

DERIVES HETEROBIMETALLIQUES DU TANTALE: SYNTHÈSE DES COMPLEXES $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Ta}(\text{CO})(\mu\text{-H})\text{MLn}$ (M = Cr, Mo, W, Mn)

J.F. REYNOUD, J.C. LEBLANC et C. MOÏSE

Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques associé au CNRS (U. A. 33), Faculté des Sciences, 6 bd Gabriel 21000 Dijon (France)

(Reçu le 24 mai 1985)

Summary

The monohydrides $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$ (R = H, CMe₃) react as two electron donors towards the unsaturated (MLn) fragments Cr(CO)₅, W(CO)₅, Mo(CO)₅ and $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ and lead to the heteronuclear hydrogen-bridged complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Ta}(\text{CO})(\mu\text{-H})\text{MLn}$.

Résumé

Les monohydrures $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$ (R = H, CMe₃) se comportent comme des donneurs biélectroniques vis-à-vis des fragments insaturés MLn = Cr(CO)₅, Mo(CO)₅, W(CO)₅ et $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$. On obtient les complexes hétérobimétalliques correspondants $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{Ta}(\text{CO})(\mu\text{-H})\text{MLn}$ porteurs d'un hydrogène ponté.

Pour former une liaison directe entre deux éléments métalliques, plusieurs stratégies sont possibles [1,2]; l'une d'entre elles utilise une simple association de type donneur–accepteur entre un fragment à caractère basique, qui disposera donc d'un doublet électronique et un fragment acide qui présentera une orbitale vacante. Cette possibilité a été en particulier utilisée dans le cas du dihydru de tungsténocène Cp₂WH₂ qui se combine facilement à des fragments insaturés comme “Mo(CO)₅” ou “W(CO)₅” [3]. Les monohydrures de niobium et de tantale Cp₂M(CO)H sont eux-aussi des complexes *d*² et présentent des analogies réactionnelles étroites avec le dihydru du Groupe VI. Ce caractère basique est facilement mis en évidence par réaction avec l'acide chlorhydrique [4] et conduit tout naturellement à les envisager comme précurseurs potentiels de structures bimétalliques de type donneur–accepteur. Nous exposons dans ce mémoire les résultats obtenus dans ce domaine à partir des hydrures de tantale Cp₂Ta(CO)H et Cp'₂Ta(CO)H avec Cp = C₅H₅ et Cp' = C₅H₄CMe₃. Des résultats préliminaires obtenus en série non substituée ont fait l'objet d'une première communication [5].

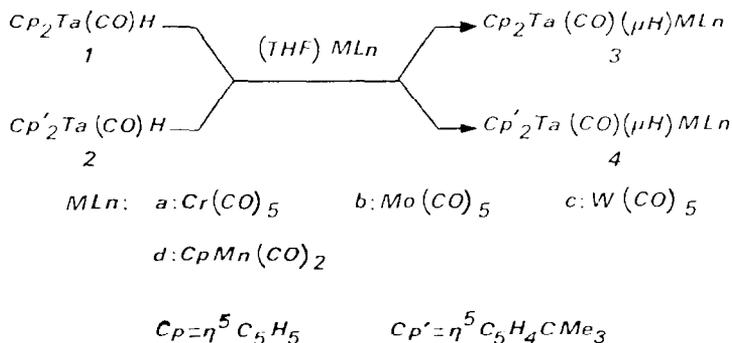
TABLEAU I. SPECTRES IR ET RMN ¹H DES COMPOSÉS 1-4

	IR		RMN ¹ H (ppm)				
	$\nu(\text{CO})(\text{cm}^{-1})^a$		Cp	H	Cp'	(C ₂ H ₅) ₃ C	H
(Cp) ₂ Ta(CO)H (1)	1890		4,48d <i>J</i> 0,75 Hz	6,78m			
(Cp) ₂ Ta(CO)H (2)	1887				4,78m 4,2m	1,2s	6,65m
Cr(CO) ₃ (THF)	2073(f), 1937(TF), 1895(m)						
(Cp) ₂ Ta(CO)(μ -H)Cr(CO) ₃ (3a)	2052(m), 1966(ep.), 1937(TF), 1922(TF), 1897(F)		4,30d <i>J</i> 0,55 Hz	19,0m			
(Cp) ₂ Ta(CO)(μ -H)Cr(CO) ₃ (4a)	2052(m), 1966(ep.), 1937(TF), 1922(TF), 1897(F)				5,00m 4,65m 4,35m	0,87s	19,30m
Mo(CO) ₃ (THF)	2077(f), 1942(TF), 1894(F)						
(Cp) ₂ Ta(CO)(μ -H)Mo(CO) ₃ (3b)	2062(m), 1970(ep.), 1940(TF), 1930(F), 1895(m)		4,30d <i>J</i> 0,61 Hz	17,27m			
(Cp) ₂ Ta(CO)(μ -H)Mo(CO) ₃ (4b)	2062(m), 1974(ep.), 1939(TF), 1929(F), 1895(F)				5,01m 4,66m 4,35m	0,88s	15,76m
W(CO) ₃ (THF)	2075(f), 1930(TF), 1892(F)						
(Cp) ₂ Ta(CO)(μ -H)W(CO) ₃ 3c	2059(m), 1960(ep.), 1938(TF) 1919(TF), 1893(F)		4,33d <i>J</i> 0,60 Hz	15,48m + d <i>J</i> (W-H) 42,5 Hz			
(Cp) ₂ Ta(CO)(μ -H)W(CO) ₃ (4c)	^b 2060(m), 1962(ep.), 1940(TF), 1920(TF), 1908(TF)				5,03m 4,66m 4,41m	0,88s	15,93m + d <i>J</i> (W-H) 43,4 Hz
(Cp)Mn(CO) ₃ (THF)	1927(TF), 1851(TF)						
(Cp) ₂ Ta(CO)(μ -H)Mn(CO) ₃ (Cp) ^d (3d)	1970(ep.), 1938(TF), 1897(m) 1837(TF)		4,43d <i>J</i> 0,36 Hz	26,16m			
(Cp) ₂ Ta(CO)(μ -H)Mn(CO) ₃ (Cp) ^e (4d)	1970(ep.), 1937(TF), 1897(f), 1838(TF)				5,11m 4,54m 4,44m	0,89s	25,74m

^a Dans THF, les fréquences en caractères italiques correspondent à Ta-CO; (f) faible; (m) moyenne; (ep.) épaulement; F (forte); (TF) très forte; ^b Dans toluène; ^c Dans C₂D₂, δ (ppm) par rapport au TMS; s, singulet; d, doublet; m, multiplet; ^d C₂H₅, Mn; δ : 4,088; ^e C₂H₅, Mn; δ : 4,148.

Résultats et discussion

Les monohydrures précurseurs $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$ (**1**) et $\text{Cp}'_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$ (**2**) sont préparés à partir des trihydrures correspondants Cp_2TaH_3 (ou $\text{Cp}'_2\text{TaH}_3$) par chauffage à reflux dans le nonane sous atmosphère de monoxyde de carbone: on remarquera immédiatement que la substitution des anneaux cyclopentadiéniques ne modifie que très légèrement la fréquence infra-rouge du groupe carbonyle et le déplacement chimique de l'hydrogène métallique (Tableau 1). Les complexes **1** et **2** sont opposés dans le THF aux espèces $(\text{THF})\text{MLn}$ préparées par irradiation du complexe $(\text{CO})\text{MLn}$: on isole avec des rendements pratiquement quantitatifs les binucléaires attendus **3** et **4** sous forme de cristaux brun rouge ou violets, sensibles à l'oxygène de l'air.



Les caractéristiques spectroscopiques IR et RMN des complexes **3** et **4** sont rassemblées dans le Tableau 1. On constate tout d'abord que les absorptions propres aux fragments MLn restent pratiquement invariantes après complexation d'un donneur organométallique: en revanche, le carbonyle de ce donneur voit sa fréquence d'absorption déplacée vers des valeurs plus élevées ($\Delta\nu \approx 30 \text{ cm}^{-1}$) par suite d'une diminution de la densité électronique au niveau du tantale.

Les données RMN ^1H apportent des informations sur la structure des complexes bimétalliques. On observe en effet un déplacement important vers les champs forts de la résonance de l'hydrogène primitivement lié au tantale: cette évolution indique que dans les binucléaires, cet hydrogène "ponte" les deux composantes métalliques [6]. De plus, dans le cas des structures à base de tungstène, un doublet ($J \approx 43 \text{ Hz}$) dû au couplage avec l'isotope ^{183}W est visible: la valeur de la constante de couplage est pratiquement identique à celle observée, par exemple, dans des structures bimétalliques pontées du type $(\text{M}(\mu\text{-H})\text{W}(\text{CO})_{10})^-$ avec $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ [7].

L'examen des spectres RMN des complexes non substitués **3** met en évidence une diminution de la constante de couplage $^3J(\text{Cp-Ta-H})$ par rapport à celle observée dans l'hydrure de départ. Cette diminution varie selon la grosseur du métal du fragment MLn : elle suggère que dans le cas du molybdène et du tungstène, l'hydrogène "ponté" reste localisé à proximité du tantale et que la liaison Ta-H ne subit qu'un faible allongement. Dans le cas du manganèse dont le rayon de covalence est nettement plus faible que celui des autres partenaires, on assiste à la situation inverse qui conduit à une diminution importante de la valeur du couplage ($\Delta J \approx 0.4 \text{ Hz}$).

Des complexes analogues ont été obtenus récemment en série du niobium en

faisant réagir dans des conditions d'activation photochimique le trihydruure Cp_2NbH_3 et des dérivés carbonylés du type $\text{CpM}(\text{CO})_4$ ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) [8]. Par ailleurs, un travail de Pasynskii et al. rapporte la synthèse de deux complexes à base de niobium et de nickel ou de molybdène obtenus à partir d'un précurseur de l'espèce insaturée (Cp_2NbH) et de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ [9]. Nos résultats qui font intervenir le monohydruure carbonylé $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$ (ou $\text{Cp}'_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$) suggèrent que dans la série du niobium, le dérivé $\text{Cp}_2\text{Nb}(\text{CO})\text{H}$ est lui aussi à l'origine de ces combinaisons polymétalliques: sa présence dans le milieu réactionnel peut s'expliquer facilement par le transfert d'un ligand CO sur le fragment " Cp_2NbH " qui libère simultanément un site de coordination sur le dérivé carbonylé mis en jeu.

Des analyses structurales par diffraction RX ont été réalisées avec plusieurs dérivés du niobium. Elles montrent toutes que la distance entre les métaux est plus grande que la somme des rayons de covalence des éléments impliqués dans la structure [8,9]: ce résultat apparaît significatif d'une absence d'interactions directes entre les métaux et suggère que la cohésion de l'édifice est assurée par le seul pont hydrogène. Il s'agit donc d'un système qui fait intervenir trois centres et deux électrons: des arrangements structuraux de ce type ont déjà été décrits pour d'autres systèmes bimétalliques [10]. Les complexes que nous avons isolés en série du tantale présentent très vraisemblablement une architecture moléculaire voisine. Toutefois, les orbitales issues d'un atome du tantale possèdent un caractère diffus * qui peut permettre un recouvrement même partiel avec une orbitale appartenant à l'autre élément métallique.

Des complexes bimétalliques à base de fer de structure analogue à **3** (et **4**) ($\text{MLn} = \text{Fe}(\text{CO})_4$) ont pu être isolés et caractérisés par réaction des monohydruures **1** et **2** sur $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Ces complexes sont susceptibles de réarrangements qui conduisent à des structures polymétalliques originales dérivées de l'anion $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ [12]. Par ailleurs, le dicobaltoctacarbonyle manifeste un comportement particulier puisqu'il conduit à une liaison directe tantale-cobalt sans intervention d'un pont hydrogène [13]. L'ensemble de ces résultats montre que les monohydruures **1** et **2** sont des précurseurs efficaces de structures bi- et poly-métalliques dans lesquelles les enchainements entre les métaux peuvent être diversifiés. Dans tous les cas, ces réactions sont une conséquence directe de leurs propriétés basiques initiées par le doublet électronique libre.

Partie expérimentale

Mode opératoire général

Toutes les manipulations sont effectuées sous atmosphère d'argon dans des solvants désoxygénés. Les spectres RMN ^1H ont été relevés sur un appareil JEOL FX 100; les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 580B; les spectres de masse ont été tracés sur un appareil Finnigan type 3300.

Préparation des dérivés $M(\text{CO})_2(\text{THF})$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) et $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{THF})$

Ils sont obtenus selon les méthodes décrites dans la littérature [14] par irradiation

* Cette propriété se manifeste pour un élément dès la IIe période: elle a été invoquée récemment pour expliquer le diamagnétisme observé pour $(\text{Cp}_2\text{ZrCl})_2$ qui serait dû à une liaison Zr-Zr par opposition au paramagnétisme du dimère $(\text{Cp}_2\text{TiCl})_2$ pour lequel une liaison entre les métaux est impossible [11].

photochimique (lampe Hanau TQ 150) d'une solution dans 100 ml de THF de 3 mmol de $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) ou $\text{CpMn}(\text{CO})_3$. Le temps d'irradiation moyen est de 3 h sauf dans le cas du cymanthène pour lequel l'irradiation est poursuivie pendant 6 h. L'avancement de la réaction est contrôlé par IR (Tableau 1).

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{CO})(\mu\text{-H})\text{Cr}(\text{CO})_5$ (**3a**)

A une solution de 0.2 g (0.59 mmol) de $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$ dans 10 ml de THF, on ajoute 0.19 g (1.05 mmol) de $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})$. Le milieu réactionnel devient rouge rapidement. Après 1 nuit d'agitation, on évapore le solvant et après recristallisation à -78°C dans le toluène, on isole 0.2 g (0.375 mmol, Rdt. 64%) d'aiguilles rouges. Spectre de masse, m/e : 532 (M , 15), 392 ($M - 5\text{CO}$, 53), 364 ($M - 6\text{CO}$, 55), 340 ($\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$, 23), 312 (Cp_2TaH , 100); IR (KBr): 2050, 1923, 1902, 1884 cm^{-1} .

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{CO})(\mu\text{-H})\text{Mo}(\text{CO})_5$ (**3b**)

0.15 g (0.44 mmol) de $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$ sont mis en solution dans 10 ml de THF. On ajoute alors 0.22 g (0.67 mmol) de $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{THF})$. Après 3 h d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé. Après recristallisation dans un mélange THF/heptane (2/1), on obtient 0.165 g (0.29 mmol, Rdt. 65%) d'un solide brun-rouge. Spectre de masse (rapporté à ^{96}Mo), m/e 576 (M , 9), 436 ($M - 5\text{CO}$, 21), 408 ($M - 6\text{CO}$, 18), 340 ($\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$, 20), 312 (Cp_2TaH , 100); IR (KBr): 2059, 1927, 1907, 1883 cm^{-1} .

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{CO})(\mu\text{-H})\text{W}(\text{CO})_5$ (**3c**)

En ajoutant 0.31 g (0.745 mmol) de $\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})$ à une solution de 0.25 g (0.735 mmol) de $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$ dans 15 ml de toluène, on obtient après 1 nuit d'agitation une solution limpide brun-rouge. Le solvant est évaporé et après une recristallisation dans un mélange toluène/heptane (2/1), on isole 0.32 g (0.48 mmol, Rdt. 66%) de cristaux brun-rouge. Spectre de masse (rapporté à ^{184}W), m/e : 664 (M , 5), 524 ($M - 5\text{CO}$, 9), 496 ($M - 6\text{CO}$, 11), 340 ($\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$, 11), 312 (Cp_2TaH , 100); IR (KBr): 2057, 1927, 1902, 1878 cm^{-1} .

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{CO})(\mu\text{-H})\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ (**3d**)

A une solution de 0.25 g (0.735 mmol) de $\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$ dans 20 ml de THF, on ajoute 0.34 g (1.27 mmol) de $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{THF})$. Après 6 h d'agitation à température ambiante, le solvant est évaporé. Le résidu est chromatographié à basse température (-60°C , éluant THF, support silice 7734). La fraction brun-jaune contenant le produit attendu est alors recristallisée dans un mélange THF/heptane (2/1) et on obtient 0.18 g (0.35 mmol, Rdt. 47%) de paillettes violettes. Spectre de masse, m/e : 516 (M , 10), 460 ($M - 2\text{CO}$, 9), 432 ($M - 3\text{CO}$, 33), 340 ($\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$, 21), 312 (Cp_2TaH , 100); IR (KBr): 1928, 1827 cm^{-1} .

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3)_2\text{Ta}(\text{CO})(\mu\text{-H})\text{Cr}(\text{CO})_5$ (**4a**)

A une solution de 0.1 g (0.22 mmol) de $\text{Cp}'_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$ dans 10 ml de THF, on ajoute 0.08 g (0.28 mmol) de $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})$. Après 1 nuit d'agitation, le solvant est évaporé et après recristallisation dans un mélange toluène/heptane (2/1), on isole 0.1 g (0.155 mmol, Rdt. 70%) d'aiguilles brunes. Spectre de masse, m/e : 644 (M , 9), 504 ($M - 5\text{CO}$, 78), 476 ($M - 6\text{CO}$, 7), 452 ($\text{Cp}'_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$, 19), 422 ($\text{Cp}'_2\text{Ta} - \text{H}$, 100); IR (KBr): 2051, 1944, 1924, 1894 cm^{-1} .

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3)_2\text{Ta}(\text{CO})(\mu\text{-H})\text{Mo}(\text{CO})_5$ (**4b**)

0,15 g (0,33 mmol) de $\text{Cp}'_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$ sont mis en solution dans 20 ml de THF. On ajoute 0,13 g (0,40 mmol) de $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{THF})$. Le milieu réactionnel devient rouge-brun instantanément et après 2 h d'agitation, on évapore le solvant. Le résidu est alors recristallisé dans un mélange toluène/heptane (2/1) et on obtient 0,155 g (0,225 mmol, Rdt. 68%) de cristaux brun-rouge. Spectre de masse (rapporté à ^{96}Mo), m/e : 604 (M , 2), 548 ($M - 5\text{CO}$, 6), 520 ($M - 6\text{CO}$, 4), 452 ($\text{Cp}'_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$, 15), 422 ($\text{Cp}'_2\text{Ta} - \text{H}$, 100); IR (KBr): 2064, 1942, 1928, 1899 cm^{-1} .

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3)_2\text{Ta}(\text{CO})(\mu\text{-H})\text{W}(\text{CO})_5$ (**4c**)

En ajoutant 0,30 g (0,72 mmol) de $\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})$ à une solution de 0,25 g (0,55 mmol) de $\text{Cp}'_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$ dans 20 ml de toluène, on obtient après 4 h d'agitation et évaporation du solvant un résidu brun-orangé. Ce résidu est recristallisé dans un mélange toluène/heptane (2/3) et l'on obtient 0,32 g (0,41 mmol, Rdt. 75%) de solide brun-orangé. Spectre de masse (rapporté à ^{184}W), m/e : 776 (M , 11), 636 ($M - 5\text{CO}$, 22), 452 ($\text{Cp}'_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$, 15), 422 ($\text{Cp}'_2\text{Ta} - \text{H}$, 100); IR (KBr): 2059, 1940, 1920, 1893 cm^{-1} .

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_3)_2\text{Ta}(\text{CO})(\mu\text{-H})\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ (**4d**)

A une solution de 0,2 g (0,44 mmol) de $\text{Cp}'_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$ dans 10 ml de THF, on ajoute 0,14 g (0,52 mmol) de $\text{CpMn}(\text{CO})_3(\text{THF})$. Après 1 nuit d'agitation, le solvant est évaporé et le résidu est chromatographié à basse température (-60°C) sur de la silice 7734 (éluant: THF). La fraction brun-rouge contenant le produit est alors recristallisée dans un mélange THF/heptane (1/1). On obtient 0,135 g (0,215 mmol, Rdt. 49%) de cristaux brun-rouge. Spectre de masse, m/e : 628 (M , 2), 572 ($M - 2\text{CO}$, 17), 544 ($M - 3\text{CO}$, 5), 452 ($\text{Cp}'_2\text{Ta}(\text{CO})\text{H}$, 14), 422 ($\text{Cp}'_2\text{Ta} - \text{H}$, 100); IR (KBr) 1935, 1920, 1820 cm^{-1} .

Remerciements

Les auteurs remercient Mme. D. Perrey pour le relevé des spectres de masse.

Bibliographie

- 1 D.A. Roberts et G.L. Geoffroy, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, vol. 6, p. 763.
- 2 J. Martin et C. Moïse, *J. Organomet. Chem.*, 232 (1982) C55.
- 3 B. Deubzer et H.D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3276.
- 4 J.F. Reynoud, J.C. Leblanc et C. Moïse, soumis à *Organometallics*; E.F.H. Otto et H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, 148 (1978) 29.
- 5 J.C. Leblanc, J.F. Reynoud et C. Moïse, *J. Organomet. Chem.*, 244 (1983) C24.
- 6 A.P. Humphries et H.D. Kaesz, *Prog. Inorg. Chem.*, 25 (1979) 146.
- 7 R.G. Hayter, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4376.
- 8 W.A. Herrmann, H. Biersack, B. Balbach, P. Wülkmitz et M.L. Ziegler, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 79.
- 9 Yu.V. Skripkin, A.A. Pasyanski, V.T. Kalinnikov, M.A. Porai-Koshits, I.Kh. Minacheva, A.S. Antsyshkina et V.N. Ostrikova, *J. Organomet. Chem.*, 231 (1982) 205.
- 10 F. Carré, E. Colomer, R.J.P. Corriu et A. Vioux, *Organometallics*, 3 (1984) 1272.
- 11 G. Fochi, G. Guidi et C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1984) 1253.
- 12 J.F. Reynoud, J.C. Leblanc et C. Moïse, *Organometallics*, 4 (1985) 1059.
- 13 C. Moïse, J.F. Reynoud, J.C. Leblanc et R. Broussier, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) C15.
- 14 W. Strohmeier et F.J. Mueller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3608; H. Werner, K. Leonhard et Ch. Burschka, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 291.