  dans Ib donne dans les mêmes conditions IIb (huile) transformable stéréospécifiquement en IIIb (forme diastéréoisomère de IIIa) sous l'action de HCl.



La régiosélectivité de la réaction d'insertion dans la liaison titane—méthyle est établie par analyse spectroscopique (position des signaux du groupe méthylé en RMN; fragment  $(M - \text{SO}_2\text{CH}_3)^+$  en spectroscopie de masse) Elle est conforme à l'inertie prévisible de la liaison titane— $\text{C}_6\text{F}_5$ .

Les composés IIa et IIb présentent les caractéristiques des *O*-sulfinates Ils donnent une absorption spécifique dans les régions caractéristiques respectivement  $1105, 1058$  et  $860 \text{ cm}^{-1}$  pour IIa,  $1105, 1053$  et  $850 \text{ cm}^{-1}$  pour IIb Pour les deux formes, on note le fragment  $(M - \text{SO}_2)^+$  en spectrométrie de masse Le signal de RMN  $^1\text{H}$  du noyau cyclopentadiényle non substitué et du groupe méthyle de  $\text{SO}_2\text{CH}_3$  est dédoublé à la température ordinaire et on observe une coalescence par chauffage (Tableau 1). Ce dernier dédoublément tire son origine de

TABLEAU 1  
SPECTRES DE RMN  $^1\text{H}$ <sup>a</sup> DES COMPOSES  $\text{CpCpTi}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{SO}_2\text{CH}_3)$  IIa ET IIb

	Solvant	T(°C)	$\text{C}_5\text{H}_5$		$\text{SO}_2\text{CH}_3$		$-\text{C}-\text{CH}_3$	
			<i>O</i> -sulf	<i>O O</i> -sulf	<i>O</i> -sulf	<i>O O</i> -sulf	<i>O</i> -sulf	<i>O O</i> -sulf
IIa	$\text{CDCl}_3$	25	$\begin{cases} 6.33\text{s} \\ 6.28\text{s} \end{cases}$	6.50s	$\begin{cases} 2.50\text{t} \\ 2.57\text{t} \end{cases}$	2.49t	1.35d	
IIa	$\text{C}_6\text{D}_6$	25	$\begin{cases} 5.88\text{s} \\ 5.89\text{s} \end{cases}$	5.98s	$\begin{cases} 2.26\text{t} \\ 2.33\text{t} \end{cases}$	2.65t	1.22d	1.15d
IIa	$\text{C}_6\text{D}_6$	78	5.88s	5.98s	2.31t	2.68t	1.25d	1.22d
IIb	$\text{CDCl}_3$	25	$\begin{cases} 6.42\text{s} \\ 6.40\text{s} \end{cases}$		2.57t		$\begin{cases} 1.54\text{d} \\ 1.47\text{d} \end{cases}$	

<sup>a</sup>s, singulet; d, doublet ( $J$  7 Hz); t, triplet ( $J$  0.7 Hz)

TABLEAU 2  
SPECTRES DE RMN  $^{13}\text{C}$  DES COMPOSES IIa ET IIb DANS  $\text{CDCl}_3$

	$\text{C}_5\text{H}_5$	$\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{SO}_2\text{CH}_3$
IIa	115	40	21 5	48
IIb	115	40	21 6	47

l'asymétrie au niveau de l'atome de soufre des *O*-sulfinates et serait absent pour des formes *S*-sulfinates ou *O-O'*-sulfinates

Ces résultats établissent d'une façon indiscutable que la réaction est régiosélective et stéréospécifique au niveau de l'atome de titane

Le Tableau 2 rassemble les caractéristiques de RMN  $^{13}\text{C}$  des deux diastéréoisomères IIa et IIb

Mais la détermination du sens de la stéréospécificité (rétention ou inversion) ne peut être définie a priori. Les arguments suivants indiquent que cette réaction correspond très vraisemblablement à une rétention

(a) Les données spectrales (RMN de  $^1\text{H}$ ) des cinq couples de diastéréoisomères [11]  $\text{CpCp}'\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$ ,  $\text{CpCp}'\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Cl}$ ;  $\text{CpCp}'\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}o\text{tho})\text{Cl}$ ,  $\text{CpCp}'\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$  et  $\text{CpCp}'\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{OCH}_3$  ( $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{C}^*\text{HMePh}$ ) font apparaître une systématique constante (Tableau 3).

Si on désigne par  $\alpha$  le diastéréoisomère qui présente le  $R_f$  le plus grand dans les conditions d'éluion indiquées dans la partie expérimentale et par  $\beta$  l'autre forme diastéréoisomère, on constate toujours pour le complexe  $\alpha$  comparative-ment à l'isomère  $\beta$  un déblindage du proton méthinique juxtanucléaire ( $\text{CHMePh}$ ), un blindage des protons du groupe méthyle ( $\text{CHMePh}$ ) et un blindage des protons cyclopentadiényles de l'anneau cyclopentadiényle non substitué.

Les deux diastéréoisomères se différencient de plus par la morphologie du signal des protons benzéniques. Le spectre de l'isomère  $\alpha$  montre toujours un signal étroit; pour l'isomère  $\beta$ , on observe un massif complexe élargi sur environ 0 3 ppm.

De telles caractéristiques ont été fréquemment utilisées en série ferrocénique. Elles traduisent l'anisotropie du squelette ferrocénique [15] et ont permis d'établir les configurations relatives et les conformations privilégiées pour cette série. Elles ne peuvent certes être extrapolées sans précaution à la série du titanocène car ferrocène et titanocène diffèrent fondamentalement par la distribution géométrique des ligands dans la sphère de coordination.

Toutefois, les cinq familles signalées ci-dessus ne diffèrent que par la nature des ligands  $\sigma$  liés et cette seule différence ne peut altérer profondément les propriétés magnétiques globales du squelette.

Nous admettons donc que les analogies observées dans les spectres de tous les diastéréoisomères  $\alpha$  d'une part et  $\beta$  d'autre part traduisent une analogie configurationnelle.

\* Ce résultat doit être rapproché de ceux signalés en série ferrocénique pour les structures diastéréoisomères  $\text{Fc}(\text{R})(\text{CR}^1\text{R}^2\text{Ph})\text{-1,2}$  [14]

TABLEAU 3

SPECTRES DE RMN DES DIFFÉRENTS COUPLÉS DI DIASTÉROISOMÈRES CpCp TiAB DANS CDCl<sub>3</sub> (RÉFÉRENCE INTÉRIEURE TMS)

Complexe diastéréoisomère <sup>a</sup>	Cp(s)	CHMePh(q)		CHMePh(d)	
CpCp Ti(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )Cl { <sub>β</sub> <sup>α</sup>	6 15	5 97	4 07	3 91	1 46
CpCp Ti(OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> o)Cl { <sub>β</sub> <sup>α</sup>	6 22	6 15	4 35	4 08	1 48
CpCp Ti(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(OCH <sub>3</sub> ) { <sub>β</sub> <sup>α</sup>	6 06	5 99	3 68	3 67	1 41
CpCp Ti(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )CH <sub>3</sub> { <sup>α</sup> (Ia) β(Ib)}	6 18	6 12	3 94	3 82	1 53
CpCp Ti(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) { <sup>α</sup> (IIa) β(IIb)}	6 42	6 12	3 94	3 84	1 54
CpCp Ti(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )Cl { <sup>α</sup> (IIIa) β(IIIb)}	6 35	6 20	4 35	4 25	1 52

<sup>a</sup> Cp = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CHMePh le diastéréoisomère α présente le R<sub>f</sub> le plus grand s singulet d, doublet q quadruplet.

Il en résulte que les deux composés d'insertion IIa et IIb correspondent respectivement aux familles α et β

La réaction d'insertion de SO<sub>2</sub> dans la liaison titane—méthyle évolue donc avec rétention de configuration au niveau de l'atome de titane

(b) La même corrélation indique que les transformations Ia → IIa → IIIa et Ib → IIb → IIIb correspondent à une rétention globale pour le passage de Ia à IIIa et Ib à IIIb.

(c) Il est raisonnable d'admettre que la rupture stéréospécifique des liaisons titane—oxygène sous l'action de HCl correspond à une rétention au niveau de l'atome de titane par analogie avec la rétention observée pour la rupture de la liaison titane—oxygène dans les couples du type CpCp'Ti(OR)(A) [16], donc que les transformations IIa → IIIa et IIb → IIIb sont des rétentions

(d) L'hypothèse et la rétention globale signalée en (b) imposent que les réactions d'insertion Ia → IIa et Ib → IIb doivent correspondre à des rétentions au niveau de l'atome de titane.

Il apparaît donc une autocohérence à tous les niveaux

Les configurations absolues qui sont indiquées dans ce mémoire sont arbitraires mais nous avons signalé plus haut que les configurations relatives attribuées aux différentes formes diastéréoisomères sont ancrées sur celles du complexe η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CHMePhTi(OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-ortho) dont la structure a été déterminée par analyse cristallographique [12].

## Conclusion

La double rétention observée pour la réaction d'insertion de SO<sub>2</sub> dans la liaison métal—carbone des complexes de la colonne IV, rétention sur le carbone établie pour les complexes du zirconium et rétention sur le métal pour les complexes du titane, confirme l'hypothèse d'un mécanisme d'insertion cyclique à 4 centres.

TABLEAU 4

RÉSULTATS OBTENUS CONCERNANT LA STÉROCHIMIE DYNAMIQUE AU NIVEAU DE L'ATOME MÉTALLIQUE

Substrat	Reactif	Produit	Stereochimie au niveau de l'atome de titane	Référence
$\text{LnTi(OPh)OPh}$	HCl	$\text{LnTi(OPh)Cl}$	Rétention	16
$\text{LnTi(C}_6\text{F}_5\text{)SO}_2\text{CH}_3$	HCl	$\text{LnTi(C}_6\text{F}_5\text{)Cl}$	Retention	Ce travail
$\text{LnTi(C}_6\text{F}_5\text{)R}$	HCl	$\text{LnTi(C}_6\text{F}_5\text{)Cl}$	Racémisation partielle	11
$\text{LnTi(C}_6\text{F}_5\text{)Cl}$	RM	$\text{LnTi(C}_6\text{F}_5\text{)R}$	Racémisation	11
$\text{LnTi(Cl)OPh}$	RM	$\text{LnTi(Cl)R}$	Racémisation	Resultats inédits
$\text{LnTi(C}_6\text{F}_5\text{)Cl}$	ROM	$\text{LnTi(C}_6\text{F}_5\text{)OR}$	Racémisation partielle	11
$\text{LnTi(C}_6\text{F}_5\text{)CH}_3$	SO <sub>2</sub>	$\text{LnTi(C}_6\text{F}_5\text{)SO}_2\text{CH}_3$	Retention	Ce travail

Nous groupons en conclusion dans le Tableau 4 l'ensemble des résultats rapportés dans ce mémoire et ceux établis antérieurement dans notre groupe pour ce qui concerne la stéréochimie dynamique au niveau de l'atome métallique

Les ligands accessoires Ln sont toujours deux cycles cyclopentadiényles, l'un d'eux porte un repère stéréochimique constitué soit par un substituant asymétrique ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{CHMePh}$ ), soit par une chiralité "plane" ( $\text{C}_5\text{H}_3\text{CH}_3$ -1 R-2 ou 3)

L'examen de ce premier ensemble montre que l'évolution stéréochimique au niveau d'un atome de titane(IV) quasi-tétraédrique présente une spécificité et une diversité comparables à celles observées pour d'autres éléments, en particulier le silicium

### Partie expérimentale

Toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère d'argon. Les spectres IR sont relevés sur des échantillons à 0,2% dans KBr sur spectromètre Beckman Acculab

Les spectres de RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C ont été tracés sur un spectromètre Jeol FX 100. La référence interne est le tétraméthylsilane

Les spectres de masse ont été relevés sur un appareil Finnigan 3200 avec ionisation électronique 70 eV

#### Préparation des diastéréoisomères $\text{CpCp'Ti(C}_6\text{F}_5\text{)CH}_3$ Ia et Ib

Le mode opératoire est celui décrit par Moïse et coll. [11]. Les deux diastéréoisomères sont séparés par CCM sur gel de silice (hexane/ether 90/10). Ia ( $\alpha$ ), cristaux jaune orange, F 115°C, Ib ( $\beta$ ), huile orangée

#### Insertion de SO<sub>2</sub> sur Ia

0,23 g ( $5 \times 10^{-4}$  M) de Ia sont dissous dans SO<sub>2</sub> liquide à -78°C et la solution est réchauffée lentement à température ambiante. Le résidu solide est recristallisé dans l'hexane. On obtient 0,21 g de cristaux jaune orangé, F 134°C (Rdt 70%) IIa. Spectre de masse  $m/e$  528 ( $M^+$ , int. rel 0,4%), 464 ( $(M - \text{SO}_2)^+$ , 1.4), 449 ( $(M - \text{SO}_2\text{CH}_3)^+$ , 1), 301 (100), 279 (62), 236 (67); 132 (95).

*Insertion de SO<sub>2</sub> sur Ib*

Le même mode opératoire donne à partir de 0.046 g (10<sup>-4</sup> M) de Ib 0.030 g de IIb, huile jaune orangée (Rdt 57%) Spectre de masse *m/e* 528 (M<sup>+</sup> int rel 0.5%), 464 ((M - SO<sub>2</sub>)<sup>+</sup> 0.8), 449 (M - SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 141, 301 (57), 297 (45) 236 (64), 132 (100).

*Action de HCl sur IIa ou IIb*

0.13 g (10<sup>-4</sup> M) de IIa sont dissous dans 10 ml de benzène et on ajoute lentement une solution de HCl dans le benzène anhydre en suivant l'évolution par CCM. Lorsque toute la matière première a disparu, la solution benzénique est évaporée à sec et le résidu recristallisé dans le pentane. On isole 0.09 g de IIIa, cristaux rouge orangé. F 163°C. A partir de Ib on obtient exclusivement IIIb. F 125°C.

**Bibliographie**

- 1 T H Coffield J Kozikowski et R D Closson J Org Chem 22 (1957) 598
- 2 H Berke et R Hoffmann J Amer Chem Soc 100 (1978) 7224
- 3 P L Bock D J Boschetto, J R Rasmussen J P Demers G M Whitesides J Amer Chem Soc 96 (1974) 2814
- 4 A Davison et V Martinez, J Organometal Chem 74 (1974) C17
- 5 J P Bibler et V Wojcicki J Amer Chem Soc 86 (1964) 5051
- 6 Susan L Miles, David L Miles Robert Bau et Thomas C Flood J Amer Chem Soc 100 (1978) 7278 et réf citées
- 7 S E Jacobson et A Wojcicki J Amer Chem Soc 95 (1973) 6962 V Wojcicki Advan Organometal Chem, 12 (1974) 49
- 8 P. Hofmann, Angew. Chem Int Ed Engl 16 (1977) 536
- 9 J A Labinger D W Hart W E Seibert et J Schwartz, J Amer Chem Soc 97 (1975) 3851
- 10 M Chaillet J. Arnau D Leclerc T Marey et J Tirouflet J Organometal Chem 117 (1976) 27
- 11 T Bounthakna J C Leblanc et C Moïse C R Acad Sci Paris Ser C 280 (1975) 1431 J C Leblanc C Moïse et J Tirouflet Nouv J Chimie 1 (1977) 211
- 12 C Lecomte Y Dusausoy et J Protas C R Acad Sci Paris Ser C 280 (1975) 873
- 13 J C. Leblanc, C. Moïse et Tep Bounthakna C R Acad Sci Paris ser C 278 (1974) 973
- 14 Bull Soc Chim, (1971) 4562 J Organometal Chem 51 (1973) 343
- 15 T D Turbitt et W E. Watts Tetrahedron Lett 28 (1972) 1227
- 16 J. Besançon S. Top J Tirouflet J Dusausoy C Lecomte et J Protas J Chem Soc Chem Commun (1976) 325.
- 17 A Dormond C Moïse A Dahchour et J Tirouflet J Organometal Chem 177 (1979) 181