

## ETUDE COMPARATIVE DE L'ALKYLATION DES TETRAPHENYLPORPHYRINES DE L'ETAIN ET DE LEURS FORMES REDUITES PAR LES REACTIFS DE GRIGNARD

CATHERINE CLOUTOUR \*, CAROLINE DEBAIG-VALADE, CATHERINE GACHERIEU et  
JEAN-CLAUDE POMMIER

*Laboratoire de Chimie Organique du Silicium et de l'Etain, associé au CNRS-LA 35, 351 Cours de la  
Libération, 33405 Talence Cedex (France) \**

(Reçu le 27 février 1984)

### Summary

A comparative study of alkylation by Grignard reagents of  $\text{PSn(OH)}_2$  (P = tetraphenylporphyrin (TPP), tetraphenylchlorine (TPC), tetraphenylisobacteriochlorine (TPiBC)) shows that dialkylstannylisobacteriochlorines are the most easily obtained. The presence of transition metals in the magnesium crystals directs the reaction towards reduction of the macrocycle instead of alkylation on tin. This is supplementary proof for the intervention of a single electron transfer mechanism (SET) in alkylation of a macrocycle by Grignard reagents.

These results fit very well with earlier electrochemical experiments and the measurements of the reduction potentials of the Group IVB metalloporphyrins and their reduced forms.

### Résumé

L'étude comparative de l'alkylation par les réactifs de Grignard de  $\text{PSn(OH)}_2$ , (P = tétraphénylporphyrine (TPP), tétraphénylchlorine (TPC), tétraphénylisobactériochlorine (TPiBC)) montre que les isobactériochlorines dialkylées sur l'étain sont plus faciles d'accès. La présence de métaux de transition dans le magnésium oriente la réaction vers la réduction du macrocycle et non vers l'alkylation sur l'étain, preuve supplémentaire de l'intervention d'un transfert monoélectronique au niveau de l'alkylation sur la périphérie.

Cet ensemble de résultats est en parfait accord avec les expériences d'électrochimie concernant la mesure des potentiels de réduction que nous avons effectuées sur les métalloporphyrines de la colonne IVB et sur leurs formes réduites.

---

### Introduction

L'étude préliminaire de l'alkylation des tétraphénylporphyrines de l'étain et du germanium par les réactifs de Grignard nous avait permis de déterminer l'étendue et

les limites de ce type de réactions et de proposer plusieurs hypothèses de mécanisme [1–3]. Les principales conclusions étaient les suivantes: (a) La nature du métal est importante puisque les dérivés dialkylés du germanium sont plus faciles d'accès que leurs homologues stanniques; leurs synthèses pourraient s'effectuer soit selon un mécanisme proche du synchronisme soit après intervention d'un anion-radical, lequel conduirait après attaque du magnésien, à l'alkylation sur le métal ou sur la périphérie du macrocycle.

(b) Lorsque l'alkylation sur le métal ne s'effectue pas, elle se produit à la périphérie du macrocycle avec saturation plus ou moins importante de celui-ci. Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'intervention d'un anion-radical, en tant qu'intermédiaire réactionnel, très favorisé en série stannique puisque les porphyrines de l'étain possèdent un potentiel de réduction particulièrement bas.

Il faut aussi rappeler que pour le bon déroulement de ces réactions, la nature du réactif de Grignard est elle aussi importante puisque l'on obtient plus facilement l'alkylation sur le métal avec des organomagnésiens primaires qu'avec des dérivés secondaires ou tertiaires.

Deux questions se posaient donc: (a) Les deux réactions concurrentes, alkylation sur le métal ou sur le macrocycle, passent-elles toutes deux par la formation intermédiaire d'un anion-radical?

(b) La facilité de formation de l'anion-radical (accessibilité de la BV) peut-elle être modifiée et dans ce cas, est-on en mesure d'attendre un comportement différent vis-à-vis des réactifs de Grignard?

Afin de répondre à ces deux questions, nous avons synthétisé les formes réduites des porphyrines de l'étain-chlorine [TPCSn(OH)<sub>2</sub>] et -isobactéριοchlorine [TPiBCSn(OH)<sub>2</sub>] et mesuré par électrochimie l'énergie nécessaire pour ajouter un électron supplémentaire, cette énergie étant en relation directe avec la formation de l'anion-radical correspondant [4]. Les résultats obtenus ont montré une nette augmentation de  $-E_{1/2}^{\text{red}}$  en passant de la porphyrine à la chlorine puis à l'isobactéριοchlorine stanniques (resp. 0,89; 0,90 et 1,24 V/ECS).

Compte-tenu de ces résultats, les réponses aux questions précédemment posées passaient par l'étude comparée de l'alkylation des formes réduites des porphyrines de l'étain par les organomagnésiens.

En effet, si l'ensemble de ces réactions passe par un anion-radical, nous ne devrions observer et cela quel que soit le macrocycle aucune différence quant au résultat final mais simplement des réactions plus difficiles dans le cas de TPiBCSn(OH)<sub>2</sub>. Alors que dans l'hypothèse d'un processus compétitif, l'alkylation sur le métal devrait être favorisée avec l'isobactéριοchlorine.

Nous rapportons ici les résultats de cette étude comparative, dans laquelle sont appliquées les abréviations: TPP = tétraphénylporphyrine, TPC = tétraphénylchlorine et TPiBC = tétraphénylisobactéριοchlorine.

## Résultats et discussion

### 1. Recherche des conditions opératoires optimales

Afin de déterminer qu'elle était l'influence des conditions expérimentales sur le déroulement des réactions de condensation magnésiennes, nous en avons effectué une étude systématique en ne faisant varier qu'un seul paramètre à la fois (température, temps de réaction, concentration en organomagnésien et mode d'addition de ce

dernier). Cette étude a été réalisée sur la réaction modèle, condensation de  $\text{EtMgBr}$  sur  $\text{TPPSn(OH)}_2$ , pour laquelle, dans les conditions où l'action de  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$  conduit au dérivé dialkylé sur l'étain, elle donne naissance à divers composés parmi lesquels le dérivé de monoalkylation  $\text{TPPSnEt(OH)}$  [3]. Cette réaction se présentait donc comme un cas limite puisque toutes les tentatives réalisées avec des organomagnésiens autres que  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$  et  $\text{EtMgBr}$  n'avaient pas conduit à l'alkylation, même partielle, sur l'étain.

Cette étude nous a permis de mettre en évidence la très grande sensibilité de cette réaction aux conditions expérimentales utilisées. Cette influence est fondamentale et les nombreux essais réalisés ont permis de définir le protocole expérimental optimal suivant, pour l'obtention de  $\text{TPPSn(Et)}_2$ : température de réaction:  $0^\circ\text{C}$ , durée de la réaction: 30 minutes, concentration en organomagnésien: 1.2 N, addition de  $\text{EtMgBr}$ : 2 ml toutes les 10 minutes à partir du temps 0.

## 2. Résultats

Ce processus a été ainsi systématiquement appliqué à la condensation d'organomagnésiens variés sur  $\text{TPPSn(OH)}_2$ ,  $\text{TPCSn(OH)}_2$  et  $\text{TPiBCSn(OH)}_2$ ; toutefois, dans certains cas, quelques modifications se sont avérées nécessaires.

De cette manière, et moyennant un choix judicieux des conditions expérimentales, nous avons pu obtenir certains résultats positifs, rassemblés dans le Tableau 1, montrant qu'il était possible d'accéder aux dérivés dialkylés sur l'étain dans chacune de ces séries.

Il faut toutefois signaler, compte-tenu de l'instabilité des composés obtenus, qu'il ne nous a pas été possible d'isoler et de purifier ces dérivés. Seule la RMN, par l'analyse des signaux très caractéristiques des groupes alkyles situés à champ fort, nous permet d'affirmer que les composés à liaison métal-carbone se sont formés. Les rendements donnés dans le Tableau 1 sont donc des rendements relatifs en produit brut de réaction, déterminés à partir de l'intégration des signaux RMN caractéristiques des différents composés synthétisés.

Nous pouvons remarquer dans le Tableau 1 l'importance des conditions expérimentales utilisées; leur précision est dans tous les cas fondamentale.

Le paramètre température est essentiel; en effet, les isobactéριοchlorines dialkylées sur l'étain ont pu être obtenues à température ambiante, condition pour laquelle la porphyrine en particulier et la chlorine, dans certain cas, conduisent surtout à une attaque du macrocycle.

Nous pouvons toutefois noter, Tableau 1, qu'il est nécessaire d'opérer la condensation magnésienne à  $0^\circ\text{C}$  pour  $\text{R} = \text{Pr}$  et à  $10^\circ\text{C}$  pour  $\text{R} = i\text{-Pr}$ , afin d'obtenir le dérivé dialkylé en série isobactéριοchlorine, avec un rendement acceptable.

En séries porphyrine et chlorine, les temps de contact permettant d'accéder aux dérivés alkylés sur l'étain sont relativement courts (de 5 à 30 minutes). Nous avons voulu vérifier, en opérant dans le cas le plus favorable, c'est à dire avec  $\text{TPiBCSn(OH)}_2$ , s'il était possible d'obtenir le dérivé dialkylé de façon quantitative, en augmentant la durée de la condensation. Ainsi, dans le cas du groupe  $i\text{-Pr}$ , si l'on augmente le temps de contact à  $20^\circ\text{C}$  de 15 min à 4 h, on n'observe plus d'alkylation apparente sur le métal. En diminuant progressivement ce temps (2.5 h), on observe alors la formation du dérivé de monoalkylation. Cependant, à  $10^\circ\text{C}$ , pendant 2.5 h, la réaction conduit au dérivé dialkylé  $\text{TPiBCSn}(i\text{-Pr})_2$ . Un phénomène similaire a été observé avec le group éthyle. Il semble donc, que dans certains cas, le

TABLEAU 1

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES UTILISÉES POUR L'ALKYLATION DE  $\text{PSn(OH)}_2$  (P = TPP, TPC, TPiBC)

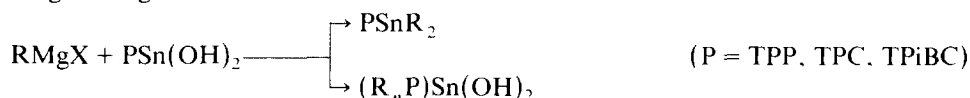
$\text{PSn(OH)}_2$ P =	RMgX R =	T (°C)	t (min)	[RMgX] (M)	V(RMgX)(ml) x n fois	$\text{PSnR}_2(1)/\text{PSnR(OH)}_2(2)$ (% relatifs) <sup>a</sup>	Attaque du macrocycle (%)
TPP	Et	0	30	1.2	2×3	1(57.1)+2(42.9)	0
	Pr	0	5	1.4	2	1(53.3)+2(35.9)	0
	i-Bu	0	30	1.9	2×4	1(25.9)+2(49.3)	0
	i-Pr	-10	5	1.7	2	2(18.8)	47.8
	i-Pr	-10	30	1.7	2×2	1(6.3)+2(70.4)	0
	i-Pr	20	15	1.7	2	<sup>b</sup>	100
	s-Bu	-20	10	1.2	2×2	<sup>b</sup>	100
	s-Bu	0	10	1.2	2	<sup>b</sup>	100
	s-Bu	20	7	1.2	2	<sup>b</sup>	100
	t-Bu	20	7	1.6	2	<sup>b</sup>	100
	TPC	Et	0	5	1.2	3	1(66.6)
Et		0	60	2	2×3	1(93.3)	0
Pr		0	5	1.2	2×2	1(45.2)	54.8
Pr		0	40	1.2	1.5×3	1(80.7)	19.3
i-Bu		0	5	1.2	2×2	2(49.3)	0
i-Bu		20	3h	1.2	2×2	1(51.1)+2(40)	0
i-Pr		20	15	1.7	3	2(46.4)	48.5
s-Bu		0	20	1.2	2×3	<sup>b</sup>	100
t-Bu		20	7	1.6	2	1(6)	67
TPiBC		Et	20	15	2.9	2	1(42)
	Et	60	45	2.9	3	2(58)	0
	Et	10	2h	1.3	2×2	1(52)	0
	Et	5	2h	2.2	2×2	1(15.2)	0
	Pr	0	5	1.2	2	1(57.5)	0
	Pr	0	30	1.2	2	1(92.9)	0
	i-Pr	0	3	2	2	(31.9)	0
	i-Pr	10	2h	1.7	3+2	1(69.8)	0
	i-Pr	10	2h30	1.7	2×2	1(64.3)	0
	i-Pr	20	15	2	2	1(39.1)	0
	i-Pr	20	40	2	2	2(33)	0
	i-Pr	20	2h30	1.2	1×6	2(90.5)	0
	i-Pr	20	3h	1.2	2×2	2(57.2)	0
	s-Bu	0	40	1.2	3×2	1(68.6)	0

<sup>a</sup> Le complément à 100% de la somme des % relatifs pour l'alkylation sur le métal et sur la périphérie du macrocycle, correspond à  $\text{PSn(OH)}_2$  <sup>b</sup> Pas d'alkylation apparente à l'échelle de la RMN

produit d'alkylation, une fois formé soit instable et ne puisse être isolé lorsque les conditions expérimentales garantissant sa stabilité ne sont pas réunies.

En fait, les conditions expérimentales, définies pour  $\text{TPPSn(OH)}_2$  correspondent au meilleur compromis pour lequel l'attaque sur le macrocycle est minimale et laisse encore la possibilité d'observer l'alkylation sur le métal avant ou pendant l'attaque du macrocycle.

Tout se passe comme s'il existait une compétition réelle au niveau de l'attaque de l'organomagnésien.



Ceci conforte l'hypothèse de la compétition que nous avons précédemment retenue [2,3] et explique pourquoi la pureté des produits obtenus après réaction est différente: dans le meilleur cas, en série porphyrine, on obtient un mélange de produits de mono- et de di-alkylation alors qu'en série isobactéριοchlorine, le dérivé dialkylé est très généralement obtenu pratiquement pur.

Nous avons rapporté dans le Tableau 2 les déplacements chimiques des différents composés ainsi synthétisés. A titre d'exemple, nous donnons Fig. 1, les spectres RMN des produits obtenus après condensation du magnésien d'éthyle sur  $\text{PSn(OH)}_2$  ( $P = \text{TPP, TPC, TPiBC}$ ). Malgré les efforts mis en oeuvre pour l'éliminer, il subsiste dans tous les cas des traces de benzène (Fig. 1, pic 1), solvant utilisé pour réaliser la condensation. Le pic 2 quant à lui, correspond à des impuretés; ceci a pu être mis en évidence en purifiant le produit brut de la condensation sur colonne d'alumine. Bien que cette purification, conduite à l'obscurité et sous atmosphère inerte, soit néfaste pour les dérivés d'alkylation sur le métal, elle permet d'éliminer les impuretés, montrant ainsi que le massif situé entre 0 et 2 ppm (Fig. 1, pic 2) ne correspond pas à des groupes alkyles fixés sur la périphérie du macrocycle.

En série TPP, bien que le dérivé dialkylé soit majoritaire (signaux a et b), on note à ses côtés la présence du dérivé monoalkylé (signaux a' et b'); ceci montrant bien que dans cette série, l'alkylation sur le métal est plus difficile qu'en série TPC ou TPiBC.

Cette étude comparative a donc permis de définir quelle était la facilité d'obtention des réactions secondaires avec les différents dérivés porphyriniques étudiés; elle varie dans le sens:  $\text{TPPSn(OH)}_2 \approx \text{TPCSn(OH)}_2 \gg \text{TPiBCSn(OH)}_2$ .

TABLEAU 2

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES EN ppm, DES PROTONS DES GROUPES ALKYLES LIÉS À L'ÉTAIN, PAR RAPPORT AU BENZÈNE ( $\delta$  7.36 ppm), DANS  $\text{CDCl}_3$

$\text{PSnR}^1\text{R}^2$			$\text{H}_\alpha$	$\text{H}_\beta$	$\text{H}_\gamma$
P	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$			
TPP	Et	Et	-7.1(q)	-4.3(t)	
	Pr	Pr	-6.8(t)	-4.4(m)	-1.8(t)
	i-Bu	i-Bu	-6.5(d)	-4.0(m)	-2.1(d)
	i-Pr	i-Pr		-3.9(d)	
	OH	Et	-5.4(q)	-3.4(t)	
	OH	Pr	-5.4(t)	-3.4(m)	-1.6(t)
	OH	i-Bu	-5.6(d)	-3.4(m)	-2.0(d)
	OH	i-Pr		-3.5(d)	
TPC	Et	Et	-5.4(q)	-3.1(t)	
	Pr	Pr	-5.3(t)	-3.2(m)	-1.2(t)
	i-Bu	i-Bu	-5.5(d)	-3.3(m)	-1.7(d)
	t-Bu	t-Bu		-2.8(s)	
	OH	i-Bu	-3.9(d)	-2.4(m)	-1.3(d)
	OH	i-Pr		-2.5(d)	
TPiBC	Et	Et	-3.4(q)	-1.7(t)	
	Pr	Pr	-3.3(t)	-1.7(m)	-0.5(t)
	i-Pr	i-Pr	-3.2(m)	-1.7(d)	
	s-Bu	s-Bu		-1.9(d)	-0.6(t)
	OH	Et	-2.8(q)	-1.4(t)	
	OH	i-Pr	-2.6(m)	-1.3(d)	

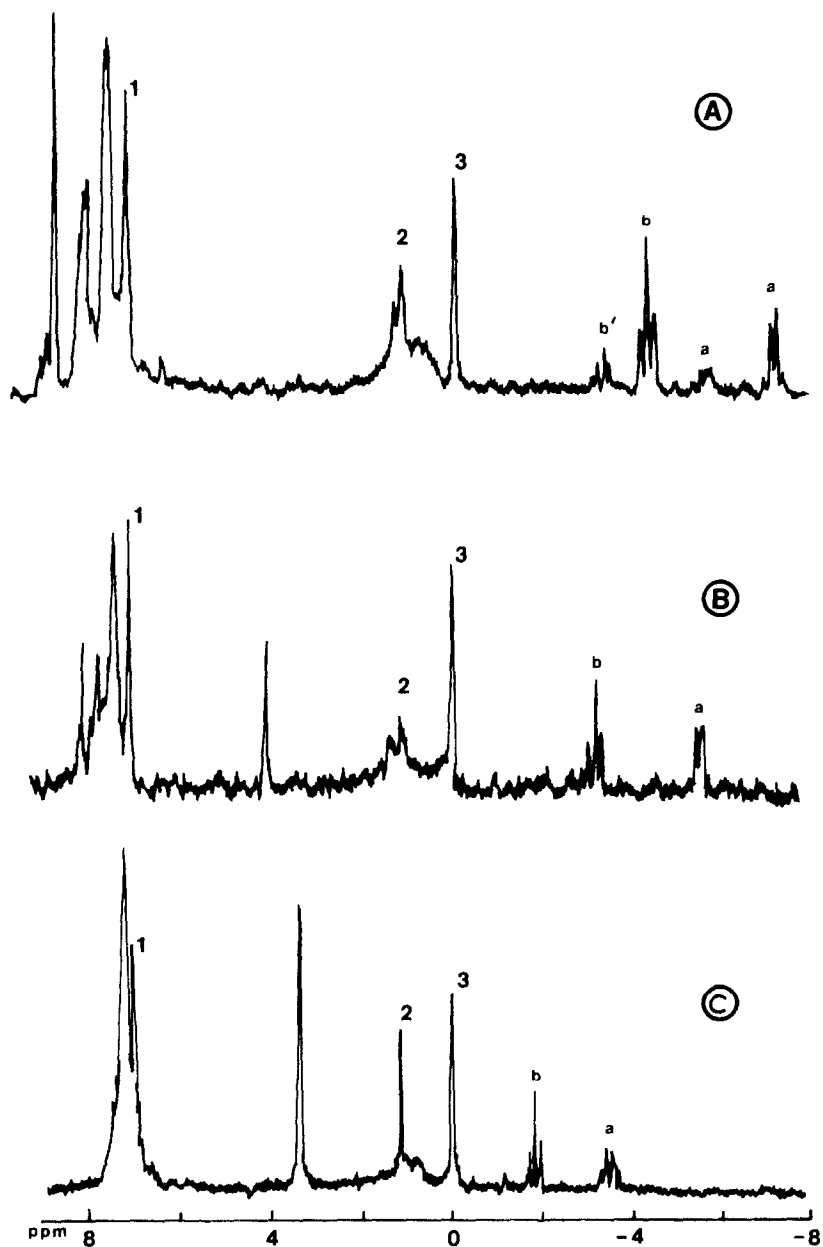


Fig. 1. Spectres RMN comparés de  $\text{PSn}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ . A: P = TPP, B: P = TPC, C: P = TPiBC. 1: benzène résiduel, 2: impuretés, 3: graisse aux silicones.

Dans le cas des porphyrines et des chlorures stanniques, les vitesses de réaction d'attaque du magnésien sur le métal ou sur le macrocycle seraient équivalentes et seules des conditions opératoires très précises permettraient d'arrêter la réaction à un stade où l'alkylation sur le métal peut être observée. Par contre, dans le cas de l'isobactérochlorine, l'énergie élevée de ses orbitales frontières défavoriserait l'alky-

lation du macrocycle et permettrait d'observer plus facilement le dérivé dialkylé. Il faut noter que c'est la seule série qui nous a permis d'accéder au dérivé dialkylé dans le cas du butyle secondaire.

### 3. Influence de la nature de magnésien

Il est bien connu et nous citerons comme exemple les travaux de Crossland [5] et Ashby [6,7], que la présence ou non de métaux de transition influe sur le déroulement des réactions dans la mesure où celles-ci font appel à des mécanismes faisant intervenir des anions-radicaux intermédiaires.

Nous venons de voir précédemment qu'il semblait exister une relation entre l'accessibilité de la BV et l'intervention des réactions secondaires. Ceci paraît donc confirmer que l'une des étapes clef de l'alkylation sur la périphérie est constituée par le passage par un anion-radical dont nous avons supposé l'existence lors de nos hypothèses de mécanisme:



Nous avons donc vérifié qu'elle était l'influence de ce paramètre sur le déroulement de nos réactions. Ces expériences ont été reprises dans le cas le plus défavorable, en réalisant la condensation du magnésien d'éthyle sur  $\text{TPPSn(OH)}_2$ ; le magnésien d'éthyle étant obtenu soit à partir de magnésium commercial enrichi en  $\text{FeCl}_3$  anhydre (40000 ppm) [A], soit à partir de magnésium commercial [B], soit à partir de magnésium pur obtenu après double distillation de magnésium sublimé [C].

Ces expériences ont été réalisées dans des conditions rigoureusement identiques et dans le cas du magnésium pur [C], nous avons essayé au maximum d'éliminer les risques de contamination par des éléments métalliques au cours de la réaction, de façon à garantir la propreté de ce magnésium.

Nous donnons sur la Fig. 2 les spectres RMN des produits bruts ainsi obtenus.

Nous pouvons remarquer que le spectre A (magnésium enrichi en  $\text{FeCl}_3$ ) est très différent du spectre B (magnésium commercial): seuls les pics correspondant au dérivé monoalkylé sont présents (pics a' et b') et surtout, nous pouvons noter que le massif correspondant au macrocycle a perdu son allure et sa résolution ceci indiquant une attaque de la périphérie du macrocycle. De plus, les singulets X et Y présents à 4.2 et 3.5 ppm et significatifs des protons pyrroliques de la chlorine et de l'isobactérochlorine, sont la preuve que la présence de  $\text{FeCl}_3$  a orienté la réaction d'alkylation vers la réduction du cycle porphyrinique; ce phénomène n'avait jamais été observé auparavant avec le magnésien d'éthyle puisque dans les conditions normales, le produit brut de la condensation ne contient que  $\text{TPPSnEt}_2$  et  $\text{TPPSnEt(OH)}$  (spectre B: respectivement pics a, b et pics a', b').

Ces résultats montrent donc bien que la présence de métaux de transition modifie le cours de la réaction d'alkylation; leur présence conduit à une orientation vers la réduction de la périphérie du macrocycle. Ils confirment bien l'intervention d'un transfert à un électron au cours de la première étape de la réaction, ceci allant dans le sens de nos hypothèses de mécanisme.

### Conclusion

Nous avons pu montrer que la réactivité des porphyrines et des chlorines stanniques vis-à-vis de l'alkylation par les réactifs de Grignard était comparable. Par

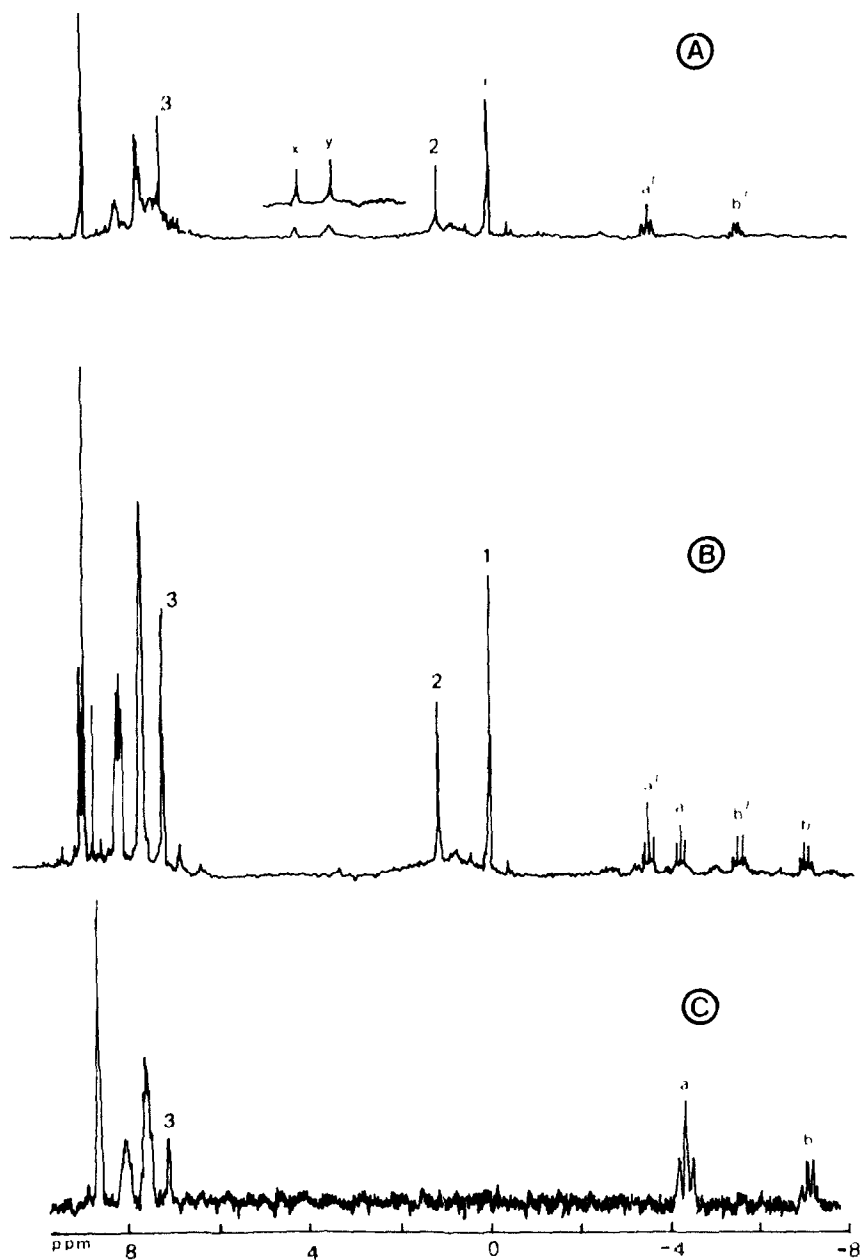


Fig. 2. Spectres RMN de la réaction  $\text{TPPSn(OH)}_2 + \text{EtMgBr}$ . A: magnésium enrichi en  $\text{FeCl}_3$ , B: magnésium sublimé commercial, C: magnésium pur.

contre, les isobactérochlorines dialkylées sur l'étain sont plus faciles d'accès, ce qui va dans le sens des résultats de l'étude électrochimique que nous avons effectuée sur ces séries. De plus, nous avons pu montrer que la présence de métaux de transition dans le magnésium, orientait la réaction vers une réduction du macrocycle



porphyrinique, preuve supplémentaire de l'intervention d'un transfert monoélectronique.

Un intérêt supplémentaire peut être apporté à cette étude et concerne l'obtention de liaisons métal-carbone nouvelles. Nous avons en effet montré que ces liaisons étaient étonnamment instables dans le cas des porphyrines de l'étain et du germanium [3,8]; dans le mesure où il s'avère possible de synthétiser des complexes dialkylés sur l'étain en série chlorure et isobactérochlorure, nous sommes maintenant en mesure d'en comparer la stabilité par rapport à celle de leurs homologues porphyriniques. Ces études sont actuellement en cours.

## Partie expérimentale

Les mesures RMN ont été effectuées avec un appareil Perkin-Elmer R12.

Les dihydroxystannyltétraphényl-porphyrine, -chlorure et -isobactérochlorure ont été synthétisées selon des méthodes mises au point au Laboratoire [3,4].

*Recherches des conditions opératoires optimales.* Toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'argon, à l'abri de la lumière, dans un montage classique. La porphyrine  $\text{TPPSn}(\text{OH})_2$  (100 mg) est mise en suspension dans du benzène anhydre (70 ml), au préalable dégazé par barbotage d'argon. L'organomagnésien utilisé est préparé dans l'éther par condensation du dérivé halogéné correspondant sur du magnésium sublimé.

*Alkylation de  $\text{TPPSn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{TPCSn}(\text{OH})_2$  et  $\text{TPiBCSn}(\text{OH})_2$ .* Les conditions expérimentales utilisées afin d'accéder aux dérivés dialkylés ont été résumées dans le Tableau 1. Ces séries d'expériences ont été réalisées en suivant un protocole identique à celui précédemment décrit, les condensations étant faites sur 100 mg de  $\text{PSn}(\text{OH})_2$  (P = TPP, TPC, TPiBC).

*Influence de la nature du magnésien.* Dans le cas du magnésium pur, l'organomagnésien a été synthétisé par action de EtBr fraîchement distillé sur sulfate de calcium, sur de petits lingots de Mg pur. Pour ce type de réaction, afin de s'affranchir des problèmes de pollution par des espèces métalliques, nous avons nettoyé la verrerie nécessaire avec du RBS (tensio-actif très puissant, utilisé dans les hôpitaux afin de décontaminer le matériel en contact avec des métaux radioactifs). Les prélèvements ont été réalisés à l'aide de seringues munies d'aiguilles non métalliques. Des conditions opératoires très strictes nous ont permis d'éliminer totalement les risques de contamination de la réaction par des éléments métalliques et de garantir ainsi la propreté du magnésium employé.

## Bibliographie

- 1 C. Cloutour, D. Lafargue, J.A. Richards et J.-C. Pommier, *J. Organomet. Chem.*, 137 (1977) 157.
- 2 C. Cloutour, D. Lafargue et J.-C. Pommier, *J. Organomet. Chem.*, 161 (1978) 327.
- 3 C. Cloutour, Thèse d'Etat, Bordeaux, France, 1980.
- 4 C. Cloutour, C. Debaig-Valade, J.-C. Pommier, M. Martineau et G. Dabosi, *J. Organomet. Chem.*, 220 (1981) 21.
- 5 T. Holm et I. Crossland, *Acta Chem. Scand.*, 25 (1971) 59.
- 6 E.C. Ashby et T.L. Wiesemann, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7117.
- 7 E.C. Ashby et T.L. Wiesemann, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 189.
- 8 C. Cloutour, D. Lafargue et J.-C. Pommier, *J. Organomet. Chem.*, 190 (1980) 35.