

## CONTRIBUTION A L'ETUDE DES METALLOCENES—XXIII

REACTIONS D'ECHANGE DE LIGANDS ENTRE LES  
ARENES ET LES DERIVES FERROCENIQUES COMPORTANT  
EN  $\alpha$  UN OU DEUX SUBSTITUANTS COMPLEXES PAR LE  
CHLORURE D'ALUMINIUM†

D. ASTRUC\* et R. DABARD

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, E.R.A. C.N.R.S. No. 477, Université de Rennes,  
35031 Rennes-Cedex, France

(Received in France 20 June 1975; Received in the UK for publication 26 August 1975)

**Abstract**—One or two unsaturated groups complexed by  $\text{AlCl}_3$  and conjugated with the cyclopentadienyl(s) drastically change the nature of ligand exchange reactions of ferrocenes. The reactivity of ketone, aldehyde, alcohol, acid, ester and oxime groups has been examined; simple and double ligand exchange is shown to occur together with transformations of the functional groups, providing a route to new polynuclear cations.

L'étude du mécanisme de la réaction d'échange de ligands entre le ferrocène et le benzène en présence de  $\text{AlCl}_3$  montre que l'évolution de cette réaction est très sensible aux divers modes de complexation du dérivé ferrocénique par  $\text{AlCl}_3$ .<sup>2</sup> Aussi la présence d'un ou deux groupements fonctionnels conjugués avec le noyau ferrocénique et complexables par  $\text{AlCl}_3$  est *a priori* susceptible de modifier sensiblement sa réactivité. En effet les complexes ainsi formés avec  $\text{AlCl}_3$  ont une structure voisine de celle des cations  $\alpha$ -ferrocénylcarbonium<sup>3,4</sup> dont la stabilité particulière, due à la présence du métal en  $\beta$  du centre positif, est bien connue.<sup>5,6</sup> Cependant une entité ferrocénique purement cationique n'est pas propice à l'échange de ligand catalysé par  $\text{AlCl}_3$ .<sup>2</sup> Ainsi le poids de la forme limite  $\text{Fc}^+\text{R}(\text{OAlCl}_3)^-$  dans la structure du complexe  $\text{FcCOR}:\text{AlCl}_3$  le long du chemin réactionnel doit déterminer en grande partie l'évolution de celui-ci. En effet le complexe peut, selon sa structure, conduire à une réaction parasite avant l'échange de ligand ou au contraire avoir une ou deux liaisons métal-ligand suffisamment affaiblies pour se couper avant toute réaction parasite.

## RESULTATS

## L'acétylferrocène. La réactivité de l'acétylferrocène

†Certains résultats de ce mémoire ont fait l'objet d'une note préliminaire.<sup>1</sup>

varie sensiblement suivant les conditions opératoires. (Schéma 1, Tableau 1).

Avec le benzène à 80°C, on obtient essentiellement les cations résultant de l'échange d'un seul ligand (cycle libre 80%, cycle substitué 20%); ce résultat correspond avec celui de Nesmeyanov *et al.*<sup>7,8</sup> Mais à la différence de ces auteurs, nous observons une réaction quantitative. La comparaison de ce résultat à ceux observés avec le ferrocène et ses dérivés alkylés (rendements de 20 à 32%,<sup>7-10</sup>) permet de constater que le groupement acétyle favorise très sensiblement la réaction. On observe en outre la formation de 5% d'un sel dans lequel le carbonyle s'est condensé avec deux molécules d'arène.

Dans le toluène à 110°C, on obtient parallèlement à la réaction précédente 10% de dication  $[(\pi\text{-toluène})_2\text{Fe}]^{2+}$  résultant de l'échange des deux ligands. Cette proportion augmente avec la température de réaction. Elle atteint 50% dans le mésitylène à 150°C et 90% avec le durène dans la décaline à 190°C. A partir de 150°C, le groupement acétyle est réduit ou condensé avec deux molécules d'arène.

Parallèlement aux sels isolés à l'état d'hexafluorophosphates à partir des phases aqueuses après hydrolyse, on recueille dans les phases organiques des goudrons solubles dans l'éther. L'analyse centésimale et la RMN<sup>1</sup>H des différentes fractions des polymères révèle la présence d'arènes et de cyclopentylènes dans la proportion 1 : 1. La formation de ces polymères résulte des polymérisations et

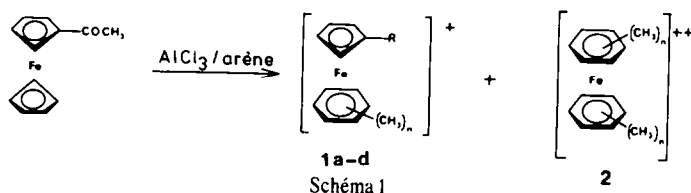


Tableau 1.

Arène (réaction à reflux)	Rdt total (%)	% total de 1	R = H 1a	COCH <sub>3</sub> 1b	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 1c	CAr <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 1d	2 2
Benzène	90	100	20	75	0	5	0
Toluène	85	90	15	65	0	10	10
Mésitylène	80	50	10	5	25	10	50
Durène (décaline)	75	10	2	0	5	3	90

polycondensations des noyaux cyclopentadiéniques chassés. Ils sont aussi produits dans toutes les autres réactions mettant en jeu des acylferrocènes.

En l'absence d'arène et en prenant comme solvant le nonane ou la décane, les acylferrocènes sont également dégradés mais ces polymères ne sont pas formés.

**Le benzoylferrocène.** (Schéma 2). Le benzoylferrocène réagit quasi-quantitativement dans le benzène à 80°C pour subir l'échange du cycle libre, tandis que dans le mésitylène à 145°C, on obtient essentiellement le dication 2:  $[(\pi\text{-mésitylène})_2\text{Fe}]^{2+}$ .

benzène qu'avec le mésitylène. De plus la réaction se poursuit par condensation du carbonyle avec deux molécules d'arène.

Tableau 2.

ArH	Température de réaction	3 (A = 0)	3 (A = Ar <sub>2</sub> )
Benzène	80°C	50%	50%
Mésitylène	145°C	10%	90%

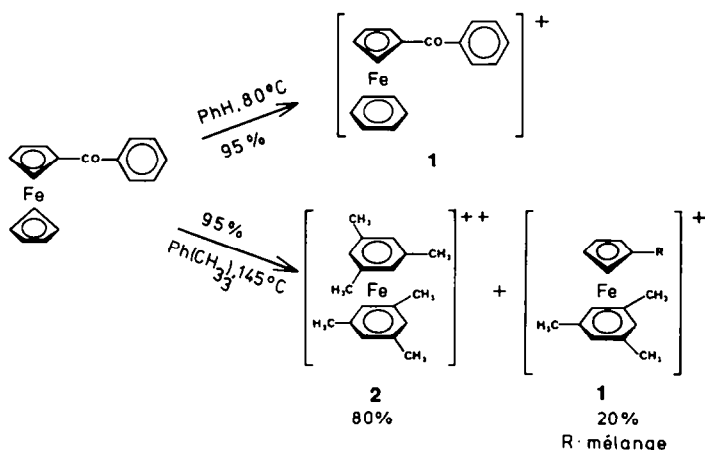


Schéma 2.

**Le formylferrocène.** (Schéma 3). L'aldéhyde du ferrocène subit l'échange du cycle libre à 80°C dans le benzène avec réduction totale du groupement fonctionnel tandis que la réaction dans le mésitylène à 150°C produit deux cations.

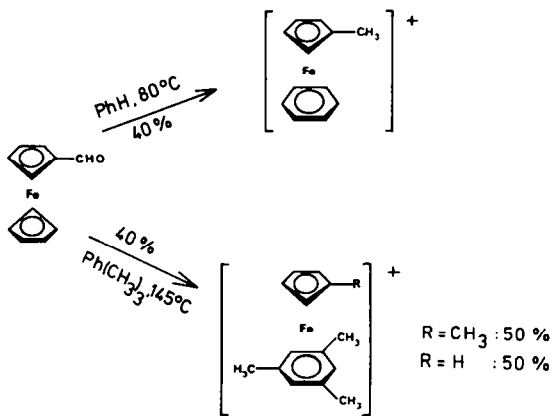


Schéma 3.

**Le ferrocénoylferrocène.** (Schéma 4, tableau 2). Les deux cycles libres sont échangés aussi bien avec le

**Oxime de l'acétylferrocène.** (Schéma 5). Contrairement à ce que l'on pouvait attendre *a priori*, on n'observe pas

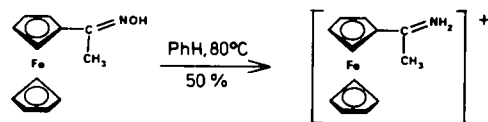
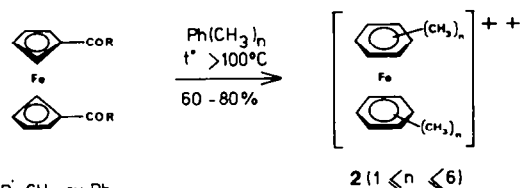


Schéma 5.

d'échange de ligand avec les arènes, mais la formation du sel d'imminium correspondant à l'oxime.

**Diacyl-1,1' ferrocènes.** (Schéma 6). Le chauffage à reflux du benzène, même prolongé 24 h en présence d'un grand excès de AlCl<sub>3</sub>, ne provoque pas de coupure. La quasi-totalité du dérivé ferrocénique est récupérée après



R = CH<sub>3</sub> ou Ph

Schéma 6.

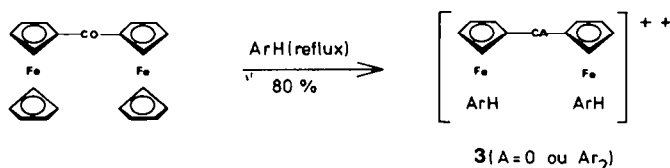
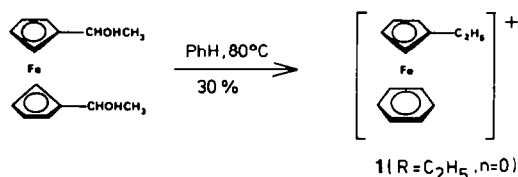


Schéma 4.

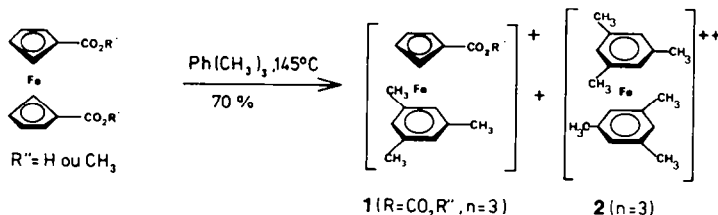
hydrolyse du milieu réactionnel. Par contre la réaction à reflux d'un dérivé méthylé du benzène (ou dans la décaline à 190°C si ce dérivé est solide) fournit exclusivement et avec de bons rendements les dications  $[(\pi\text{-Arène})_2\text{Fe}]^{2+}$ .

Pour obtenir ces dications, il faut opérer avec plus de 2 moles de  $\text{AlCl}_3$  par mole de diacylferrocène. Sinon on récupère une partie de diacylferrocène n'ayant pas réagi et des produits de dégradation en proportion variable avec le temps de réaction. Les meilleurs rendements en sels sont obtenus à partir de 3 moles de  $\text{AlCl}_3$  par mole de diacylferrocène.

**Dialcool-1,1' ferrocénique.** (Schéma 7). Le dialcool  $(\pi\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHOHCH}_3)_2\text{Fe}$  subit, dans le benzène, un seul échange avec réduction du groupement fonctionnel (la réaction est conduite en présence de poudre d'aluminium en quantité équimoléculaire par rapport à l'alcool ferrocénique afin d'inhiber l'oxydation de celui-ci en ion ferricinium<sup>8</sup>).



**Diacide 1,1' et diester 1,1' ferrocénique.** (Schéma 8). La réactivité est faible dans le benzène à 80°C, par contre dans le mésitylène à 150°C, on obtient en proportions semblables le cation provenant d'un simple échange et celui provenant d'un double échange.



#### RMN $^1\text{H}$ et structure des sels

La structure des hexafluorophosphates a été établie par analyse centésimale, IR et RMN  $^1\text{H}$ .

Les spectres RMN des sels du type 1:  $[(\pi\text{-RC}_6\text{H}_4)(\pi\text{-Arène})\text{Fe}]^+\text{PF}_6^-$  ont déjà été décrits pour certains substituants R: H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{CO}_2\text{R}'$ .<sup>10,11</sup> Pour les nouveaux substituants R, les caractéristiques figurent dans le Tableau 3.

Les cations comportant en  $\alpha$  du cycle cyclopentadiényle un carbonyle électroattracteur sont caractérisés en RMN par le déplacement à champ faible des protons de ce cycle apparaissant sous forme de deux triplets (Tableau 3) et en IR par l'absorption vers 1650–1700  $\text{cm}^{-1}$  (Tableau 4).

Tableau 4. IR  $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$  de 1:  $[(\pi\text{-RC}_6\text{H}_4)(\pi\text{-mésitylène})\text{Fe}]^+\text{PF}_6^-$

R	$\text{COCH}_3$	$\text{COPh}$	$\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CO}_2\text{CH}_3$
$\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	1691	1660	1696	1702

Dans 3; A =  $\text{Ar}_2$ , par contre, les signaux de ces mêmes protons ne sont pas sensiblement déplacés à champ faible par rapport à ceux du cycle cyclopentadiényle non substitué. La condensation du carbonyle avec deux molécules d'arène se traduit par la présence d'un massif arénique d'intensité correspondante vers 7 ppm.

Les dications 2 du type  $[(\pi\text{-Arène})_2\text{Fe}]^{2+}$  ont été synthétisés pour la première fois par Fischer *et al.*<sup>12,13</sup> et leurs propriétés chimiques ont été étudiées.<sup>14–19</sup> Leurs spectres RMN présentent seulement un signal dans la région des protons benzéniques et un signal dans la région des méthyles (Tableau 5).

La déplacement chimique des protons des cycles ne diffère pas sensiblement de ceux des arènes non complexés correspondants: l'effet déblindant de la double charge positive compense l'effet blindant de la liaison avec le métal qui diminue la circulation électronique  $\pi$ . Par contre les protons des groupements méthyles résonnent à champ plus faible que ceux des méthyl-

benzènes correspondants ( $\Delta\delta \approx 0.4$  ppm); ils sont donc plus sensibles à l'effet de la double charge positive. Cet effet est comparable à celui rencontré dans les cations mixtes de type 1.

$[(\pi\text{-arène})(\pi\text{-C}_6\text{H}_4)\text{Fe}]_2\text{CA}^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$  (type 3). La structure générale de type 3 résultant de l'échange des deux cycles libres du ferrocénylferrocène est démontrée en RMN  $^1\text{H}$  par l'absence de signal entre 4 et 4.5 ppm

Tableau 3. Caractéristiques RMN  $^1\text{H}$  des sels 1:  $[(\pi\text{-RC}_6\text{H}_4)(\pi\text{-Arène})\text{Fe}]^+\text{PF}_6^-$  solvant:  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ; ref. interne: T.M.S.;  $\delta$  ppm

1, Arène	1, R	$\pi\text{-C}_6\text{H}_4$	$\pi\text{-Arène}$		R
			Ph	$\text{CH}_3$	
Benzène	$\text{COPh}$	H: 5.81 H: 5.53	6.52	Ph: $\text{H}_a$ : 7.91 $\text{H}_{a,\gamma}$ : 7.73	
Mésitylène	$\text{COPh}$	H: 5.60 H: 5.32	6.30	2.55	Ph: $\text{H}_a$ : 7.91 $\text{H}_{a,\gamma}$ : 7.73
Benzène	$\text{CPh}_2\text{CH}_3$	5.2–5.3	6.30		Ph: 7.3–7.4 $\text{CH}_3$ : 2.62
Mésitylène	$\text{C(Més.)}_2\text{CH}_3$	5.0–5.1	6.10	2.50	Més. { Ph: 6.9–7 $\text{CH}_3$ : 2.20 $\text{CH}_3$ : 2.55

Tableau 5. RMN<sup>1</sup>H sels 2:  $[(\pi\text{-arène})_2\text{Fe}]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ . Solvant:  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ; Ref. interne T.M.S.;  $\delta$  ppm

Arène	Ar	$\text{CH}_3$
Toluène	7.08	2.74
m.xylène	6.96	2.65
mésitylène	6.86	2.59
durène	6.78	2.54
pentaméthylbenzène	6.74	2.50
hexaméthylbenzène		2.48

Tableau 6. RMN<sup>1</sup>H sels 3:  $[(\pi\text{-arène})(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-Fe})_2\text{CA}]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ . Solvant:  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ; Ref. interne T.M.S.;  $\delta$  ppm

3, arène	3, A	$\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{-}$	$\pi\text{-arène}$	A = Ar <sub>2</sub>
			Ph $\text{CH}_3$	Ph $\text{CH}_3$
Benzène	0	H <sub>a</sub> : 5.82 H <sub>b</sub> : 5.50	6.56	
Mésitylène	0	H <sub>a</sub> : 5.61 H <sub>b</sub> : 5.30	6.33 2.55	
Benzène	Ph <sub>2</sub>	5.1-5.2	6.40	7.30-7.35
Mésitylène	Més. <sub>2</sub>	4.9-5	6.20 2.50	6.9-7 2.45

correspondant habituellement au cycle libre du ferrocène, et par l'intensité du signal du cycle arénique  $\pi$  lié (Tableau 6).

Pour 3 (X=O), la présence du carbonyl ponteur se traduit par une absorption IR  $\bar{\nu}_{\text{CO}} = 1700\text{ cm}^{-1}$  et deux triplets déblindés en RMN<sup>1</sup>H représentant les protons en  $\alpha$  et  $\beta$  du substituant dans le cycle cyclopentadiényle.

#### DISCUSSION

**Réactivité élevée des monoacylferrocènes.** Alors que la proportion de ferrocène coupé, égale à 20% dans le benzène (80°C, 5 h), ne dépasse pas 50% même par chauffage pendant 24 h à 145°C dans le mésitylène,<sup>7,10</sup> les monoacylferrocènes sont quantitativement coupés après 3 h de réaction dans le benzène à 80°C. A cette température, le départ du cycle libre est donc beaucoup plus facile que dans le ferrocène, tandis que le départ du cycle acylé est empêché. Il n'est d'ailleurs pas sûr que le cycle acylé des monoacylferrocènes subisse directement l'échange de ligand à 80°C (hypothèse A, Schéma 9). En effet les 20% de cation  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\pi\text{-C}_6\text{H}_5)\text{Fe}]^+$  formé

(Tableau 1) peuvent également provenir de la coupure de la liaison métal-ligand dans l'entité intermédiaire  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{COR}:\text{AlCl}_3)\text{Fe}]^+$  suivie de la recombinaison du métal libéré avec un cycle cyclopentadiényle non substitué initialement chassé (hypothèse B, Schéma 9).

**Importance de la température sur l'évolution de la réaction des monoacylferrocènes.** L'impossibilité de former des dications  $[(\pi\text{-arène})_2\text{Fe}]^{2+}$  à partir du ferrocène, même à 190°C en présence d'un large excès de catalyseur, montre la stabilité relative de la liaison métal-ligand dans l'entité intermédiaire  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}]^+$ . Par contre la formation de ces dications concurremment à celle des monocations à température élevée à partir des monoacylferrocènes démontre l'instabilité de la liaison métal-ligand dans  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{COR}:\text{AlCl}_3)\text{Fe}]^+$  et le passage par la voie B (Schéma 9). Cependant, même si cette voie B est privilégiée, la voie A ne peut être totalement exclue.

**Déstabilisation des complexes diacyl-1,1' ferrocène-AlCl<sub>3</sub>.** Un processus similaire à la voie A (coupure du cycle acylé) devient le seul possible dans le cas des diacyl-1,1' ferrocènes. Aussi le fait que ceux-ci ne soient pas réactifs à 80°C contrairement aux monoacylferrocènes constitue un argument supplémentaire en faveur du processus B dans les réactions d'échange à 80°C des dérivés monoacylés. En effet les complexes  $\text{FcCOR}:\text{AlCl}_3$  se rapprochant des modèles de type ion  $\alpha$ -ferrocénylcarbonium<sup>3,4</sup> sont stabilisés.<sup>5,6</sup> Par contre les ions  $\alpha,\alpha'$ -ferrocényldicarbonium sont instables<sup>20</sup> car la participation du fer est sollicitée dans deux directions opposées. De même dans les complexes  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{COR}:\text{AlCl}_3)_2\text{Fe}$  l'effet attracteur des deux substituants affaiblit les deux liaisons fer-cycle, ce qui provoque leur rupture à température suffisamment élevée. On peut donc expliquer ainsi que la coupure d'un cycle acylé est beaucoup plus facile dans les diacyl-1,1' ferrocènes que dans les monoacylferrocènes.<sup>21-23</sup> Dans les deux cas, le fer obtenu est très réactif vis à vis des dérivés méthylés du benzène en présence de chlorure d'aluminium.<sup>16</sup>

**Caractère réducteur du milieu réactionnel.** Cette propriété est mise en évidence de façon spécifique dans la réaction de l'oxime de l'acétylferrocène (Schéma 5); cette réaction constitue d'ailleurs une bonne méthode de préparation des sels de ferrocénylminium.<sup>27</sup> Le fait que même le cycle libre ne puisse être échangé montre que la charge positive est délocalisée sur tout le cation.

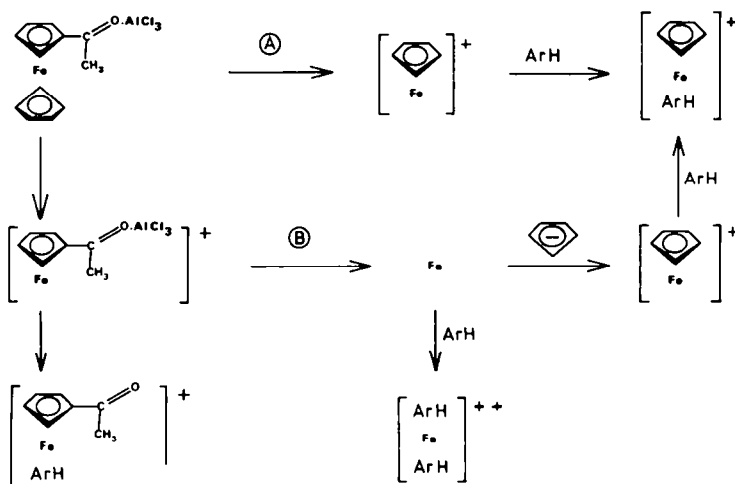


Schéma 9.

Dans les conditions opératoires, les alcools ferrocéniques se transforment immédiatement en cation  $\alpha$ -ferrocénylcarbonium.<sup>28</sup> La présence dans la phase organique, après hydrolyse, de diéthyl-1,1' ferrocène et d'autres carbures ferrocéniques montre que la réaction subit une évolution (Schéma 7) identique à celle des alkylferrocènes.<sup>2,9,10</sup> Par conséquent, les ions  $\alpha$ -ferrocénylcarbonium subsistent, avant réaction d'échange, la réduction en carbure.

Ainsi il se confirme que lorsque le squelette métallocénique est porteur d'une charge positive réelle en  $\alpha$  d'un cycle, il reste insensible vis à vis des réactions d'échange de ligands catalysées par  $AlCl_3$ . Cette inertie est alors comparable à celle des cations  $(\pi-C_5H_5)(\pi-arène)Fe]^+$ .<sup>2</sup>

Dans le cas des monoacylferrocènes (Schémas 1 à 4) on observe aussi des réactions de réduction et de condensation du carbonyle. Cependant on ne retrouve pas de dérivé ferrocénique dans la phase organique après hydrolyse; ceci montre que la réduction ou la condensation intervient après échange de ligand. La réactivité du carbonyle s'explique alors par la présence en  $\alpha$  d'un groupement cationique.

#### CONCLUSION

Ces réactions montrent la richesse et la variété de la réactivité des dérivés ferrocéniques étudiés, la mise en évidence du caractère réducteur du milieu réactionnel, la sélectivité de l'échange du cycle libre des monoacylferrocènes à 80°C ont permis de synthétiser avec de bons rendements de nouveaux complexes du fer mono- et dicationiques. Les réactions des acylferrocènes à reflux des dérivés méthylés du benzène ont permis de réaliser les premiers doubles échanges de ligands directs à partir de dérivés ferrocéniques.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Beckman IR 33. Les spectres RMN ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Varian EM 360. Les analyses en C et H correspondent aux structures proposées avec des écarts ne dépassant 0.3%. Les nouveaux hexafluorophosphates isolés ne présentent pas de point de fusion précis mais se décomposent progressivement à partir de 200°C. Les références relatives à la synthèse des dérivés ferrocéniques sont décrites dans *Organic Reactions*.<sup>29</sup> Le benzène et le toluène sont distillés sur sodium sous atmosphère inerte, mais l'utilisation des produits commerciaux ne change pas le cours des réactions. Les autres dérivés méthylés du benzène utilisés sont des produits commerciaux.

#### Mode opératoire général<sup>10</sup>

On utilise 4 mole de  $AlCl_3$  par mole de dérivé ferrocénique. Le mélange réactionnel:  $FcR/AlCl_3/arène$  (en excès) est porté à reflux pendant 3 h sous atmosphère inerte. Le complexe initialement violet prend progressivement une couleur brune. Après refroidissement à 0°C, la solution organique est décantée. Elle contient le complexe de transfert de charge brun  $AlCl_3/ArH$ .<sup>10</sup> L'hydrolyse de cette solution la décolore en détruisant le complexe  $AlCl_3/ArH$ . Le résidu non décanté est hydrolysé par un mélange glace-eau et extrait à l'éther. La solution étherée vert-brune contient les

polymères résultant de la réaction des cycles chassés. La phase aqueuse contenant le ou les sels organométalliques est lavée plusieurs fois à l'éther; on y ajoute par fractions une solution aqueuse de  $NaPF_6$ . Après chaque addition de  $NaPF_6$ , le précipité est filtré. Enfin le dernier filtrat est extrait avec  $CH_2Cl_2$  puis séché sur  $MgSO_4$  et formé. Les différentes fractions sont purifiées par précipitation par l'éther de leur solution dans  $CH_2Cl_2$  ou  $CH_3COCH_3$  et analysés en RMN avant et après chaque purification. La structure des sels 1 déjà décrits<sup>7-11</sup> est établie par comparaison des spectres IR et RMN avec ceux d'échantillons authentiques; il est fait de même pour l'hexafluorophosphate de ferrocényliminium.<sup>27</sup>

**Remerciements**—Nous remercions D. Touchard pour la discussion de certains résultats et pour don de ferrocénylferrocène.<sup>31</sup>

#### REFERENCES

- <sup>1</sup>D. Astruc, *Tetrahedron Letters* 3437 (1973).
- <sup>2</sup>D. Astruc et R. Dabard, résultats non publiés.
- <sup>3</sup>C. P. Lillya et R. A. Sahatjian, *J. Organometal. Chem.* **32**, 371 (1971).
- <sup>4</sup>H. L. Lentzner et W. E. Watts, *Tetrahedron* **28**, 121 (1972).
- <sup>5</sup>T. G. Traylor et J. C. Ware, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2304 (1967).
- <sup>6</sup>E. A. Hill et R. Wiesner, *Ibid.* **91**, 509 (1969).
- <sup>7</sup>A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'Kenau et I. N. Bolesova, *Tetrahedron Letters* 1725 (1963).
- <sup>8</sup>A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'Kenau et L. S. Shilovtseva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **160**, 1327 (1965).
- <sup>9</sup>D. Astruc et R. Dabard, *C. R. Acad. Sci. Paris* **272C** 1337 (1971).
- <sup>10</sup>D. Astruc et R. Dabard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* à paraître (1975).
- <sup>11</sup>A. N. Nesmeyanov, I. F. Leshchova, Yu. A. Ustynuk, Ye. I. Sirotkina, I. N. Bolesova, L. S. Isayeva et N. A. Vol'Kenau, *J. Organometal. Chem.* **22**, 689 (1970).
- <sup>12</sup>E. O. Fischer et R. Böttcher, *Chem. Ber.* **89**, 2397 (1956).
- <sup>13</sup>E. O. Fischer et R. Röhrscheid, *Z. Naturforsch.* **17b**, 483 (1962).
- <sup>14</sup>M. Tsutsui et H. Zeiss, *Naturwiss.* **44**, 420 (1957).
- <sup>15</sup>J. F. Helling et D. M. Braitsch, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7207 (1970).
- <sup>16</sup>J. F. Helling, S. L. Rice, D. M. Braitsch et T. Mayer, *J.C.S. Chem. Comm.* 930 (1971).
- <sup>17</sup>D. M. Braitsch, *Ibid.* 460 (1974).
- <sup>18</sup>J. F. Helling et G. G. Cash, *J. Organometal. Chem.* **73**, C10 (1974).
- <sup>19</sup>D. M. Braitsch et Ramanathan Kumarappan, *Ibid.* **84**, C37 (1975).
- <sup>20</sup>C. U. Pittman, *Tetrahedron Letters* 3619 (1967).
- <sup>21</sup>D. W. Slocum, S. P. Tucker et T. R. Engelmann, *Ibid.* 621 (1970).
- <sup>22</sup>H. Falk, M. Lehner, J. Paul et U. Wagner, *J. Organometal. Chem.* **28**, 115 (1971).
- <sup>23</sup>H. des Abbayes et R. Dabard, *Ibid.* **61**, C51 (1973); *Tetrahedron*, à paraître (1975).
- <sup>24</sup>E. H. Rodd, *Chemistry of Carbon Compounds*, Vol. **3b**, 1116, 1078, Elsevier, New York (1956); F. Glaser, M. Dahmen, *Chemiker Zg.* **81**, 822 (1957).
- <sup>25</sup>W. H. C. Rueggeberg, *Ind. Eng. Chem.* **38**, 211 (1946); et **39**, 868, 1683 (1947).
- <sup>26</sup>P. L. Pauson et W. E. Watts, *J. Chem. Soc.* 3880 (1962).
- <sup>27</sup>H. Patin, *Tetrahedron Letters* 2893 (1974).
- <sup>28</sup>M. Cais, *Organometal. Chem. Rev.* 435 (1966).
- <sup>29</sup>D. E. Bublitz et K. L. Rinehart, *Organic Reactions*, Vol. **17**, Wiley, New York, 1969.
- <sup>30</sup>S. J. Costanzo et N. B. Jurinsky, *Tetrahedron* **23**, 2571 (1967).
- <sup>31</sup>D. Touchard, *Thèse d'Etat*, Rennes, 1974.