

## REACTIONS DE L'*ortho*-BIS(DIMETHYLSILYL)BENZENE AVEC LES NITRILES CATALYSEES PAR DES COMPLEXES DU RHODIUM

R.J.P. CORRIU, J.J.E. MOREAU et M. PATAUD-SAT

*Laboratoire des Organométalliques, Equipe de recherche associée au C.N.R.S., No. 554, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, 34060 Montpellier-Cedex (France)*

(Reçu le 23 octobre 1981)

### Summary

The silylation reaction of nitriles using a bis-hydrosilane has been studied. The reaction of 1,2-bis(dimethylsilyl)benzene in the presence of  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  as catalyst leads to a mixture of *trans*-*N,N*-disilylated enamines and *N,N*-disilylated amines, the ratio depending on the nitrile and on the catalyst. The enamine is selectively obtained from arylacetonitriles. A possible pathway is proposed to explain the formation of these products.

The reaction of bis-hydrosilanes with *N,N*-diethylphenylacetamide catalyzed by  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  lead to an enamine by deoxygenation of the amide.

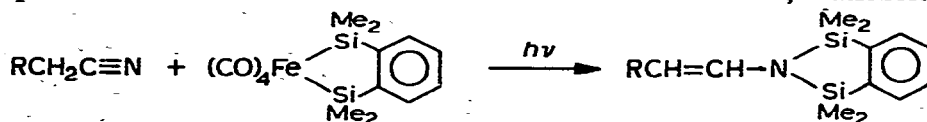
### Résumé

La réaction de silylation des nitriles par un bis-hydrogénosilane est étudiée. L'*ortho*-bis(diméthylsilyl)benzène en présence de  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  conduit à la formation d'énamines *trans* et d'amines *N,N*-disiliciées. Les pourcentages relatifs dépendent du nitrile et du catalyseur. Les arylacétonitriles donnent sélectivement l'énamine. Un schéma réactionnel est proposé pour expliquer les résultats.

Les réactions de bis-hydrogénosilanes avec le *N,N*-diéthylphénylacétamide catalysées par  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  conduisent à une énamine par désoxygénation de l'amide.

### Introduction

Nous avons récemment montré que les complexes disiliciés du fer carbonyle permettent la transformation des nitriles en énamines *N,N*-disiliciées [1].



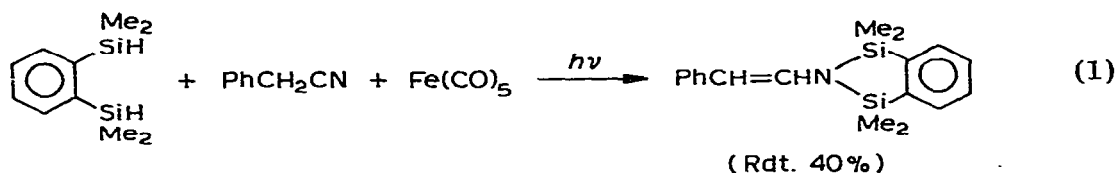
Cette transformation stoechiométrique permet une réduction sélective des nitriles en énamines d'aldéhydes [2]. Il nous a paru intéressant d'étudier la possibilité d'une transformation catalytique des nitriles en énamines *N,N*-disilylées.

Les réactions du triéthylsilane avec les nitriles, en présence de quantités catalytiques de chlorure de zinc, conduisent principalement à des aldimes *N*-silyciées ou à des énamines *N*-monosilyciées [3,4].

La stabilité remarquable des énamines *N,N*-disilyciées obtenues précédemment, nous a conduits à étudier la réactivité d'un bis-hydrogénosilane. Nous décrivons ici les réactions de silylation catalytique par l'*ortho*-bis(diméthylsilyl)benzène.

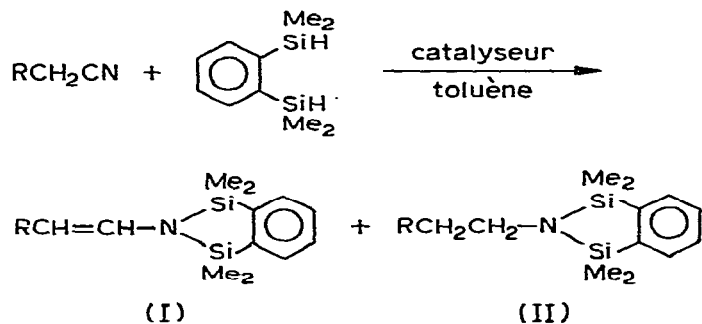
## Résultats et discussion

Nous avons tout d'abord examiné la réaction de l'*ortho*-bis(diméthylsilyl)-benzène avec les nitriles. Sous irradiation ultra-violette et en présence d'un équivalent de fer pentacarbonyle, on obtient une énamine *N,N*-disilyciée (éq. 1).



Le rendement est toutefois très nettement inférieur à celui obtenu dans la réaction stoechiométrique des complexes disilyciés du fer carbonyle [2].

Nous avons, par contre, observé que les complexes du rhodium et en particulier  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  catalysaient la réaction de silylation des nitriles en énamines *N,N*-disilyciées I avec élimination d'hydrogène. Malheureusement, cette réaction s'accompagne de la formation d'amines saturées *N,N*-disilyciées II (éq. 2).

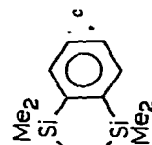


L'amine saturée II correspond au produit de double hydrosilylation de la fonction nitrile. Les résultats obtenus avec divers nitriles et en présence de divers catalyseurs sont rassemblés dans le Tableau 1.

L'utilisation de l'*ortho*-bis(diméthylsilyl)benzène permet l'obtention de produits *N,N*-disilyciés. Nous n'avons pas mis en évidence la formation de produits monosilyciés. Seuls les complexes du rhodium activant l'hydrosilylation [5-8] permettent la réaction avec les nitriles (cf. expériences 1 à 7). Le complexe

TABLEAU I  
 REACTIONS DE L'ortho-BIS(DIMETHYLSILYL)BENZENE AVEC LES NITRILES

Exp.	RR'CHCN	Catalyseur	Temps de réaction (h)	Eramine I		Amine II		Rdt. <sup>c</sup> (%)	Rdt. <sup>c</sup> (%)
				RCH=CH-NCD <sup>b</sup>	RCH=CH-NCD <sup>b</sup>	RCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -NCD <sup>b</sup>	RCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -NCD <sup>b</sup>		
1	PhCH <sub>2</sub> CN	RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	60	PhCH=CH-NCD	PhCH=CH-NCD			60	0
2	CH <sub>3</sub> CN	RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	48	CH <sub>2</sub> =CH-NCD	CH <sub>2</sub> =CH-NCD		CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -NCD	50	14
3	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN	RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	40	CH <sub>3</sub> CH=CH-NCD	CH <sub>3</sub> CH=CH-NCD		CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -NCD	44	20
4	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCN	RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	120	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH-NCD	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH-NCD		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> -NCD	21	18
5	Ph <sub>2</sub> CHCN	RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	64	Ph <sub>2</sub> C=CH-NCD	Ph <sub>2</sub> C=CH-NCD			30	0
6	CH <sub>3</sub> CN	[RhCl(C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	60				CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -NCD	0	40
7	PhCH <sub>2</sub> CN	[Rh(C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>	60	PhCH=CH-NCD	PhCH=CH-NCD			10	0
8	PhCH <sub>2</sub> CN	RhCl(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	130					0	0
9	PhCH <sub>2</sub> CN	RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	40					0	0
10	PhCH <sub>2</sub> CN	IrCl(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	60					0	0

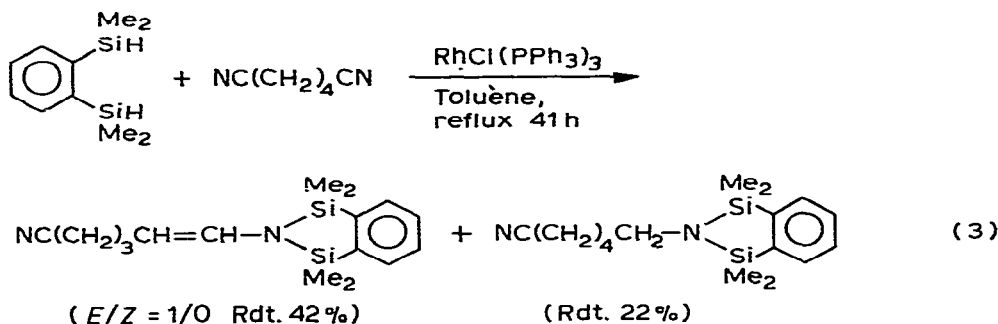


<sup>a</sup> Réactions faites au reflux du toluène. <sup>b</sup> -NCD représente le radical disilicé — N — <sup>c</sup> Rendements calculés par rapport au produit transformé. <sup>d</sup> Déterminé par RMN.

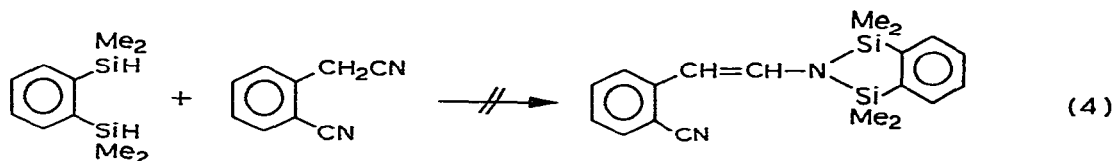
[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], qui catalyse l'hydrosilylation des dérivés carbonylés [7,9], est inactif pour la silylation des nitriles (exp. 9).

Les réactions du phénylacétonitrile ou du diphenylacétonitrile catalysées par [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] conduisent sélectivement à l'énamine *N,N*-disiliciée (exp. 1 et 5). Par contre, avec les nitriles aliphatiques on observe la formation concurrente d'amine saturée disiliciée (exp. 2 à 4). La formation d'énamine reste toutefois prépondérante. La nature des ligands fixés sur le rhodium modifie cette sélectivité. En effet, la réaction de l'acétonitrile catalysée par [RhCl(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, conduit uniquement à l'amine saturée (exp. 2 et 6).

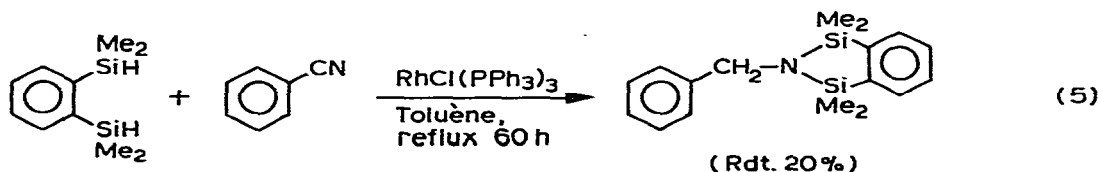
Nous avons également examiné la réaction de dinitriles. Un seul des groupes cyano de l'adiponitrile réagit, mais on isole un mélange d'énamine et d'amine saturée (éq. 3).



La réaction de l'*ortho*-cyanophénylacétonitrile, nous a par contre conduits à un mélange complexe de produits correspondant à la silylation des deux groupes cyano. Nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation de la cyano-énamine attendue.

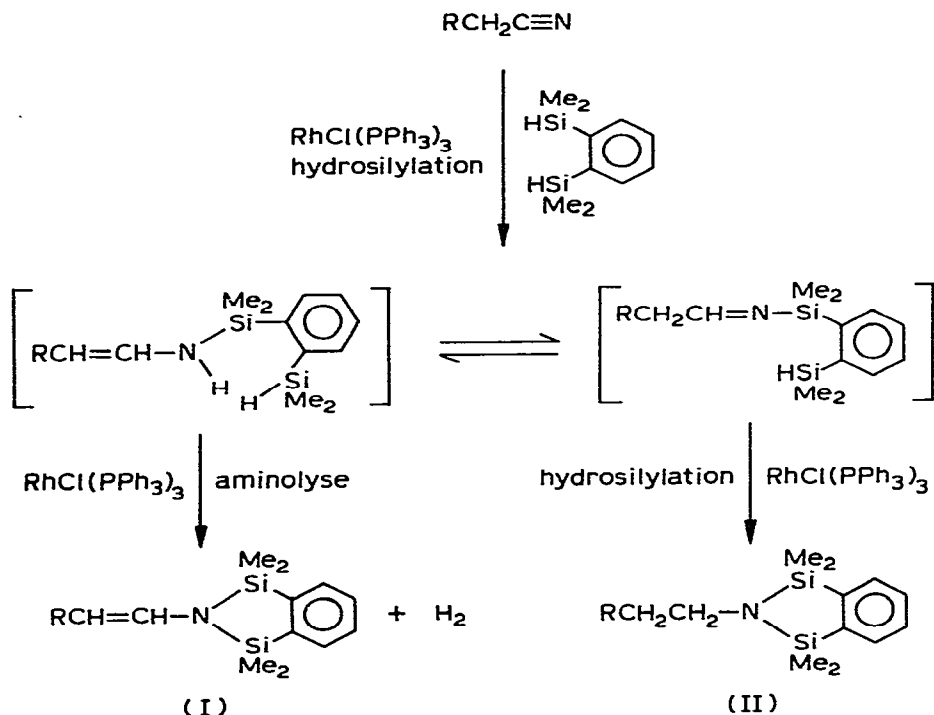


La silylation concurrente du cyanure aromatique nous a été confirmée par la réaction du benzonitrile qui conduit à la benzylamine *N,N*-disiliciée (éq. 5).

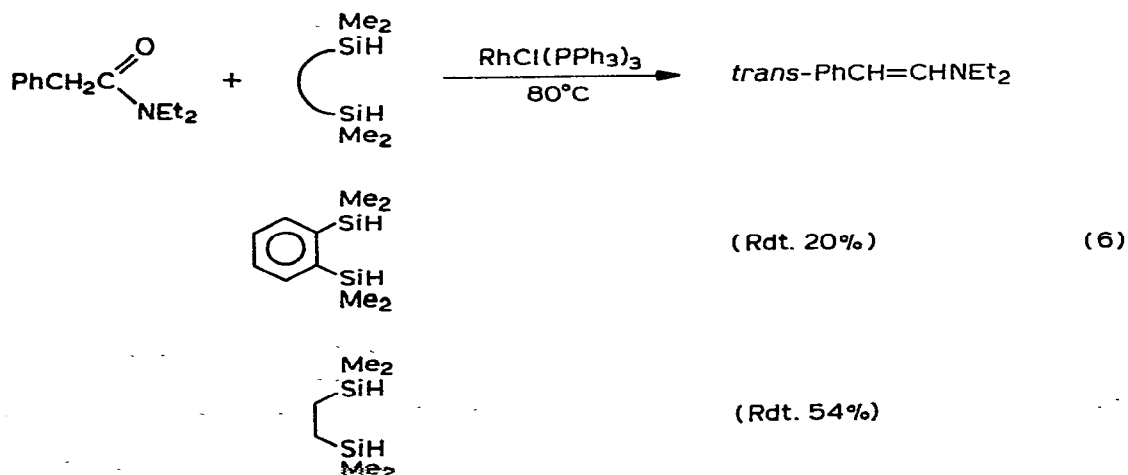


Les réactions de l'*ortho*-bis(diméthylsilyl)benzène avec les nitriles permettent d'obtenir des produits de disilylation à l'azote. La silylation est orientée préférentiellement vers la formation d'énamines *N,N*-disiliciées. Leur obtention peut être expliquée selon le Schéma 1.

SCHEMA 1



Dans une première étape, l'hydrosilylation du groupement cyano catalysée par le complexe de Wilkinson conduit à une aldimine *N*-siliciée. Cette formation d'aldimine a été observée dans les produits d'hydrosilylation des nitriles en présence de chlorure de zinc [3]. Cette aldimine est, dans le milieu réactionnel, en équilibre avec sa forme tautomère énamine *N*-siliciée [4]. Cette dernière, par aminolyse intramoléculaire [10], peut conduire à l'énamine *N,N*-disiliciée I alors que l'aldimine *N*-siliciée peut subir une réaction d'hydrosilylation intramoléculaire [8] et donner l'amine saturée II. L'obtention sélective d'énamine



*N,N*-disiliciée I dans le cas du phénylacétonitrile peut être expliquée par la stabilisation du tautomère énamine *N*-siliciée par conjugaison.

L'utilisation d'un bis-hydrogénosilane tel que l'*ortho*-bis(diméthylsilyl)benzène fait apparaître une réactivité différente de celle d'un trialkylsilane. Ce comportement particulier se retrouve dans sa réaction avec le *N,N*-diéthylphénylacétamide catalysée par le complexe de Wilkinson (éq. 6).

Nous observons ici une réaction de désoxygénation qui conduit à l'énamine du phénylacétaldéhyde. Toutefois, cette réaction n'a pu être généralisée, les amides aliphatiques telles que le *N,N*-diméthylacétamide et *N,N*-diméthylisobutyramide ou des lactames tels que la *N*-méthylpyrrolidone-2 ne donnent pas de réaction. Nous n'avons pas non plus observé de désoxygénation d'un ester tel que le phénylacétate d'éthyle.

## Partie expérimentale

Toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère d'azote sec. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des appareils Varian EM 360 et EM 390, dans le tétrachlorure de carbone. Les déplacements chimiques  $\delta$  sont notés en ppm par rapport au TMS. A côté de  $\delta$ , nous indiquons le nombre de protons (*n*H) correspondant au signal et la nature de ce dernier (s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet). Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin-Elmer EM 298. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil JEOL JMS-D100.

Les complexes  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  [11],  $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$  [12],  $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{PPh}_3)_2]^+ \text{BPh}_4^-$  [13],  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  [14],  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  [15],  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  [16] ont été préparés suivant les méthodes décrites. La synthèse de l'*ortho*-bis(diméthylsilyl)benzène a été effectuée selon la méthode décrite [17]. Le 1,2-bis(diméthylsilyl)éthane a été préparé selon Vancea et Graham [18].

### Réaction de l'*ortho*-bis(diméthylsilyl)benzène avec les nitriles

#### 1. Phénylacétonitrile

*Catalyse par  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ .* A une solution contenant 0.76 g ( $6.5 \times 10^{-3}$  mole) de phénylacétonitrile et 0.06 g (1%) de chlorotris(triphénylphosphine)-rhodium dans 20 ml de toluène anhydre et dégazé, on ajoute 1.27 g ( $6.5 \times 10^{-3}$  mole) d'*ortho*-bis(diméthylsilyl)benzène. Le mélange est agité et porté au reflux pendant 60 h. Toutes les 15 h environ 1% de catalyseur est ajouté au mélange réactionnel. Après évaporation du solvant, la *trans*- $\beta$ -styrylamine-*N,N*-disiliciée (1.24 g, Rdt. 62%) est isolée par recristallisation dans l'hexane, puis dans l'acétonitrile. F 106–108°C. RMN ( $\delta$ , ppm): 7.4 (18 H, m); 6.8 (1 H, d, *J* 14 Hz); 5.7 (1 H, d); 0.1 (12 H, s). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1625  $\text{cm}^{-1}$ . Spectre de masse:  $M^+$  pour *m/e* = 309. Analyse trouvé: C, 69.99; H, 7.61; N, 4.24; Si, 18.10.  $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NSi}_2$  calc.: C, 69.84; H, 7.49; N, 4.52; Si, 18.15%.

*Catalyse par  $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{PPh}_3)_2\text{BPh}_4^-]$ .* Comme précédemment en utilisant 0.063 g de  $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{PPh}_3)_2]^+ \text{BPh}_4^-$  comme catalyseur on isole 0.15 g d'énamine (Rdt. 10%) ayant des caractéristiques identiques à la précédente.

#### 2. Acétonitrile

*Catalyse par  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ .* Comme dans le cas précédent 1.06 g ( $26 \times 10^{-3}$

mole) d'acétonitrile, 5.0 g ( $26 \times 10^{-3}$  mole) d'*ortho*-bis(diméthylsilyl)benzène et 0.24 g (1%) de  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  dans 50 ml de toluène anhydre dégazé sont portés au reflux pendant 48 h. Après élimination du solvant, l'analyse RMN du résidu montre la présence de 25% de produit de départ. Par distillation on recueille une fraction de 3.1 g (Eb 85–95°C/20 mmHg) dont le spectre de RMN est en accord avec la présence d'un mélange composé de 78% de vinylamine *N,N*-disilylée [2] (Rdt. 50%) et de 22% d'éthylamine (cf. après) (Rdt. 14%). RMN du mélange ( $\delta$ , ppm): 7.45 (4 H, m); 6.4 (0.78 H, m); 4.2 (0.78  $\times$  2 H, m); 3.05 (0.22  $\times$  1 H, q,  $J$  7 Hz); 1.15 (0.22  $\times$  3 H, t); 0.3 (12 H, m).

*Catalyse par  $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$ .* Les mêmes quantités de réactifs que ci-dessus en présence de 0.18 g de  $[\text{RhCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$  sont portés au reflux du toluène pendant 60 h. Après élimination du solvant, on isole par distillation 1.82 g (Rdt. 40%) d'éthylamine *N,N*-disiliciée. Eb 78–80°C/18 mmHg. RMN ( $\delta$ , ppm): 7.4 (4 H, m); 3.05 (2 H, q,  $J$  7 Hz); 1.15 (3 H, t); 0.3 (12 H, s). Spectre de masse:  $M^+$  pour  $m/e = 235$ . Analyse trouvé: C, 60.11; H, 9.00.  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NSi}_2$  calc.: C, 61.21, H, 8.99%.

### 3. Propionitrile

La réaction de 1.42 g ( $26 \times 10^{-3}$  mole) de propionitrile et de 5.0 g ( $26 \times 10^{-3}$  mole) d'*ortho*-bis(diméthylsilyl)benzène en présence de 0.24 g (1%) de  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  est effectuée comme précédemment (cf. §1). Après 40 h de reflux, 75% des produits de départ ont été consommés. On isole par distillation une fraction de 3.05 g (Eb 90°C/0.7 mmHg) dont le spectre de RMN est en accord avec la présence de 70% de *trans*-propénylamine *N,N*-disiliciée [2] (Rdt. 44%) et 30% de *n*-propylamine *N,N*-disiliciée (Rdt. 20%). RMN du mélange ( $\delta$ , ppm): 7.4 (4 H, m); 6.1 (0.7 H,  $\bar{a}$ ,  $J$  14 Hz); 4.8 (0.7 H, dq); 2.9 (0.3  $\times$  2 H, t,  $J$  8 Hz); 1.7 (0.7  $\times$  3 H, d,  $J$  6 Hz); 0.9 (0.3  $\times$  5 H, m); 0.25 (0.7  $\times$  12 H, s); 0.2 (0.3  $\times$  12 H, s).

### 4. Isobutyronitrile

La méthode est identique à celle décrite précédemment en utilisant 1.79 g ( $26 \times 10^{-3}$  mole) d'isobutyronitrile, 5.0 g ( $26 \times 10^{-3}$  mole) d'*ortho*-bis(diméthylsilyl)benzène, 0.24 g (1%) de chloro-tris(triphénylphosphine)rhodium. Après 120 h de reflux, on isole 2.65 g (Eb 95–100°C/0.5 mmHg) d'un mélange contenant 54% d'isobuténylamine *N,N*-disiliciée [2] (Rdt. 21%) et 46% d'isobutylamine *N,N*-disiliciée (Rdt. 18%). RMN ( $\delta$ , ppm): 7.5 (4 H, m); 5.8 (0.54  $\times$  1 H, s); 2.8 (0.46  $\times$  2 H, d,  $J$  7 Hz); 1.7 (0.54  $\times$  6 H, m); 1.0 (0.46  $\times$  6 H, d); 0.3 (12 H, s).

### 5. Diphénylacétonitrile

La réaction de 4.97 g ( $26 \times 10^{-3}$  mole) de diphénylacétonitrile et de 5.0 g ( $26 \times 10^{-3}$  mole) d'*ortho*-bis(diméthylsilyl)benzène catalysée par 0.24 g (1%) de chloro-tris(triphénylphosphine)rhodium est conduite comme au §1. Après 64 h de reflux on isole par cristallisation 2.9 g (Rdt. 30%) d'énamine *N,N*-disiliciée. F 144–146°C. RMN ( $\delta$ , ppm): 7.3 (14 H, m); 6.5 (1 H, s); 0.1 (12 H, s) IR:  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1605  $\text{cm}^{-1}$ . Spectre de masse:  $M^+$  pour  $m/e = 385$ . Analyse: trouvé: C, 74.11; H, 7.8; N, 3.58.  $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{NSi}_2$  calc.: C, 74.75; H, 7.06; N, 3.63%.

### 6. Adiponitrile

Selon la méthode décrite au §1 en utilisant 2.78 g ( $26 \times 10^{-3}$  mole) d'adiponitrile, 5.0 g ( $26 \times 10^{-3}$  mole) d'*ortho*-bis(diméthylsilyl)benzène et 0.24 g (1%) de chloro-bis(triphénylphosphine)rhodium. Après 41 h de reflux, 75% des réac-

tifs ont été consommés. On obtient par distillation (Eb 150–160°C/0.2 mmHg) 3.7 g d'un mélange contenant 65% de cyano-5 penténylamine *N,N*-disiliciée [2] et 35% (Rdt. 22%) de cyano-5 penténylamine *N,N*-disilylée. Par cristallisation fractionnée dans l'hexane on isole 2.4 g de cyano-5 penténylamine *N,N*-disiliciée. F 64–65°C. RMN ( $\delta$ , ppm): 7.4 (4 H, m); 6.1 (1 H, d,  $J$  14 Hz); 4.9 (1 H, m); 2.1 (6 H, m); 0.3 (12 H, s). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ).  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  2250,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1645. Spectre de masse:  $M^+$  pour  $m/e = 300$ . Analyse, trouvé: C, 63.67; H, 8.05; N, 9.13.  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Si}_2$  calc. C, 63.94; H, 8.05; N, 9.32%.

#### 7. Benzonitrile

La méthode précédente (§1) en utilisant 2.65 g ( $26 \times 10^{-3}$  mole) de benzonitrile, 5.0 g ( $26 \times 10^{-3}$  mole) d'*ortho*-bis(diméthylsilyl)benzène et 0.24 g (1%) de chloro-tris(triphénylphosphine)rhodium permet d'isoler par distillation 1.15 g (Rdt. 20%) de benzyl amine *N,N*-disiliciée, Eb 120–130°C/18 mmHg. RMN ( $\delta$ , ppm): 7.33 (9 H, m); 4.1 (2 H, s); 0.14 (12 H, s). Spectre de masse: pic moléculaire  $M^+$  pour  $m/e = 297$ .

#### Desoxygenation du *N,N*-diéthylphénylacétamide

Par l'*ortho*-bis(diméthylsilyl)benzène. A un mélange contenant 3.8 g ( $2 \times 10^{-3}$  mole) de *N,N*-diéthylphénylacétamide et 0.18 g de  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  sous azote on ajoute rapidement 4.8 g ( $25 \times 10^{-3}$  mole) d'*ortho*-bis(diméthylsilyl)benzène. Le mélange est ensuite porté à 90°C pendant 48 h, puis distillé sous vide. On isole 0.7 g (Rdt. 20%) de *trans*-diéthyl- $\beta$ -styrylamine ayant des caractéristiques identiques à celles décrites [19]. RMN ( $\delta$ , ppm): 7.2 (5 H, m); 6.6 (1 H, d,  $J$  14 Hz); 5.2 (1 H, d); 2.8 (4 H, q,  $J$  7 Hz); 0.9 (6 H, t).

Par le bis(diméthylsilyl)1,2-éthane. Comme précédemment 4.7 g ( $25 \times 10^{-3}$  mole) de *N,N*-diéthylphénylacétamide, 3.65 g ( $2.5 \times 10^{-3}$  mole) de bis(diméthylsilyl)-1,2-éthane et 0.23 g de  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  sont portés à 90°C pendant 12 h. Le mélange est ensuite distillé sous vide. On isole 2.38 g de *trans*-diéthyl- $\beta$ -styrylamine identifiée comme précédemment.

#### Références

- 1 R.J.P. Corriu et J.J.E. Moreau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1980) 278.
- 2 R.J.P. Corriu, J.J.E. Moreau et M. Pataud-Sat, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 3372.
- 3 R. Calas, E. Frainnet et A. Bazouin, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 252 (1961) 240.
- 4 J.P. Llonch et E. Frainnet, *C.R. Acad. Sci.*, 274 (1972) 70.
- 5 F. de Charentenay, J.A. Osborn et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 787; R.N. Haszeldine, R.V. Parish et D.J. Parry, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 683; A.J. Chalk, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 207.
- 6 I. Ojima, M. Nihonyanagi et Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 938.
- 7 R.J.P. Corriu et J.J.E. Moreau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 38.
- 8 I. Ojima, T. Kogure et Y. Nagai, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 2475; N. Langlois, T.P. Dang et H.B. Kagan, *ibid.*, (1973) 4865.
- 9 C. Eaborn, K. Odell et A. Pidcock, *J. Organometal. Chem.*, 63 (1973) 93.
- 10 H. Kono, I. Ojima, M. Matsumoto et Y. Nagai, *J. Organometal. Chem.*, 50 (1973) C26.
- 11 J.A. Osborn, F.H. Jardine, J.F. Young et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1711.
- 12 L. Porri, A. Lionetti, G. Allegra et A. Immirzi, *Chem. Commun.*, (1965) 336.
- 13 R.R. Schrock et J.A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2397.
- 14 D. Evans, J.A. Osborn et G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, 11 (1968) 99.
- 15 P.S. Hallman, T.A. Stephenson et G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, 12 (1970) 237.
- 16 J.P. Collman, C.T. Sears Jr. et M. Kubata, *Inorg. Synth.*, 11 (1968) 101.
- 17 W. Fink, *Helv. Chim. Acta*, 57 (1974) 1010; P. Bourgeois et R. Calas, *J. Organometal. Chem.*, 84 (1975) 165.
- 18 L. Vancea et W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 511.
- 19 C. Mannich et H. Davidsen, *Chem. Ber.*, 69 (1936) 2106.