

LE PROBLEME DE LA CONJUGAISON A TRAVERS UN ATOME DE SILICIUM π -LIE DANS LES SYSTEMES SILA-2 BUTADIENIQUES

G. BERTRAND, G. MANUEL, et P. MAZEROLLES*

Laboratoire des Organométalliques, Université Paul-Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cédex, France

et

G. TRINQUIER

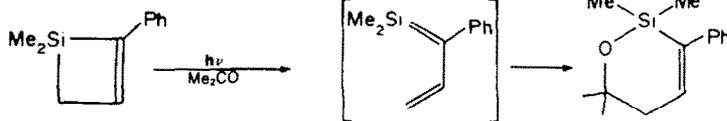
Laboratoire de Physique Quantique, Université Paul-Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cédex, France

(Received in France 5 September 1980)

Résumé—Nous avons étudié le comportement chimique de silabutadiènes formés transitoirement par thermolyse ou par photolyse de divers vinyl-1 silacyclobutanes vis-à-vis de composés hydroxylés de différents pKa. La nature des produits caractérisés lors de la co-thermolyse des cycles siliciés avec le phénol est compatible avec deux mécanismes, l'un par silacyclobutène-1, l'autre mettant en jeu un ion silicénium allylique. Dans l'une ou l'autre de ces hypothèses mécanistiques, les sila-2 butadiènes ont le comportement d'un système conjugué puisqu'ils conduisent soit à des cycloadditions [2+2] soit à des additions électrophiles (1,2) et (1,4). Cette conclusion a été corroborée par le calcul des énergies de délocalisation du butadiène et du sila-2 butadiène.

Abstract—The chemical behaviour of sila-2 butadienes, formed as transient intermediates either by thermolysis or by photolysis of various 1-vinylsilacyclobutanes, was studied with respect to hydroxylated compounds of different pKa values. Two mechanisms can explain the nature of the products obtained on the co-thermolysis of the cyclic compounds with phenol, one with 1-silacyclobut-1-ene intermediate and the other involving an allylic silicenium cation. In both hypothetical mechanisms, the 2-silabutadienes behave as a conjugated system since they lead either to [2+2] cycloaddition or to (1,2)- and (1,4)-electrophilic addition. This evidence for a conjugation phenomenon through a silicon atom is supported by the calculation of the delocalisation energies of butadiene and 2-silabutadiene.

Si les silaéthylènes ont fait l'objet de nombreuses études,^{1,2} on ne trouve dans la littérature qu'un nombre restreint de publications concernant la réactivité d'entités où le motif Si=C est en α d'une double liaison C=C. Ainsi, Weber³ a décrit la réaction d'addition [2+4] de la diméthylcétone sur le phényl-2 diméthyl-1,1 sila-1 butadiène-1,3:



Il nous a paru intéressant d'étudier le phénomène de délocalisation à travers un atome de silicium π -lié dans un système sila-2 butadiénique.⁴ Notons que le silabenzène ne peut présenter un caractère aromatique que si le silicium transmet la conjugaison. Dans ce but, nous avons étudié la nature des produits obtenus lors de l'addition de composés hydroxylés de différents

pKa sur des intermédiaires réactionnels renfermant le motif C=Si-C=C. Cette approche chimique a été complétée par une étude théorique. Pour effectuer les calculs quantiques, nous avons utilisé la méthode des pseudopotentiels.¹⁷ Le détail de ces calculs fera l'objet d'une publication séparée et nous nous bornerons ici à en donner les principales conclusions.

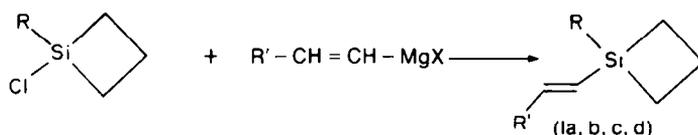


Ces deux exemples tendent à prouver que le motif sila-1 butadiénique a le comportement d'un système conjugué.

Synthèse et réactivité des sila-2 butadiènes
La thermolyse en phase gazeuse et la photolyse en phase liquide des dialkyl-1,1 (ou diaryl-1,1) silacyclobutanes sont des méthodes reconnues^{8,9} de formation d'intermédiaires silaéthyléniques. La fragmentation des vinyl-1 silacyclobutanes doit donc conduire à l'enchaînement C=Si-C=C recherché.

Ces composés silacyclobutaniques ont été préparés en faisant réagir un organomagnésien vinylique sur les chloro-1 silacyclo-

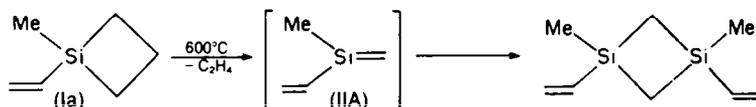
butanes correspondants:



	R	R'	Rdt. (%)
(I a)	Me	H	24
(I b)	Me	Me	64
(I c)	Me	Ph	75
(I d)	Ph	H	75

Les composés (Ib, c et d) sont nouveaux; seul, le composé (Ia) est décrit dans la littérature (Rdt 10%).¹⁰

La thermolyse de (Ia) conduit à l'intermédiaire réactionnel (IIa) qui, en l'absence d'agent de piégeage, se dimérise en donnant le divinyl-1,3 diméthyl-1,3 disila-1,3 cyclobutane:¹¹



Nous avons vérifié que dans les mêmes conditions, le phényl-1 vinyl-1 silacyclobutane (Id) conduit au disilacyclobutane correspondant. Remarquons que la photolyse des vinyl-1 silacyclobutanes (I) ne permet pas la caractérisation des disilacyclobutanes correspondants mais donne des polymères.

Nous avons effectué la thermolyse et la photolyse des cycles α -éthyléniques (I) en présence d'alcools et de phénol qui sont des agents de piégeage classiques des doubles liaisons silicium-carbone.

La co-thermolyse de (I) à 600°C, en phase gazeuse, avec le phénol, conduit aux produits (III) et (IV), alors qu'en présence de méthanol, seul le produit de type (III) a pu être caractérisé. Par contre, la réaction de photolyse en phase liquide à 2537 Å est univoque, quel que soit le composé hydroxylé envisagé (Schéma 1).

Les pourcentages relatifs de (III) et (IV) sont consignés dans le tableau.

Nous avons vérifié que l'on n'obtenait pas le produit (IV) en pyrolysant le composé (III) en présence d'un gros excès de phénol dans les conditions de thermolyse habituelles. Ce résultat exclut, d'une part, l'existence d'un

équilibre (III) \rightleftharpoons (V) et, d'autre part, une réaction de substitution directe du groupe éthylénique par un groupe phénoxy (Schéma 2).

Par ailleurs, nous avons caractérisé une quantité équimoléculaire de styrène et de $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OPh})_2$ lors de la thermolyse du méthyl-1 styryl-1 silacyclobutane (Ic) en présence de phénol (éqn 1).

Hypothèses mécanistiques

Nous allons exposer les différentes hypothèses mécanistiques permettant de rationaliser la formation des produits (III) et (IV).

Mécanismes concertés à 4 et 6 centres. Le produit (III) peut résulter de l'addition 1-2 des composés hydroxylés

Tableau. Pourcentages relatifs des produits (III) et (IV) obtenus lors des co-pyrolyses et des co-photolyses des silacyclobutanes (I) avec les alcools et le phénol

		(IIIa)	(IVa)	(IIIb)	(IVb)	(IIIc) ^a	(IVc) ^a	(IIId)	(IVd)
thermolyse ^e	MeOH	100	0			100	0	100	0
	PhOH	60	40		<i>b</i>	70	30	70	30
photolyse ^f	R''OH ^c	<i>d</i>		100	0	100	0	100	0

^bLa photolyse du trans styryl-1 méthyl-1 silacyclobutane conduit à un mélange *cis/trans* = 30/70. En présence d'alcool, on obtient les diméthyl styryl alcoxy silanes dans un rapport *cis/trans* = 35/65. ^bLa présence d'hydrogènes allyliques induit une décomposition thermique complexe. ^cR'' = Me, Ph, $(\text{CF}_3)_2\text{CH}$, CF_3CH_2 . ^dAucun produit volatil n'est détecté par chromatographie en phase gazeuse. ^eLes rendements de la thermolyse, déterminés en CPV avec des références internes, sont de l'ordre de 60% avec MeOH et 75% avec PhOH. ^fLes rendements de la photolyse sont de l'ordre de 80% (CPV avec références internes).

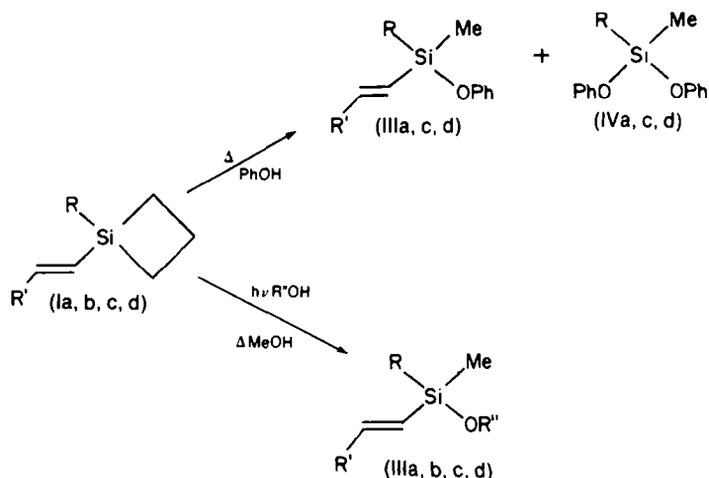


Schéma 1. Thermolyse et photolyse des silacyclobutanes (I) en présence d'alcool ou de phénol.

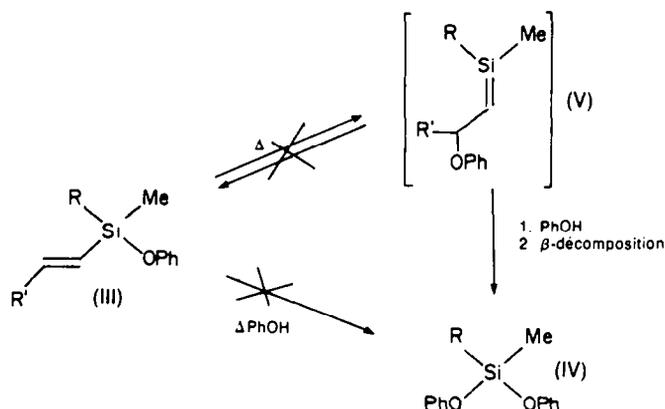
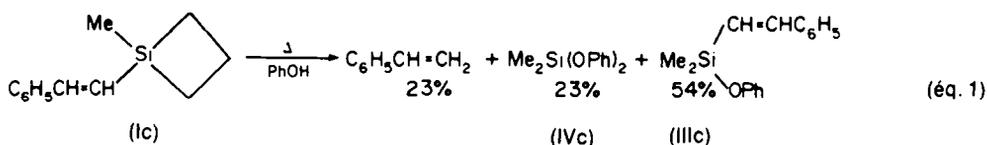


Schéma 2. Co-thermolyse di (III) avec le phénol.



sur les sila-2 butadiènes (II) formés transitoirement, selon un mécanisme concerté à 4 centres déjà envisagé par Sommer¹² lors du piégeage des silaéthylènes par les alcools (éqn 2).

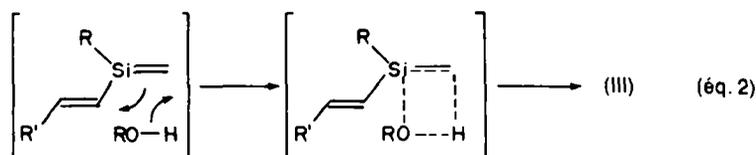
Pour rendre compte du produit (IV) obtenu dans le seul cas de la thermolyse des silacyclobutanes (I) en présence de phénol, on peut proposer un mécanisme concerté à 6 centres conduisant à l'intermédiaire (V) selon l'éqn (3). L'entité (V) réagirait sur une nouvelle molécule de phénol selon le mécanisme concerté à 4 centres précédemment envisagé pour conduire au composé (VI). La β-décomposition de ce composé phénoxyté donnerait alors le dérivé (IV)¹³ (éqn 4).

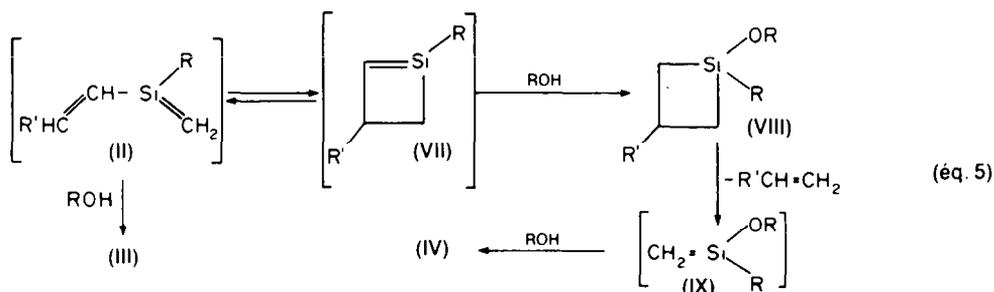
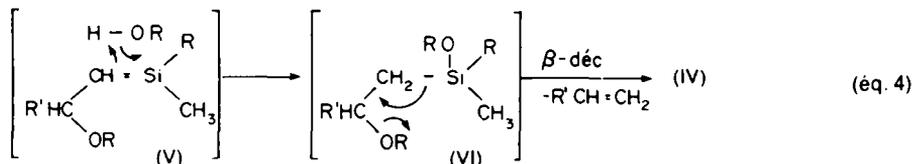
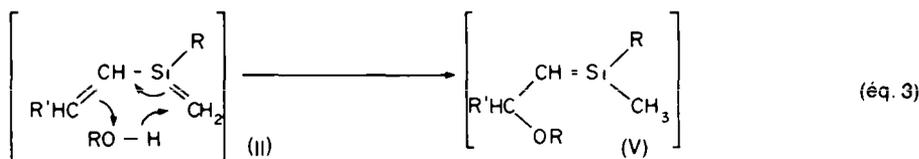
Cependant, dans cette hypothèse, le type d'alcool utilisé

(MeOH ou PhOH) ne devrait pas jouer sur la nature des produits formés. On peut donc exclure un tel mécanisme concerté à 6 centres.

Mécanisme par silacyclobutène. Pour expliquer la formation de (III) et (IV) lors de la thermolyse avec le phénol, on peut également envisager l'existence d'un équilibre silabutadiène (II) \rightleftharpoons silacyclobutène (VII), par analogie avec les travaux de Sakurai¹⁴ et Block.¹⁵

Dans cette hypothèse, (II) donne (III) selon l'éqn (2) et (VII) conduit à (IV) par l'intermédiaire de (VIII) et (IX) (éqn 5). Ce mécanisme rend compte également de la formation équimoléculaire de $\text{PhCH}=\text{CH}_2$ et de $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OPh})_2$ lors de la thermolyse de (Ic) en présence de phénol (éqn 1). Les différences observées lorsque l'on





passage du méthanol au phénol résideraient dans la différence de nucléophilie entre MeO^- et PhO^- . MeO^- très nucléophile attaquerait (II) avant que celui-ci ne se transforme en (VII), conduisant ainsi de façon univoque à (III).

Mécanisme par ion silicénium. Dans cette hypothèse, le proton issu du phénol attaque le carbone sp_2 de la double liaison $\text{Si}=\text{C}$ et entraîne la formation d'un ion silicénium allylique (éqn 6). L'attaque subséquente de l'ion Si^+ par l'anion phénoxy donne le produit (III) (éqn 7) alors que l'attaque de l'ion carbénium conduit au silaéthylène (V) (éqn 8).

Ce mécanisme permet également d'expliquer les résultats décrits dans l'éqn (1).

Les différences observées entre le phénol et le méthanol proviendraient dans cette hypothèse, de la différence d'acidité entre ces deux composés hydroxylés. Il est reconnu que le phénol présente une acidité très supérieure à celle du méthanol.¹⁶ Cette propriété permet d'expliquer la protonation du système sila-2 butadiénique dans le seul cas du phénol (éqn 6).

La fixation de H^+ sur le carbone 1 est confortée par la répartition des charges π déterminée par le calcul théorique⁷ (Fig. 1).

L'ion silicénium allylique (X) qui résulte de cette protonation peut alors interagir avec l'anion phénoxy selon les éqns (6) et (7). La forte dissymétrie dans la répartition des charges, établie par le calcul, doit exclure l'attaque équiprobable sur l'atome de silicium et sur l'atome de carbone 4 (Fig. 2).

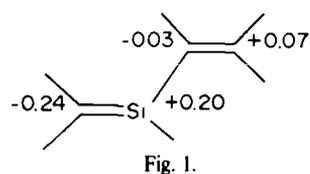


Fig. 1.

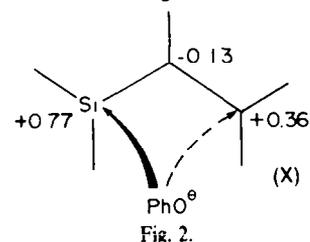
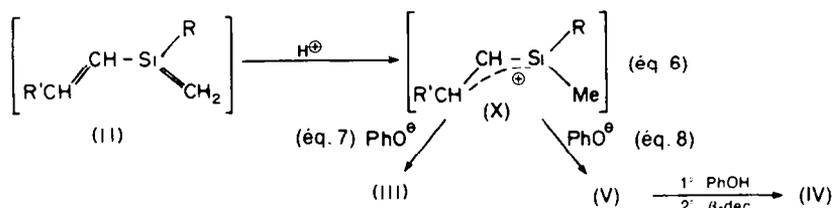


Fig. 2.

Compte tenu de la réactivité élevée des espèces en présence, cation silaallylique (X) et anion phénoxy, on peut prévoir qu'il n'existe aucune barrière énergétique à la formation des produits (III) et (IV) en phase gazeuse. Par contre, en phase liquide, les énergies thermodynamiques des produits finaux, non polaires, restent inchangées mais la solvation des ions PhO^- et $[\text{Me} > \text{Si} \cdots \text{CH} \cdots \text{CHR}]^+$ stabilisent fortement l'état initial. De ce fait, une barrière peut apparaître sur le chemin réactionnel correspondant à l'addition nucléophile sur le carbone 4 peu chargé, alors que la barrière reste négligeable pour l'attaque du silicium très positif. En effet, l'attraction électrostatique est suffisante, dans le second cas, pour écarter les molécules de solvant (Figure 3).



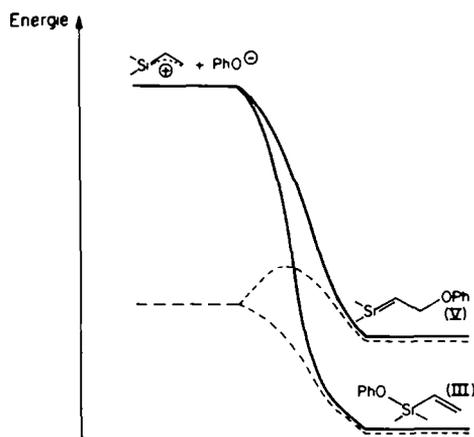
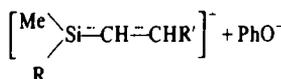


Fig. 3. Représentation qualitative de la réaction



(traits pleins: phase gazeuse; traits pointillés: phase liquide).

CONCLUSION

Les résultats expérimentaux enregistrés lors de cette étude peuvent être rationalisés par deux mécanismes, l'un faisant intervenir un silacyclobutène, l'autre un ion silicénium allylique. La différence essentielle qui existe entre ces deux mécanismes réside dans le fait que l'on prend en compte la nucléophilie de l'anion RO^- dans le premier cas, alors que l'on considère l'acidité du composé hydroxylé ROH dans le second.

Quel que soit le mécanisme retenu, les résultats expérimentaux montrent qu'un sila-2 butadiène a le comportement d'un système conjugué. En effet, le système sila-2 butadiénique donne lieu à des additions électrophiles (1, 2) et (1,4) (mécanisme par ion silicénium) ou bien à une cycloaddition [2 + 2] (mécanisme par silacyclobutène).

Une étude théorique récente⁷ met également en évidence une délocalisation notable dans le sila-2 butadiène.

PARTIE EXPERIMENTALE

Synthèse des vinyl-1 silacyclobutanes (I)

(a) *Méthyl-1 vinyl-1 silacyclobutane (Ia)*. Une solution de THF contenant 0,25 mole de bromure de vinylmagnésium est ajoutée goutte à goutte à 0,15 mole de méthyl-1 chloro-1 silacyclobutane dans du THF, à 0°C, sous agitation magnétique. L'addition terminée, on laisse le mélange à la température ambiante pendant 24 hr. Après hydrolyse, extraction à l'éther et évaporation des solvants, on distille 4 g de (Ia): Rdt = 24%; Eb.: 42°C/85 mm Hg; RMN(CCl_4): singulet à 0,20 ppm (MeSi), massif à 1,1 ppm (CH_2SiCH_2), massif à 1,7 ppm (SiCH_2CH_2), massif à 5,95 ppm ($\text{CH}=\text{CH}_2$).

(b) *Méthyl-1 propényl-1 silacyclobutane (Ib)*. A une solution dans du THF de méthyl-1 chloro-1 silacyclobutane (0,10 mole) maintenue à 0°C, on ajoute goutte à goutte 0,20 mole de *cis* et *trans* bromure de propénylmagnésium dans du THF. Après les traitements habituels, on distille 8 g de (Ib). Rdt: 64%; Eb.: 72°C/70 mm Hg; RMN(CCl_4): singulet à 0,40 ppm (MeSi), massif à 1,1 ppm (CH_2SiCH_2), massif à 1,95 ppm ($\text{CH}_3-\text{C}_{sp2}$ et SiCH_2CH_2), massif à 6,0 ppm ($\text{CH}=\text{CH}$ *cis* et *trans*).

(c) *Méthyl-1 β -styril-1 silacyclobutane (Ic)*. Le magnésien du bromure de β -styrilyle (*trans*) (0,15 mole) préparé à 0°C dans 400 ml de THF est ajouté goutte à goutte à 0,10 mole de méthyl-

chloro-1 silacyclobutane dans 100 ml de THF à 0°C. Après les traitements habituels, on distille 14 g de (Ic). Rdt.: 75%; Eb.: 110-115°C/5 mm Hg; RMN (CCl_4): singulet à 0,40 ppm (MeSi), massif à 1,1 ppm (CH_2SiCH_2), massif à 2,1 ppm (SiCH_2CH_2), système AB à 6,35 et 6,85 ppm, $J_{AB} = 18$ Hz ($\text{CH}=\text{CH}_b$ *trans*), massif à 7,1 ppm (C_6H_5).

(d) *Phényl-1 vinyl-1 silacyclobutane (Id)*. Une solution de THF contenant 0,12 mole de bromure de vinylmagnésium est ajoutée goutte à goutte à 0,10 mole de phényl-1 chloro-1 silacyclobutane dans du THF à 20°C. Après traitements habituels, on distille 13 g de (Id). Rdt.: 75%; Eb.: 74°C/0,2 mm Hg; RMN (CCl_4): massif à 1,15 ppm (CH_2SiCH_2), massif à 2,05 ppm (SiCH_2CH_2) massif à 6,0 ppm ($\text{CH}=\text{CH}_2$) et massifs à 7,25 et 7,45 ppm (C_6H_5).

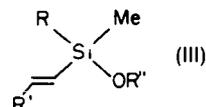
Formation et piégeage des sila-2 butadiènes

(a) *Photolyse*. Une solution benzénique contenant 100 mg de silacyclobutane (I) et un excès de 10% d'alcool ou de phénol est irradiée à 2537 Å sous atmosphère d'azote pendant environ 16 hr. Après évaporation du solvant, le spectre de RMN et les temps de rétention en chromatographie gazeuse sont comparés avec ceux d'échantillons de produits (III) préparés par une autre voie. La photolyse ne conduit pas à une quantité suffisante de (IV) pour être détectée par chromatographie gazeuse analytique.

(b) *Pyrolyse*. Les pyrolyses ont été effectuées dans un tube de Pyrex vertical de 40 cm de long, rempli de morceaux de Pyrex. La solution (0,1 molaire de (I) dans du benzène avec un large excès d'agent de piégeage) est injectée avec une pompe Precidor. La sortie de la colonne est connectée avec un piège à 0°. Le débit d'azote est ajusté à 0,5 ml/sec. pendant que la colonne de pyrolyse est maintenue à 600°. Les produits volatils sont distillés et séparés par chromatographie préparative (Varian Aerograph Model 720; colonne SE 30, 20 pieds). Les temps de rétention et les spectres RMN ^1H ont été comparés avec ceux d'échantillons de produits (III) et (IV) préparés par une autre méthode. Les pourcentages relatifs des produits (III) et (IV) sont donnés dans le Tableau.

Synthèse des échantillons de référence de type (III)

Les produits (III) ont été préparés en ajoutant au chlorure correspondant un solution pentanique d'alcool ou de phénol en quantité stoechiométrique en présence d'un léger excès d'ammine (triéthylamine ou quinquoline). On laisse sous agitation une nuit.

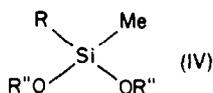


on filtre, évapore le solvant et distille. (IIIa) $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{H}$: $\text{R}'' = \text{Me}$: Eb.: 70°C/760 mm Hg; RMN (CCl_4): singulet à 0,10 ppm, (Me_2Si), singulet à 3,40 ppm (OMe), multiplet à 6,0 ppm ($\text{CH}=\text{CH}_2$). $\text{R}'' = \text{Ph}$: Eb.: 87°C/20 mm Hg; RMN (CCl_4): singulet à 0,20 ppm (Me_2Si), multiplet à 6,0 ppm ($\text{CH}=\text{CH}_2$), massif à 7,0 ppm (C_6H_5). (IIIb) $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$: $\text{R}'' = \text{Me}$: RMN (CCl_4 singulet à 0,30 ppm (Me_2Si), singulet élargi à 1,95 ppm ($\text{CH}_3-\text{C}_{sp2}$), singulet à 3,50 ppm (OMe), massif à 6,0 ppm ($\text{CH}=\text{CH}$ *cis* et *trans*). $\text{R}'' = \text{CH}_2\text{CF}_3$: RMN (CCl_4): singulet à 0,30 ppm (Me_2Si), singulet élargi à 1,95 ppm ($\text{CH}_3-\text{C}_{sp2}$), quadruplet à 3,75 ppm (OCH₂), massif à 6,05 ppm ($\text{CH}=\text{CH}$ *cis* et *trans*). $\text{R}'' = \text{CH}(\text{CF}_3)_2$: RMN (CCl_4): singulet à 0,40 ppm (Me_2Si), singulet élargi à 1,95 ppm ($\text{CH}_3-\text{C}_{sp2}$), septuplet à 4,25 ppm (OCH), massif à 6,0 ppm ($\text{CH}=\text{CH}$ *cis* et *trans*). $\text{R}'' = \text{Ph}$: RMN (CCl_4): singulet à 0,40 ppm (Me_2Si), singulet élargi à 1,95 ppm ($\text{CH}_3-\text{C}_{sp2}$), massif à 6,10 ppm ($\text{CH}=\text{CH}$ *cis* et *trans*), massif à 7,10 ppm (OC_6H_5). (IIIc) $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{Ph}$: $\text{R}'' = \text{Me}$: Eb.: 140°C/25 mm Hg; RMN (CCl_4): singulet à 0,30 ppm (Me_2Si), singulet à 3,5 ppm (OMe), système AB à 6,20 et 6,95 ppm, $J_{AB} = 19$ Hz ($\text{CH}=\text{CH}$ *trans*), massif à 7,25 ppm (C_6H_5). $\text{R}'' = \text{CH}_2\text{CF}_3$: Eb.: 83°C/0,3 mm Hg; RMN (CCl_4): singulet à 0,25 ppm (Me_2Si), quadruplet à 3,75 ppm (OCH₂), système AB à 6,15 et 6,85 ppm, $J_{AB} = 19$ Hz ($\text{CH}=\text{CH}$ *trans*), massif à 7,10 ppm (C_6H_5). $\text{R}'' = \text{CH}(\text{CF}_3)_2$: Eb.: 130°C/23 mm Hg; RMN (CCl_4): singulet à 0,40 ppm (Me_2Si), septuplet à 4,3 ppm (OCH), système AB à 6,20 et 7,0 ppm, $J_{AB} = 18$ Hz ($\text{CH}=\text{CH}$

trans), massif à 7,20 ppm (C₆H₅). R" = Ph: Eb.: 145°/1,5 mm Hg; RMN (CCl₄): singulet à 0,35 ppm (Me₂Si) système AB à 6,4 et 7,0 ppm, J_{AB} = 19 Hz (CH=CH *trans*), massif à 7,2 ppm (C₆H₅ et OC₆H₅). (IIIId) R = Ph, R'H: R" = Me: Eb.: 89°/15 mm Hg; RMN (CCl₄): singulet à 0,40 ppm (MeSi) et à 3,40 ppm (OMe), massif à 6,10 ppm (CH=CH₂), massif à 7,35 ppm (C₆H₅). R" = CH₂CF₃: Eb.: 112°/34 mm Hg; RMN (CCl₄): singulet à 0,40 ppm (MeSi), quadruplet à 3,85 ppm (OCH₂), massif à 6,0 ppm (CH=CH₂) massif à 7,3 ppm (C₆H₅). R" = CH(CF₃)₂: Eb.: 100°/24 mm Hg; RMN (CCl₄): singulet à 0,55 ppm (MeSi), septuplet à 4,20 ppm (OCH) massif à 6,0 ppm (CH=CH₂), massif à 7,3 ppm (C₆H₅). R" = Ph: Eb.: 125°/0,1 mm Hg; RMN (CCl₄): singulet à 0,45 ppm (MeSi), multiplet à 6,15 ppm (CH=CH₂), massif à 7,3 ppm (C₆H₅ et OC₆H₅).

Synthèse des échantillons de référence de type (IV)

Les produits (IV) ont été préparés en ajoutant au dichlorure correspondant, une solution pentanique de deux moles d'alcool correspondant, en présence de 10% d'excès de triéthylamine (ou de quinoléine). On laisse sous agitation une nuit, évapore les solvants et distille. R = R" = Me.: Eb.: 75°/760 mm Hg; RMN



(CCl₄): singulets à 0,10 ppm (Me₂Si) et à 3,50 ppm (OMe). R = Me, R" = Ph: Eb.: 104°/0,8 mm Hg; RMN (CCl₄): singulet à 0,25 ppm (Me₂Si), massif à 7,0 ppm (OC₆H₅). R = Ph, R" = Me: Eb.: 202°/760 mm Hg; RMN (CCl₄): singulets à 0,20 ppm (MeSi) et 3,50 ppm (OMe), massif à 7,25 ppm (C₆H₅). R = Ph, R" = CH₂CF₃: Eb.: 180°/760 mm Hg; RMN (CCl₄): singulet à 0,40 ppm (MeSi), quadruplet à 3,95 ppm (OCH₂), massif à

7,40 ppm (C₆H₅). R = Ph, R" = CH(CF₃)₂: Eb.: 104°/30 mm Hg; RMN (CCl₄): singulet à 0,65 ppm (MeSi), septuplet à 4,35 ppm (OCH), massif à 7,35 ppm (C₆H₅). R = R" = Ph: Eb.: 155°/0,1 mm Hg; RMN (CCl₄): singulet à 0,50 ppm (MeSi), massif à 7,35 ppm (C₆H₅ et OC₆H₅).

REFERENCES

- ¹L. E. Gusef'nikov et N. S. Nametkin, *Chem. Rev.* **79**, 529 (1979).
- ²G. Bertrand, G. Trinquier et P. Mazerolles, *Organometal, Chem. Libr.* sous presse.
- ³P. B. Valkovich et W. P. Webber, *Tetrahedron Lett.* 2153 (1975).
- ⁴T. J. Barton et D. S. Banasiak, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5199 (1977).
- ⁵T. J. Barton et G. T. Burns, *Ibid.* **100**, 5246 (1978).
- ⁶G. Bertrand, G. Manuel et P. Mazerolles, *Tetrahedron Lett.* 2149 (1978).
- ⁷G. Trinquier et J. P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* sous presse.
- ⁸N. S. Nametkin, L. E. Gusef'nikov, V. M. Vdovin, P. L. Grinberg, V. I. Zav'yalov et V. D. Oppengeim, *Dokl. Akad. Nauk. SSR* **171**, 630 (1966).
- ⁹P. Boudjouk et L. H. Sommer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 54 (1973).
- ¹⁰N. S. Nametkin, V. M. Vdovin, P. L. Grinbeg et E. D. Babich, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **161**, 358 (1965).
- ¹¹R. L. Ushakova, Ph.D. Thesis, Institute of Petrochemical Synthesis, Moscow (1972).
- ¹²R. D. Bush, C. M. Golino, D. N. Roark et L. H. Sommer, *J. Organometal. Chem.* **59**, C17 (1973).
- ¹³W. K. Musker et G. L. Larson, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 514 (1969).
- ¹⁴Y. Nakadaira, S. Kanouchi et H. Sakurai, *Ibid.* **96**, 5621 (1974).
- ¹⁵E. Block et L. K. Revelle, *Ibid.* **100**, 1630 (1978).
- ¹⁶J. E. Bartmess, J. A. Scott et R. T. McIver, Jr., *Ibid.* **101**, 6046 (1979).
- ¹⁷J. C. Barthelat, Ph. Durand et A. Serafini, *Molec. Phys.* **33**, 159 (1977).