

Nouveaux complexes à enchaînement Ge–Ru–Ge: les Bis(diméthylgermyl)alcane ruthenium tetracarboyles

II*. Réactivité vis à vis de divers composés insaturés

Jacques Barrau *, Najib Ben Hamida et Jacques Satgé

*Laboratoire de Chimie des Organominéraux, URA no 477 du CNRS, Université Paul Sabatier,
118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex (France)*

(Reçu le 2 octobre 1990)

Abstract

Bis(diméthylgermyl)alkaneruthenium tetracarboyles $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_n\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{Ru}(\text{CO})_4$ ($n = 1, 2$) react under thermic effect with RCHO aldehydes ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CCl}_3$) by insertion–elimination reaction leading to the germylated heterocycles $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_n\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{O}$. With 1,2-quinones the reaction of bis(diméthyl)alkaneruthenium tetracarboyles probably involves electron transfer process and leads to germylated dioxepane and dioxocane. By insertion reaction into the Ge–Ru bond, the reactions with unsaturated reagents $\text{CS}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}, (\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ result in the nearly quantitative formation of new germylated tetracarboyl ruthenium complexes.

Résumé

Les bis(diméthylgermyl)alcane ruthenium tetracarboyles $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_n\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{Ru}(\text{CO})_4$ ($n = 1, 2$) réagissent sous effet thermique avec les aldehydes RCHO ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CCl}_3$) par réaction d'insertion–élimination pour conduire aux hétérocycles germaniés $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_n\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{O}$. Des réactions procédant vraisemblablement par transfert monoélectronique sont observées avec les quinones-1,2; elles conduisent à des hétérocycles germaniés des type dioxocanne et dioxepanne. Avec les composés insaturés $\text{CS}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}, (\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ on note des réactions correspondant à des insertions dans la liaison Ge–Re.

Introduction

Nous avons récemment décrit la synthèse et différents aspects de la réactivité des bis(diméthylgermyl)alcane-ruthénium tetracarboyles $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_n\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{Ru}(\text{CO})_4$ ($n = 1$ ou 2 ; composés 1 ou 2) [1]. Bien que de nombreux composés à enchaînement métal de transition-métal(14) soient actuellement connus [2–22], ces complexes métal(8) de transition carbonyle à ligand bidentate bimétallé sont à ce

* Pour la partie I voir la référence 1.

jour, avec leurs homologues du fer [23–25], les seuls représentants connus d'hétérocycles à 4 ou 5 chaînons à enchaînement C–Ge–M(8)–Ge. Bien que moins réactifs que leurs homologues du fer [23–25], ces hétérocycles polymétallés sont également des précurseurs à grande potentialité en synthèse organométallique dans les domaines des composés organogermaniés hétérocycliques et des clusters polynucléaires à enchaînement M_{14} –Ru notamment [1].

Nous présentons dans ce travail l'étude de la réactivité chimique de ces complexes **1** et **2** vis à vis de divers dérivés insaturés des types aldéhyde, quinone-1,2, CS_2 , C_6H_5NCO et $(NC)_2C=C(CN)_2$.

Résultats et discussion

Contrairement à leurs homologues siliciés [26,27] ou germaniés [24] du fer, qui donnent à basse température des adduits-1,2 avec les aldéhydes et notamment avec le chloral, les bis(diméthylgermyl)alcane ruthénium tétracarbonyles **1** et **2** ne réagissent avec le benzaldéhyde et le chloral qu'à partir de $60^\circ C$ pour conduire aux oxydes **3** et **4**. La formation de ces oxydes provient vraisemblablement de la décomposition, dans ces conditions expérimentales, d'hétérocycles à 6 et 7 chaînons intermédiaires issus, comme dans le cas des complexes homologues du fer [24], de réactions d'expansion de cycle procédant par insertion des dérivés carbonylés dans la liaison Ge–Ru de **1** et **2** (Schéma 1).

La réaction des complexes **1** et **2** avec les benzoquinones-1,2 nécessite un fort apport thermique, contrairement aux bis(diméthylgermyl)alcane fer tétracarbonyles qui réagissent à température ambiante avec ces mêmes quinones [24]; elle permet d'accéder aux hétérocycles digermaniés **5** et **6**. Ces réactions sont tout à fait comparables à celles déjà observées [24] et procèdent donc vraisemblablement par transfert monoélectronique, impliquant dans l'étape initiale la formation d'une paire

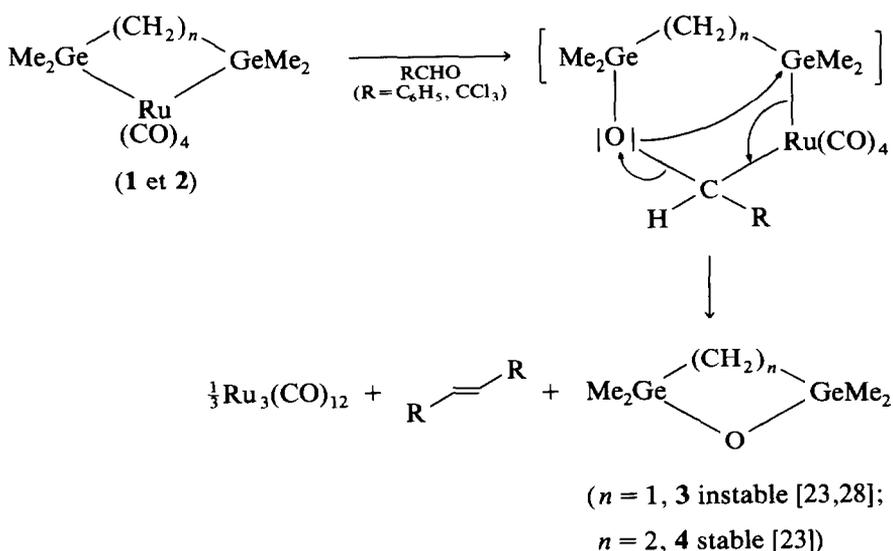
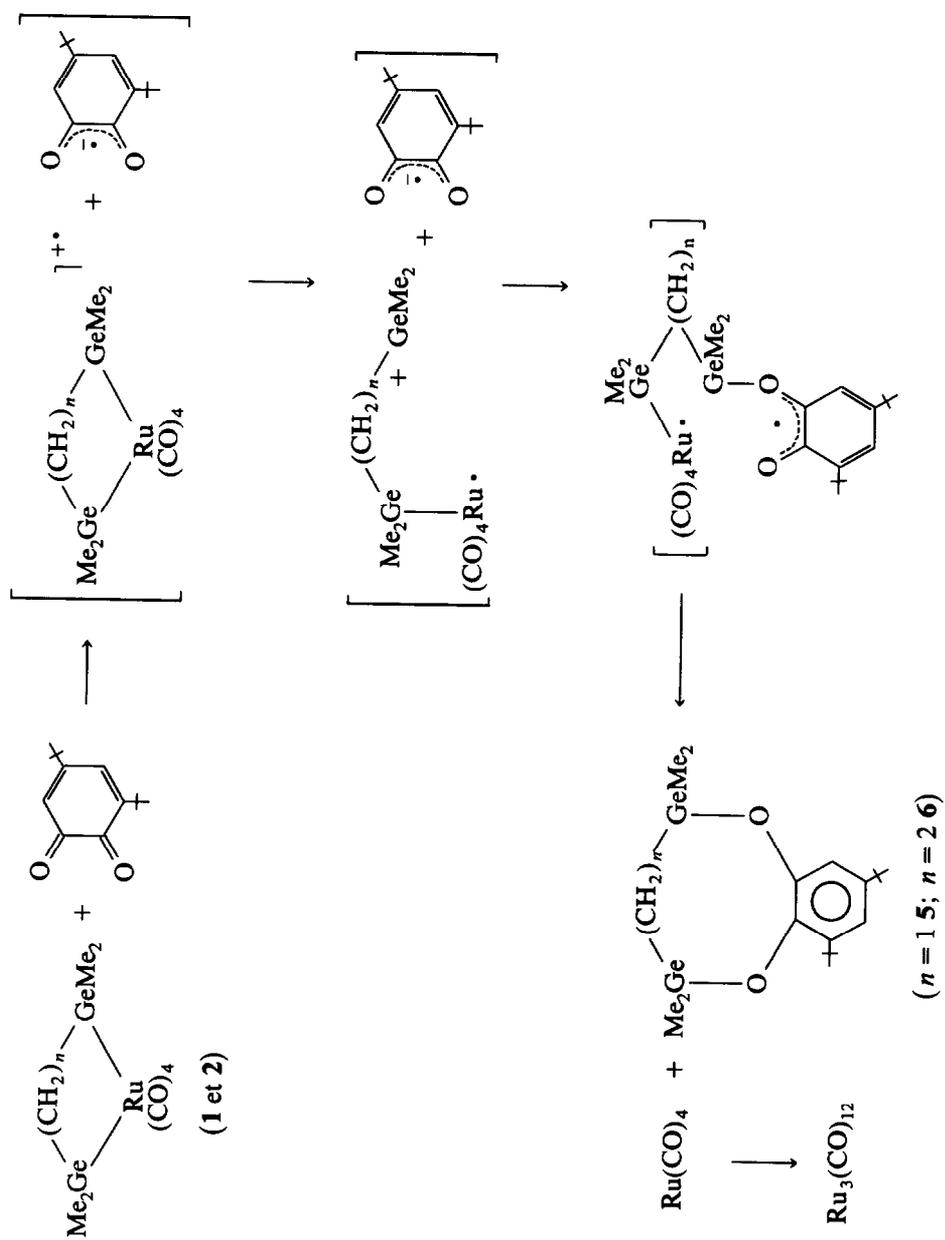


Schéma 1



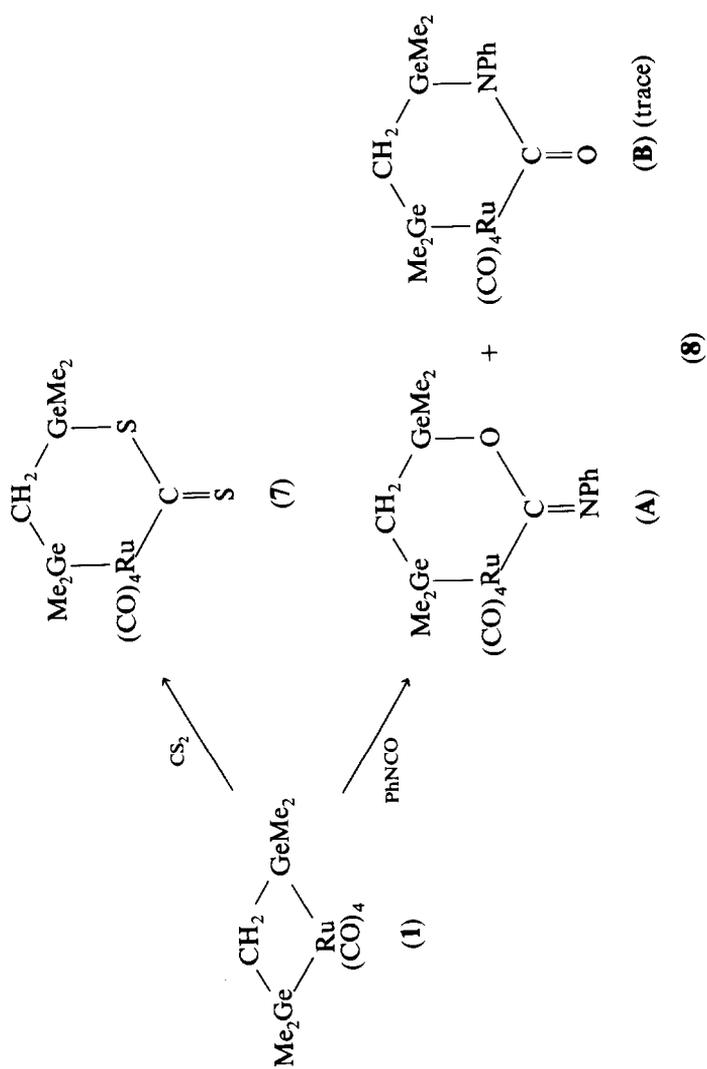


Schéma 3

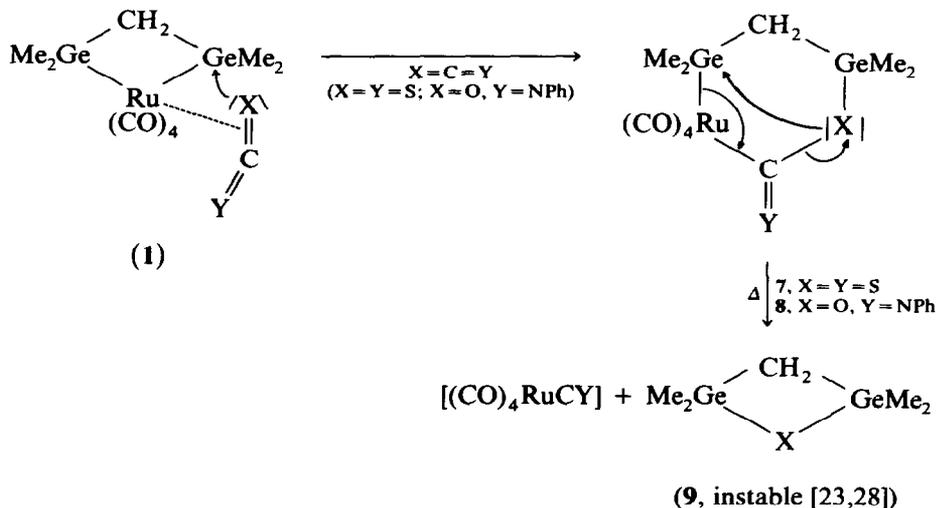


Schéma 4

d'ions radicaux. Le spectre RPE obtenu à 20 °C ($g = 2.0029$, $a^H = 2.8$ G), pour la solution verte provenant du mélange di-*t*-butyl-3,5-quinone complexes **1** ou **2** démontre la formation transitoire d'une espèce paramagnétique de structure semi-quinonique. Le Schéma 2 résume le mécanisme réactionnel proposé.

Avec les dérivés insaturés à doubles liaisons cumulées CS_2 et $PhNCO$ on observe également des réactions d'insertion procédant par ouverture d'une double liaison du réactif et addition sur la liaison Ge-Ru. Ainsi le complexe à 4 chaînons **1** conduit à la formation des adduits-1,2 **7** et **8**, relativement stables à température ambiante, qui ont été caractérisés par RMN, IR et spectrométrie de masse (Schéma 3).

La présence d'une bande $\nu(C=N)$ intense à 1600 cm^{-1} dans le spectre IR du dérivé d'addition [**1** + $PhNCO$] permet d'attribuer à l'adduit la structure A. Cependant la présence d'une bande de faible intensité à 1650 cm^{-1} attribuable à $\nu(C=O)$ ne permet pas d'éliminer totalement l'hypothèse de la formation d'un faible pourcentage d'isomère B.

La similitude de ces réactions avec les additions des aldéhydes sur **1** et **2** permet d'envisager le même type de mécanisme réactionnel d'insertion initié par attaque nucléophile de l'oxygène (ou du soufre) sur le germanium (Schéma 4).

Les composés **7** et **8** sont stables à température ordinaire mais instables à température plus élevée. Leurs thermolyses en tube scellé conduisent à la formation des hétérocycles déjà décrits [23,28].

$Me_2GeCH_2Ge(Me_2)XGe(Me_2)CH_2Ge(Me_2)X$, $Me_2GeCH_2Ge(Me_2)XGe(Me_2)X$ et $Me_2GeXGe(Me_2)CH_2Ge(Me_2)CH_2$ à côté de traces de $(Me_2GeX)_3$ et $Me_2GeCH_2Ge(Me_2)CH_2$, via les hétérocycles $Me_2GeCH_2Ge(Me_2)X$ ($X = O, S$) (**9**) puis les espèces monomères $[Me_2Ge=CH_2]$ et $[Me_2Ge=X]$ conformément à ce qui a déjà été observé [23,28].

L'obtention des hétérocycles à cinq chaînons **11** lors des confrontations CS_2 ou $PhNCO$ et complexe **2**, qui se font à des températures supérieures à 160 °C (**2** étant nettement moins réactif que **1**), doit également relever du même processus de décomposition thermique des adduits-1,2 **10** (Schéma 5).

Le spectre infrarouge du composé **12** montre une nouvelle bande $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ à 2220 cm^{-1} , abaissée par rapport à sa position habituelle dans les nitriles saturés ($2240\text{--}2260\text{ cm}^{-1}$).

Partie expérimentale

Les dérivés à liaison germanium–métal de transition **1** et **2** sont extrêmement sensibles à l'hydrolyse et à l'oxydation et doivent être manipulés sous rampe en atmosphère inerte (argon). Nous avons utilisé des solvants anhydres et dégazés.

Les analyses chromatographiques en phase vapeur ont été réalisées sur chromatographe Varian 1400 (Colonne S.E. 30).

Les spectres infra-rouge ont été effectués sur spectrographe Perkin–Elmer 457.

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur spectromètres Varian T 60 et Varian EM 360A. Toutes les valeurs des déplacements chimiques sont données par rapport au TMS pris comme référence interne.

Les spectres de masse ont été enregistrés sur appareil Varian MAT 311 (impact électronique, les échantillons ont été préparés dans des capillaires sous argon). Dans tous les cas les allures des massifs des spectres de masses sont en accord avec les distributions isotopiques caractéristiques des composés germaniés [29].

Les analyses élémentaires ont été réalisées par le service central de microanalyse du CNRS.

Le spectre RPE a été réalisé sur appareil Bruker ER 200 équipé d'un gauss-mètre à sonde RMN Bruker et d'un fréquencesmètre EIP.

Action des aldéhydes

1. Action du benzaldéhyde

(a) *Sur le bis(diméthylgermyl)méthane ruthénium tétracarbylène.* Un mélange équimoléculaire de **1** (1.2 g, 2.72 mmol) et de benzaldéhyde fraîchement distillé (0.29 g, 2.77 mmol) est placé en tube scellé dans 5 ml de C_6H_6 anhydre. Le mélange est chauffé à 100°C pendant 10 h. Après concentration sous vide, élimination de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, et de *trans*-stilbène (qui précipite dans 20 ml de pentane), les analyses de RMN, CPV et GCMS montrent la formation de $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{OGe}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{O}$ (**13**), $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{OGe}(\text{Me}_2)\text{O}$ (**14**) et $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{O}$ (**15**) avec des pourcentages relatifs de 56, 24 et 16%, à côté de traces de $(\text{Me}_2\text{GeO})_3$ et $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{CH}_2$. Tous ces dérivés ont été identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques [23,28].

(b) *Sur le 1,2-bis(diméthylgermyl)éthane ruthénium tétracarbylène.* 0.64 g (1.43 mmol) de **2** en solution dans 5 ml de C_6H_6 anhydre est traité par 0.5 g (1.43 mmol) de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$. Le mélange est maintenu en tube scellé à 140°C pendant 8 h. Après filtration de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ et du *trans*-stilbène qui précipite dans le pentane, les analyses de CPV et RMN du filtrat après concentration sous vide montrent la formation exclusive de $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{O}$ (Rdt. 74%) (comparaison avec un échantillon authentique [23]).

2. Action du chloral

(a) *Sur le bis(diméthylgermyl)méthane ruthénium tétracarbylène.* 0.79 g (1.79 mmol) de **1** en solution dans 5 ml de C_6H_6 anhydre est traité par 0.27 g (1.79 mmol)

de CCl_3CHO . Le mélange est maintenu en tube scellé à 60°C pendant 30 min. Après filtration de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ et du *trans*-hexachloro-1,1,1,4,4,4 butène-2 [30], les analyses montrent la formation des oxydes **13**, **14** et **15** avec les pourcentages relatifs de 59, 20 et 13%, à côté de traces de $(\text{Me}_2\text{GeO})_3$ et $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{CH}_2$ [23,28].

(b) *Sur le 1,2-bis(diméthylgermyl)éthane ruthénium tétracarbonyle*. 0.41 g (0.92 mmol) de **2** en solution dans 5 ml de C_6H_6 anhydre est traité par 0.14 g (0.92 mmol) de CCl_3CHO . Le mélange est maintenu en tube scellé à 60°C pendant 2 h. Après filtration de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ et de *trans*-1,1,1,4,4,4-hexachloro-2 butène [30] la distillation du filtrat permet de recueillir $\text{Me}_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{O}$ (Rdt. 86%) déjà décrit [23].

Action de la di-*t*-butyl-3,5-ortho-quinone

(a) *Sur le bis(diméthylgermyl)méthane ruthénium tétracarbonyle*. A 0.62 g (1.43 mmol) de **1** en solution dans 5 ml de C_6H_6 anhydre est ajouté 0.31 g (1.43 mmol) de di-*t*-butyl-3,5-ortho-quinone. La réaction est réalisée en tube scellé à 100°C pendant 4 h. Après concentration du solvant sous pression réduite (10 mmHg), on rajoute 20 ml de THF anhydre pour faire précipiter $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ formé. L'addition au filtrat de 30 ml de pentane anhydre provoque l'apparition du digermadioxépane **5** déjà décrit [24] dont la structure a été confirmée par RMN et analyse (Rdt. 78%).

Spectre RPE: Une solution de di-*t*-butyl-3,5-ortho-quinone (0.40 g, 2 mmol) dans 10 ml de benzène désoxygéné est ajouté lentement sur le dérivé **1** à 20°C . Le spectre RPE, de la solution de coloration verte, montre à cette température un doublet a^{H} 2.8 G, $g = 2.0029$.

(b) *Sur le 1,2-bis(diméthylgermyl)éthane ruthénium tétracarbonyle*. 0.86 g (1.92 mmol) de **2** en solution dans 5 ml de C_6H_6 anhydre est traité par 0.42 g (1.92 mmol) de di-*t*-butyl-3,5-ortho-quinone. Le mélange est maintenu en tube scellé à 100°C pendant 24 h. Après élimination de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ par filtration, on ajoute 20 ml de pentane anhydre au mélange pour faire précipiter le digermadioxocanne **6** (Rdt. 72%) [24].

Action du sulfure de carbone, CS_2

(a) *Sur le bis(diméthylgermyl)méthane ruthénium tétracarbonyle*. A 0.70 g (1.61 mmol) de **1** dans 5 ml de C_6H_6 anhydre on ajoute 0.12 g (1.61 mmol) de disulfure de carbone. La solution est maintenue en tube scellé pendant 8 h à 60°C . L'analyse du produit de la réaction met en évidence la formation de $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{SC}(\text{S})\text{Ru}(\text{CO})_4$ (**7**) (Rdt. 52%).

RMN ^1H (C_6H_6): $\delta(\text{CH}_3\text{GeRu})$ 0.58 (s), $\delta(\text{CH}_3\text{GeS})$ 0.44 (s), $\delta(\text{CH}_2)$ 0.75 ppm (s). IR (C_6H_6) $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}): 2080m, 2010f, 2000F 1990F; $\nu(\text{CS})$ (cm^{-1}): 1500m. Spectre de masse m/e : 510 [M^+], 482 [$M - \text{CO}$] $^+$, 454 [$M - 2\text{CO}$] $^+$, 426 [$M - 3\text{CO}$] $^+$, 398 [$M - 4\text{CO}$] $^+$.

La thermolyse du produit d'insertion **7** à 250°C , conduit aux dérivés de décomposition $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{SGe}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{S}$, $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{SGe}(\text{Me}_2)\text{S}$ et $\text{Me}_2\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{CH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{S}$ avec des pourcentages respectifs de 44, 15 et 12%, à côté de traces et $(\text{Me}_2\text{GeS})_3$ [23,28].

(b) *Sur le 1,2-bis(diméthylgermyl)éthane ruthénium tétracarbonyle*. 0.68 g (1.52 mmol) de **2** en solution dans 5 ml de C_6H_6 anhydre est traité par 0.12 g (1.52 mmol) de disulfure de carbone. La solution est maintenue en tube scellé pendant 48 h à 140°C . Les analyses par CPV, RMN et GC-MS de la solution mettent en évidence

la formation de $\text{Me}_2\overline{\text{Ge}(\text{CH}_2)_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{S}}$ [23] (Rdt. 69%) (comparaison avec un échantillon authentique).

Action du phenyl isocyanate sur le bis(diméthylgermyl)méthane ruthénium tétracarbonyle

Dans un tube de Schlenk, on introduit 0.78 g (1.80 mmol) de **1** dans 10 ml de C_6H_6 anhydre et on ajoute goutte à goutte 0.21 g (1.80 mmol) de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO}$. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation magnétique au reflux de benzène pendant 8 h. Les analyses de RMN, spectrométrie de masse et IR permettent de noter la formation de $\text{Me}_2\overline{\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{OC}(\text{NC}_6\text{H}_5)\text{Ru}(\text{CO})_4}$ (**8**) (Rdt. 53%).

RMN ^1H (C_6D_6): $\delta(\text{CH}_3\text{GeRu})$ 0.14 (s), $\delta(\text{CH}_3\text{GeO})$ 0.60 (s), $\delta(\text{CH}_2)$ 1.45 (s), $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.4 ppm (s). IR (C_6H_6) (νCO) cm^{-1} : 2080m, 2060f, 2000F, 1960F; 1650f. (νCN) (cm^{-1}): 1600m. Spectre de masse m/e : 553[M^+], 525[$M - \text{CO}$] $^+$, 497[$M - 2\text{CO}$] $^+$, 469[$M - 3\text{CO}$] $^+$, 441[$M - 4\text{CO}$] $^+$.

Action du tétracyanoéthylène sur le bis(diméthylgermyl)méthane ruthénium tétracarbonyle

Dans un tube de Schlenk, on introduit 0.92 g (2.12 mmol) de **1** dans 10 ml de C_6H_6 anhydre et 0.27 g (2.12 mmol) de TCNE. La réaction est exothermique. La solution est maintenue sous agitation à 20°C pendant 3 h. On ajoute à la solution 20 ml de pentane pour faire précipiter le produit qui séché sous 10 mmHg, se présente sous forme de cristaux marron de structure $\text{Me}_2\overline{\text{GeCH}_2\text{Ge}(\text{Me}_2)\text{C}(\text{CN})_2\text{C}(\text{CN})_2\text{Ru}(\text{CO})_4}$ (**12**) (Rdt. 44%) (PF 124°C).

RMN ^1H (C_6H_6): $\delta(\text{CH}_3\text{GeRu})$ 0.12 (s), $\delta(\text{CH}_3\text{GeC})$ 0.50 (s), $\delta(\text{CH}_2)$ 1.20 ppm (s). IR (C_6H_6) (νCO) (cm^{-1}): 2080m, 2020f, 1990F, 1960F. (νCN) (cm^{-1}): 2160m. Spectre de masse m/e : 526[M^+], 534[$M - \text{CO}$] $^+$, 506[$M - 2\text{CO}$] $^+$, 478[$M - 3\text{CO}$] $^+$, 450[$M - 4\text{CO}$] $^+$, 424[$M - 4\text{CO} - \text{CN}$] $^+$, 398[$M - 4\text{CO} - 2\text{CN}$] $^+$, 372[$M - 4\text{CO} - 3\text{CN}$] $^+$, 346[$M - 4\text{CO} - 4\text{CN}$] $^+$.

Bibliographie

- 1 J. Barrau, N. Ben Hamida et J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, 395 (1990) 27.
- 2 E.H. Brooks et J. Cross, *Organomet. Chem. Rev. (A)*, 6 (1970) 227.
- 3 N.S. Vyazankin, G.A. Razuvaev et O.A. Kruglaya, *Organomet. Chem. Rev. (A)*, (1968) 323.
- 4 J.F. Young, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 11 (1968) 91.
- 5 B.J. Aylett, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 11 (1968) 249.
- 6 F.G.A. Stone, dans E.A.V. Ebsworth, A.G. Maddock, A.G. Sharpe (Eds.), *New Pathways in Inorganic Chemistry*, Cambridge University Press, London, 1968, p. 283.
- 7 M.C. Baird, *Prog. Inorg. Chem.*, 9 (1968) 1.
- 8 U. Belluco, G. Deganello, R. Pietropaolo et P. Ugaugliati, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, (1970) 47.
- 9 (a) M.J. Newlands dans A.K. Sawyer (Ed.) *Organotin Compounds*, Marcel Dekker, New York, Vol. 3, 1972, Chap. 11; (b) J.A. Zubieta et J.J. Zuckerman, *Prog. Inorg. Chem.*, 24 (1978) 251.
- 10 F. Glockling et S.R. Stobart, M.T.P. *International Review of Science, Inorg. Chem. Series One*, Butterworth, London, Vol. 6, 1972, p. 63.
- 11 B.J. Aylett, *Organometallic Compounds*, 4th edn., John Wiley and Sons, New York, 1980.
- 12 H.G. Ang et P.T. Lau, *Organomet. Chem. Rev. (A)*, 8 (1972) 235.
- 13 C.S. Cundy, B.M. Kingston et M.F. Lappert, *Adv. Organomet. Chem.*, 11 (1973) 253.
- 14 F. Hoeffler, *Top. Curr. Chem.*, 50 (1974) 129.
- 15 B.J. Aylett, J.M. Campbell et A. Walton, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 2110.
- 16 A. Bonny, *Coord. Chem. Rev.*, 25 (1978) 229.
- 17 B.K. Nicholson, K.M. Mackay et R.F. Gerlach, *Reviews on Silicon, Germanium, Tin and Lead Compounds*, Vol. 5, 1981, p. 67.

- 18 M. Lesbre, P. Mazerolles et J. Satgé dans D. Seyferth (Ed.), *The Organic Compounds of Germanium*, John Wiley and Sons, London, New York, 1971.
- 19 (a) K.M. Mackay et B.K. Nicholson, dans G. Wilkinson, F.G.A. Stone and E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Oxford, 1982, Vol. 6, Chap. 43, p. 1043; (b) D.F. Shriver et K.H. Whitmire, *ibid.*, Vol. 4, Chap. 31, p. 308; (c) P. Rivière, M. Rivière-Baudet et J. Satgé, *ibid.*, Vol. 2, Chap. 10, p. 399; (d) A. Bonny et K.M. MacKay, *J. Organomet. Chem.*, 144 (1978) 389.
- 20 W. Petz, *Chem. Rev.*, 86 (1986) 1019.
- 21 L. Vancea et W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 511.
- 22 J. Greene et M.D. Curtis, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2324.
- 23 J. Barrau, N. Ben Hamida, A. Agrebi et J. Satgé, *Organometallics*, 7 (1987) 1585.
- 24 J. Barrau, N. Ben Hamida, A. Agrebi et J. Satgé, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 1674.
- 25 J. Barrau, N. Ben Hamida et J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, 387 (1990) 65.
- 26 D.L. Johnson et J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6433.
- 27 N. Nakazawa, D.L. Johnson et J.A. Gladysz, *Organometallics*, 2 (1983) 1846.
- 28 (a) J. Barrau, N. Ben Hamida, A. Agrebi et J. Satgé, *Organometallics*, 6 (1987) 659; (b) J. Barrau, N. Ben Hamida, J. Satgé, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 315.
- 29 A. Carrick et F. Glockling, *J. Chem. Soc., (A)*, (1966) 623.
- 30 K. Pilgram et H. Oshse, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 1586.