

**DECARBONYLATION DES DITHIOCARBONATES:  
 UNE VOIE D'ACCES GENERALE AUX COMPLEXES BINUCLEAIRES  
 BIS- $\mu$ -(S-ALKYL)-HEXACARBONYLEDIFER**

ARMELLE LAGADEC, RENE DABARD, BOGUSLAW MISTERKIEWICZ,  
*Laboratoire de Chimie des Organométalliques*

ARLETTE LE ROUZIC et HENRI PATIN\*

*Laboratoire de Chimie Organique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 35700 Rennes-Beaulieu (France)*  
 (Reçu le 1er décembre 1986)

**Summary**

Dithiocarbonates  $R^1SC(O)SR^2$  (IV) react with  $[Fe_2(CO)_9]$  to afford the bis- $\mu$ -(S-alkyl)-hexacarbonyldiiron coordination compounds: I ( $R^1 = R^2$ ), II ( $R^1R^2 =$  bridging hydrocarbon chain) and III ( $R^1 \neq R^2$ ) after a double fragmentation pattern accompanied by loss of carbonyl groups. This unexpected reactivity of ligands IV offers a general route to binuclear iron compounds such as I and II. Some reaction intermediates  $[\mu-(RS)-\mu-(RSCO)-Fe_2(CO)_6]$  (V) which led to I, have been identified. However the redistribution of S-alkyl groupings which occurs during the complexation of IV ( $R^1 \neq R^2$ ) shows that the decarbonylation reaction can follow several pathways.

**Résumé**

La réaction des dithiocarbonates  $R^1SC(O)SR^2$  (IV) avec  $[Fe_2(CO)_9]$  s'effectue avec une double fragmentation accompagnée de la perte du groupe carbonyle pour donner les complexes bis- $\mu$ -(S-alkyl)-hexacarbonyle difer I ( $R^1 = R^2$ ), II ( $R^1R^2 =$  pont hydrocarboné) et III ( $R^1 \neq R^2$ ). Cette réactivité inattendue des ligands IV offre une voie d'accès facile et générale aux complexes binucléaires du fer I et II. Quelques intermédiaires réactionnels  $[\mu-(RS)-\mu-(RSCO)-Fe_2(CO)_6]$  (V) conduisant à I ont été identifiés. Cependant, la redistribution des groupes S-alkyle observée à l'occasion de la complexation de IV ( $R^1 \neq R^2$ ) indique l'existence de plusieurs chemins réactionnels pour cette réaction de décarbonylation.

## Introduction

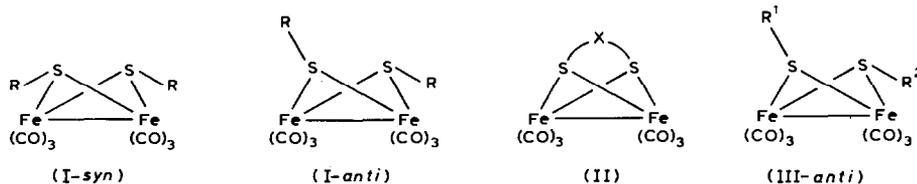
Dans le domaine de la chimie des complexes binucléaires du fer carbonyle, notre apport a été marqué au plan synthétique par la mise en évidence de l'importance du rôle des hétéroatomes en  $\alpha$  d'une fonction thione sur le comportement de ces ligands pendant la complexation par  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ . C'est ainsi que les xanthates  $\text{R}^1\text{OC}(\text{S})\text{SR}^2$  se fragmentent exclusivement au niveau de la simple liaison  $\text{C}-\text{SR}^2$  pour conduire aux complexes carbéniques  $[\mu-(\text{R}^1\text{OC}-\text{S})-\mu-(\text{SR}^2)-\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  [1,2]. Les trithio-carbonates  $\text{R}^1\text{SC}(\text{S})\text{SR}^2$  subissent les deux types de fragmentations possibles en donnant eux aussi des complexes carbéniques [3]. Par contre, les dithioesters  $\text{R}^1\text{C}(\text{S})\text{SR}^2$  fournissent des complexes possédant une liaison  $\sigma$  métal-carbone [4]. Il nous restait pour compléter cette série à étudier les propriétés des dithiocarbonates  $\text{RSC}(\text{O})\text{SR}$  (IV).

C'est ce travail que nous présentons en décrivant leur réactivité originale vis-à-vis de  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ . Leur fragmentation s'accompagne en effet d'une décarbonylation aboutissant à la formation des complexes symétriques  $[\mu-(\text{SR})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  (I). De plus, en étudiant les propriétés de dithiocarbonates dissymétriques tels que  $\text{R}^1\text{SC}(\text{O})\text{SR}^2$ , nous constatons une redistribution des ligands produisant à la fois des complexes analogues à I et des complexes dissymétriques  $[\mu-(\text{SR}^1)-\mu-(\text{SR}^2)-\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  (III).

## Résultats et discussion

Les complexes binucléaires I constituent une famille de composés organométalliques connus depuis une cinquantaine d'années. Cependant, c'est assez récemment que leur nature dimérique et les possibilités d'isoméries qui en découlent ont été constatées [5] et finalement prouvées grâce à la détermination d'une structure à l'aide des rayons-X [6]. Depuis, ils sont constamment étudiés, soit comme objectifs de synthèse, soit en tant que modèles de la liaison métal-métal "coudée" [7] ou encore pour mettre à profit leur réactivité vis-à-vis des alcynes ou des alcènes [8]. Enfin, tout dernièrement leur activité catalytique dans le domaine de l'échange de ligands dans des complexes polynucléaires a été démontrée [9].

Les complexes symétriques I peuvent s'obtenir par action de divers métaux carbonyles avec des thiols ou des disulfures [10-13]. Des dithianes-1,3 et des trithianes ont également servi pour préparer quelques complexes cycliques (II) [14]. Enfin, en développant la chimie de  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2]$  Seyferth et ses collaborateurs proposent des nouvelles voies d'accès aux complexes I, II et III [15].



Nous avons trouvé une méthode simple et générale d'obtention de ces divers types de complexes, basée sur la décarbonylation des dithiocarbonates (IV) qui s'obtiennent aisément en adaptant des procédés déjà décrits. Les ligands IVa symétriques ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{CH}_2\text{Ph}$ ) sont préparés par transposition des xanthates



Cette décarbonylation des dithiocarbonates offrait une perspective intéressante pour préparer en une étape les complexes dissymétriques (III).

Nous constatons en fait que la réaction du dithiocarbonate IV ( $R^1 = \text{Et}$  et  $R^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$ ) avec  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  conduit à côté des isomères *syn* et *anti* du complexe III attendus aux quatre complexes symétriques I ( $R = \text{Et}$  et  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ). Cette redistribution des ligands pourrait s'effectuer via une recombinaison de monomères coordinalement insaturés tels que  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{SR}]$  comme l'a proposé Nametkin [11]; il en résulte que le mécanisme de la décarbonylation des ligands IV n'est pas simple et que le complexe V, que nous avons isolé, représente seulement un des intermédiaires possibles.

### Partie expérimentale

Les spectres de RMN  $^1\text{H}$  (solutions dans  $\text{CDCl}_3$ ) sont obtenus avec un appareil Bruker WP 80 DS et les spectres de masse avec un Varian MAT 311 (Centre de Mesures Physiques de l'Ouest). Les spectres IR sont enregistrés avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer 225 (pastilles de KBr). Les microanalyses ont été effectuées par le CNRS, Vernaison. Les points de fusion sont déterminés à l'aide d'un microscope à platine chauffante. Les chromatographies sont effectuées avec des plaques de gel de silice Merck 60 GF 254 et les mélanges de solvants sont donnés en rapports volumiques.

#### Préparation des dithiocarbonates

*IVa: RSC(O)SR (R = Me, Et, CH<sub>2</sub>Ph).* Les xanthates ROC(S)SR sont préparés à partir des alcools, de KOH et de  $\text{CS}_2$  puis action de  $\text{CH}_3\text{I}$  ou  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  [18]; pour  $R = \text{CH}_2\text{Ph}$  la méthode décrite par Barton est utilisée [19].

Les xanthates ( $R = \text{Me, Et}$ ) en solution dans l'éthérate de  $\text{BF}_3$  (0.2 mole pour 50 ml) sont portés à reflux pendant 1 h 30 min. Après action de l'eau puis extraction par l'éther et traitement convenable, leur pureté est contrôlée par CCM (éther/éther de pétrole 1/9). Pour  $R = \text{CH}_2\text{Ph}$ , le xanthate est chauffé à  $100^\circ\text{C}$  pendant 4 h sans solvant avec 10% de bromure de cétyltriméthylammonium [20]; le mélange refroidi est filtré sur gel de silice en éluant par l'éther de pétrole.  $R = \text{Me}$ ; 60%;  $R_f = 0.66$ ;  $\delta$  2.43 ppm [18];  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1645\text{ cm}^{-1}$ .  $R = \text{Et}$ ; 65%;  $R_f = 0.72$ ;  $\delta$  1.32, 3.02 ppm [18];  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1650\text{ cm}^{-1}$ .  $R = \text{CH}_2\text{Ph}$ ; 63%;  $R_f = 0.58$ ; F  $42-43^\circ\text{C}$ , litt. [20]  $42-43^\circ\text{C}$ ;  $\delta$  4.08, 7.13 ppm;  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1645\text{ cm}^{-1}$ .

*IVa: R = Ph.* A une solution de 0.4 mole de thiophénol et d'un équivalent de  $\text{Et}_3\text{N}$  dans 100 ml d'éther éthylique on ajoute à  $0^\circ\text{C}$ , 0.4 mole de  $\text{PhSCOCI}$  (commercial) et on agite le mélange pendant 1 h à cette température. Après traitement convenable on purifie par chromatographie sur gel de silice en éluant à l'éther de pétrole pour éliminer le diphenyl disulfure, puis à l'éther. F  $45^\circ\text{C}$ , litt. [16]  $42^\circ\text{C}$ ; 83%;  $R_f = 0.43$ ;  $\delta$  7.37 ppm.

*IVa: R = CH<sub>2</sub>Si(Me)<sub>3</sub>.* A  $10^{-2}$  mole d'une solution aqueuse de  $\text{CS}_3\text{Na}_2$  à 33% [21] on ajoute 20 ml d'éthanol puis 2.46 g ( $2 \times 10^{-2}$  mole) de  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ . Après 1 h de reflux, on ajoute 100 ml d'eau et on extrait à l'éther. La solution séchée sur  $\text{MgSO}_4$  donne après distillation du solvant 1.6 g (57%) de trithiocarbonate (huile jaune). Trouvé: *m/e* 282.04.  $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{S}_3\text{Si}_2$  calc.  $M^+$  *m/e* 282.04,  $R_f$ : 0.75 (hexane);  $\delta$  0.15 (9H), 2.65 (2H) ppm. Analyse: Trouvé: C, 38.67; H, 7.53.  $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{S}_3\text{Si}_2$  calc.: C, 38.29; H, 7.8%.

Une solution de 1.45 g ( $5 \times 10^{-3}$  mole) de trithiocarbonate dans 5 ml de  $\text{CHCl}_3$  est ajoutée à une suspension de 3.19 g ( $10^{-2}$  mole) de  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  dans l'acide acétique. On agite 1 h à température ambiante et on filtre sur Büchner. La phase organique est lavée par  $\text{NaHCO}_3$ , séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et le solvant est distillé sous pression réduite à  $30^\circ\text{C}$ . Il est préférable de conserver IVa ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ) en solution concentrée dans  $\text{CHCl}_3$  au froid et sous  $\text{N}_2$ . Trouvé:  $m/e$  266.06.  $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{OS}_2\text{Si}_2$  calc.  $M^+$   $m/e$  266.06, Rdt. 87%;  $R_f = 0.48$  (hexane);  $\delta$  0.10 (9H), 2.23 (2H) ppm;  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1640\text{ cm}^{-1}$ .

IVb:  $\overline{\text{SXSC}}=\text{O}$ . L'éthylène trithiocarbonate (commercial) et la dithiole-1,3 thione-2 [22] sont transformées par action de  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  [23] en IVb avec respectivement  $\text{X} = (\text{CH}_2)_2$  et  $\text{X} = \text{CH}=\text{CH}$ .

Par action de 0.1 mole de propane dithiol sur 0.1 mole de phosgène dans le toluène en présence de pyridine on obtient 3.52 g (26%) [24] de IVb:  $\text{X} = (\text{CH}_2)_3$ .  $\text{X} = (\text{CH}_2)_2$ : 70%;  $35^\circ\text{C}$ ;  $R_f = 0.14$ ;  $\delta$  3.67(s) ppm, litt. [25]  $\nu(\text{CO})$   $1650\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{X} = (\text{CH}_2)_3$ : 26%; F  $47^\circ\text{C}$ ;  $R_f = 0.08$ ;  $\delta$  2.28(m, 2H), 3.38 (t, 4H) ppm;  $\nu(\text{CO})$   $1620\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{X} = \text{CH}=\text{CH}$ : 33%; F  $35^\circ\text{C}$ ;  $R_f = 0.26$ ;  $\delta$  6.78(s) ppm;  $\nu(\text{CO})$   $1600\text{ cm}^{-1}$ .

IVc:  $\text{R}'\text{SC}(\text{O})\text{SR}^2$ . Comme pour IVa ( $\text{R} = \text{Ph}$ ) en employant  $3 \times 10^{-2}$  moles de  $\text{PhCH}_2\text{SH}$ , de  $\text{EtSC}(\text{O})\text{Cl}$  et de triéthylamine. On obtient une huile purifiée par chromatographie. Trouvé:  $m/e$  212.03  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{OS}_2$  calc.  $M^+$   $m/e$  212.03;  $R_f = 0.64$ ; 90%;  $\delta$  1.25 (t, 3H); 2.9 (q, 2H); 4.1 (s, 2H); 7.18 (s, 5H) ppm;  $\nu(\text{CO})$   $1635\text{ cm}^{-1}$ . Analyse. Trouvé: C, 56.24; H, 5.47.  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{OS}_2$  calc.: C, 56.60; H, 5.66%.

### Synthèse des complexes

A une solution de  $2 \times 10^{-3}$  mole de ligand dans 20 ml de toluène sec on introduit sous  $\text{N}_2$  et agitation 4.2 g de  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ . Le ballon est placé dans le bain préchauffé à  $55^\circ\text{C}$  et le courant d'azote et l'agitation sont maintenus jusqu'à disparition totale du ligand (CCM avec élution par l'hexane). Si nécessaire des ajouts de  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  sont effectués. Après quelques heures, le mélange refroidi est filtré, concentré sous vide et le résidu dissous dans le minimum d'éther éthylique est fractionné par chromatographie sur plaques de gel de silice en utilisant l'éther de pétrole comme éluant.

#### Complexes I: $[\mu-(\text{RS})_2-\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$

Ia:  $\text{R} = \text{Me}$ . *anti*: F  $65^\circ\text{C}$ , litt.  $65^\circ\text{C}$  [26]; 38%;  $R_f = 0.69$ ;  $\delta$  1.62 et 2.12 ppm; *syn*: F  $101^\circ\text{C}$ , litt.  $101-102^\circ\text{C}$  [26]; 17%;  $R_f = 0.52$ ;  $\delta$  2.07 ppm.

Va:  $\text{R} = \text{Me}$ . F  $82^\circ\text{C}$ ; 6%;  $R_f = 0.38$ ;  $\delta$  2.06 ppm;  $\nu(\text{CO})$ : 1680, 1960–2060  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CCl}_4$ ). Trouvé  $m/e$  401.821,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_7\text{S}_2\text{Fe}_2$  calc.  $M^+$   $m/e$  401.825,  $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{Fe}_2^+$   $m/e$  191 (100%). Analyse. Trouvé: C, 27.12; H, 1.35.  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_7\text{S}_2\text{Fe}_2$  calc.: C, 26.93, H, 1.50%.

Ib:  $\text{R} = \text{Et}$ . *anti*: F  $75^\circ\text{C}$ , litt.  $74^\circ\text{C}$  [26]; 41%;  $R_f = 0.79$ ;  $\delta$  1.08 (t), 1.35 (t), 2.13 (q), 2.43 (q) ppm. *syn*: F  $68^\circ\text{C}$ , litt.  $69^\circ\text{C}$  [26]; 14%;  $R_f = 0.68$ ;  $\delta$  1.28 (t), 2.43 (q) ppm.

Vb:  $\text{R} = \text{Et}$ . F  $145^\circ\text{C}$ ; 4%;  $R_f = 0.51$ ;  $\delta$  1.39 (t), 2.44 (q) ppm;  $\nu(\text{CO})$ : 1710, 1980–2050  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CCl}_4$ ). Trouvé  $m/e$  429.855.  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{S}_2\text{Fe}_2$  calc.:  $M^+$   $m/e$  429.856. Analyse. Trouvé: C, 30.51, H, 2.26.  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{Fe}$  calc.: C, 30.77; H, 2.33%.

Ic:  $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$ . Les caractéristiques de la littérature correspondent au mélange *syn* + *anti*: F  $91-92^\circ\text{C}$  [13,26]. *anti*: F  $95^\circ\text{C}$  (hexane); 31%;  $R_f = 0.33$ ;  $\delta$  3.2 (s),

3.63 (s), 7.26 (s), 7.43(s) ppm. *syn*: F 60–62° C (pentane à –80° C); 18%;  $R_f = 0.24$ ;  $\delta$  3.57 (s, 2H), 7.3 (s, 5H) ppm.

Id: R = Ph. Le ligand est moins réactif et la réaction doit être effectuée à reflux du toluène pendant 3 h; dans ces conditions il se forme du diphenyldisulfure (14%). Un seul complexe est obtenu vraisemblablement *anti*: F 132–133° C, litt. 135° C [12]; 77%;  $\delta$  7.22 (s) ppm.

Ie: R = CH<sub>2</sub>Si(Me)<sub>3</sub>. La réaction est effectuée dans l'acétone pendant 38 h à température ambiante; les produits huileux obtenus après chromatographie sont dissous dans le minimum de pentane et portés à –20° C. *anti*: F 46° C; 18%;  $R_f = 0.83$ ;  $\delta$  0.08 (s, 9H), 0.2 (s, 9H), 1.2 (s, 2H), 1.72 (s, 2H) ppm. Analyse. Trouvé: C, 32.28; H, 4.29, Fe, 21.30. C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> calc.: C, 32.43; H, 4.25; Fe 21.62%. *syn*: F 38–40° C; 14%;  $R_f = 0.60$ ;  $\delta$  0.12 (s), 1.68 (s) ppm. Trouvé: C, 32.31; H, 4.08; Fe, 21.41. C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

#### Complexes II: [ $\mu_2$ -(XS<sub>2</sub>)–Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>]

La complexation des ligands cycliques se fait au mieux au reflux du toluène pendant 3 à 5 h.

IIa: X = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; F 78° C, litt. [27] 76° C; 65%;  $\delta$  2.35 (s) ppm. Trouvé: *m/e* 371.818. C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub> calc.  $M^+$  *m/e* 371.814.

IIb: X = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>; F 88° C, litt. [27] 78° C; 67%;  $R_f = 0.38$ ;  $\delta$  2.13 (4H), 1.9 (2H) ppm. Trouvé *m/e* 385.830. C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub> calc.  $M^+$  *m/e* 385.830.

IIIc: X = (CH=CH); un excès de [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>] est nécessaire (4 équiv.) pour observer la disparition du ligand. A côté du complexe attendu, on trouve 32% du cluster [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>S<sub>2</sub>] [28] provenant de la perte d'acétylène à la température de la réaction. Le complexe IIIc (huile rouge); 29%;  $\delta$  6.42 (s) ppm se décompose en solution pour donner [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>S<sub>2</sub>]. Trouvé: C, 26.31; H, 0.77. C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Fe<sub>2</sub> calc.: C, 25.95; H, 0.54%. En spectrographie de masse on observe les pertes successives de 6 carbonyles et de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

#### Complexation des ligands IVc

Le dithiocarbonate EtSC(O)CH<sub>2</sub>Ph disparaît complètement après réaction dans le toluène en présence de deux équivalents de [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>]; à 20° C la réaction dure 5 jours; à 55° C: 2 h et à reflux: 45 min. Les rendements des différents complexes isolés et identifiés dépendent de la température.

Nous avons vérifié que des solutions contenant les complexes Ib et Ic préformés ne se prêtent pas à la redistribution des groupes thioalkyles, même en présence de [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>]. Par ordre de polarité croissante on obtient Ib-*anti*, Ib-*syn*, III-*anti*, III-*syn*, Ic-*anti* et Ic-*syn*. Toutes les caractéristiques des complexes Ib et Ic-*syn* et Ic-*anti* sont identiques à celles qui sont décrites ci-dessus (le point de fusion de mélange n'est pas abaissé).

Complexes III: [ $\mu$ -EtS)- $\mu$ -(PhCH<sub>2</sub>S)-Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>]. *anti*: F 58° C (hexane),  $R_f = 0.7$ ;  $\delta$  1.45 (t), 2.50 (q), 3.25(s), 7.22 (s) ppm; Analyse. Trouvé: C, 38.66; H, 2.82; S, 14.02; Fe, 23.64. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub> calc.: C, 38.79; H, 2.58; S, 13.79; Fe, 21.14%. Trouvé *m/e* 463.87. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub> calc.:  $M^+$  *m/e* 463.87. *syn*: F 44° C (pentane);  $R_f = 0.65$ ;  $\delta$  1.28 (t), 2.3(q), 3.5(s), 7.28 (s) ppm. Trouvé *m/e* 463.876. C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub> calc.:  $M^+$  *m/e* 463.877.

Les rendements en complexes sont respectivement à 20° C: Ib-*anti* 17%; Ib-*syn* 12%; III-*anti* 21%; III-*syn* 6%; Ic-*anti* 11%; Ic-*syn* 4%; à 55° C les rendements sont

respectivement 13%, 8%, 15%, 2%, 8%, 1%; à 110 °C on obtient Ib-*anti* 9%, Ib-*syn* 2%, III-*anti* 10% et Ic-*anti* 5%.

### Bibliographie

- 1 H. Patin, G. Mignani, A. Benoit, J.Y. Le Marouille et D. Grandjean, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 4351.
- 2 E.K. Lhadi, H. Patin et A. Darchen, *Organometallics*, 3 (1984) 1128.
- 3 H. Patin, G. Mignani, C. Mahé, J.Y. Le Marouille, T.G. Southern, A. Benoit et D. Grandjean, *J. Organomet. Chem.*, 197 (1980) 315.
- 4 H. Patin, B. Misterkiewicz, J.Y. Le Marouille et A. Mousser, *J. Organomet. Chem.*, 314 (1986) 173.
- 5 R.B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2460.
- 6 L.F. Dahl et C.H. Wei, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 328.
- 7 C.H. Wei et L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1.
- 8 J.J. Bonnet, R. Mathieu, R. Poilblanc et J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7487.
- 9 S. Alme, M. Botta, R. Gobetto et D. Osella, *Organometallics*, 4 (1985) 1475.
- 10 J.A. De Beer et R.J. Haines, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) 757.
- 11 N.S. Nametkin, V.D. Tyurin et M.A. Kukina, *J. Organomet. Chem.*, 149 (1978) 355.
- 12 S.F.A. Kettle et L.E. Orgel, *J. Chem. Soc.*, (1960) 3890.
- 13 *Eisen-Organische Verbindungen*, Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, C<sub>1</sub>, 1979, Springer Verlag, Berlin, p. 74–123.
- 14 A. Shaver, P.J. Fitzpatrick, K. Steliou et I.S. Butler, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 1313.
- 15 D. Seyferth, R.S. Henderson, Li-Cheng Song et G.B. Womack, *J. Organomet. Chem.*, 292 (1985) 9.
- 16 U. Petersen, Houben-Weil, E4 (1983) 128.
- 17 R. Schulz, A. Schweig, K. Hartke et J. Köster, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 4519.
- 18 G. Barany, A.L. Schroll, A.W. Mott et D.A. Halsrud, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 4750.
- 19 D.H.R. Barton et S.W. McCombie, *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1975) 1574.
- 20 I. Degani, R. Fochi et V. Regondi, *Synthesis*, (1981) 149; (1980) 375.
- 21 D.J. Martin et C.C. Greco, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 1275.
- 22 L.R. Melby, H.D. Hartzler et W.A. Sheppard, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 2456.
- 23 F. Challenger, E.A. Mason, E.C. Hodsworth et R. Emmott, *J. Chem. Soc.* (1953) 292.
- 24 S. Satsumabayashi, S. Motoki et H. Takahashi, *Synthesis*, (1979) 184.
- 25 F.N. Jones et S. Andreades, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 3011.
- 26 D. Seyferth, R.S. Henderson et Li-Cheng Song, *Organometallics*, 1 (1982) 125.
- 27 A. Winter, L. Zsolnai et G. Huttner, *Z. Naturforsch.*, 37 (1982) 1430.
- 28 D. Seyferth et R.S. Handerson, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 508.