

## REACTIVITE D'ANILINES TERTIAIRES VIS-A-VIS DE COMPLEXES DU PALLADIUM: DEALKYLATION DE L'AZOTE ET CYCLOPALLADATION

JEAN DEHAND, CHRISTINE MUTET et MICHEL PFEFFER \*

Laboratoire de Chimie de Coordination, ERA 670 CNRS, Université Louis Pasteur, 4 rue  
Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (France)

(Reçu le 20 octobre 1980)

### Summary

*ortho*-Alkyl-substituted *N,N*-dialkylanilines (L) react with lithium tetrachloropalladate to give palladium(II) compounds containing secondary anilines as ligand by a dealkylation reaction at the nitrogen atom. With dichlorobis(benzonitrile)palladium(II) dimeric compounds of the type  $(\text{PdLCl}_2)_2$  are formed. With palladium bis(trifluoroacetate) compounds of the type *trans*- $\text{PdL}_2(\text{O}_2\text{CF}_3)_2$  have been synthesized.

With palladium acetate a cyclopalladation reaction occurs when the *ortho*-alkyl group is methyl. The dimeric complexes thus formed show some classical reactions like substitution of the bridging acetates by halides, bridge cleavage reactions by phosphine or pyridine and insertion of hexafluorobut-2-yne into the palladium—carbon  $\sigma$  bond.

### Résumé

Les *N,N*-dialkyle anilines substituées en *ortho* par des groupes alkyle (L) réagissent avec le tétrachloropalladate de lithium pour former des complexes de coordination des anilines secondaires correspondantes par une réaction de déalkylation de l'azote; avec le dichlorobis(benzonitrile)palladium(II) des complexes dimères  $(\text{PdLCl}_2)_2$  sont obtenus; avec le trifluoroacétate de palladium les composés *trans*- $\text{PdL}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$  ont été synthétisés; avec l'acétate de palladium enfin ces anilines sont cyclométallées quand l'alkyle *ortho* du groupe  $\text{NR}_2$  est un méthyle. La réactivité de ces derniers composés qui sont des dimères est présentée: métathèse des groupes acétates par des halogénures, formation de composés monomères avec la pyridine ou la phosphine et insertion d'acétylène (hexafluorobutyne 2) dans la liaison Pd—C.

---

La rupture de la liaison C—H de coordinats à atomes donneurs du Groupe V ou VI par des métaux de transition est connue depuis une dizaine d'années [1]. En particulier on connaît maintenant de nombreux exemples de métallation d'alkyle ou d'aryle phosphine. Dans ce cas la liaison métal—carbone se fait

aussi bien avec un carbone aromatique qu'avec un carbone de type aliphatique. En ce qui concerne les coordinats à atomes d'azote donneur la situation est très différente puisqu'on ne compte plus maintenant les exemples de métallation de phényle alors que cette réaction est encore très rare pour des groupes aliphatiques. Bien que le palladium ait été un des métaux les plus étudiés pour cette réaction, les cas de "palladation" de carbones aliphatiques ou benzyliques se limitaient aux 8-alkyle quinoléines [2] quand nous commencé ce travail.

Récemment, Shaw et col. ont publié d'autres exemples du même type dans le cas de *N,N*-diméthylhydrazones ou de *N,N*-diméthylloximes dérivées de cétones portant des groupes alkyle [3].

Dans ce travail nous décrivons les réactions obtenues entre le palladium et des *N,N*-dialkylanilines substituées ou non en *ortho* par des groupes alkyle qui sont susceptibles d'être métallés. Une communication préliminaire sur ce sujet a été publiée [4].

## Résultats et discussions

La stratégie de synthèse que nous avons employée a été de choisir tous les complexes du palladium qui étaient connus précédemment pour conduire à une réaction de cyclopalladation avec des coordinats à atome d'azote donneur. En fait, suivant la nature du composé de palladium choisi, nous avons observé une grande variété de réactivité de ces amines tertiaires.

Nous avons ainsi constaté que nous pouvions obtenir essentiellement trois types de réactions qui conduisent à: des composés où l'amine tertiaire est uniquement coordonnée au métal par une liaison de coordination (composés I et II); des composés où l'amine est déalkylée; on obtient alors un complexe de l'amine secondaire correspondante (composés III et IV); et des composés cyclopalladés obtenus par abstraction d'un proton d'un groupe méthyle situé en *ortho* de l'azote sur le cycle aromatique (composés V à VII).

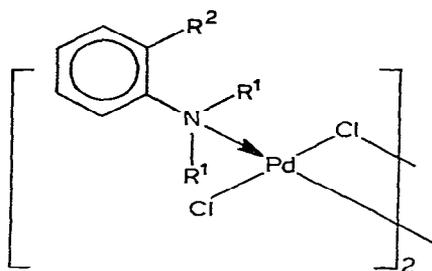
### 1. Composés de coordination des amines tertiaires

L'action des *N,N*-dialkylanilines sur le complexe *trans*-dichloro bis(benzonitrile)palladium(II)  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  dans le dichlorométhane conduit à des composés peu solubles Ia à Ic. Nous leur attribuons une forme dimère sur la base de l'analyse et de l'infrarouge. En infrarouge lointain (voir Tableau 2) en effet, on observe 3 bandes d'absorption dont l'une (entre 340 et 350  $\text{cm}^{-1}$ ) est attribuable à la vibration  $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$  impliquant le chlore terminal, les deux autres (entre 317 et 298  $\text{cm}^{-1}$ ) impliquant les chlores pontés [5]. Ces composés sont non seulement peu solubles dans les solvants organiques mais de plus ils s'y décomposent en libérant l'amine et du chlorure de palladium, ce qui ne nous a pas permis de les caractériser par la spectroscopie RMN.

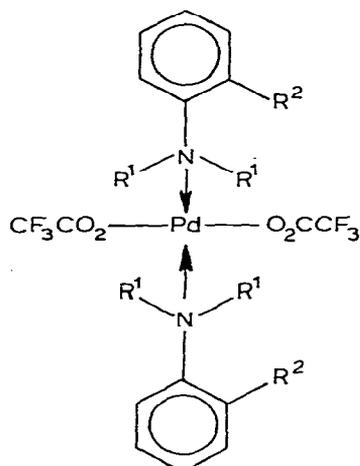
En présence de trifluoroacétate de palladium, dans l'éther éthylique, on obtient avec la dmat et la dmea les composés IIa et IIb respectivement. On note sur les spectres infrarouges de ces complexes les bandes d'absorption à 1690 (IIa) et 1678  $\text{cm}^{-1}$  (IIb) dont les fréquences sont caractéristiques de groupes acétates monodentés [6]. Les spectres de RMN de ces deux composés,

quant à eux, méritent d'être commentés plus en détail.

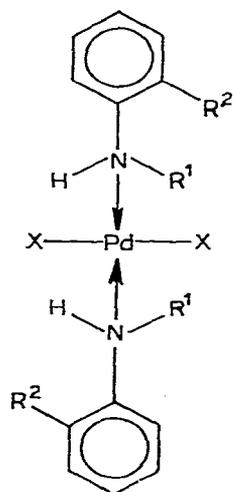
Le spectre RMN du proton de IIa à température ambiante ne montre qu'un seul pic pour chaque groupe de protons. Signalons le fort déblindage du méthyle en *ortho* du groupe NMe<sub>2</sub> puisqu'il passe de 2.32 ppm pour l'amine



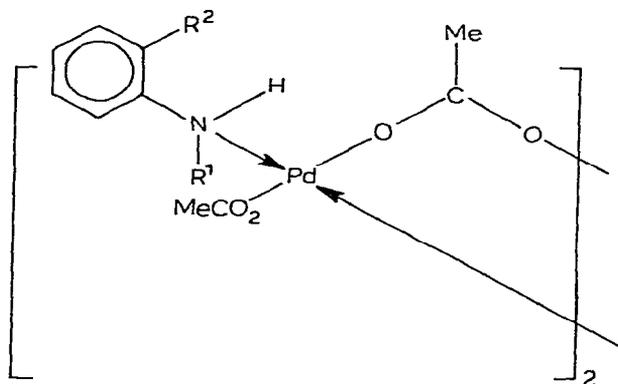
(Ia, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me ;  
Ib, R<sup>1</sup> = Me ; R<sup>2</sup> = H ;  
Ic, R<sup>1</sup> = Me ; R<sup>2</sup> = -OMe )



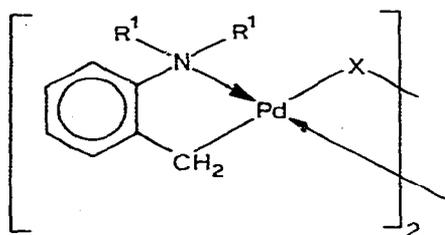
(IIa, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me ;  
IIb, R<sup>1</sup> = Me ; R<sup>2</sup> = Et )



(III, X = Cl ; a, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me ;  
b, R<sup>1</sup> = Me ; R<sup>2</sup> = Et ;  
c, R<sup>1</sup> = Et ; R<sup>2</sup> = Me ;  
d, R<sup>1</sup> = Me ; R<sup>2</sup> = H ;  
e, R<sup>1</sup> = Me ; R<sup>2</sup> = OMe ;  
X = O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub> f, R<sup>1</sup> = Me ; R<sup>2</sup> = Et.)



(IVa R<sup>1</sup> = Me ; R<sup>2</sup> = Et ;  
IVb R<sup>1</sup> = Et ; R<sup>2</sup> = Me )

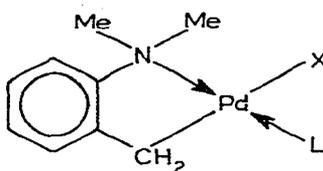


(Va, R = Me; X = O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>;

Vb R = Et; X = O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>;

Vc R = Me; X = Cl;

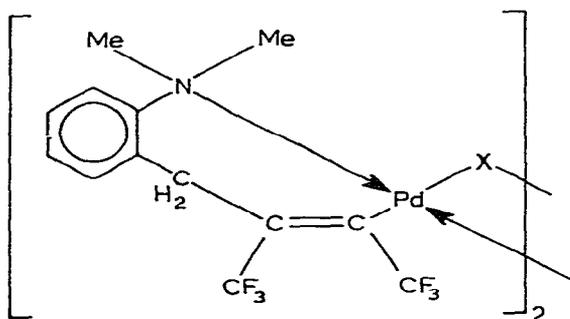
Vd R = Et; X = Cl)



(VIa, L = Py; X = Cl;

VIb, L = Py; X = Br;

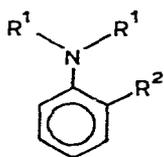
VIc, L = PPh<sub>3</sub>; X = Cl)



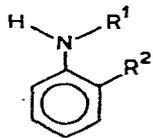
VII a, X = O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>;

VII b, X = Cl)

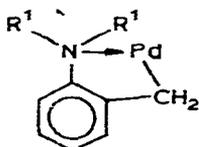
#### Abréviations utilisées pour les anilines



R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me; *ortho-N,N*-diméthylaminotoluène (dmat);  
 R<sup>1</sup> = Me; R<sup>2</sup> = H; *N,N*-diméthylaniline (dma);  
 R<sup>1</sup> = Et; R<sup>2</sup> = Me; *ortho-N,N*-diéthylaminotoluène (deat);  
 R<sup>1</sup> = Me; R<sup>2</sup> = Et; *N,N*-diméthyl *ortho*-éthyl aniline (dmea);  
 R<sup>1</sup> = Me; R<sup>2</sup> = OMe; *N,N*-diméthyl *ortho*-methoxy aniline (dma Ome).

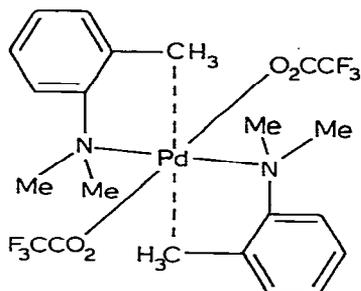


R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Me; *ortho-N*-méthylaminotoluène (mat);  
 R<sup>1</sup> = Me; R<sup>2</sup> = H; *N*-méthylaniline (ma);  
 R<sup>1</sup> = Et; R<sup>2</sup> = Me; *ortho-N*-éthyl aminotoluène (eat);  
 R<sup>1</sup> = Me; R<sup>2</sup> = Et; *N*-méthyl *ortho*-éthyl aniline (mea);  
 R<sup>1</sup> = Me; R<sup>2</sup> = OMe; *N*-méthyl *ortho*-methoxy aniline (ma Ome).



R<sup>1</sup> = Me; 2-*N,N*-diméthylaminophényl méthyl-*C,N* (dmat-H);  
 R<sup>1</sup> = Et; 2-*N,N*-diéthylaminophényl méthyl-*C,N* (deat-H).

libre à 3.77 ppm dans le complexe. Ce déblindage s'explique par une interaction de type non liante entre le métal et les protons de ces méthyle perpendiculairement au plan de coordination du palladium, interaction représentée sur le schéma suivant:

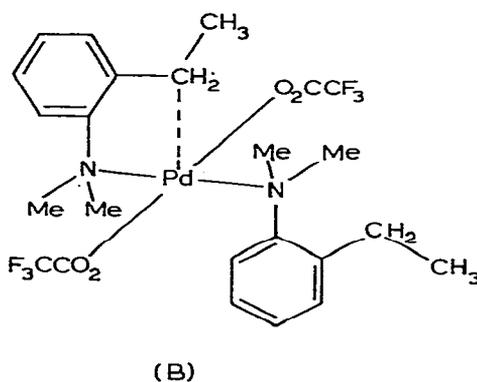
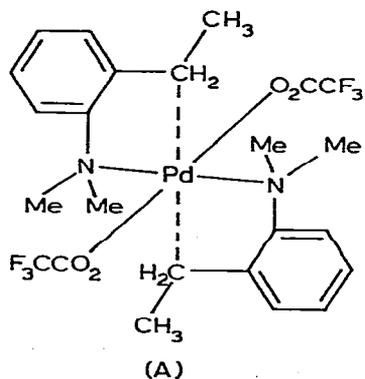


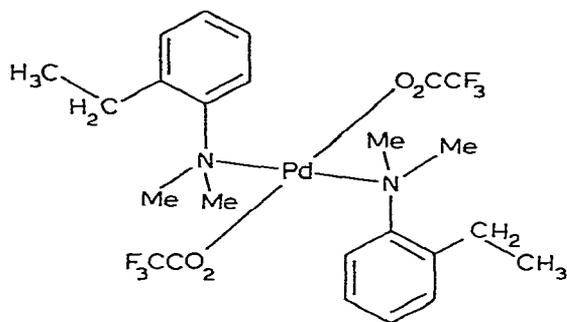
Plusieurs auteurs, en effet, ont montré que ce type d'interaction se traduit toujours par un fort déblindage du signal des protons lorsque le métal est le palladium(II) [7].

Le spectre de RMN du fluor présente plusieurs singulets d'importance inégale, ce qui indique que le spectre de RMN du proton à température ambiante est en fait celui d'une molécule en équilibre rapide entre différentes conformations. De fait, ceci a pu être démontré en partie puisque le spectre de RMN du proton présente un élargissement du signal des protons NMe<sub>2</sub>, signal qui n'est plus décelable à -57°C. A cause de la faible solubilité de ce composé nous n'avons, cependant, pas pu obtenir de spectre à plus basse température pour tenter de visualiser les différentes espèces présentes.

Le spectre RMN du proton du composé I**b** présente, pour sa part, quatre signaux distincts d'importances différentes pour chaque groupe de protons (cf. Tableau 1).

Ceci peut s'expliquer par la présence de 3 isomères ou rotamères résultants d'une rotation gênée par le groupe éthyle autour de la liaison Ph-N de façon à avoir deux interactions non liantes avec le palladium (isomère A), une interaction (isomère B) ou pas d'interaction pour l'isomère C. De fait, ce sont les déplacements chimiques des signaux des groupes CH<sub>2</sub> qui varient le plus d'une forme à l'autre. L'isomère A a pu être séparé du mélange par cristallisation d'une solution de I**b** dans le dichlorométhane à -20°C; sur le spectre RMN <sup>1</sup>H de ce





(C)

TABLEAU I  
DONNÉES RMN  $^1\text{H}$  ET  $^{19}\text{F}$  DES COMPLEXES II A IV <sup>a</sup>

	RMN $^1\text{H}$					RMN $^{19}\text{F}$
	H <sub>ortho</sub>	H <sub>arom.</sub>	NH	R <sup>1</sup> <sup>b</sup>	R <sup>2</sup>	CH <sub>3</sub> (OAc)
IIa	—	7.4—7.0	—	2.89s	3.77s	74.84, 75.0, 75.15, 75.64
IIb	—	7.5—7.0	—	2.80s (c) (c)	{ 4.58q 1.64t	74.61, 74.51, 74.48
				{ 2.49s (d) (d) 2.40s (d) (d)	{ 3.25q 1.38t	
				2.58s (e) (e)	{ 4.30q 1.47t 2.94q 1.30t	
IIIa	7.61m	7.4—7.1	5.27m	{ 2.96d 2.93d	{ 2.54s 2.47s	
IIIb	7.63m	7.3—7.0	5.37m	{ 2.96d 2.93d	{ 2.84m 1.34t 1.26t	
IIIc	7.87m	7.3—7.1	5.14m	{ 3.55m 2.79m 1.43t 1.37t	{ 2.43s 2.39s	
IIId	—	7.5—7.2	5.4m	{ 2.95d 2.83d	—	
IIIe	—	7.3—6.8	5.90m	{ 2.83d 2.76d	{ 3.90s 3.88s	
IIIf	—	7.2—7.0	n.o.	{ 2.35d 2.34d	{ 1.19t, 1.30t 2.68m, 2.50m	74.97, 75.06
IVa	8.65m	7.3—7.0	n.o.	2.64d	{ 1.27t 2.9m	{ 2.10s 1.51s
IVb	—	7.0—6.4	n.o.	{ 1.64t 2.64m (f) 4.09m	1.80s	{ 1.77s 1.74s

<sup>a</sup> En solution dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  excepté IIb et IVb dans  $\text{C}_6\text{D}_6$ . <sup>b</sup>  $J(\text{H}-\text{N}-\text{CH}_3) \sim 6$  Hz (pour IIIa à IIIf).

<sup>c</sup> Isomère A du composé IIb. <sup>d</sup> Isomère B (IIb). <sup>e</sup> Isomère C (IIb) voir texte. <sup>f</sup> La différence de déplacement chimique entre les 2 protons  $\text{CH}_2$  s'explique par le fait qu'ils sont diastéréotopiques.

produit n'apparaissent, en effet, que les pics correspondant à cet isomère. Du fait de la décomposition rapide du composé Iib en solution dès 50°C, nous n'avons pas pu vérifier s'il pouvait exister une interconversion entre les différentes formes A à C à haute température.

## II. Réactions de déalkylation de l'amine

Dans presque tous les cas l'action des *N,N*-dialkylanilines sur les composés du palladium(II) a conduit à des complexes d'amines secondaires par une réaction de déalkylation de l'azote. Les meilleurs rendements (supérieurs à 50%) sont obtenus dans le cas du tetrachloropalladate de lithium (voir partie expérimentale). L'attribution de la formule des composés IIIa à IIIe s'est faite sur la base de l'analyse, de l'infrarouge et de la RMN du proton. Nous avons, d'autre part, vérifié l'identité de ces produits en comparant leurs spectres avec ceux des composés obtenus par action de l'amine secondaire correspondante sur  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$ . En infrarouge, la présence d'une bande intense vers  $3200\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration  $\nu(\text{NH})$ , alors que l'existence d'une bande unique vers  $340\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ ) permet d'attribuer la stéréochimie "trans" à ces composés [8]. En RMN du proton nous notons l'existence d'un couplage  $^3J(\text{HH})$  entre les protons des groupes NH et  $\text{NR}^1$  d'une valeur voisine de 6 Hz. L'atome d'azote étant un centre d'asymétrie, nous devons avoir deux diastéréoisomères possibles pour ces complexes. Ceci est vérifié par le dédoublement des signaux, en particulier ceux des protons de  $\text{R}^1$  et  $\text{R}^2$  (cf. Tableau 2).

Nous avons également obtenu des composés d'amines secondaires avec un rendement appréciable dans le cas de la réaction de la dmea sur le trifluoroacétate de palladium (III f) ainsi que pour la dmea et la deat avec l'acétate de palladium (IVa et IVb). Le composé III f présente un spectre de RMN du proton similaire à celui du composé correspondant III b. De plus, la valeur de la fréquence de vibration du groupe carboxylique est, là-aussi, dans le domaine de fréquence admis pour un acétate monodenté [6].

Par contre, nous attribuons aux composés IVa et IVb une formule dimère en accord avec l'analyse et surtout avec l'infrarouge où nous observons plusieurs bandes dues aux groupes carboxylique: vers  $1630\text{ cm}^{-1}$  pour l'acétate monodenté, et vers  $1580$  et  $1570\text{ cm}^{-1}$  pour les acétates bidentés [6]. En RMN du proton également, nous notons la présence de deux résonances dues aux groupes méthyle des acétates qui sont attribuables aux acétates mono- ou bidentés, respectivement.

Plusieurs études concernant la déalkylation des *N,N*-dialkylanilines en présence de composés de métaux de transition sont parues dans la littérature ces dernières années. On obtient ainsi des anilines secondaires en présence d'oxydants tels que le cerium(IV) [9] ou avec les acétates de manganèse, de cobalt ou de thallium [10]. En ce qui concerne les études similaires aux nôtres faisant état de la rupture d'une liaison N—C en présence de composés du palladium, nous pouvons signaler une étude de Aresta et coll. [11] qui ont constaté que des complexes du palladium et de la *N*-allylamine conduisaient, même à l'état solide, à un complexe de l'aniline suivant la réaction:

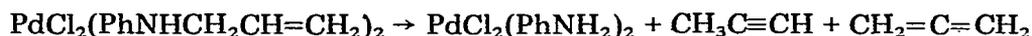


TABLEAU 2  
ANALYSES DES COMPOSÉS DONNÉES INFRAROUGES

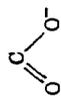
	Analyses (trouvée (calculée) (%))				Infrarouge (cm <sup>-1</sup> )		
	C	H	N		$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{Pd-Cl})$
Ia	[Pd(dmat)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	34,35 (34,55)	4,15 (4,15)	4,6 (4,5)			341, 312, 298
Ib	[Pd(dma)Cl <sub>2</sub> ]	32,35 (32,3)	3,95 (3,7)	4,9 (4,7)			352, 311, 289
Ic	[Pd(dmaOMe)Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	32,5 (32,95)	3,95 (3,95)	4,25 (4,25)			343, 317, 292
IIa	Pd(dmat) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	43,3 (43,45)	4,95 (4,3)	5,0 (4,5)		1690, 1405	
IIb	Pd(dma) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	45,55 (45,35)	5,05 (4,7)	4,95 (4,4)		1678, 1405	
IIIa	Pd(mat) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	45,75 (45,8)	5,15 (5,25)	6,65 (6,7)		3226	386
IIIb	Pd(mea) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	48,2 (48,9)	5,85 (5,8)	6,35 (6,25)		3266	381
IIIc	Pd(ent) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	47,75 (48,3)	5,65 (5,8)	6,15 (6,25)		3230	383
IIId	Pd(ma) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	43,0 (42,9)	4,6 (4,6)	7,36 (7,15)		3199	342
IIIe	Pd(maOMe) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	41,65 (42,55)	4,9 (4,85)	6,45 (6,2)		3220	388

IIIc	$\text{Pd}(\text{meu})_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$	44.15 (43.45)	4.3 (4.3)	4.7 (4.6)	3210	1682, 1422
IVa	$[\text{Pd}(\text{mea})(\text{O}_2\text{CMe})_2]_2$	43.2 (43.4)	4.9 (5.3)	4.35 (3.9)	3180	{1634, 1565, 1568 1422, 1371, 1320
IVb	$[\text{Pd}(\text{eat})(\text{O}_2\text{CMe})_2]_2^a$	43.75 (43.4)	4.55 (5.3)	4.3 (3.9)	3180	{1632, 1582, 1571 1420, 1371, 1325 1565, 1400
Va	$[\text{Pd}(\text{dmat-H})(\text{O}_2\text{CMe})]_2^b$	38.15 (38.9)	4.4 (4.6)	3.8 (3.8)		1568, 1397
Vb	$[\text{Pd}(\text{deat-H})(\text{O}_2\text{CMe})]_2$	46.95 (47.65)	5.05 (5.8)	3.45 (4.3)		
Vc	$[\text{Pd}(\text{dmat-H})\text{Cl}]_2$	39.15 (39.2)	4.3 (4.35)	5.25 (5.1)		315, 257
Vd	$[\text{Pd}(\text{dent-H})\text{Cl}]_2^b$	40.75 (39.85)	4.7 (4.9)	4.5 (4.05)		324, 227
VIa	$\text{Pd}(\text{dmat-H})\text{PyCl}$	47.05 (47.3)	5.0 (4.8)	7.9 (7.9)		275
VIb	$\text{Pd}(\text{dmat-H})\text{PyBr}$	42.3 (42.15)	4.55 (4.25)	7.0 (7.0)		195
VIIc	$\text{Pd}(\text{dmat-H})\text{PPh}_3\text{Cl}$	50.1 (50.2)	5.25 (5.0)	2.5 (2.6)		272
VIIa	$[\text{Pd}(\text{C}_4\text{F}_6\text{dmat-H})\text{O}_2\text{CMe}]_2$	38.75 (39.05)	4.25 (3.25)	3.35 (3.05)		1560, 1422
VIIIb	$[\text{Pd}(\text{C}_4\text{F}_6\text{dmat-H})\text{Cl}]_2$	35.65 (35.8)	2.55 (2.75)	3.2 (3.2)		329, 289

<sup>a</sup> Le spectre de masse de ce composé a confirmé la formule proposée. <sup>b</sup> Analyses calculées avec une molécule de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de cristallisation.

TABLEAU 3

DONNÉES RMN  $^1\text{H}$  ET  $^{13}\text{C}$  DES COMPLEXES CYCLOMÉTALLIÉS  $a$ 

RMN $^1\text{H}$		RMN $^{13}\text{C}$								
Harom.	NCH <sub>3</sub>	NCH <sub>2</sub>	NCH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Pd	OAc		N-CH <sub>3</sub>	N-CH <sub>2</sub> C-CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Pd	CH <sub>3</sub> (OAc)
Va	7.2-7.1	3.43s 3.35s 3.30s, 1	—	4.01 d <sup>b</sup> J(HH) 13.2 Hz 3.95d	$\begin{cases} 1.85s \\ 1.84s \\ 1.80s \\ 1.79s \end{cases}$	$\begin{cases} 184.8 \\ 184.7 \\ 183.4 \\ 183.1 \end{cases}$	54.491	—	$\begin{cases} 22.77 \\ 22.95 \end{cases}$	$\begin{cases} 23.771 \\ 24.531 \end{cases}$
Vb <sup>c</sup>	7.2-7.0	—	$\begin{cases} 3.05m \\ 3.80m \end{cases}$	n.o. <sup>b</sup>	$\begin{cases} 1.82s \\ 1.81s \\ 1.79s \\ 1.76s \end{cases}$	$\begin{cases} 184.01 \\ 183.39 \\ 182.28 \\ 181.95 \end{cases}$	$\begin{cases} 59.91 \\ 56.82 \end{cases}$	$\begin{cases} 14.33 \\ 13.18 \end{cases}$	$\begin{cases} 20.94 \\ 21.16 \end{cases}$	$\begin{cases} 23.57 \\ 23.33 \\ 23.19 \\ 23.07 \end{cases}$
Vc <sup>d</sup>	7.2-7.1	3.31s, 1	—	$\begin{cases} 3.39s \\ 3.40s \end{cases}$	—	—	53.42	—	$\begin{cases} 23.91 \\ 22.74 \end{cases}$	—
Vd <sup>d</sup>	7.2-7.0	—	$\begin{cases} 3.56m \\ 2.96m \end{cases}$	$\begin{cases} 3.14s \\ 3.11s \end{cases}$	—	—	—	—	—	—
Vla	8.9-7.1	3.25s	—	3.36s	—	—	53.55	—	27.81	—
Vlc	7.8-6.8	3.24d $^4J_{\text{PH}} 2.3 \text{ Hz}$	—	2.4d $^3J_{\text{(PH)}} 4 \text{ Hz}$	—	—	51.47	—	31.84	—
Vlla <sup>d</sup>	7.5-7.1	$\begin{cases} 3.90s \\ 3.02s \\ 2.97s \end{cases}$	—	$\begin{cases} 6.84d \\ 3.64d \end{cases}$	$\begin{cases} 1.96s \\ 1.94s \\ 1.79s \\ 1.77s \end{cases}$	—	—	—	—	—
Vllb <sup>d</sup>	7.5-7.2	$\begin{cases} 3.32s, 1 \\ 3.14s \end{cases}$ et $\begin{cases} 3.28s \\ 3.26s \\ 3.11s \end{cases}$	—	$\begin{cases} 6.77d \\ 3.91d \end{cases}$ J(HH) 14.6 Hz et 6.68 3.87	—	—	—	—	—	—

<sup>a</sup> s: singulet; t: triplet; q: quadruplet; m: multiplet; l: signal large. En solution dans CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> excepté Va et Vc dans CDCl<sub>3</sub>. <sup>b</sup> L'attribution de tous les signaux des groupes CH<sub>2</sub>-Pd n'a pas été possible à cause du recouvrement partiel des signaux des protons NH<sub>2</sub>. <sup>c</sup> L'attribution des signaux du spectre RMN  $^1\text{H}$  a été réalisée grâce à des expériences de découplage partiel et par des déplacements de signaux à l'aide d'Eu(Fod)<sub>3</sub> (Fod = 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-diméthyl-4,6-octane diolone). <sup>d</sup> Mélange de composés *cis* et *trans*.

Nous ne sommes pas parvenus à déterminer un mécanisme vraisemblable pour cette réaction de déalkylation des anilines [4] mais il est, cependant, raisonnable d'attribuer l'hydrogène qui se fixe sur l'azote au groupe alkyle libéré lors de la réaction comme dans le travail de Aresta et coll. [11].

Très récemment, Murahashi et Watanabe ont montré que les amines tertiaires étaient transformées catalytiquement en amines secondaires en présence de catalyseurs au palladium ou au ruthenium à 200°C [12]. Il est donc notable que dans nos systèmes nous obtenions une réaction de déalkylation, quoique non catalytique, dans des conditions très douces puisque avec le  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$  cette réaction a lieu à la température ambiante (voir partie expérimentale).

### III. Réaction de cycloméallation

Il est intéressant de noter ici que des complexes de métaux de transition ont déjà été synthétisés avec la dmat-H, mais ceux-ci ont été obtenus en utilisant la dmat où le méthyle en *ortho* du groupe  $\text{NMe}_2$  était préalablement lithié [13].

Nous avons obtenu des composés cyclopalladés par abstraction d'un proton d'un groupe alkyle en *ortho* du groupe  $\text{NR}_2$  en utilisant l'acétate de palladium \*. Cependant, ce type de composés n'a été obtenu qu'avec la dmat et la deat (Va et Vb, respectivement). Mais si, avec le premier coordinaat le composé Va a pu être obtenu avec d'excellents rendements, avec la deat le composé Vb n'a été synthétisé qu'avec des rendements assez faibles. Par conséquent ici l'augmentation de l'encombrement stérique autour de l'azote semble défavoriser la réaction de cycloméallation alors que des auteurs ont observé que pour les *N,N*-dialkyl benzylamines la réaction de cyclopalladation n'est pas affectée par la nature des substituants fixés sur l'azote [14]. Nous pouvons noter ici que la réaction de déalkylation avec l'acétate de palladium, dont nous avons parlé précédemment, obéit, quant à elle, à des règles inverses; pour la dmat en effet, un produit de la mat n'a été obtenu qu'à l'état de traces alors que pour la deat le rendement en composé de l'amine secondaire correspondante quoique faible est bien meilleur.

Les spectres de RMN des composés Va et Vb présentent une multiplication des signaux, notamment pour les groupes acétates, et ceci aussi bien en proton qu'en carbone-13. Ce phénomène n'est en général pas observé dans le cas d'autres composés dimères à ponts acétates du palladium [15]. Il pourrait s'expliquer par des déformations du cycle métallé qui induiraient la présence de plusieurs conformères légèrement différents les uns des autres. Cette explication a été utilisée récemment dans le cas de complexes de l'étain et de la *N,N*-diméthylbenzylamine [16].

Les composés Vc et Vd ont été obtenus en substituant le groupe acétate par le chlorure (métathèse par LiCl). Cette réaction n'a été réalisée cependant qu'avec un rendement de l'ordre de 40% contrairement à des composés de la même

\* Nous avons également obtenu le composé Vc par l'action de la dmat sur le  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4$  dans le méthanol à  $-20^\circ\text{C}$ , mais d'une part les rendements étaient très faibles (<5%), et d'autre part la réaction était difficilement reproductible. Vc a été obtenu également avec la dmat et  $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$  dans le méthanol à  $50^\circ\text{C}$ , mais là aussi non seulement les rendements étaient inférieurs à 5%, mais le produit est toujours mélangé avec le composé déméthylé IIIa duquel il est très difficile de le séparer du fait de leur solubilité très voisine.

famille pour lesquels cette réaction se fait généralement avec des rendements quasi quantitatifs [3c]. Les spectres de RMN du proton indiquent que ces complexes sont en fait des mélanges équimoléculaires d'espèces *cis* et *trans* puisqu'on observe deux signaux d'égale intensité à la fois pour les groupes  $\text{NR}^1$  ainsi que pour le groupe  $\text{CH}_2$  lié au métal [2c].

Ces derniers composés dimères réagissent comme des composés analogues [17] avec des coordinats à atome du Groupe V donneur pour ne donner qu'un seul type de composé où l'halogène est en *trans* du carbone  $\sigma$  lié ainsi qu'en atteste la valeur très basse de la fréquence  $\nu(\text{Pd}-\text{X})$  [17].

Enfin, les composés dimères (aussi bien avec les ponts acétates que les ponts chlorures) réagissent avec l'hexafluorobutyne-2 pour donner des composés où une molécule d'acétylène s'est insérée dans la liaison palladium-carbone comme c'était le cas pour des complexes de la même famille [18]. Nous notons sur les spectres infrarouges de ces composés la présence d'une absorption vers  $1630\text{ cm}^{-1}$  attribuable à la vibration  $\nu(\text{C}=\text{C})$  et des absorptions intenses entre  $1300$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$  dues aux groupes  $\text{CF}_3$  [18]. Sur le spectre de RMN  $^1\text{H}$  du composé VIIa on retrouve la multiplication des signaux des groupes méthyle des acétates pontés observée pour les composés Va et Vb. La multiplication des signaux des groupes  $\text{CH}_2$  et  $\text{NMe}_2$  sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé VIIb s'explique par la présence d'isomère *cis* et *trans* pour ce complexe [18].

## Partie expérimentale

Les amines tertiaires ont été synthétisées par l'action du trialkylphosphate sur les amines primaires correspondantes [19]. L'acétate de palladium est celui de Johnson—Matthey et a été utilisé tel quel sans autre purification. Les autres composés de départ du palladium ont été synthétisés d'après des procédés décrits dans la littérature [6,20,21]. Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin—Elmer 398 en pastille de KBr ( $4000$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ ) ou Polytec FIR 30 en pastille de polyéthylène ( $420$  à  $50\text{ cm}^{-1}$ ). Les spectres de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  et  $^{19}\text{F}$  ont été enregistrés à  $90$  et/ou  $250$ ,  $62.86$  et  $84.67\text{ MHz}$  respectivement sur les appareils FT-Bruker WH-90 ou Cameca 250. Les déplacements chimiques du proton et du carbone sont donnés par rapport au TMS et pour le fluor par rapport à  $\text{CFCl}_3$ .

Les analyses élémentaires C, H et N ont été faites par le Service Central de Microanalyses du CNRS.

### Synthèse des composés

*trans*-Dichloro di- $\mu$ -chlorobis(ortho-*N,N*-diméthylaminotoluène)dipalladium(II) *trans*- $[\text{Pd}(2\text{-NMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Cl}_2]_2$ , (Ia). A une solution de 192 mg de  $\text{PdCl}_2\text{-(PhCN)}_2$  (0.5 mmol) dans 40 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  on ajoute 135 mg (1 mmol) d'ortho *N,N*-diméthylaminotoluène (dmat) diluée dans 10 ml de dichlorométhane. Le complexe Ia est précipité sous forme de poudre brun clair par addition de 80 ml de *n*-heptane. Le rendement est quantitatif. La recristallisation de ce composé n'a pas été possible puisqu'en le redissolvant dans le dichlorométhane il se décompose pour former, en partie, du chlorure de palladium.

Les composés Ib et Ic ont été préparés de façon similaire en remplaçant la dmat par les amines tertiaires correspondantes.

*trans-Bis(trifluoroacétato)bis(ortho-N,N-diméthylaminotoluène) palladium(II), trans-Pd(2-NMe<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (IIa).* 804 mg (6 mmol) de dmat en solution dans 10 ml de diéthyléther sont ajoutés goutte à goutte à une suspension de 997 mg (3 mmol) de palladium trifluoroacétate dans 100 ml d'éther éthylique. La solution est chauffée sous reflux pendant une heure et passe d'une couleur brun rouge à une couleur verdâtre. Elle est filtrée pour éliminer le palladium métallique formé pendant cette réaction et évaporée à sec. Le résidu ainsi formé est dissout dans le dichlorométhane et le composé IIa est alors obtenu sous forme de microcristaux jaunes par addition de n-pentane (rendement 40%).

*trans-Bis(trifluoroacétate)bis(N,N-diméthyl ortho-éthyl aniline) palladium(II), trans-Pd(2-NMe<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Et)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (IIb).* 846 mg (6 mmol) de dmea en solution dans 10 ml de diéthyléther sont ajoutés goutte à goutte à une suspension de palladium trifluoroacétate (997 mg, 3 mmol) dans 100 ml de diéthyléther. La solution est chauffée sous reflux pendant 2 h. Le produit IIb précipite sous forme d'une poudre jaune. Il est filtré, séché sous vide et par recristallisation dans un mélange toluène—diéthyléther se présente sous la forme de cristaux jaune pâle (rendement 50%).

*trans-Bis(trifluoroacétato)di(N-méthyl ortho-éthyl aniline) palladium (II), trans-Pd(2-NMeHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Et)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (III f).* La solution obtenue dans la réaction précédente est évaporée à sec. Le produit III f est extrait à l'éther éthylique et précipite de la solution ainsi obtenue sous forme de microcristaux jaunes par addition de n-hexane (rendement 20%).

*trans-Dichloro di(ortho N-méthylaminotoluène)palladium(II), trans-Pd(2-NMeHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (IIIa).* On mélange une solution de 262 mg (1 mmol) de Li<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> dans 60 ml de méthanol à une solution de 270 mg (2 mmol) de dmat dans 30 ml de méthanol. Il se forme immédiatement du palladium métallique. La solution est agitée pendant 24 h. Après filtration du palladium métallique on évapore à sec la solution jaune ainsi obtenue et on lave le résidu à l'eau, à l'alcool et au pentane et on le sèche sous vide. On recristallise le produit IIIa dans le mélange dichlorométhane—pentane (rendement 50%).

Les composés IIIb à IIIe ont été synthétisés de façon similaire avec des rendements de 60% (IIIb), 30% (III d) et 60% (IIIe) (le rendement est faible pour IIIc et n'a pas été déterminé).

*trans-Di-μ-acetato bis(2-N,N-diméthylaminophényl méthyl-C,N) dipalladium(II), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, [Pd(2-NMe<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>)OAc]<sub>2</sub> (Va).* A 1.790 g (8 mmol) d'acétate de palladium dans 80 ml d'acide acétique à 96% on ajoute 1.08 g (8 mmol) de dmat dissout dans 20 ml d'acide acétique. La solution est chauffée à 55° C pendant 30 minutes. Elle est alors de couleur rouge-brun foncé. Elle est évaporée sous vide et le résidu obtenu est lavé avec 100 ml de pentane. Le composé Va est extrait avec 200 ml de dichlorométhane. Par évaporation à sec de cette solution on obtient 1.65 g de composé Va (rendement ~70%). Par cristallisation dans le dichlorométhane on obtient Va sous forme de prismes rouges. Ces cristaux s'altèrent au bout de quelques jours en perdant le dichlorométhane de cristallisation.

De la solution de pentane qui a servi à laver le résidu après évaporation de l'acide acétique, nous avons obtenu avec un rendement très faible (quelques traces de produit) et de façon non reproductible un composé de la mat (pré-

sence d'une bande de  $\nu(\text{N-H})$  en infrarouge et de plusieurs bandes dues au groupe carboxylique comme pour IVa et IVb).

*trans-Di- $\mu$ -acétato bis(2-N,N-diéthylaminophényl)méthyl-C,N) dipalladium(II)*  $[\text{Pd}(2\text{-NEt}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)\text{OAc}]_2$  (Vb). A 896 g (4 mmol) d'acétate de palladium dans 100 ml d'acide acétique à 96% on ajoute 1.304 g (8 mmol) de deat dissous dans 20 ml d'acide acétique. Le mélange est chauffé pendant une heure à 60°C. Il est ensuite évaporé à sec et le résidu solide est lavé avec 350 ml de n-pentane \*. Par concentration de cette dernière solution on obtient 110 mg de composé Vb (rendement 8%) qui est recristallisé dans un mélange dichlorométhane—pentane; il se présente alors sous la forme de microcristaux rouges.

*trans-Di-acétato di- $\mu$ -acétato di(ortho N-éthyle aminotoluène) dipalladium(II)*,  $[\text{Pd}(2\text{-NEtHC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{OAc}]_2$  (IVb). La solution de pentane qui a servi à extraire le composé Vb est évaporée à sec et on obtient une huile de couleur rouge qui contient l'excès de deat. On élimine cette dernière sous vide poussé ( $10^{-2}$  mmHg) à 60°C. On redissout le résidu ainsi formé dans le volume minimum de pentane. Le composé IVb cristallise de cette solution à -20°C au bout de quelques jours sous la forme de cristaux rouges (rendement 3%).

*trans-Di-acétato di- $\mu$ -acetato di(N-méthyl ortho éthyl aniline) dipalladium(II)*,  $[\text{Pd}(2\text{-NMeHC}_6\text{H}_4\text{Et})\text{OAc}]_2$  (IVa). A 896 mg (4 mmol) d'acétate de palladium en suspension dans 80 ml d'acide acétique à 96% on ajoute 1.132 g (8 mmol) de dmea en solution dans 20 ml d'acide acétique. Le mélange est chauffé à 50°C pendant une heure pour donner une solution brun foncé. L'acide est évaporé sous vide et on extrait le composé IVa du résidu ainsi formé avec 300 ml de pentane. Par évaporation lente de cette solution on obtient IVa sous la forme de prismes rouges (rendement 40%).

*Di- $\mu$ -chloro bis(2-N,N-diméthylaminophényl méthyl-C,N) dipalladium(II)*,  $[\text{Pd}(2\text{-NMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)\text{Cl}]_2$  (Vc). A une solution de 684 mg (1 mmol) de Va dans 10 ml d'acétone on ajoute un grand excès (10 mmol) de chlorure de lithium. Il se forme immédiatement un précipité blanc qui est filtré. La solution est évaporée à sec. Le composé Vc est extrait par l'éther éthylique et recristallisé ensuite dans un mélange dichlorométhane-pentane sous forme de cristaux jaunes (rendement 30%).

*di- $\mu$ -Chloro bis(2-N,N-diéthylaminophényl méthyl C,N) dipalladium(II)*,  $[\text{Pd}(2\text{-NEt}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)\text{Cl}]_2$  (Vd). Ce composé est obtenu de manière similaire au composé précédent à partir du composé Vb avec un rendement comparable (~40%).

*chloro(2-N,N-diméthylaminophényl méthyl C,N)pyridine palladium(II)*,  $\text{Pd}(2\text{-NMe}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)\text{PyCl}$  (VIa). A une solution de 276 mg (0.5 mmol) de composé Vc dans le dichlorométhane (20 ml) on ajoute goutte à goutte une solution de 79 mg (1 mmol) de pyridine dans le dichlorométhane (10 ml). Il se forme un précipité jaune pâle que nous avons identifié comme étant du *trans-PdPy<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>* [8]. On ajoute 40 ml de pentane à la solution et le composé VIa précipite sous forme de cristaux jaunes (rendement 20%).

*Bromo(2-N,N-diméthylaminophényl méthyl-C,N)pyridine palladium(II)*,

\* Le solide non soluble est constitué essentiellement par du palladium métallique et de l'acétate de palladium qui n'a pas réagi. L'augmentation du temps de réaction n'améliore pas le rendement en Vb.

$\overline{Pd(2-NMe_2C_6H_4CH_2)PyBr}$  (VIb). Ce composé est obtenu en traitant le composé précédent par du bromure de lithium dans l'acétone (rendement 50%).

*Chloro(2-N,N-diméthylaminophényl méthyl-C,N) triphénylphosphine palladium(II)*,  $\overline{Pd(2-NMe_2C_6H_4CH_2)PPh_3Cl}$  (VIc). Ce composé est obtenu de manière similaire au composé VIa en remplaçant la pyridine par la triphénylphosphine. Il se forme alors, en même temps que le composé VIc, du *trans*-Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> peu soluble dans le dichlorométhane.

*Di-μ-acetato bis[3(2-N,N-diméthylaminophényl)-1,2-bis trifluorométhylprop-1-enyl-C<sup>1</sup>,N] dipalladium(II)*,  $\overline{[Pd(2-NMe_2C_6H_4CH_2CCF_3=CCF_3)OAc]_2}$  (VIIa). On condense 194 mg (1.2 mmol) d'hexafluorobut-2-yne dans une solution de 342 mg (0.5 mmol) de Va dans 20 ml de dichlorométhane. La solution est agitée pendant 4 h puis elle est évaporée à sec. On lave le résidu avec 5 ml de dichlorométhane et on obtient 150 mg de composé VIIa sous forme d'une poudre jaune (rendement 32%). VIIa est recristallisé dans un mélange dichlorométhane—pentane et se présente alors sous la forme de cristaux jaunes.

*Di-μ-chloro bis[3(2-N,N-diméthylaminophényl)-1,2-trifluorométhyl-prop-1-enyl-C<sup>1</sup>,N] dipalladium(II)*,  $\overline{[Pd(2-NMe_2C_6H_4CH_2CCF_3=CCF_3)Cl]_2}$  (VIIb). Ce composé est obtenu à partir du complexe précédent en le traitant par le chlorure de lithium dans l'acétone (voir par exemple synthèse de Vc) et recristallisé dans le dichlorométhane—pentane (rendement 60%).

## Conclusion

Les *N,N*-dialkylanilines présentent donc trois types de réactivité vis-à-vis des complexes du palladium. L'orientation de la réaction vers la simple coordination, la déalkylation ou la cyclopalladation dépend à la fois de la nature du complexe métallique utilisé et des substituants fixés sur l'aniline. Pour le moment il n'est pas possible de tirer des conclusions définitives sur l'importance relative de chacun des paramètres; on peut cependant, à partir des réactions étudiées, faire les remarques suivantes: pour un même complexe du palladium les réactions sont souvent deux à deux concurrentes. La réaction de déalkylation est favorisée par un encombrement plus grand autour de l'azote (par exemple lorsqu'un groupe méthyle est remplacé par un groupe éthyle). La réaction de cyclopalladation, quant à elle, est très nettement favorisée par la présence sur le palladium de substituants réputés pour être de bon groupe partant comme les acétates [2c].

## Remerciements

Nous remercions M. Maurice Zinsius pour ses études préliminaires et le C.N.R.S. pour son aide financière sous la forme du contrat A.T.P. No. 4096;

## Bibliographie

- 1 (a) M.I. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16** (1977) 73; (b) J. Dehand et M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.*, **18** (1976) 327.
- 2 (a) G.E. Hartwell, R.V. Lawrence et M.J. Smas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1970) 912; (b) V.I. Sokolov, T.A. Sorokina, L.L. Troitskaya, L.J. Solovieva et O.A. Reutov, *J. Organometal. Chem.*, **36** (1972) 389; (c) A.J. Deeming et I.P. Rothwell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 344;

- A.J. Deeming, I.P. Rothwell, M.B. Hursthouse et K.M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1979) 1899.
- 3 A.G. Constable, W.S. McDonald, L.C. Sawkins et B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 1061.
  - 4 C. Mutet et M. Pfeffer, *J. Organometal. Chem.*, 171 (1979) C34.
  - 5 R.J. Goodfellow, P.L. Goggin et L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1897.
  - 6 T.A. Stephenson, S.M. Morehouse, A.R. Powell, J.P. Heffer et G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1965) 3632.
  - 7 (a) A.J. Deeming, I.P. Rothwell, M.B. Hursthouse et L. New, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1978) 1490; (b) M. Postel, M. Pfeffer et J.G. Riess, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 5623.
  - 8 M. Pfeffer, P. Braunstein et J. Dehand, *Spectrochim. Acta A*, 30 (1974) 341.
  - 9 G. Galliani, B. Rindone et C. Scolastico, *Synthetic Commun.*, 5 (1975) 329.
  - 10 B. Rindone et C. Scolastico, *Tetrahedron Lett.*, 38 (1974) 3379.
  - 11 M. Aresta, C.F. Nobile, D. Petruzzelli et M.L. Tobe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1977) 493.
  - 12 S.I. Murahashi et T. Watanabe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7429.
  - 13 L.E. Manzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 8068 et réf. citées.
  - 14 S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1215.
  - 15 (a) W. Wong-Ng, P.T. Cheng, V. Kocman, H. Lüth et S.C. Nyburg, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2620; (b) G.J. Gainsford et R. Mason, *J. Organometal. Chem.*, 80 (1974) 395; (c) M.R. Churchill, H.J. Wasserman, et G.J. Young, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 762.
  - 16 G. Van Koten, J.T.B.H. Jastrzebski, J.G. Noltes, W.M.G.F. Pontenagel, J. Kron et A.L. Spek, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5021 et réf. citées.
  - 17 J. Dehand, M. Pfeffer et M. Zinsius, *Inorg. Chim. Acta*, 13 (1975) 229.
  - 18 A. Bahsoun, J. Dehand, M. Pfeffer, M. Zinsius, S.E. Bouaoud et G. Le Borgne, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1979) 547.
  - 19 D.G. Thomas, J.H. Billman et C.E. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 895.
  - 20 A.C. Cope et E.C. Friedrich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 999.
  - 21 F.R. Hartley, *Organometal. Chem. Rev. A*, 6 (1970) 119.