

# Etude conformationnelle du complexe $\eta^6$ -(4-(trifluorométhoxy)aniline)tricarbonylchrome

Françoise Rose-Munch, Rami Khourzom, Jean-Pierre Djukic et Eric Rose

Laboratoire de Chimie Organique, URA 408, Tour 44, 4 Place Jussieu, Université P. et M. Curie, 75252 Paris Cedex 05, (France)

Bernard Langlois

Laboratoire de Chimie Organique 3, URA 467, Bâtiment 303, Université C. Bernard-Lyon 1, 43 Bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, (France)

Jacqueline Vaisserman

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, URA 409, Université P. et M. Curie, Bâtiment F, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, (France)

(Reçu le 29 juillet 1993; révisé le 25 septembre 1993)

## Abstract

Conformational study of  $\eta^6$ -(4-(trifluoromethoxy)aniline)tricarbonylchromium shows in the solid state that the trifluoromethoxy group is nearly perpendicular to the arene ring ( $\text{CF}_3\text{-C-O} = 117^\circ$ ) and that the amino group is eclipsed by a chromium carbonyl bond, conformation which is also found in solution.

## Résumé

L'étude conformationnelle du  $\eta^6$ -(4-(trifluorométhoxy)aniline)tricarbonylchrome montre qu'à l'état solide le groupe trifluorométhoxy n'est pas coplanaire au cycle arénique mais au contraire presque perpendiculaire à ce dernier du côté opposé au trépied  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ , que l'angle  $\text{CF}_3\text{-O-C}$  est de  $117^\circ$  et enfin que le groupe amino est éclipsé par un vecteur  $\text{Cr-CO}$  aussi bien à l'état solide qu'en solution.

*Key words:* Chromium; Carbonyl; Aniline; Arene; Crystal structure

## 1. Introduction

Les aryl trifluorométhyl ethers  $\text{ArOCF}_3$  sont de plus en plus utilisés dans l'élaboration de produits biologiquement actifs [1] probablement du fait que le groupement trifluorométhoxy confère une lipophilie accrue aux molécules qui le portent. La constante de Hansch de ce substituant ( $\Pi_R = 1,04$ ) [2] reflète en effet une lipophilie certes inférieure à celle du motif trifluorométhylthio, qui est le plus hydrophobe que l'on

connaisse ( $\Pi_R = 1,44$ ) [2], mais plus élevée que celle du groupe trifluorométhyle ( $\Pi_R = 0,88$ ) et sans comparaison avec celle du groupe méthoxy ( $\Pi_R = -0,02$ ).

La réactivité du (trifluorométhoxy)benzène est également très différente de celle de l'anisole et se rapproche plus de celle des halogénobenzènes [3–7]. Le substituant  $\text{OCF}_3$  a ainsi été qualifié de "superhalogène" [4,5] car il est fortement électroattracteur par effet inductif et faiblement électrodonneur par effet mésomère, ce qui se traduit par une désactivation du noyau aromatique envers les électrophiles plus élevée que dans le cas du chlorobenzène. Cet effet est quantifié par les constantes de Taft obtenues par RMN

Correspondence to: F. Rose-Munch or B. Langlois or E. Rose.

[3,7,8-11], infra-rouge [8,12,13] mesures d'acidité [3,5,7,14] ou par études de réactivité [9,15] Malgré quelques disparités dues à la diversité des méthodes et des solvants utilisés, les valeurs moyennes  $\sigma_I = 0,50$  et  $\sigma_R = -0,18$  peuvent être retenues, plaçant  $\text{OCF}_3$  plus près de Cl ( $\sigma_I = 0,47$  et  $\sigma_R = -0,25$ ) que de  $\text{OCH}_3$  ( $\sigma_I = 0,21$  et  $\sigma_R = -0,47$ ). De telles valeurs de  $\sigma_R$  laissent à penser que les électrons p de l'oxygène du groupe trifluorométhoxy sont peu conjugués avec le système aromatique. Cette hypothèse est étayée

(i) par l'examen des spectres ultra-violettes des (trifluorométhoxy)benzènes (analogues à ceux des (trifluorométhyl)benzènes [6] ou des benzènes [16] correspondants);

(ii) par l'examen des spectres de photoélectrons (pas de dédoublement de la bande de première ionisation [17], contrairement à ce qui est observé avec l'anisole);

(iii) par la mesure des moments dipolaires [5,8,18] qui s'avèrent identiques à ceux calculés sans tenir compte de la conjugaison des électrons p de l'oxygène [18].

Ces caractéristiques physiques ont conduit certains auteurs [7,19] à supposer que, dans les composés  $\text{ArOCF}_3$ , les électrons p de l'oxygène sont transférés dans les orbitales antiliantes des liaisons C-F du groupe  $\text{CF}_3$ .

Cette hypothèse doit se traduire au niveau de la conformation des (trifluorométhoxy)benzènes. De fait, dès 1972, Serfaty *et al.* [8] ont déterminé les conformations des  $\alpha$ -halogénoanisoles qui permettent de calculer, par la méthode CNDO/2, les répartitions de charges les plus compatibles avec les corrélations connues entre l'excès de charge  $\pi$  en position para du substituant  $\text{OCX}_n\text{H}_{3-n}$  et la constante de Taft  $\sigma_R$  de ce même substituant. En série fluorée ( $X = \text{F}$ ), les résultats sont indiqués Fig. 1.

On aboutit donc à une conformation où le plan C-O-CF<sub>3</sub> est orthogonal au plan du cycle benzénique, ce qui n'est cependant pas incompatible, d'après les calculs de Serfaty, avec un transfert de charge entre le substituant  $\text{OCF}_3$  et le système  $\pi$ . Il est probable qu'il s'agit d'un effet à travers l'espace cohérent avec la valeur élevée de la constante de Dewar  $F$  du groupe

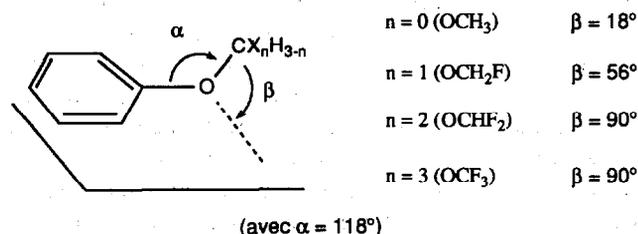
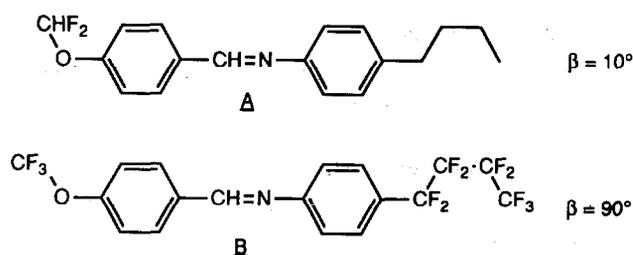


Fig. 1. Conformation des  $\alpha$ -halogénoanisoles.

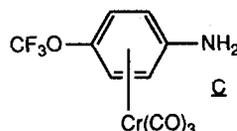
$\text{OCF}_3$ , déterminée par Sheppard ( $F = 0,69$ ) [5]. Ensuite Herkes [20] a déduit des spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  des halogéno(trifluorométhoxy)benzènes une distance de 3 Å entre un fluor du motif  $\text{OCF}_3$  et les hydrogènes en ortho de ce substituant. Cette valeur est également en accord avec une conformation où le plan C-O-CF<sub>3</sub> est orthogonal au plan du cycle aromatique. Cependant, là encore, ces résultats indirects résultent d'hypothèses qui peuvent être discutées.

Ce n'est que récemment [21] que la conformation de composés de type  $\text{ArOCF}_3$  et  $\text{ArOCHF}_2$  a été déterminée directement par spectroscopie de rayons X dans le cas, cependant très particulier, de mésophases dérivées des composés A et B.



Si la mesure effectuée sur le composé trifluorométhoxylé est en accord avec la conformation prédite par Serfaty et Herkes ( $\beta = 90^\circ$ ), il n'en est pas de même pour le composé difluorométhoxylé ( $\beta = 10^\circ$  vs.  $\beta = 90^\circ$ ).

L'analyse cristallographique d'autres aromatiques trifluorométhoxylés semble donc nécessaire pour vérifier que l'accord entre les valeurs de  $\beta$  (par calcul [8,20] et mesure [21]) ne résulte pas d'une coïncidence. Nous avons donc examiné, par diffraction de rayons X, la structure cristalline du  $\eta^6$ -[4-(trifluorométhoxy)aniline]tricarbonylchrome C, solide aisément obtenu à partir de 4-(trifluorométhoxy)aniline liquide et de chrome hexacarbonyle.



## 2. Etude du complexe C à l'état solide

La structure du complexe C indique clairement que le groupe  $\text{OCF}_3$  n'appartient pas au plan de l'arène (Fig. 2). En effet, l'angle C1-O1-C7 fait  $117^\circ$  et l'angle entre le plan du cycle  $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O}$  et le plan formé par  $\text{C}_1\text{O}_1\text{C}_7$  est de  $84,7^\circ$ . Le groupe trifluorométhoxy se trouve donc dans un plan presque orthogonal au plan du noyau arénique et se trouve du côté opposé au trépied tricarbonylchrome. La vue ORTEP de la Fig. 3 montre aussi clairement la conformation du trépied

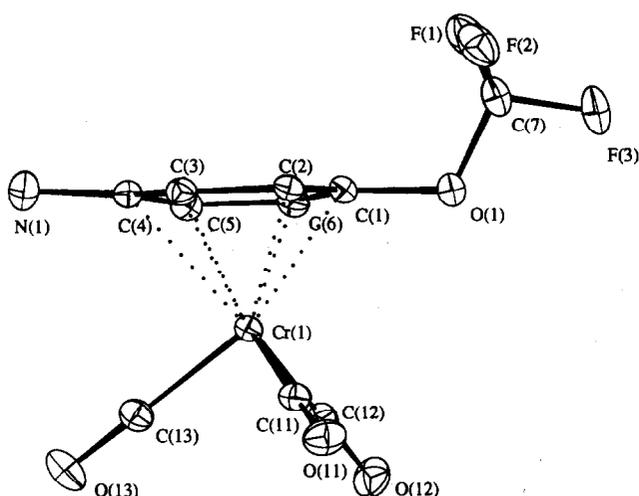


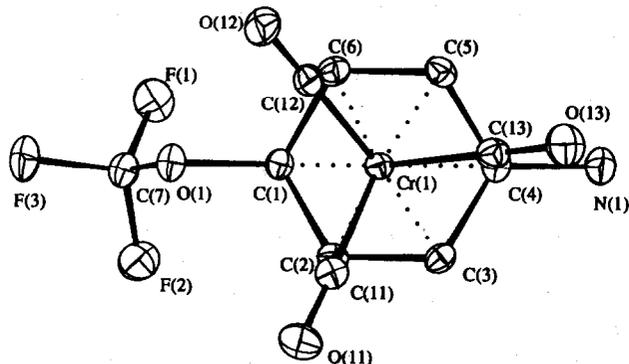
Fig. 2. Vue ORTEP du complexe C.

$\text{Cr}(\text{CO})_3$ . En effet, le groupe  $\text{NH}_2$  est éclipsé par un vecteur chrome carbonyle. Ce résultat n'est pas inattendu puisque les groupes donneurs d'électrons sont en général éclipsés par un vecteur  $\text{Cr}-\text{CO}$  [22]

### 3. Etude du complexe C en solution

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe C montre que les protons en ortho du groupe  $\text{NH}_2$  sont plus blindés [22] que les protons en ortho du groupe  $\text{OCF}_3$ , en parfait accord avec une conformation du trépied  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  éclipsant le groupe amino identique à celle trouvée à l'état solide (Fig. 3).

En conclusion, notre étude confirme que même dans un composé aromatique trifluorométhoxylé simple, le groupe  $\text{OCF}_3$  est, à l'état solide, situé dans un plan orthogonal au plan du noyau benzénique. Ce résultat ne permet pas de déduire que cette conformation est obligatoirement conservée dans les composés

Fig. 3. Vue ORTEP du complexe C: projection du trépied  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  sur le plan de l'arène.

$\text{ArOCF}_3$  en solution. Cependant, nous n'avons observé, par RMN  $^{19}\text{F}$  à 200 MHz, aucun couplage H-F dans les solutions de (trifluorométhoxy)benzène et de 4-(trifluorométhoxy)aniline, même à  $-100^\circ\text{C}$ . Cette constatation, contradictoire avec les anciennes assertions de Sheppard [6], milite en faveur de l'orthogonalité du groupe trifluorométhoxy. Par ailleurs, il est connu que la nitration du 4-chloro(trifluorométhoxy)benzène [6] fournit un mélange équimolaire des produits mononitrés en positions 2 et 3. Ce résultat, *a priori* surprenant si l'on tient compte des volumes très différents des deux substituants, peut s'expliquer si le motif le plus volumineux ( $\text{OCF}_3$ ) adopte une conformation qui facilite l'approche du réactif nitrant.

### 4. Partie expérimentale

Dans un ballon de 250 ml, on introduit 4,86 g (2,2 mmol) de  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , 15 ml de 4-(trifluorométhoxy)aniline, 50 ml de *n*-dibutyléther et 10 ml de THF (méthode de Mahaffy et Pauson [23]). Après un reflux de 24 h, le mélange est refroidi, filtré sur célite et les solvants organiques sont évaporés sous pression réduite. Le complexe jaune obtenu C est purifié par chromatographie sur colonne de silice avec un mélange éther/éther de pétrole 20/80. Après recristallisation dans un mélange éther/éther de pétrole, on obtient 4 g de cristaux jaunes C, Rdt = 58%. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$ ): (*J* en Hz,  $\delta$  en ppm par rapport au tétraméthylsilane) 6,10 (d, *J* = 7, 2H *ortho*/ $\text{OCF}_3$ ); 5,46 (s, large, 2H,  $\text{NH}_2$ ); 5,12 (d, *J* = 7, 2H *ortho*/ $\text{NH}_2$ ); RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 5,71 (d, *J* = 7, 2H *ortho*/ $\text{OCF}_3$ ); 4,76 (dd, *J* = 7 et 2, 2H *ortho*/ $\text{NH}_2$ ); 3,58 (s large, 2H,  $\text{NH}_2$ ); RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 232,54 (CO); 89,66 (C-2,6); 74,17 (C-3,5); RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$ ): 234,42 (CO); 120,97 (q *J* = 250); 134,42 (Car); 92,33 (C-2,6); 74,66 (C-3,5); RMN  $^{19}\text{F}$ : 3,33 (s, 3F,  $\text{OCF}_3$ ) par rapport au trifluorométhoxybenzène; IR ( $\text{CCl}_4$ ) 3480 et 3400  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$ ); 1970 et 1910 (CO); Analyses Elém.: Calc.: C 38,3; H 1,91; N 4,47; Trouvé: C 37,97; H 1,56; N 4,75.

#### 4.1. Détermination des structures

Les données cristallographiques et les paramètres d'enregistrement sont présentés dans le Tableau 1. Le cristal sélectionné, de couleur jaune et de dimensions  $0,20 \times 0,22 \times 0,60 \text{ mm}^3$ , a été monté sur un diffractomètre quatre cercles automatique. Les paramètres de la maille ainsi que la matrice d'orientation ont été obtenus par affinement par moindres carrés des angles définissant 25 réflexions. Les intensités de deux réflexions étalons, mesurées périodiquement pendant l'enregistrement, n'ont montré aucune variation significative. Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été appliquées. Les calculs ont été menés en utilisant

TABLEAU 1. Données cristallographiques

Formule	CrC <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> NF <sub>3</sub>
Masse molaire (g)	313,15
Système cristallin	triclinique
Groupw d'espace	<i>P</i> $\bar{1}$
Z	2
<i>a</i> (Å)	6,682(4)
<i>b</i> (Å)	7,951(3)
<i>c</i> (Å)	11,983(1)
$\alpha$ (°)	88,70(2)
$\beta$ (°)	78,42(3)
$\gamma$ (°)	69,54(4)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	583,5
<i>F</i> (000)	312
<i>D<sub>c</sub></i> (g cm <sup>-3</sup> )	1,78
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) (cm <sup>-1</sup> )	10,03
Diffractomètre	Philips PW1100
Monochromateur	graphite
Radiation	Mo K $\alpha$ (0,71070)
Température (°C)	20
Type de balayage	$\omega/2\theta$
Largeur de balayage (°)	0,9 + 0,34 tan $\theta$
Limites en 2 $\theta$ , deg	4-50
Réflexions mesurées	1978
Réflexions conservées (critère)	1843 ( $I > 3\sigma(I)$ )
<i>R</i>	0,022
<i>R<sub>w</sub></i> <sup>a</sup>	0,024
Paramètre d'ext. second.	39,8 10 <sup>-6</sup>
Schéma de pondération	unité
Nombre de paramètres	193

$$^a R_w = [\sum_i w_i (F_o - F_c)^2 / \sum_i w_i F_o^2]^{1/2}.$$

TABLEAU 2. Coordonnées atomiques pour le composé (écarts standards)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>eq</sub></i>
Cr(1)	0.41548(5)	0.05742(4)	0.22521(3)	0.0331
C(11)	0.5762(3)	0.0758(3)	0.3299(2)	0.0415
O(11)	0.6706(3)	0.0892(3)	0.3978(1)	0.0576
C(12)	0.5218(4)	0.2121(3)	0.1389(2)	0.0430
O(12)	0.5919(3)	0.3106(2)	0.0859(2)	0.0613
C(13)	0.6480(4)	-0.1353(3)	0.1488(2)	0.0442
O(13)	0.7913(3)	-0.2557(2)	0.1001(2)	0.0652
C(1)	0.0807(3)	0.2365(3)	0.2978(2)	0.0353
C(2)	0.1456(3)	0.1009(3)	0.3729(2)	0.0361
C(3)	0.2123(3)	-0.0805(3)	0.3353(2)	0.0385
C(4)	0.2068(3)	-0.1268(3)	0.2230(2)	0.0398
C(5)	0.1585(4)	0.0130(3)	0.1461(2)	0.0417
C(6)	0.0924(3)	0.1938(3)	0.1832(2)	0.0389
O(1)	0.0218(2)	0.4187(2)	0.3333(1)	0.0450
F(1)	-0.3252(2)	0.4933(2)	0.3208(1)	0.0685
F(2)	-0.2415(3)	0.4360(2)	0.4832(1)	0.0691
F(3)	-0.2176(3)	0.6727(2)	0.4024(1)	0.0671
N(1)	0.2559(4)	-0.3004(3)	0.1882(2)	0.0567
C(7)	-0.1881(4)	0.5024(3)	0.3837(2)	0.0479

TABLEAU 3. Distances interatomiques (Å) et principaux angles de liaison (°) pour le composé C

Cr(1)-C(11)	1.846(2)	Cr(1)-O(11)	1.153(2)
Cr(1)-C(12)	1.829(2)	Cr(12)-O(12)	1.162(3)
Cr(1)-C(13)	1.852(2)	Cr(13)-O(13)	1.155(3)
Cr(1)-C(1)	2.199(2)	Cr(1)-C(2)	2.194(2)
Cr(1)-C(3)	2.246(2)	Cr(1)-C(4)	2.353(2)
Cr(1)-C(5)	2.251(2)	Cr(1)-C(6)	2.205(2)
Cr(1)-C(2)	1.395(3)	Cr(1)-C(6)	1.402(3)
Cr(1)-O(1)	1.413(2)	Cr(2)-C(3)	1.408(3)
Cr(3)-C(4)	1.414(3)	Cr(4)-C(5)	1.419(3)
Cr(4)-N(1)	1.357(3)	Cr(5)-C(6)	1.402(3)
O(1)-C(7)	1.342(3)	F(1)-C(7)	1.319(3)
F(2)-C(7)	1.326(3)	F(3)-C(7)	1.316(3)
Cr(12)-Cr(1)-C(11)	87.8(1)	O(11)-Cr(11)-Cr(1)	177.9(2)
Cr(13)-Cr(1)-C(11)	90.9(1)	O(12)-Cr(12)-Cr(1)	178.5(2)
Cr(13)-Cr(1)-C(12)	89.8(1)	O(13)-Cr(13)-Cr(1)	179.1(2)
C(6)-C(1)-C(2)	120.6(2)	O(1)-C(1)-C(2)	120.4(2)
O(1)-C(1)-C(6)	118.8(2)	C(3)-C(2)-C(1)	119.9(2)
C(4)-C(3)-C(2)	120.6(2)	C(5)-C(4)-C(3)	117.9(2)
N(1)-C(4)-C(3)	121.2(2)	N(1)-C(4)-C(5)	120.8(2)
C(6)-C(5)-C(4)	121.2(2)	C(5)-C(6)-C(1)	119.3(2)
C(7)-O(1)-C(1)	116.0(2)	F(1)-C(7)-O(1)	113.0(2)
F(2)-C(7)-O(1)	112.4(2)	F(2)-C(7)-F(1)	107.1(2)
F(3)-C(7)-O(1)	107.7(2)	F(3)-C(7)-F(1)	108.4(2)
F(3)-C(7)-F(2)	108.0(2)		

le programme CRYSTALS [24]. Les facteurs de diffusion et les termes de correction pour la diffusion anormale ont été tirés des Tables internationales [25]. L'atome Cr a été localisé par interprétation de la fonction de Patterson, les autres atomes O, N, F et C par analyse de séries de Fourier successives. L'affinement de leurs coordonnées a été mené en utilisant des facteurs d'agitation thermique anisotropes. Les atomes H ont ensuite été localisés sur une série de Fourier-différence, leurs coordonnées ont été affinées avec une valeur commune du paramètre d'agitation thermique isotrope. L'utilisation de 1843 réflexions (pour lesquelles  $I > 3\sigma(I)$ ) pour 193 paramètres variables a mené à des valeurs des coefficients de fiabilité  $R = 0.022$  et  $R_w = 0.024$ . Les coordonnées atomiques et les  $U_{eq}$  des atomes autres qu'hydrogène sont données dans le Tableau 2. Les principales distances interatomiques et principaux angles de liaison figurent dans le Tableau 3.

## 5. Matériel supplémentaire disponible

Tableaux des coordonnées des atomes d'hydrogène. Tableaux des facteurs d'agitation thermique anisotropes. Tableau des longueurs de liaison C-H et des angles correspondants. Tableau complet des angles de liaison. Listings des facteurs de structure observés et calculés. Le matériel supplémentaire a été déposé au "Cambridge Crystallographic Data Centre".

## Remerciements

Les auteurs remercient le Dr S. Ratton pour les fructueuses discussions qu'ils ont eues avec lui et le CNRS et Rhône-Poulenc pour leurs soutiens financiers en particulier pour l'un d'entre nous: R.K.

## References et notes

- Par exemple: (a) 2-amino-6-trifluorométhoxybenzothiazole, anti-convulsant, anxiolytique: J. Mizoules et al., *Neuropharmacology*, 24 (1985) 767; J. Benavides et al., *Neuropharmacology*, 24 (1985) 1085; Pharmindustrie, Brevet Européen 50.551 (1982); (b) Acide *N*-(7-trifluorométhoxy-4-quinoliny)anthranilique, antipyrétique, analgésique, antiinflammatoire: Synthelabo SA, Brevet Français 2.224.517 (1975); (c) *N*-(2,6-dichlorobenzoyl)-*N'*-[4-(trifluorométhoxy)phényl]urée, insecticide chitinophobe: Bayer AG, Brevets Allemands 2.601.780 (1977) et 2.848.749 (1980); (d) 1-(5-pyrimidyl)-1-[4-(trifluorométhoxy)phényl]isobutanol, régulateur de croissance des plantes: Eli-Lilly Co., Brevet Européen 40.050 (1981).
- C. Wakselman et I. Rico, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 323.
- L.M. Yagupolskii, V.F. Bystrov et E.Z. Utyanskaya, *Proc. Acad. Sci. USSR, Phys. Chem. Sect.*, 135 (1960) 1059.
- W.A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4860.
- W.A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1314.
- W.A. Sheppard, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 1.
- L.M. Yagupolskii, V.F. Bystrov, A.V. Stepanyants et Yu.A. Filalkov, *J. Gen. Chem. USSR*, 34 (1964) 3731.
- I.W. Serfaty, T. Hodgins et E.T. McBee, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 2651.
- R.W. Taft, E. Price, I.R. Fox, I.C. Lewis, K.K. Andersen et G.T. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3146.
- D.R. Eaton et W.A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1310.
- R.W. Taft, E. Price, I.R. Fox, I.C. Lewis, K.K. Andersen et G.T. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 709.
- R.T.C. Brownlee, R.E.J. Hutchinson, A.R. Katritzky, T.T. Tidwell et R.D. Topsom, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1757.
- R.T.C. Brownlee, P.J.Q. English, A.R. Katritzky et R.D. Topsom, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 557.
- W.A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 2410.
- J. Hine, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4877.
- A.E. Lutsikii, L.M. Yagupolskii et S.A. Volchenok, *J. Gen. Chem. USSR*, 34 (1964) 2749.
- A.D. Baker, D.P. May et D.W. Turner, *J. Chem. Soc. B*, (1968) 22.
- A.E. Lutsikii, L.M. Yagupolskii et E.M. Obukhova, *J. Gen. Chem. USSR*, 34 (1964) 2663.
- A. Anderson, Friedel-Crafts alkylation with vinyl trifluoromethane sulfonates, Ph.D. thesis, University of Utah, 1977 (Univ. Microfilms International 77-20,316 (Ann Arbor, Michigan)).
- F.E. Herkes, *J. Fluorine Chem.*, 9 (1977) 113.
- S.V. Sereda, M.Yu. Antipin, T.V. Timofeeva, Yu.T. Strutchkov et S.V. Chelijaenko, *Kristallografiia*, 32 (5) (1987) 1165.
- (a) J.C. Boutonnet, L. Mordenti, O. Le Martret et G. Precigoux, *J. Organomet. Chem.*, 221 (1981) 147; (b) J.C. Boutonnet, J. Levisalles, E. Rose, G. Precigoux, C. Courseille et N. Platzler, *J. Organomet. Chem.*, 255 (1983) 317; (c) J.C. Boutonnet, J. Levisalles, F. Rose-Munch, E. Rose, G. Precigoux et F. Leroy, *J. Organomet. Chem.*, 290 (1985) 153; (d) J. Levisalles, F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra, J. Garcia-Oricain, Y. Jeannin et F. Robert, *J. Organomet. Chem.*, 328 (1987) 109; (e) F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra et C. Bois, *J. Organomet. Chem.*, 363 (1989) 103; (f) A. Alexakis, P. Mangeney, I. Marek, F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra, F. Robert, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 8288; (g) F. Rose-Munch, R. Khourzom, J.P. Djukic et E. Rose, *J. Organomet. Chem.*, 456 (1993) C8; (h) J.P. Djukic, F. Rose-Munch, E. Rose and Y. Dromzee, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 6434.
- C.A.L. Mahaffy et P.L. Pauson, *Inorg. Synth.*, 19 (1979) 154.
- D.J. Watkin, J.R. Carruthers et P.W. Betteridge, *Crystals User Guide*, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, UK, 1986.
- International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, UK, 1974.