

INSERTION D'ALLENES

VIII *. FORMATION DE CETONES α,β INSATUREES PAR HYDROACYLATION D'ALLENES EN PRESENCE DE TETRACARBONYL FERRATE DE SODIUM

J.L. ROUSTAN **, A. GUINOT *** et P. CADIOT

Laboratoire de Recherches de Chimie Organique, E.R.A. 390, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue P. et M. Curie, 75231 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 15 octobre 1979)

Summary

α,β -Unsaturated ketones are generated in moderate yields (50–60%) from allene or a mono-, di- or tri-substituted allenic hydrocarbon, an alkyl halide and sodium tetracarbonylferrate. The first step is the formation of a complex anion which results from transfer of the alkyl group on a coordinated CO, then of the acyl ligand thus formed on the allenic *sp* carbon. Protonation with acetic acid yields a hydroxy- η^4 -trimethylenemethane, easily isomerised into an η^4 -heterodieneiron tricarbonyl. Finally, the α,β -unsaturated ketone is released upon oxidation with trimethylamine oxide. The most substituted ketone predominates.

Résumé

Des cétones α,β insaturées sont obtenues avec des rendements moyens (50–60%) à partir de l'allène ou d'un carbure allénique mono, di ou trisubstitué, d'un dérivé halogéné et de tétracarbonyl ferrate de sodium. La séquence réactionnelle implique dans un premier stade la formation d'un anion complexe résultant d'un double transfert de la partie organique de l'halogénure d'alkyle sur un ligand CO, puis du groupe acyle ainsi formé sur le carbone *sp* de l'allène. La protonation de l'anion effectuée par l'acide acétique produit un complexe η^4 -triméthylène méthane hydroxylé qui s'isomérise facilement en complexe η^4 -hétérodiénique du fer tricarbonyle. Enfin la cétone α,β insaturée

* Pour la partie VII voir la réf. 29.

** Département de Chimie, Faculté des Sciences et de Génie, Université d'Ottawa, Ottawa, Ontario K1N9B4 (Canada).

*** Partie de la thèse de Docteur-Ingénieur soutenue le 16 octobre 1978. Communication préliminaire [47].

est libérée de son site de coordination par oxydation avec l'oxyde de triméthylamine. La cétone la plus substituée est formée préférentiellement.

Introduction

La possibilité d'utiliser les composés organométalliques des métaux de transition comme réactifs offre de nouvelles perspectives à la synthèse organique et constitue un domaine de recherche à développement rapide [1–13]. Dans certains cas, l'avantage d'utiliser de tels réactifs réside dans la possibilité d'introduire dans la molécule sélectionnée comme précurseur plusieurs fonctionnalités en un nombre limité d'opérations [4–16]. Dans ce contexte nous avons étudié une nouvelle méthode de cyclisation avec fonctionnalisation d'une chaîne carbonée insaturée [17] en utilisant le tétracarbonyl ferrate de sodium comme réactif inorganique stœchiométrique [4a].

En série oléfinique, cette réaction a reçu très récemment une application dans les synthèses d'un précurseur de l'aphidicoline [18] et de cyclopentanones fonctionnalisées [19].

En série allénique, la formation de méthylcyclopenténone par cyclisation d'une chaîne carbonée allénique suggérait immédiatement l'étude de l'équivalent intermoléculaire de cette réaction comme méthode très directe d'accès à un squelette de cétone α,β insaturée par hydroacylation d'un allène en transférant univoquement le résidu acyle sur le carbone *sp* (pour des méthodes récentes de synthèse de cétones α,β insaturées voir [20–28] pour exemples).

Dans cet article sont présentés les résultats obtenus.

Résultats et discussion

Dans des articles précédents [29] nous avons analysé chacune des étapes conduisant finalement à un complexe η^4 -hétérodiène VI (Schéma 1) obtenu avec un bon rendement (~80%) à partir d'un halogénure d'alkyle I réagissant avec le tétracarbonyl ferrate de sodium II en présence d'un allène III.

L'étape de terminaison de la séquence est la libération du ligand hétérodiène qui a été élaboré sur la sphère de coordination du métal.

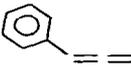
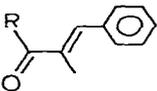
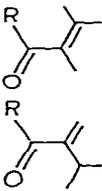
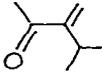
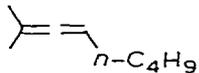
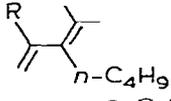
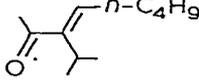
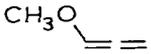
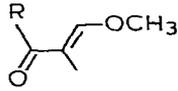
Dans l'étude de la transformation (I + II + III) \rightarrow VII nous avons porté plus particulièrement notre attention sur la nature de l'agent de décomplexation le plus adéquat, sur la nature du dérivé halogéné et le type de substitution de l'hydrocarbure allénique compatibles avec la réaction et sur la distribution des cétones α,β insaturées isomères qui sont isolées.

1. Nature de l'agent de décomplexation VI \rightarrow VII

Il était souhaitable d'utiliser une méthode générale qui puisse s'appliquer rapidement à tous les exemples étudiés. Les méthodes de *trans* complexation utilisées pour préparer des complexes η^4 -homodiènes-fertricarboxyle [30,31] et d'oxydation par les ions cériques [32], les chlorures ferrique [32] ou cuivrique [33] n'ont pas été retenues, la facilité de décomplexation et la présence ou l'absence de réactions ultérieures du ligand organique étant fonction de la nature de celui-ci. Dans certains problèmes spécifiques cependant elles pour-

TABLEAU 1

CETONES α,β INSATUREES OBTENUES PAR HYDROACYLATION D'ALLENES

Entrée	Derivé Allénique	Cétone α,β -insaturée	R	Rendement (%) ^a
1			C ₂ H ₅	30
2			<i>n</i> -C ₃ H ₇	30
3	==		<i>n</i> -C ₄ H ₉	62
4			<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	55
5			<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	50
6			<i>n</i> -C ₇ H ₁₅	60
7			CH ₃	50
8			C ₂ H ₅	55
9			C ₂ H ₅	40
			C ₂ H ₅	5
10			C ₂ H ₅	50 ^b
			C ₂ H ₅	20 ^b
11			C ₂ H ₅	53

^a Rendement en produit isolé (réactions effectuées sur 10⁻² mol d'halogénure d'alkyle). ^b Déterminé sur le mélange par RMN.

36], ont mis en évidence la nucléophilie très élevée du tétracarbonyl ferrate de sodium II qui lui permet de réagir avec les tosylates, iodures, bromures mais aussi les chlorures aliphatiques. Dans ce dernier cas, le temps réactionnel est diminué par addition de NMP * afin de favoriser la formation de paires d'ions solvatés ou d'ions séparés qui sont les espèces cinétiquement les plus actives [35]. En contre-partie ceci a pour effet de ralentir l'étape de carbonylation.

* NMP = *N*-méthylpyrrolidone.

TABLEAU 2

INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION DU CARBURE ALLENIQUE SUR LE TEMPS APPROXIMATIF DE LA REACTION CONDUISANT AUX ANIONS IV

Dérivé allénique	Temps de réaction approximatif (h)	T (°C)
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$	1/2	20
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}\equiv\text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1/2	20
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$	2 ou 1	20 50
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}\equiv\text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_4\text{H}_9$	4 ou 2	20 50

du complexe alkylferrate formé, pour laquelle les paires d'ions de contacts sont les plus réactives [36]. Afin de nous placer dans les conditions favorisant les étapes de migration, le THF a été utilisé et par voie de conséquence les bromures ou iodures d'alkyles ont été préférés.

Le Tableau 1 présente les résultats obtenus avec le propadiène-1,2 (entrées 1–6) et des allènes diversement substitués (entrées 7–11).

On note que les rendements en produits isolés les plus faibles sont obtenus pour les cétones les plus volatiles (entrées 1, 2). Aucun dérivé halogéné fonctionnalisé n'a été étudié puisque l'on sait déjà que le réactif métallique est compatible avec un certain nombre de fonctions CN, COOR, C(=O)R, OR [4a], mais pas avec un anhydride [37].

3. Influence de la substitution

L'examen du Tableau 1 (entrées 7–11) indique que la réaction se déroule de la même façon que l'allène soit mono, di ou trisubstitué*. La vitesse de formation de l'anion IV est sensiblement affectée (Tableau 2).

Les rendements en cétones obtenues à partir du phényllallène et du méthoxyallène (entrées 7, 8 et 11), du même ordre de grandeur que pour les autres réactions, et la structure des produits organométalliques isolés dans le cas du phényllallène [29] indiquent l'absence de réactions irréversibles importantes de déprotonation ou d'isomérisation en carbure acétylénique avant l'étape d'insertion malgré la basicité du milieu ($\text{p}K_a(\text{HFe}(\text{CO})_4^-) = 13.4$ [38]) [39,40].

Une étude est actuellement consacrée à l'identification de la nature des espèces organiques présentes en solution avant l'introduction du dérivé halogéné.

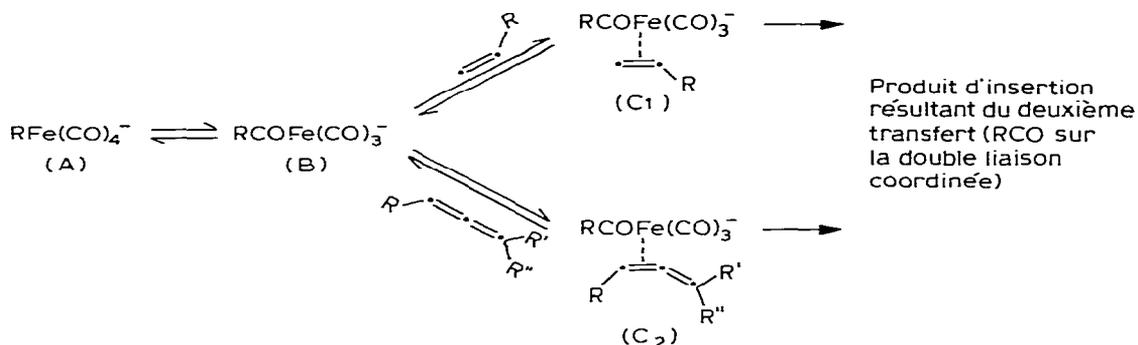
* La réaction a été étendue au propyne. Avec le bromure de n-pentyle il se forme très lentement le même composé qu'avec l'allène (Rdt. 30%).

Un allène trisubstitué (entrée 10) a été étudié afin de comparer les résultats avec ceux de la série oléfinique.

En série oléfinique, la réaction intermoléculaire d'insertion s'effectue aisément [19] avec des oléfines activées par des groupes attracteurs d'électrons CN, COOR, COR, alors qu'avec des oléfines non activées l'insertion ne donne de bons résultats qu'avec l'éthylène [41].

Ces réactions d'insertion procèdent en fait d'un double transfert [17,19,42] (Schéma 2).

SCHEMA 2



Le premier correspond à la carbonylation de la liaison M—C [36] ($A \rightleftharpoons B$). Pour que le deuxième transfert, celui de RCO sur la double liaison coordonnée, soit possible il est nécessaire de former l'intermédiaire η^2 -oléfinique (C₁) ou η^2 -allénique (C₂).

En série oléfinique, la substitution d'un hydrogène de l'éthylène par un groupe alkyle n'empêche pas la formation de C₁ mais inhibe fortement ($R = CH_3$) ou totalement ($R = C_4H_9$) le deuxième transfert.

Il n'en est pas de même en série allénique. Avec l'allène trisubstitué (entrée 10) il y a au moins un substituant alkyle porté par la double liaison coordonnée de C₂. Si l'on observe une diminution de la vitesse de formation (la déstabilisation de C₂ par effet stérique et électronique du substituant pourrait être suggérée [17], il n'en reste pas moins que le deuxième transfert s'effectue sans difficulté.

La différence de réactivité entre une oléfine et un allène vis à vis de ces réactions de migration pourrait à nouveau refléter une différence importante du mécanisme de transfert. Nous avons déjà présenté des hypothèses quant à l'origine de cette différence [42].

4. Distributions des isomères dans les cétones α,β insaturées

Avec un allène substitué d'une manière non symétrique un mélange de cétones α,β insaturées isomères est généralement formé (entrées 7–10). Ce résultat était prévisible puisque nous avons déjà montré la présence d'isomères dans les complexes η^4 -hétérodiéniques VI [29]. Le Tableau 3 indique la distribution des isomères dans les complexes VI et les cétones VII provenant de la réaction de décomplexation. D'après les résultats on constate que la réaction de décomplexation s'effectue avec des rendements compris entre 60 et 70% en accord avec les observations antérieures [34].

TABLEAU 3
PROPORTIONS RELATIVES DES ISOMÈRES DANS LES COMPLEXES VI ET LES CÉTONES VII

Dérivé allénique (III)	Complexe η^4 -heterodienique [29] (VI)	Proportion relative ^a	Rendement global (%) ^b	Cétone α, β insaturée (VII)	Proportion relative ^c	Rendement global (%) ^b
		0	80		0	55
		80			100	
		20			0	
		40	75 ^d		10	45
		60			90	

^a % déterminé par RMN sur le mélange. ^b Calculé par rapport à la quantité de C_2H_5Br , rendements en produits isolés. ^c % déterminé à partir des poids de chacun des

isomères après isolement. ^d Y compris [29].

Ce tableau permet aussi de montrer que la distribution des cétones α,β insaturées isomères ne reflète pas la distribution des complexes η^4 -hétérodiéniques. Par rapport à ceux-ci, il y a une très forte augmentation de la proportion de l'isomère dont la double liaison est la plus substituée, qui est le composé largement majoritaire. Si l'on admet que l'agent de décomplexation n'est pas très sélectif donc que les rendements de décomplexation sont comparables pour chacun des isomères dans VI, ces résultats impliquent la présence, dans les conditions réactionnelles, d'une réaction d'isomérisation de la chaîne carbonée revenant à une migration 1,3 d'hydrogène.

Compte tenu de l'activité catalytique bien établie des complexes fer carbonyles dans ce type de réaction (voir [43] par exemple et les références citées), l'agent responsable de l'isomérisation est très vraisemblablement un composé fer carbonyle provenant soit de la réaction avec l'oxyde de triméthylamine (voir [44] pour un intermédiaire possible) soit d'un produit de décomposition du léger excès d'anion II présent dans le milieu avant protonation.

En résumé, cette réaction d'hydroacylation d'allènes, dont on connaît de nombreuses méthodes de synthèse, permet la formation, avec des rendements moyens en l'état actuel, de cétones α,β insaturées nécessairement substituées sur le carbone insaturé en α du carbonyle.

Avec l'oxyde de triméthylamine utilisé comme agent de décomplexation, on observe une très nette orientation vers la formation de la cétone dont la double liaison est la plus substituée.

Partie expérimentale

Toutes les réactions mettant en jeu des composés organométalliques sont effectuées sous atmosphère inerte (argon, azote) ou sous vide. Le tetrahydrofuranne est distillé sur hydrure de lithium aluminium ou sur benzophénone sodium sous atmosphère inerte. La silice Merck (Kieselgel 60, 70-230 mesh ASTM réf. 7734) est utilisée pour les chromatographies sur colonne et la silice Merck (Kieselgel 60 PF 254 + 366 réf. 7748) pour les chromatographies sur couche épaisse. Les chromatographies en phase vapeur sont effectuées avec des appareils Carlo Erba (Fractovap Mod. GV) et Perkin-Elmer (Fraktometer F20) sur une colonne de polyéthylène glycol (Carbowax 20,000, sur Chromosorb W H.M.D.S. 60-80 M).

Les produits ont été caractérisés par les différentes techniques de spectrographie moléculaire. Infra-rouge: Perkin-Elmer 457, Ultra-violet: Unicamp SP 1800, RMN: Varian A60 (pour ^1H), Varian XL 100, équipé d'une transformée de Fourier (pour ^1H et ^{13}C). Masse: Varian CH7 avec tension d'ionisation de 70 eV. Les réactifs suivants ont été préparés selon les méthodes de la littérature: méthyl-3-butadiène-1,2 [45], phénylpropadiène [40], méthyl-2-octadiène-2,3 [46], méthoxypropadiène [39], $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$, 2Na^+ 1,5-dioxanne [35]. Ce dernier réactif se présente sous forme d'une poudre blanche très oxydable. Il est conservé pour de longues périodes dans un tube de Schlenck hermétiquement fermé sous une légère pression d'argon. L'apparition d'une coloration rose témoigne à la longue d'une très légère oxydation, qui n'a aucune influence sur le rendement en produit organique isolé.

Le propadiène-1,2 est un produit J.T. Baker. L'oxyde de triméthylamine commercialisé par Aldrich est deshydraté par distillation azéotropique avec du toluène, puis sublimé à 150°C sous 10^{-3} torr.

Préparation des cétones α,β insaturées

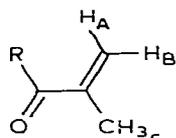
1. *Mode opératoire général pour les réactions avec le propadiène.* 4.20 g (1.2×10^{-2} mol) de tétracarbonyl ferrate de sodium ($\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$; 1,5-dioxanne) sont mis en solution dans 200 ml de THF. La solution d'un blanc laiteux légèrement rosé est refroidie entre 0 et -5°C .

Un litre de propadiène gazeux (4.5×10^{-2} mol) est alors introduit directement au sein du mélange et le dérivé halogéné (1.0×10^{-2} mol) en solution dans 10 ml de THF est ajouté goutte à goutte. L'addition dure une demi-heure, temps durant lequel la solution vire progressivement au jaune orangé. La solution est réchauffée et l'agitation est maintenue à température ambiante jusqu'à ce que le spectre infra-rouge ne subisse plus de modification (une demi-heure à une heure). La solution est filtrée sur cellite, après quoi 0.8 ml (1.3 équivalent) d'acide acétique dégazé est additionné rapidement. La solution devient instantanément rouge violet et un précipité colloïdal d'acétate de sodium se forme. Il est filtré sur cellite. Le THF et l'acide acétique en excès sont éliminés par évaporation sous vide (10^{-2} torr) à 50°C . L'analyse par infra-rouge du THF récupéré par condensation dans un piège à azote liquide montre la présence de $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

On obtient une huile rouge sombre qui est redissoute dans 100 ml de benzène. A cette solution sont additionnés 6.0 g (8×10^{-2} mol) d'oxyde de triméthylamine. La réaction est exothermique et le mélange devient marron foncé. Il est porté au reflux du benzène sous agitation de 2 à 12 h suivant les cas. L'évolution de la réaction est suivie par infra-rouge.

Après refroidissement et filtration sur cellite la solution légèrement jaune est évaporée sous vide (10^{-2} torr) à 50°C pour séparer le benzène, le dioxanne et la cétone des composés organométalliques lourds et des polymères. Le benzène est distillé en utilisant une colonne à bande tournante et la cétone α,β insaturée est obtenue pure après chromatographie du résidu sur colonne (éluant: pentane 80%/éther 20%).

Propriétés spectroscopiques des alkyl isopropényl cétones obtenues:

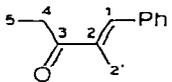
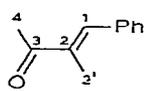
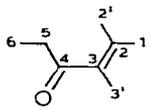
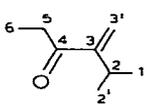
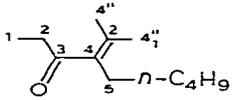
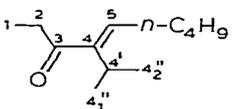
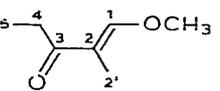


IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1680 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1630 cm^{-1} (produit pur). UV: $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\text{C}=\text{C}$): λ_{max} 220 m μ , $\epsilon \simeq 8000$; $\eta \rightarrow \pi^*$ ($\text{C}=\text{O}$): λ_{max} 320 m μ , $\epsilon \simeq 30$ (solvant: éthanol). RMN ^1H : $\delta(\text{H}_\text{A})$: 5.92, $\delta(\text{H}_\text{B})$: 5.72; $\delta(\text{H}_\text{C})$: 1.88; $J(\text{H}_\text{A}-\text{H}_\text{B})$: 0.9; $J(\text{H}_\text{A}-\text{H}_\text{C})$: 0.9; $J(\text{H}_\text{B}-\text{H}_\text{C})$: 1.5 (solvant CCl_4 , TMS réf. interne, δ en ppm; J en Hz).

2. *Réactions avec les allènes substitués.* Après mise en solution du tétracarbonylferrate 4.2 g (1.2×10^{-2} mol) dans 200 ml de THF, on ajoute 10^{-2} mol

TABLEAU 4

PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES IR ET UV DES CETONES α,β INSATUREES SUBSTITUEES

Cétone α,β -insaturée ^a	IR ^d		UV ^b				Pic de masse ^c
	ν (C=O) (cm ⁻¹)	ν (C=C) (cm ⁻¹)	$\pi-\pi^*(C=C)$		$n-\pi^*(C=O)$		
			λ_{\max} (nm)	ϵ	λ_{\max} (nm)	ϵ	
(A) 	1665	1625	280	16000	-	-	174
(B) 	1665	1625	273	15400	-	-	160
(C) 	1685	1620	245	5400	305	90	126
(D) 	1680	1625	220	6000	320	40	126
(E) 	1685	1630	240	5600	310	70	182
(F) 	1680	1630	235	5900	300	55	182
(G) 	1640		283	11000			228

^a Liquide pur. ^b Solvant éthanol. ^c Unités de masse. ^d A: phényl-1-méthyl-2 pentène-1 one-3, B' phényl-1 méthyl-2 butène-1 one-3, C: diméthyl-2,3 hexène-2 one-4, D: méthyl-2 méthylène-3 hexanone-4, E: isopropylidène-4 nonanone-3, F: isopropyl-4 nonanone-3, G: méthoxy-1 méthyl-2 pentène-1 one-3.

de dérivé allénique à température ambiante et la réaction est poursuivie selon le mode opératoire décrit précédemment. La réaction étant accélérée par chauffage à 50°C après l'addition du dérivé halogéné dans le cas du phényl propadiène et du méthyl-2 octadiène-2,3.

Lorsque plusieurs cétones isomères sont présentes, celles-ci sont séparées ultérieurement par chromatographie sur couche épaisse (éluant pentane/éther; révélation par UV).

Les propriétés spectroscopiques des différentes cétones α,β insaturées obtenues sont regroupées dans les Tableaux 4 et 5.

TABLEAU 5

PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES ^1H RMN DES CETONES α,β INSATUREES

Cétone α,β insaturée	RMN ^1H ^a
A	H^1 , 7.50 (d); $(\text{CH}_3)_2$, 2.10 (d); $(\text{CH}_3)^5$, 1.18 (t); $(\text{CH}_2)^4$, 3.1 (q); (C_6H_5) , 7.45 (m); $J_{1-2'}$ 1.0; J_{4-5} 7.5
B	H^1 , 7.45 (d); $(\text{CH}_3)^2$, 2.02 (d); $(\text{CH}_3)^4$, 2.4 (s); (C_6H_5) , 7.34 (m); $J_{1-2'}$ 1.0
C	$(\text{CH}_3)^1$, $(\text{CH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)^3$, 1.77 ou 1.81 (s); $(\text{CH}_3)^6$, 1.08 (t); $(\text{CH}_2)^5$, 2.46 (q); J_{5-6} 7.5
D	2H^3 , 5.93 et 5.73 (m); $\text{H}^2 \simeq 2.40$ (m masqué); $(\text{CH}_2)^5$, 2.45 (q); $(\text{CH}_3)^6$, 1.10 (t); $(\text{CH}_3)^1$, $(\text{CH}_3)^2$, 0.92 ou 0.95(d); $J_{7-3'}$ 0.9 et 1.5; J_{5-6} 7.5; $J_{1-2} = J_{2'-2} = 7.0$
E	$(\text{CH}_3)_1^4$, $(\text{CH}_3)_2^4$, 1.75 ou 1.80; $(\text{CH}_2)^5$: 2.8 (t); $(\text{CH}_2)^2$ 2.4 (q); $(\text{CH}_3)^1$, 1.12 (t); J_{1-2} 7.5
F	$\text{H}(5)$, 5.4 (m), H^4 , 2.3 (m); $(\text{CH}_2)^2$, 2.45 (q); $(\text{CH}_3)^1$, 1.15 (t); $2(\text{CH}_3)$ - isopropyl, 0.9 et 0.96 (d); J_{1-2} , 7.5; $J_{4'-(\text{CH}_3)\text{isopropyl}}$ 7.0
G	H^1 , 7.24 (q); $(\text{CH}_3)^2$, 1.74 (d); $(\text{CH}_3)_{\text{OMe}}$, 3.86 (s); $(\text{CH}_2)^4$, 2.56 (q); $(\text{CH}_3)^5$, 1.11 (t); $J_{1-2'}$, 1.3; J_{4-5} 7.5

^a Solvant CDCl_3 , TMS réf. interne; δ en ppm, J en Hz; s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet.

Litérature

- 1 The place of transition metals in organic syntheses, Ann. N.Y. Acad. Sci., 295 (1977).
- 2 H. Alper (Ed.), The Transition metal organometallics in organic syntheses, Volume 1, 1976 et 2, 1978, Academic Press, London.
- 3 I. Wender et P. Pino (Eds.), Organic Syntheses via metal carbonyls, Vol. II, John Wiley and Sons, 1977.
- 4 (a) J.P. Collman, Acc. Chem. Res., 8 (1975) 342; (b) J.P. Collman, R.G. Finke, P.L. Matlock, R. Wahren, R.G. Komoto et J.I. Brauman, J. Amer. Chem. Soc., 100 (1977) 1119.
- 5 J. Tsuji, Acc. Chem. Res., 6 (1973) 8.
- 6 R.F. Heck, Pure Appl. Chem., 50 (1978) 691.
- 7 G.P. Chiusoli, Acc. Chem. Res., 6 (1973) 442.
- 8 E. Weissberger et P. Laszlo, Acc. Chem. Res., 9 (1976) 209.
- 9 K.P.C. Vollhardt, Acc. Chem. Res., 10 (1977) 1.
- 10 B.M. Trost, Tetrahedron, 33 (1977) 2615.
- 11 M.I. Bruce, Angew. Chem. Int. Edit., 16 (1977) 73.
- 12 J.A. Schwartz et J.A. Labinger, Angew. Chem. Int. Edit., 15 (1976) 333.
- 13 H. Bonneman, Angew. Chem. Int. Edit., 17 (1978) 505.
- 14 L.S. Hegedus, G.F. Allen, J.J. Bozell et E.L. Waterman, J. Amer. Chem. Soc., 100 (1978) 5800.
- 15 R.A. Holton, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 8084.
- 16 T.F. Murray, V. Varma et J.R. Norton, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 8085.
- 17 J.Y. Merour, J.L. Roustan, C. Charrier, J. Benaim, J. Collin et P. Cadiot, J. Organometal. Chem., 51 (1973) C24 et 168 (1979) 337.
- 18 J.E. McMurry, A. Andrus, C.M. Ksander, J.H. Musser et M.A. Johnson, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 1330.
- 19 M.P. Cooke Jr., et R.M. Parلمان, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 5224.
- 20 T. Takahashi, N. Nagashima et J. Tsuji, Tetrahedron Lett., (1978) 799.
- 21 J. Hooz et R.D. Mortimer, Can. J. Chem., 56 (1978) 2786.
- 22 R.C. Larock et J.C. Bernhardt, J. Org. Chem., 43 (1978) 710.
- 23 D.B. Carr et J. Schwartz, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 639.
- 24 H. Kleijn, H. Westnize et P. Vermeer, Tetrahedron Lett., (1978) 1133.
- 25 T. Nakai, T. Mimura et T. Kurokawa, Tetrahedron Lett., (1978) 2895.
- 26 B.M. Trost, T.N. Salzman et K. Hiroi, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1976) 4887.

- 27 H.J. Reich, J.M. Renga et I.L. Reich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1973) 5434.
- 28 J.L. Gras, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 2955.
- 29 J.L. Roustan, A. Guinot et P. Cadiot, *J. Organometal. Chem.*, **194** (1980) 357.
- 30 J.A.S. Howell, B.F.G. Johnson, P.L. Josty et J. Lewis, *J. Organometal. Chem.*, **39** (1972) 329.
- 31 M. Brookhart et G.O. Nelson, *J. Organometal. Chem.*, **164** (1979) 193.
- 32 A.J. Birch, K.B. Chamberlain, M.A. Hass et D.J. Thompson, *J. Chem. Soc., Perkin I*, (1973) 1882.
- 33 D.J. Thompson, *J. Organometal. Chem.*, **108** (1976) 381.
- 34 Y. Shvo et E. Hazum, *Chem. Commun.*, (1974) 336.
- 35 J.P. Collman, R.G. Finke, J.N. Cawse et J.I. Brauman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 2515.
- 36 J.P. Collman, R.G. Finke, J.N. Cawse et J.I. Brauman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 4766.
- 37 Y. Watanabe, M. Yamashita, Take-aki Mitsudo, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 1064.
- 38 P. Krumholz et H.M.A. Stettiner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **71** (1949) 3035.
- 39 S. Hoff, L. Brandsma et J.F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, **87** (1968) 916.
- 40 L. Skatteboel, *Acta Chem. Scand.*, **17** (1963) 1683.
- 41 M.P. Cooke Jr. et R.M. Parlman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 6863.
- 42 J.L. Roustan, J.Y. Merour, C. Charrier, J. Benaim et P. Cadiot, *J. Organometal. Chem.*, **168** (1979) 61.
- 43 J.C. Barborak, L.W. Dasher, A.T. McPhail, J.B. Nichols et K.D. Onan, *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 2936.
- 44 J.H. Eekhof, M. Hogeveen, R.M. Kellog, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 657.
- 45 G.F. Hennicn et A.P. Boiselle, *J. Org. Chem.*, **26** (1961) 725.
- 46 G. Linstrumelle et D. Michelot, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 561.
- 47 A. Guinot, P. Cadiot et J.L. Roustan, *J. Organometal. Chem.*, **128** (1977) C35.