

**ETUDE STRUCTURALE DE BISALCOXY ET DE DIALCOXYETAINS  
 DÉRIVÉS DE L'ÉTHYLÈNEGLYCOL ET DU PYRIDINEDIMÉTHANOL-2,6.  
 MISE EN ÉVIDENCE D'UNE FORME STANNATRANE POUR UN  
 STANNADIOXOCANNE PYRIDINIQUE**

C. PICARD, P. TISNES et L. CAZAUX

*Synthèse et physicochimie organique, Unité associée au CNRS No. 471, Université Paul Sabatier, 118,  
 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex (France)*

(Reçu le 26 mai 1986)

**Summary**

$^{119}\text{Sn}$  NMR is a good medium for determining the coordination number of tin atoms and association phenomena involved. By this technique the structures of three monomeric linear bis-alkoxy-tin(IV) ( $\text{R}_3\text{SnO-A-OSnR}_3$ ) derivatives of ethyleneglycol and pyridine-2,6-dimethanol have been determined ( $\text{R} = \text{n-Bu, Ph}$ ). In the case of cyclic dialkoxytins the ethyleneglycol derivative shows a variable temperature  $\text{Sn}^{\text{V}}$  dimeric  $\rightleftharpoons$   $\text{Sn}^{\text{IV}}$  monomeric equilibrium ( $\Delta H$  64 kJ mol $^{-1}$ ), while the pyridinylstannadioxocane contains a  $\text{Sn}^{\text{V}}$  stannatrane, as determined by its  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{119}\text{Sn}$  NMR and mass spectra, and by cryogenic measurements. The pyridinylstannadioxocane is the only known stannatrane containing a pyridinic nitrogen atom.

**Résumé**

La RMN  $^{119}\text{Sn}$  est un auxiliaire précieux pour la détermination du nombre de coordination de l'atome d'étain et des phénomènes d'association qui lui sont liés. Grâce à cette technique l'étude structurale de trois bisalcoxyétains linéaires  $\text{R}_3\text{SnO-A-OSnR}_3$  dérivés de l'éthylène glycol ( $\text{R} = \text{n-Bu}$ ) ou du pyridinediméthanol-2,6 ( $\text{R} = \text{n-Bu, Ph}$ ) révèle qu'ils existent sous forme monomère avec un  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ . Dans le cas des dialcoxyétains cycliques, le dérivé de l'éthylène glycol présente un équilibre dimère  $\text{Sn}^{\text{V}} \rightleftharpoons$  monomère  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  ( $\Delta H$  64 kJ mol $^{-1}$ ) variable avec la température, et le stannadioxocanne pyridinique une forme stannatrane à  $\text{Sn}^{\text{V}}$  compatible avec les spectres de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ , la spectrométrie de masse et la cryométrie. Cette dernière molécule est la seule forme stannatrane connue impliquant un azote pyridinique.



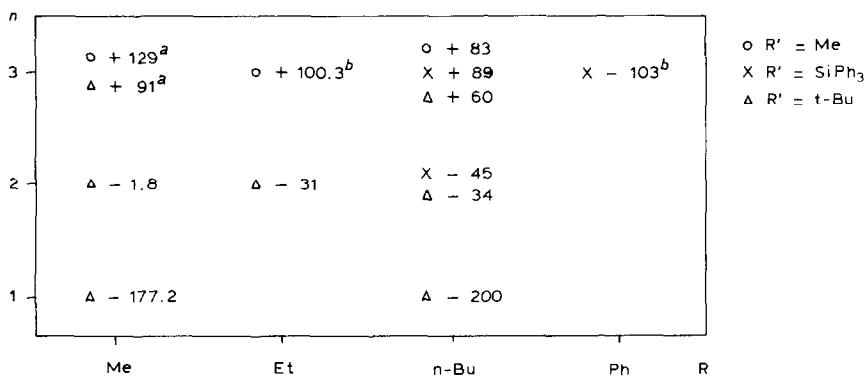
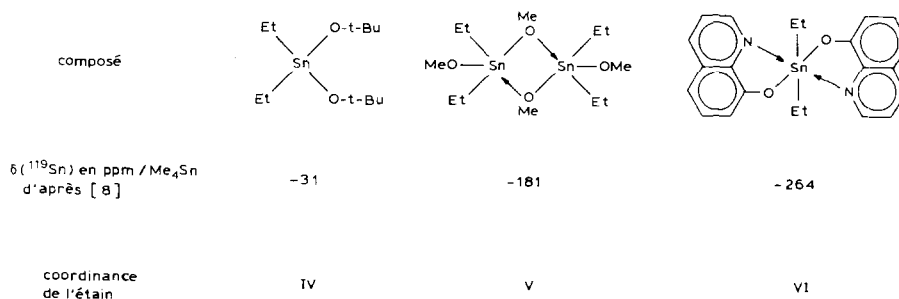


Fig. 1. Déplacements chimiques  $\delta(^{119}\text{Sn})$  (en ppm/ $\text{Me}_4\text{Sn}$ ) de composés alcoxyétains  $\text{R}_n\text{Sn}(\text{OR}')_4$ ,  $n = 1-3$  présentant des atomes d'étain tétracoordinés d'après réf. 7; une valeur négative de  $\delta(^{119}\text{Sn})$  est affectée au signal qui résonne à basse fréquence par rapport à  $\text{Me}_4\text{Sn}$ . Les spectres ont été effectués soit à l'état liquide, soit dans  $\text{C}_6\text{H}_6$  (a), soit dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (b).

centaines de ppm par rapport au signal de référence  $\text{Me}_4\text{Sn}$  vers les basses fréquences). Ceci est visualisé sur le schéma ci-dessous dans le cas de diéthyl-dialcoxyétains.



Nous avons également représenté sur la Fig. 2 les plages de résonance propres à chaque coordination de l'atome d'étain dans le cas de dérivés alcoxyétains substitués par un ou plusieurs groupements n-butyles sur l'étain.

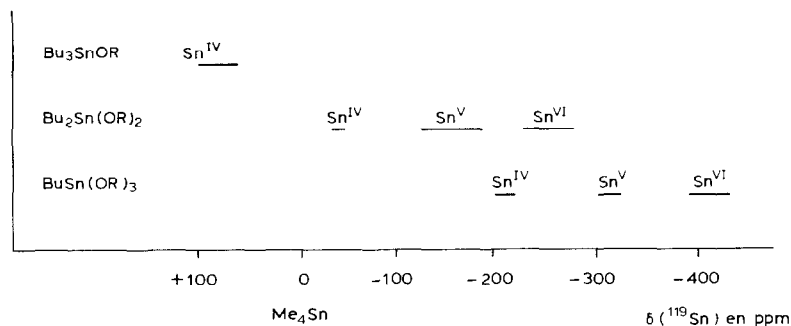


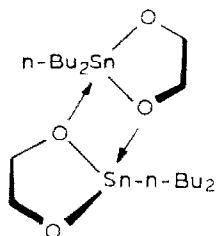
Fig. 2. Plages de résonance de composés  $n\text{-Bu}_n\text{Sn}(\text{OR})_4$ ,  $n = 1-3$  suivant la coordination de l'atome d'étain.

### *Influence du solvant, de la dilution et de la température sur le phénomène d'association*

La présence d'espèces stanniques à nombre de coordination supérieur à 4 peut être due non seulement à des liaisons datives intramoléculaires dans le cas où des atomes avec des propriétés complexantes sont présents dans le résidu alcoxy (cas des stannatranes, du dérivé  $\text{Et}_2\text{Sn}(\text{oxinate})_2$  représenté ci-dessus) mais aussi à des associations avec un solvant coordinant ou à un phénomène d'autoassociation.

Ainsi Davies et Price [9] ont décrit récemment la formation de complexes pentacoordinés entre un solvant coordinant (pyridine, DMF, DMSO, THF, sulfolane) et des dialcoxyétains cycliques du type  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCR}_2)_2$  (L = ligand).

Le phénomène d'autoassociation résulte de liaisons de coordination intermoléculaires  $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ . Dans le cas du stannadioxolane de l'éthylèneglycol, composé **4**, on peut représenter ce complexe de la manière suivante:



Il a été établi [7] pour des alcoxyétains du type  $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OR}')_2$  ou  $\text{RSn}(\text{OR}')_3$  que la dilution et la température pouvaient déplacer des espèces autoassociées vers des espèces non associées ( $\text{Sn}^{\text{V}} \rightarrow \text{Sn}^{\text{IV}}$ ) ou de degré d'association moindre ( $\text{Sn}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Sn}^{\text{V}}$ ). Dans ce cas on observe un glissement du signal de résonance vers les hautes fréquences lorsque l'on accroît la température ou la dilution. Ainsi par exemple à l'état liquide le composé  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCHMe}_2)_2$  est un mélange de monomère et de dimère: comme la proportion de monomère augmente lorsque la température croît, on observe une variation du déplacement chimique de  $-90$  (à  $30^\circ\text{C}$ ) à  $-34$  ppm (à  $79^\circ\text{C}$ ) [5].

## Résultats et discussion

### *Composés 1-4*

L'étude structurale de ces composés a été réalisée par RMN  $^{119}\text{Sn}$ . Les résultats de cette étude effectuée dans le benzène ou le mésitylène à une concentration de  $0.2$  M sont regroupés dans le Tableau 1. Dans tous les cas un seul signal de résonance est observé.

La lecture des valeurs relatives aux déplacements chimiques  $\delta(^{119}\text{Sn})$  des dérivés bisalcoxyétains **1-3** appelle les commentaires suivants:

Le composé **1** ne présente pas de liaison intramoléculaire ou intermoléculaire  $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ . En effet la valeur de  $+90$  ppm observée est compatible avec une forme non associée où les deux atomes d'étain sont tétracoordinés si on la compare à la valeur de son analogue alcoxyétain  $n\text{-Bu}_3\text{SnOMe}$  ( $+83$  ppm); ce composé étant connu pour être monomère dans le benzène [5].

Les valeurs voisines obtenues pour **1** et **2**,  $+90$  et  $+94$  ppm, permettent d'établir que l'atome d'azote du noyau pyridine présent dans **2** n'est pas engagé dans une

TABLEAU 1

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES  $\delta(^{119}\text{Sn})$  (en ppm/ $\text{Me}_4\text{Sn}$ ) DES DÉRIVÉS ALCOXYÉTAÏNS ÉTUDIÉS

Composé	Solvant	Concentration (mol/l)	Température (°C)	$\delta$ (ppm)
1	Benzène	0.2	+24	+90.1
		0.2	+70	+89.0
2	Benzène	0.2	+24	+94.4
		0.2	+70	+93.6
3	Benzène	0.2	+24	-115.7
		0.2	+70	-113.6
4	Benzène/ $\text{CDCl}_3$ (90/10)	0.1	+24	-184
			+24	-181
4	$\text{CDCl}_3$ -mési- tylène (50:50)	0.1	+24	-181
			+24	-181
4	Mésitylène	0.1	+85	-177.2
			+100	-171.2
4	-	-	+113	-168.8
4	-	-	+124	-160.9
4	-	-	+135	-157.1
4	-	-	+145	-154.0
5	Benzène	0.2	+24	-120.4
5	Benzène	0.2	+70	-121.9
5	Mésitylène	0.2	+150	-126.2
5	$\text{CDCl}_3$	0.1	+24	-119.4
5	$\text{CDCl}_3$	0.2	+24	-119.6
5	$\text{CDCl}_3$	1	+24	-121.0
5	$\text{CDCl}_3$	1.5	+24	-123.2
5	Pyridine	0.5	+24	-122.1

liaison de coordination avec un atome d'étain. Le composé **2** présente donc une structure analogue à **1**.

Le déplacement chimique du dérivé bisalcoxytriphenylétain du pyridinediméthanol-2,6 (**3**), diffère de son analogue tributylé **2** d'environ 200 ppm par glissement vers les basses fréquences. Ce résultat peut-être attribué à la substitution de groupes *n*-butyles par des radicaux phényles dans cette molécule plutôt que par un changement du nombre de coordination de ses atomes d'étain. Un déplacement équivalent vers les basses fréquences est observé pour  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  par rapport à  $\text{Bu}_3\text{SnCl}$  ( $\Delta\delta$  189 ppm) ou pour  $\text{Ph}_3\text{SnOSiPh}_3$  par rapport à  $\text{Bu}_3\text{SnOSiPh}_3$  ( $\Delta\delta$  192 ppm) [7]. On peut donc également proposer pour ce composé une structure monomère présentant deux atomes  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ .

Enfin on observe de faibles variations des déplacements chimiques de ces 3 composés lorsque la température varie de +24 à +70°C ( $0.8 \text{ ppm} < \Delta\delta < 2.1 \text{ ppm}$ ). Ces résultats sont en accord avec la présence de formes non associées.

Dans le cas du stannadioxolane de l'éthylèneglycol, **4**, dont il est généralement admis que la structure en solution et à température ambiante consiste en un dimère d'association avec un  $\text{Sn}^{\text{V}}$ , notre étude montre un déplacement du signal de résonance de l'étain vers les hautes fréquences avec une augmentation de la température ( $\Delta\delta$  27 ppm pour  $\Delta T$  121°C, cf. Tableau 1). Cette variation du déplacement chimique peut être reliée à l'apparition de formes monomères.

Le degré de dissociation,  $\alpha$ , du dimère et la constante d'équilibre  $K$  correspondante à l'équation dimère  $\rightleftharpoons$  2 monomères peuvent être déterminés d'autre part à l'aide des relations suivantes [5,10]:  $\alpha = (\delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{D}})/(\delta_{\text{M}} - \delta_{\text{D}})$  et  $K = 4\alpha^2 n/(1 - \alpha)v$  où  $\delta_{\text{obs}}$ ,  $\delta_{\text{M}}$  et  $\delta_{\text{D}}$  sont respectivement les déplacements chimiques observés et ceux des formes monomère et dimère et  $n/v$  le nombre de moles de dimère par unité de volume calculé sur la base d'aucune dissociation. En retenant les valeurs de  $\delta(^{119}\text{Sn})$  de  $-30$  ppm pour la forme monomère ( $\delta$  observé pour des di-n-butylaldialcoxyétains monomères [5,10]) et de  $-181$  ppm pour la forme dimère, on obtient une valeur du degré de dissociation de 18% à une température de  $+145^\circ\text{C}$  et une valeur de  $\Delta H$  estimée pour la réaction dimère  $\rightleftharpoons$  monomère de  $64 \pm 4$  kJ mol $^{-1}$ . Cette variation d'enthalpie  $\Delta H$  est comparable à celles déterminées dans le cas de composés n-Bu $_2$ Sn(OR) $_2$  ( $74 < \Delta H < 80$  kJ mol $^{-1}$ ) [10].

*Composé 5: stannadioxocanne du pyridinediméthanol-2,6*

En RMN  $^{119}\text{Sn}$  pour des enregistrements effectués à une concentration de 0.2  $M$  dans  $\text{CDCl}_3$  ou  $\text{C}_6\text{H}_6$ , on observe pour ce composé (cf. Tableau 1) une valeur moyenne du déplacement chimique de  $-120$  ppm, valeur caractéristique d'un étain présentant une coordinance supérieure à 4 [5,7,11]. Il est généralement accepté que des solvants tels que le benzène ou le chloroforme ne développent pas de tendance de coordination avec l'étain et agissent essentiellement comme diluants. On peut donc exclure la formation d'un complexe entre ce composé et le solvant. L'utilisation d'un solvant coordinant tel que la pyridine ne change d'ailleurs que légèrement la position du signal de résonance. La présence d'un équilibre dimère d'association  $\rightleftharpoons$  monomère ne semble pas devoir être pris en considération au vu de la faible ampleur ( $\Delta\delta$  5.8 ppm) et du sens (vers les basses fréquences) des variations du déplacement chimique lorsqu'on augmente la température ( $\Delta T$   $+126^\circ\text{C}$ ). Ceci est confirmé par les faibles variations de  $\delta(^{119}\text{Sn})$  observées avec la dilution.

Cette pentacoordination de l'atome d'étain a été par ailleurs confirmée par une étude RMN  $^{13}\text{C}$ . Les valeurs des constantes de couplage  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  sont en effet sensibles à l'état d'hybridation de l'atome d'étain et une classification a été faite pour un certain nombre de composés organostanniques [12,13]. Ainsi les valeurs de ces constantes  $^1J$  suivent l'ordre  $^1J(sp^3) < ^1J(sp^3d) < ^1J(sp^3d^2)$  et sont comprises entre 370–490 Hz, 550–650 Hz et aux environs de 900 Hz pour des dialkylétains présentant respectivement un atome d'étain tétra-, penta- et hexacoordiné. La valeur de  $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$  de 604 Hz ( $\pm 2$  Hz) observée pour **5** à une concentration de 1.5  $M$  dans  $\text{CDCl}_3$  est donc compatible avec un atome d'étain Sn $^V$ . A titre de comparaison la valeur de  $^1J$  pour le stannadioxolane de l'éthylèneglycol (**4**) est de 653 Hz (liquide pur) [13].

Nos mesures de cryométrie dans le benzène à une concentration de  $M/40$  effectuées sur ce composé indiquent d'autre part une masse de 368 correspondant à une forme monomère (masse moléculaire théorique: 370). Alors que la même structure est observée en RMN  $^{119}\text{Sn}$  lorsque la concentration varie de 1.5  $M$  à  $M/10$ , on peut raisonnablement penser qu'une structure identique subsiste à une concentration de  $M/40$ . La corrélation des résultats de cryométrie et de RMN  $^{119}\text{Sn}$  nous permettent alors d'attribuer à **5** une structure monomère où l'atome d'étain est pentacoordiné, c'est-à-dire une structure monomère de type atrane.

Cette interprétation s'appuie également sur des résultats obtenus en spectrométrie de masse. Les techniques utilisées, ionisation chimique/désorption (D/CI) ou

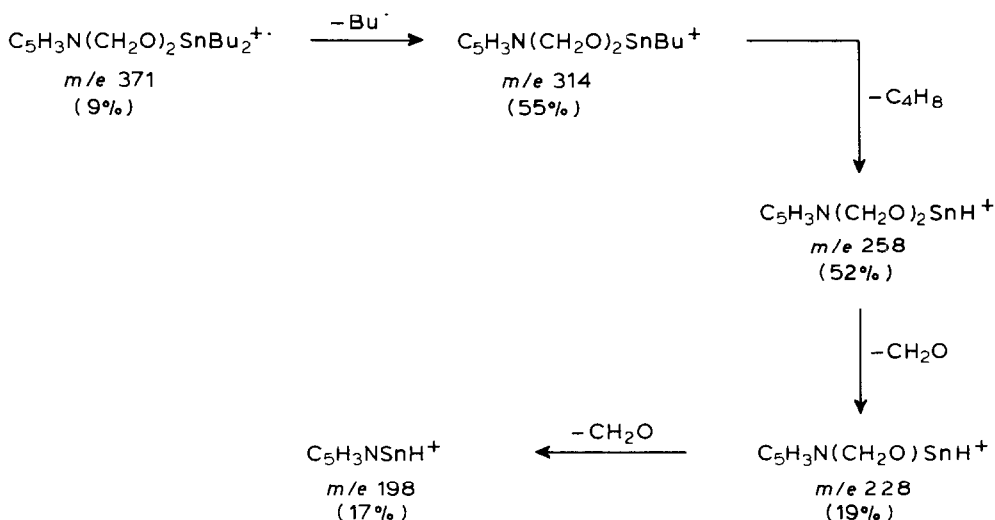


SCHÉMA 1. (Les valeurs  $m/e$  indiquées sont données pour l'isotope 120 de l'étain.)

impact électronique (EI) nous ont permis soit une mesure de la masse moléculaire soit de disposer d'un spectre de fragmentation. En D/CI avec l'ammoniac comme gaz réactant, on n'observe aucune fragmentation mais uniquement un cluster de pics, dont les valeurs  $m/e$  comprises entre 364 et 376 (il existe 10 isotopes naturels de l'étain) correspondent à l'ion  $\text{MH}^+$  (pic de base:  $m/e$ : 372, c'est-à-dire l'ion  $\text{MH}^+$  correspondant à l'isotope 120 de l'étain, le plus abondant). Par ailleurs David et Thiéffry [11] ont mis en évidence la présence d'un dimère d'association d'un dialcoxyétain cyclique par ionisation chimique (CI); le mode D/CI étant une technique plus "douce" aurait donc permis de révéler la présence d'une forme dimère. Ce résultat permet de confirmer la structure monomère établie par cryométrie.

Par contre dans le cas de l'enregistrement du spectre en EI à 70 eV un ion moléculaire de très faible intensité apparaît. Les pics de fragmentation apportent cependant des indications quant à la structure de la molécule. En s'appuyant sur le mode de fragmentation de dérivés organostanniques [14,15] on peut proposer un schéma de fragmentation compatible avec le spectre observé. Cette fragmentation implique tout d'abord un clivage des substituants butyles, puis une rupture de la cage avec l'élimination de une et deux unités  $\text{CH}_2\text{O}$  consécutivement (Schéma 1).

Le cluster de pics à  $m/e = 198$  a été attribué à l'ion  $\text{C}_5\text{H}_3\text{NSnH}^+$  qui est compatible avec une structure atrane. Il est à noter que dans le cas de stannatranes dérivés de la triéthanolamine,  $\text{RSn}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ , un ion analogue  $(\text{CH}_2)_3\text{NSn}^+$  a été observé [15].

Les valeurs des déplacements chimiques en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  relatifs au noyau pyridine de **5** sont indiquées sur le Schéma 2. Les données pour la bis((hydroxy-2 éthoxy)methyl)-2,6 pyridine sont également indiquées à des fins de comparaison. En effet, le fait que l'atome d'azote d'un noyau pyridine s'engage dans une liaison de coordination peut se traduire par des perturbations sur les déplacements chimiques des protons ou des carbones de ce même noyau.

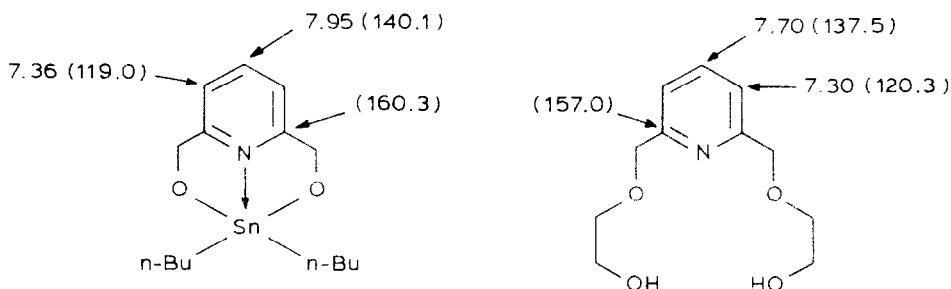


SCHÉMA 2.  $\delta$  en ppm en RMN  $^1\text{H}$  (et RMN  $^{13}\text{C}$ ), solvant  $\text{CDCl}_3$ .

Le léger déplacement vers les champs faibles observé pour les protons du noyau pyridine de **5** par rapport au composé de référence ( $\Delta\delta_m = +0.06$  ppm,  $\Delta\delta_p = +0.25$  ppm) est compatible avec une diminution de densité électronique au niveau de ces protons du fait de la liaison de coordination entre l'azote et l'étain. Un déblindage des protons  $\beta$  et  $\gamma$  de la pyridine est également observé lorsque celle-ci est protonée ( $\Delta\delta_m = +0.95$  ppm,  $\Delta\delta_p = +1.12$  ppm) [16]. Cette variation de plus grande ampleur dans le cas de l'ion pyridinium peut s'expliquer par la densité de charge et le pouvoir polarisant du proton plus élevés que ceux du site de coordination disponible dans **5**.

Les données RMN  $^{13}\text{C}$  indiquent une plus grande sensibilité aux effets de la liaison dative que les données RMN  $^1\text{H}$ , les atomes de carbone en *ortho* et *para* subissant en effet un déblindage de 3.3 et 2.6 ppm respectivement. Le déplacement vers les basses fréquences des carbones en *métra* ( $\Delta\delta_m = -1.3$  ppm) semble en contradiction avec une diminution de densité électronique à leur niveau. Cependant Lavalée [16] suggère, dans le cas de la pyridine engagée dans une liaison de coordination, que pour les carbones en  $\beta$  la diminution de densité électronique ne serait pas le seul critère affectant les déplacements chimiques. Des effets de champ électrique et/ou des déplacements paramagnétiques dus à l'anisotropie dans la distribution électronique pourraient, selon cet auteur, induire un déplacement vers les champs forts de ces carbones en  $\beta$ . Ces effets auraient une influence prépondérante dans le cas de **5**.

L'ensemble de ces données (RMN  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , spectrométrie de masse et cryométrie) constitue un faisceau d'arguments en faveur de la forme atrane de **5**.

En conclusion de cette étude, les structures suivantes des alcoxyétains étudiées seront retenues: forme monomère pour les composés bisalcoxyétains **1-3**; forme dimère d'association pour le dialcoxyétain **4** à température ambiante, mais apparition de forme monomère lorsque la température croît; structure monomère présentant une liaison azote-étain intracyclique dans le cas du dialcoxyétain **5**.

## Partie expérimentale

Les spectres RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{119}\text{Sn}$  ont été enregistrés respectivement à 90, 22.63 et 33.54 MHz sur un appareil Bruker WH-90. Les spectres de masse ont été effectués avec un appareil Nermag R10-10C.

Les dérivés bis(alcoxy-tri-*n*-butyl ou -triphénylétain) de l'éthylèneglycol et du pyridinediméthanol-2,6 (**1-3**) ont été obtenus par chauffage, dans le benzène, du



diol en présence soit de l'oxyde de bistributylétain, soit de l'oxyde de bistriphénylétain. L'eau formée au cours de la réaction étant éliminée par entraînement azéotropique à l'aide d'un appareil de Dean et Stark. Ces composés, très sensibles à l'hydrolyse atmosphérique n'ont pas été isolés. Ces réactions réalisées à une dilution de 0.2 *M* ont permis l'enregistrement des spectres infrarouge (absence de bandes hydroxyles) et des spectres RMN <sup>119</sup>Sn de ces composés.

Les composés **4** et **5** ont été obtenus d'une manière analogue en utilisant l'oxyde de dibutylétain et ont été recristallisés dans le benzène.

#### *Stannadioxocanne du pyridinediméthanol-2,6 (5)*

*F* 156°C. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 0.68–1.73 (massif, protons butyliques), 5.13 (s, CH<sub>2</sub>O), 7.32–8.05 (m, protons aromatiques: δ(H(3,5)) 7.36 et δ(H(4)) 7.95 ppm). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 13.6 (CH<sub>3</sub>), 20.4 (CH<sub>2</sub>α), 26.8 et 27.4 (CH<sub>2</sub>β et γ), 63.5 (CH<sub>2</sub>O), 119.0, 140.1 et 160.3 (respectivement C(3,5), C(4) et C(2,6) du noyau pyridine).

### Bibliographie

- 1 A. Shanzer, N. Mayer-Shochet, F. Frolow et D. Rabinovich, *J. Org. Chem.*, **46** (1981) 4662; A. Shanzer, J. Libman, H. Gottlieb et F. Frolow, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 4220.
- 2 P. Tisnes, L. Cazaux et C. Picard, *J. Chem. Res.*, (S) (1984) 38, (M) (1984) 481; C. Picard, L. Cazaux et P. Tisnes, *Tetrahedron*, sous presse.
- 3 A.G. Davies, A.J. Price, H.M. Davies et M.B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.*, **270** (1984) C1.
- 4 R.C. Mehrotra et V.D. Gupta, *J. Organomet. Chem.*, **4** (1965) 145; W.F. Conside, *ibid.*, **5** (1966) 263; J.C. Pommier et J. Valade, *ibid.*, **12** (1968) 433.
- 5 P.J. Smith, R.F.M. White et L. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **40** (1972) 341.
- 6 Voir par exemple A. Tzschach, K. Jurkschat, A. Zschunke et C. Mügge, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **488** (1982) 45; A. Tzschach, K. Jurkschat, A. Zschunke et C. Mügge, *J. Organomet. Chem.*, **193** (1980) 299; K. Jurkschat, C. Mügge, A. Tzschach, A. Zschunke, M.F. Larin, V.A. Pestunovich et M.G. Voronkov, *ibid.*, **139** (1977) 279.
- 7 P.J. Smith et L. Smith, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, **7** (1973) 11; V.S. Petrosyan, *Prog. NMR Spectrosc.*, **11** (1977) 115; P.J. Smith et A.P. Tupciauskas, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.*, **8** (1978) 291; R. Hani et R.A. Geanangel, *Coord. Chem. Rev.*, **44** (1982) 229 et réf. citées dans ces revues.
- 8 W. McFarlane, J.C. Maire et M. Delmas, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 1862.
- 9 A.G. Davies et A.J. Price, *J. Organomet. Chem.*, **258** (1983) 7.
- 10 J.D. Kennedy, *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1977) 242.
- 11 S. David et A. Thieffry, *Tetrahedron Lett.*, **22** (1981) 2647.
- 12 T.N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.*, **59** (1973) 189.
- 13 G. Domazetis, R.J. Magee et B.D. James, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41** (1979) 1547.
- 14 M. Gielen et G. Mayence, *J. Organomet. Chem.*, **46** (1972) 281; D.R. Dimmel, C.A. Wilkie et P.J. Lamothe, *Org. Mass. Spectr.*, **10** (1975) 18.
- 15 M. Zeldin et J. Ochs, *J. Organomet. Chem.*, **86** (1975) 369.
- 16 D.K. Lavalley, M.D. Baughman et M.P. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 718.