



## SYNTHÈSE ET ÉTUDE STRUCTURALE DU CHROME TRICARBONYL (DIBENZO-18-COURONNE-5)

A. Ben Hadj Amor<sup>a</sup>, S. Top<sup>b</sup>, J. Marrot<sup>c</sup>, F. Meganem<sup>a\*</sup>, G. Jaouen<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire de synthèse organique, Faculté des sciences de Bizerte,  
7021 Jarzouna, Bizerte, Tunisie*

<sup>b</sup> *Laboratoire de Chimie et Biochimie des Complexes Moléculaires,  
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, UMR-CNRS 75 76,  
11, Rue Pierre et Marie Curie, 752 31 Pan's cedex 05, France.*

<sup>c</sup> *Institut Lavoisier, Université de Versailles Saint-Quentin-en- Yvelines, IREM  
Batiment-45, Avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles Cedex, France*

(Reçu le 5 Septembre 2003, accepté le 29 Avril 2004)

**ABSTRACT:** Mono and bis-(tricarbonylchromium) compounds of dibenzo-18-Crown-5 have been synthesized from the reaction of the free crown ether (dibenzo-18-crown-5) with  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . The products have been characterized by spectroscopic means:  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , IR, MS, by elemental analysis and by DSC. In addition the cis-isomer of dimetallic compound has been obtained as single crystals suitable for X-ray structure determination. The solid crystallizes in the orthorhombic system with cell parameters: a (Å) = 8.2378(2), b (Å) = 28.0352(4), c (Å) = 12.3424(3), Z=4 and space group Pnma.

**Keywords:** bis-(tricarbonyl chromium) dibenzo-18-crown-5, synthesis, structural resolution.

**RESUME:** La synthèse des composés mono et bis-(chrometricarbonyl)dibenzo-18-couronne-5 a été réalisée en faisant réagir l'éther couronne libre la dibenzo-18-couronne-5 et le chrome hexacarbonyle. Ces composés ont été caractérisés par RMN- $^1\text{H}$ , RMN- $^{13}\text{C}$ , IR, SM, analyse élémentaire et DSC. En plus l'isomère cis du composé dicomplexé est obtenu sous forme de monocristal dont l'étude structurale par diffraction des rayons X montre que le solide cristallise dans le système orthorhombique Pnma: a (Å) = 8.2378(2), b (Å) = 28.0352(4), c (Å) = 12.3424(3), Z=4

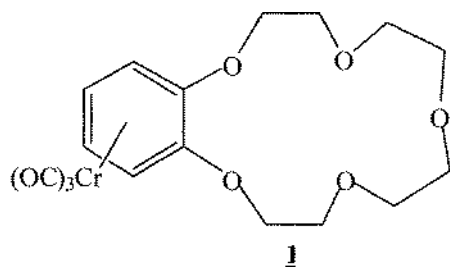
**Mots clés:** bis-( chrome tricarbonyl) dibenzo-18-couronne-5, synthèse, résolution structurale.

### INTRODUCTION

La chimie des complexes arènes chrome a été assez bien étudiée depuis les travaux pionniers de Fisher et Hafner en 1955 [1]. Ils avaient chauffé le mélange  $\text{CrCl}_3$  anhydre, aluminium en poudre et  $\text{AlCl}_3$  avec un arène pour obtenir le complexe  $[\text{Cr}(\text{arène})_2][\text{AlCl}_4]$ . Quelques années plus tard les premiers complexes arène chrome tricarbonyle ont été préparés par réaction entre  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  et l'arène [2-14].

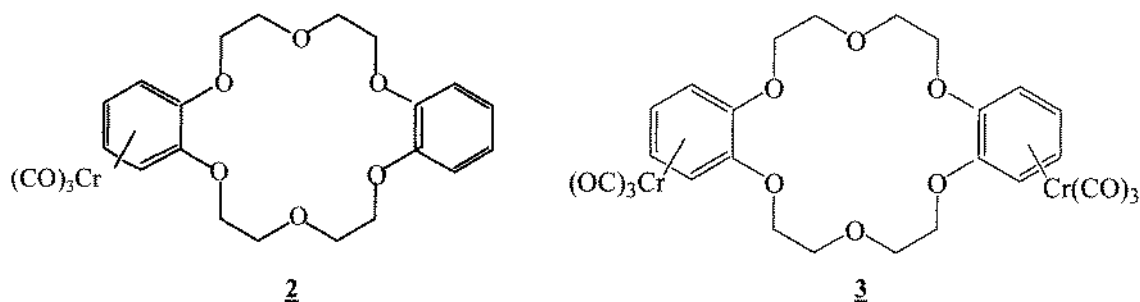
Les benzo et les dibenzo éthers couronnes depuis leur découverte par Pedersen [15] ont fait l'objet de plusieurs travaux comme molécules hôtes pour des ions métalliques [16-21] en vue de leur utilisation pour leurs propriétés supramoléculaires. Particulièrement intéressante a été l'incorporation du groupe  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  dans les arènes éthers couronnes. Ces couronnes modifiées gardent leur aptitude à coordonner les cations alcalins comme montré lors de la formation du complexe 1:1 entre le thiocyanate de sodium et le dérivé **1** (Fig.1) [22].

\* correspondant, e-mail: Faouzi.Meganem@fsb.rnu.tn



**Figure 1:** (Chrometricarbonyl) benzo-15-couronne-5

D'autres exemples de complexes arènes chrome tricarbonyle de la dibenzo-18-couronne-6 **2** et **3** (Fig.2) ont été obtenus par irradiation du mélange de  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  et de la dibenzo-18-couronne-6 dans le mélange des solvants THF et Triméthylpentane [23]. Pour ces deux complexes leur aptitude à extraire les sels métalliques dans les solvants organiques a été diminuée et pour le dérivé **3** l'ordre de sélectivité est inversé en faveur de  $\text{Na}^+$  aux dépens de  $\text{K}^+$ . Ce résultat est attribué à l'appauvrissement de la densité électronique des oxygènes de la couronne par les groupes  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ .



**Figure 2:** Mono(chrometricarbonyl)dibenzo-18-couronne-6 **2** et le bis(chrometricarbonyl)dibenzo-18-couronne-6 **3**

Au cours de nos recherches sur les polyéthers cycliques, nous avons été amenés à réaliser la synthèse du mono(chrometricarbonyl)dibenzo-18-couronne-5 **5** et le bis(chrometricarbonyl)dibenzo-18-couronne-5 **6** selon la méthode de Milan et Štefan [24] ainsi que leur caractérisation par plusieurs techniques spectroscopiques.

## RESULTATS ET DISCUSSION

### Synthèse du mono- et du bis-( chrome tricarbonyle ) dibenzo-18-couronne-5:

Le complexe chrome tricarbonyle **5** et le complexe bis(chrometricarbonyle) **6** sont préparés par chauffage de la couronne **4** obtenue par les méthodes conventionnelles [15] et du  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  dans le mélange solvant THF / *n*-dibuthyléther (Fig.3) au reflux pendant 18h sous atmosphère d'argon. Le complexe mononucléaire **5** est obtenu avec 30% de rendement tandis que le complexe dimétallique **6** est obtenu seulement avec 3,1% de rendement.

Les conditions optimales de synthèse de ces complexes ont été obtenues en faisant réagir 2mmol de  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  pour 1mmol de la dibenzo-18-couronne-5 pendant 18h. Un chauffage plus prolongé a entraîné la décomposition des complexes **5** et **6**. Après séparation chromatographique des complexes **5** et **6** sur colonne de gel de silice, nous avons pu obtenir le dérivé **6** sous forme de monocristaux.

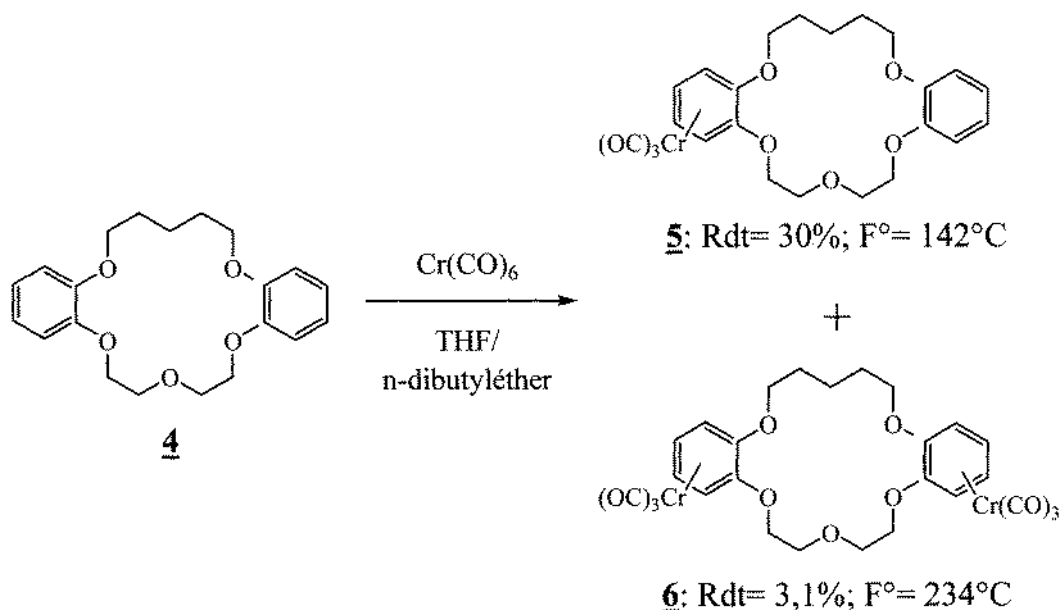


Figure 3: Schéma de synthèse

### Etude structurale par diffraction des rayons X

Par évaporation lente à température ambiante du solvant (Heptane + acétate d'éthyle) le complexe **6** a conduit à des monocristaux de qualité acceptable pour une étude structurale aux rayons X.

Les données cristallographiques sont groupées dans le Tableau 1.

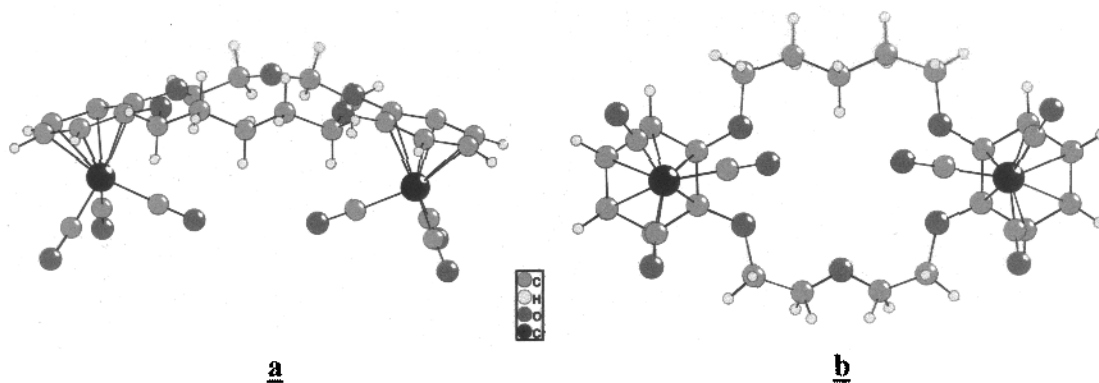

 Figure 4: Structure moléculaire du  $[\eta^6\text{-dibenzo-18-courome-5}](\text{Cr}(\text{CO})_3)_2$ 

 Tableau 1: Données cristallines du composé **6**.

Diffractomètre:	SMART Siemens équipé d'un CCD
Correction d'absorption:	Programme SADABS
Programme de résolution:	SHELX-TL [25]
Détermination par la méthode directe	
Réduction des données:	Logiciel SAINT
Longueur d'onde	0.71073 Å
Formule brute	C <sub>27</sub> H <sub>26</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>11</sub>
Masse molaire	=630,48 gmol <sup>-1</sup>
Système cristallin	Orthorhombique

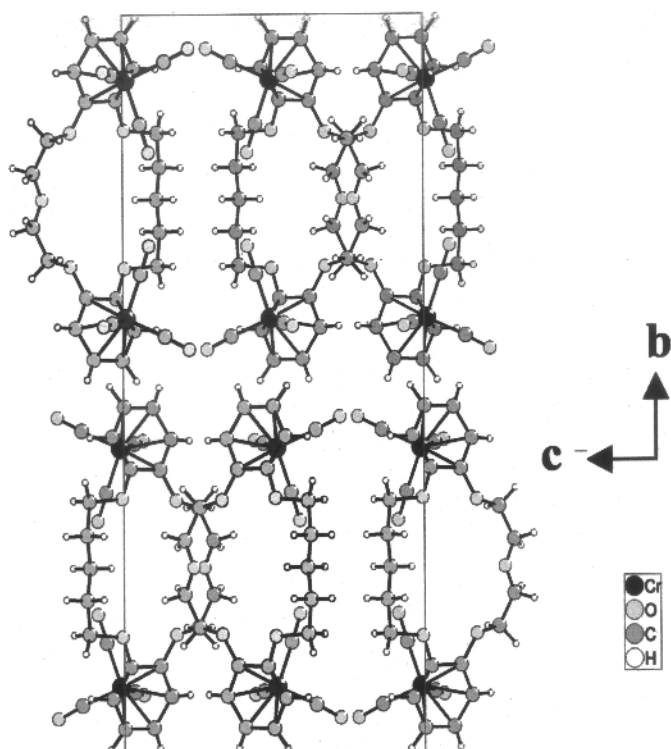


a (Å)	= 8.2378(2)
b (Å)	= 28.0352(4)
c (Å)	= 12.3424(3)
$\alpha = \beta = \gamma$	= 90°
V (Å <sup>3</sup> )	= 2850.46(11)
Z	= 4
Température	296(2) K
Groupe d'espace	Pnma
Couleur du cristal	jaune
Coefficient d'absorption	0.820 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1296
Dimensions du cristal	0.75 x 0.56 x 0.16 mm <sup>3</sup>
Domaine de balayage	1.45 < $\theta$ < 23.26 °.
Limite des indices	-6 ≤ h ≤ 9, -30 ≤ k ≤ 31, -13 ≤ l ≤ 13
Réflexions mesurées / uniques	12162 / 2102 [R(int) = 0.0570]
perfection de $\theta = 23.26$	100.0 %
Correction d'absorption	plusieurs balayages SADABS[26]
transmission Max. et min.	0.8800 et 0.5783
Affinement basé sur	F <sup>2</sup>
Données / contraintes / paramètres	2102 / 0 / 185
Gof F <sup>2</sup>	1.118
Facteur de fiabilité [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0757, wR2 = 0.1732
R indices (toutes les données)	R1 = 0.0990, wR2 = 0.1853
Coefficient d'extinction	0.0010(4) * [27]
Densité électronique résiduelle (e. Å <sup>-3</sup> )	(Δρ) <sub>max</sub> / (Δρ) <sub>min</sub> = 0.505 / -0.462

\*L'expression utilisée pour affiner le coefficient d'extinction est:  $F_c k [1 + 0.001 \times F_c^{2\lambda/\sin(2\theta)}]^{-1/4}$

**Tableau 2:** Distances Interatomiques (Å) de 6

Cr-C(14)	1.813(10)	O(3)-C(9)	1.449(8)
Cr-C(12)	1.823(9)	O(12)-C(12)	1.160(9)
Cr-C(13)	1.831(9)	O(13)-C(13)	1.151(9)
Cr-C(3)	2.189(8)	O(14)-C(14)	1.156(9)
Cr-C(4)	2.202(9)	C(1)-C(2)	1.407(10)
Cr-C(5)	2.226(8)	C(1)-C(6)	1.426(10)
Cr-C(2)	2.244(8)	C(2)-C(3)	1.415(12)
Cr-C(6)	2.283(8)	C(3)-C(4)	1.368(13)
Cr-C(1)	2.294(7)	C(4)-C(5)	1.405(13)
O(1)-C(6)	1.344(8)	C(5)-C(6)	1.395(10)
O(1)-C(7)	1.434(9)	C(7)-C(8)	1.406(13)
O(2)-C(8) <sub>Cr1</sub>	1.195(12)	C(9)-C(10)	1.483(9)
O(2)-C(8) <sub>Cr2</sub>	1.195(12)	C(10)-C(11) <sub>Cr1</sub>	1.491(8)
O(3)-C(1)	1.338(8)	C(11)-C(10) <sub>Cr2</sub>	1.491(8)



**Figure 5:** Projection de l'empilement du composé bis-(chrome tricarbonyl) dibenzo-18-couronne-5 selon l'axe  $a$

**Tableau 3:** Angles des liaisons ( $^{\circ}$ ) de **6**

C(14)-Cr-C(12)	88.3(4)	C(6)-Cr-C(1)	36.3(3)
C(14)-Cr-C(13)	90.1(4)	C(6)-O(1)-C(7)	117.4(6)
C(12)-Cr-C(13)	88.9(4)	C(8) <sub>Cr1</sub> -O(2)-C(8) <sub>Cr2</sub>	118.2(14)
C(14)-Cr-C(3)	88.7(4)	C(1)-O(3)-C(9)	118.4(6)
C(12)-Cr-C(3)	123.9(4)	O(3)-C(1)-C(2)	124.7(8)
C(13)-Cr-C(3)	147.1(4)	O(3)-C(1)-C(6)	115.9(7)
C(14)-Cr-C(4)	111.6(4)	C(2)-C(1)-C(6)	119.4(8)
C(12)-Cr-C(4)	95.4(4)	O(3)-C(1)-Cr	131.9(5)
C(13)-Cr-C(4)	157.9(4)	C(2)-C(1)-Cr	70.0(4)
C(3)-Cr-C(4)	36.3(3)	C(6)-C(1)-Cr	71.4(4)
C(14)-Cr-C(5)	148.4(4)	C(1)-C(2)-C(3)	119.3(9)
C(12)-Cr-C(5)	91.0(3)	C(1)-C(2)-Cr	73.9(4)
C(13)-Cr-C(5)	121.5(4)	C(3)-C(2)-Cr	69.3(5)
C(3)-Cr-C(5)	65.7(4)	C(10) <sub>Cr1</sub> -C(11)-C(10) <sub>Cr2</sub>	111.4(8)
C(4)-Cr-C(5)	37.0(3)	C(4)-C(3)-C(2)	121.4(10)
C(14)-Cr-C(2)	93.5(4)	C(4)-C(3)-Cr	72.4(6)
C(12)-Cr-C(2)	160.8(3)	C(2)-C(3)-Cr	73.5(5)
C(13)-Cr-C(2)	110.2(3)	C(3)-C(4)-C(5)	119.6(10)
C(3)-Cr-C(2)	37.2(3)	C(3)-C(4)-Cr	71.3(6)
C(4)-Cr-C(2)	66.1(4)	C(5)-C(4)-Cr	72.4(5)
C(5)-Cr-C(2)	77.5(4)	C(6)-C(5)-C(4)	121.1(9)
C(14)-Cr-C(6)	158.4(4)	C(6)-C(5)-Cr	74.2(5)
C(12)-Cr-C(6)	113.2(3)	C(4)-C(5)-Cr	70.6(5)
C(13)-Cr-C(6)	92.5(3)	O(1)-C(6)-C(5)	125.5(8)



C(3)-Cr-C(6)	77.5(3)	O(1)-C(6)-C(1)	115.3(6)
C(4)-Cr-C(6)	65.8(3)	C(5)-C(6)-C(1)	119.2(8)
C(5)-Cr-C(6)	36.0(3)	O(1)-C(6)-Cr	131.6(5)
C(2)-Cr-C(6)	65.4(3)	C(5)-C(6)-Cr	69.8(4)
C(14)-Cr-C(1)	122.5(4)	C(1)-C(6)-Cr	72.3(4)
C(12)-Cr-C(1)	149.0(3)	C(8)-C(7)-O(1)	110.8(7)
C(13)-Cr-C(1)	87.6(3)	O(2)-C(8)-C(7)	132.7(14)
C(3)-Cr-C(1)	65.8(3)	O(3)-C(9)-C(10)	108.3(6)
C(4)-Cr-C(1)	77.6(3)	C(9)-C(10)-C(11)	116.1(6)
C(5)-Cr-C(1)	65.1(3)	O(12)-C(12)-Cr	179.8(8)
C(2)-Cr-C(1)	36.1(3)	O(13)-C(13)-Cr	178.6(9)
		O(14)-C(14)-Cr	176.9(9)

La structure moléculaire donnée à la (Fig. 4) montre, que les deux groupements chrome triarbyle sont fixés du même côté du plan moyen de la molécule. Donc les cristaux obtenus correspondent à l'isomère-Cis (Fig. 4.a).

Dans un travail de M. Uemara et ses collaborateurs [28], on a relevé qu'il pouvait y avoir une complexation transitoire entre  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  entrant et un groupe OH déjà existant dans la molécule comme montré à la (Fig. 6.a).

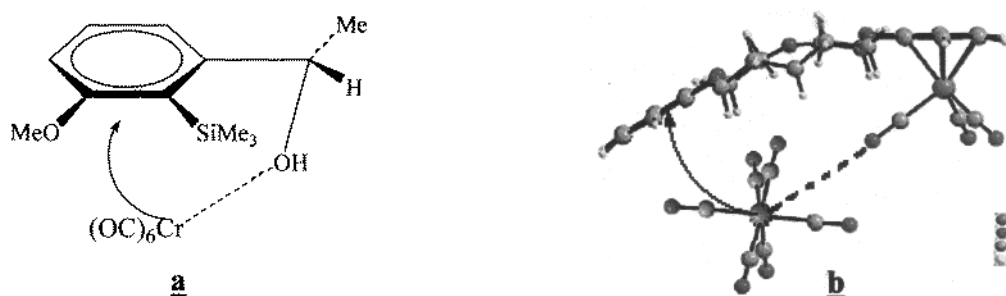


Figure 6: **a**: Mécanisme de complexation proposé par M. Uemara  
**b**: Intermédiaire A

En se basant sur les résultats de M. Uemara on peut imaginer la formation de l'intermédiaire A (Fig. 6.b) où l'on a une interaction entre  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  entrant et le premier groupe  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  déjà fixé. Ceci peut justifier l'obtention de l'isomère-Cis à l'exclusion de l'isomère trans théoriquement possible.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Commentaires généraux

Le réactif commercial  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  (Fluka, 98 %) est employé sans purification. Le THF était distillé sur sodium et sous atmosphère d'argon. Le n-dibutyl éther a été séché sur NaOH et était distillé sur sodium et benzophénone sous atmosphère d'argon. La chromatographie sur colonne a été faite en employant le gel de silice (Fluka). La préparation de la dibenzo-18-couronne-5 a été effectuée selon la méthode de Pedersen [15]. Les spectres IR ont été relevés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer FTIR Spectrum-1000, en utilisant des pastilles de KBr. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil Bruker AC-400 en prenant le TMS comme référence interne. Les spectres de masse ont été relevés à l'aide d'un spectromètre Nermag R-10-10 C. L'analyse élémentaire est faite par le SIARE, service de microanalyse de l'université P. et M. Curie (Paris). Les points de fusion ont été déterminés par un dispositif DSC92 SETARAM dont le domaine de température peut varier de  $-140^\circ\text{C}$  jusqu'à  $600^\circ\text{C}$ , la limite de détection est de 15 à 30mW.

### Préparation chimique

1,79 g (5 mmol) de dibenzo-18-couronne-5 **4** et 2,20 g (10 mmol) de  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  sont placés dans un ballon de 250ml. On ajoute 150ml de *n*-dibuthyl éther et 15ml de THF. On chauffe le mélange au reflux sous atmosphère d'argon pendant 18h. La solution devient jaune. On laisse le ballon se refroidir à la température ambiante puis on le place dans un réfrigérateur pendant une nuit. On voit apparaître des cristaux blancs de  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  qui n'ont pas réagi. On filtre et on évapore le solvant sous vide. On obtient une huile jaune,  $m = 2,3$  g. Les produits formés sont séparés par chromatographie sur colonne de gel de silice. On élue avec l'éluant: éther éthylique / pentane 2/1.

On isole d'abord le produit monocomplexé **5** (Fig.7), solide jaune, Rdt= 30%, F= 142°C. RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz);  $\delta$  6.86 (m, 4H, cycle non complexé); 5.34- 5.30; 5.24- 5.20; 5.09-5.12; et 5.00-4.97 (d, d, t, t, 1H, 1H, 1H, 1H, cycle complexé); 4.06-4.01 (m, 12H,  $\text{OCH}_2$ ); 1.90 (m, 6H,  $-\text{CH}_2$ ). RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  233.8 (CO); 149.2 et 148.4 ( $\text{C}1'$  et  $\text{C}6'$ , cycle non complexé); 133.6 et 131.7 ( $\text{C}1$  et  $\text{C}6$ , cycle complexé); 121.3; 120.5; 113,5 et 112.3 ( $\text{C}2'$ ,  $\text{C}3'$ ,  $\text{C}4'$ ,  $\text{C}5'$ , cycle non complexé); 88.1; 86.3; 81.4 et 78.2; ( $\text{C}2$ ,  $\text{C}3$ ,  $\text{C}4$ ,  $\text{C}5$ , cycle complexé); 71.0; 70.2; 69.6; 68.7 et 68.0 ( $\text{O}-\text{CH}_2$ ); 29.5; 29.2 et 23.8 ( $-\text{CH}_2$ ). IR (KBr)  $\nu_{\text{CO}}^{\text{a}} = 1951 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{\text{CO}}^{\text{s}} = 1855 \text{ cm}^{-1}$ . SM (DCI) 512 [ $\text{M} + \text{NH}_4$ ] $^+$ ; 376 [ $\text{M} + \text{NH}_4 - 3\text{CO} - \text{Cr}$ ] $^+$ . SM (EI): 494 [ $\text{M}^+$ ] (4%), 410 [ $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ ] (9.5%); 358 [ $\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{Cr}$ ] (90%). Analyse élémentaire: Théorique: C(%) = 58.29; H(%) = 5.29. Trouvé: C(%) 58.04; H(%) 5.50.

Après la récupération du produit monocomplexé on change l'éluant en éther éthylique / éther de pétrole 3 / 1. On récupère le produit dicomplexé **6** (Fig.7), solide jaune. On le recrystallise dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'heptane, Rdt= 3,1%, F = 234°C. RMN- $^1\text{H}$  (DMSO, 400 MHz)  $\delta$  5.88; 5.83; 5.42 et 5.35 (d, d, t, t, 8H, cycle complexé); 4.12; 4.00; 3.85 et 3.73 (m, m, m, m., 12H, 6( $\text{O}-\text{CH}_2$ )); 1.76 et 1.53 (m, m, 6H, 3 $\text{CH}_2$ ). RMN- $^{13}\text{C}$  (DMSO, 100 MHz)  $\delta$  234.9 (CO); 133.7 et 132.57 ( $\text{C}1$  et  $\text{C}6$ ); 89.7; 88.7; 82.2 et 80.8 ( $\text{C}2$ ,  $\text{C}3$ ,  $\text{C}4$ ,  $\text{C}5$ ); 69.6 et 68.6 ( $\text{O}-\text{CH}_2$ ); 28.5 (2 $\text{CH}_2$ ); 23.2 ( $\text{CH}_2$ ). IR (KBr)  $\nu_{\text{CO}}^{\text{a}} = 1954 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_{\text{CO}}^{\text{s}} = 1866 \text{ cm}^{-1}$ . SM(DCI) 648 [ $\text{M} + \text{NH}_4$ ] $^+$ ; 512 [ $\text{M} + \text{NH}_4 - 3\text{CO} - \text{Cr}$ ] $^+$ ; 376 [ $\text{M} + \text{NH}_4 - 6\text{CO} - 2\text{Cr}$ ] $^+$ . SM(EI) 630 [ $\text{M}^+$ ] (2%), 546 [ $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ ] (3%); 494 [ $\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{Cr}$ ] (6.5%); 410 [ $\text{M}^+ - 6\text{CO} - \text{Cr}$ ] (20%); 358 [ $\text{M}^+ - 6\text{CO} - 2\text{Cr}$ ] (20%). Analyse élémentaire: Théorique: C(%) 51.42; H(%) 4.15. Trouvé C(%) 51.52; H(%) 4.27.

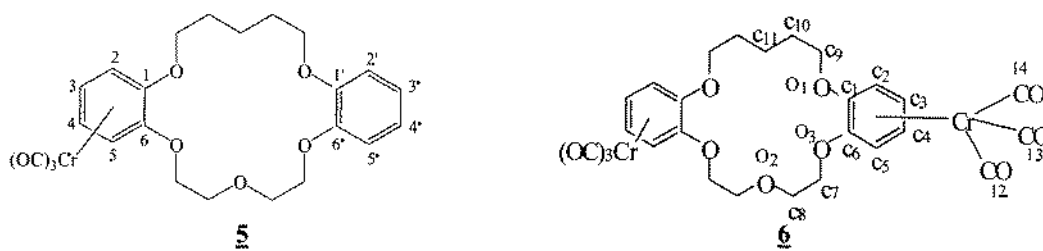
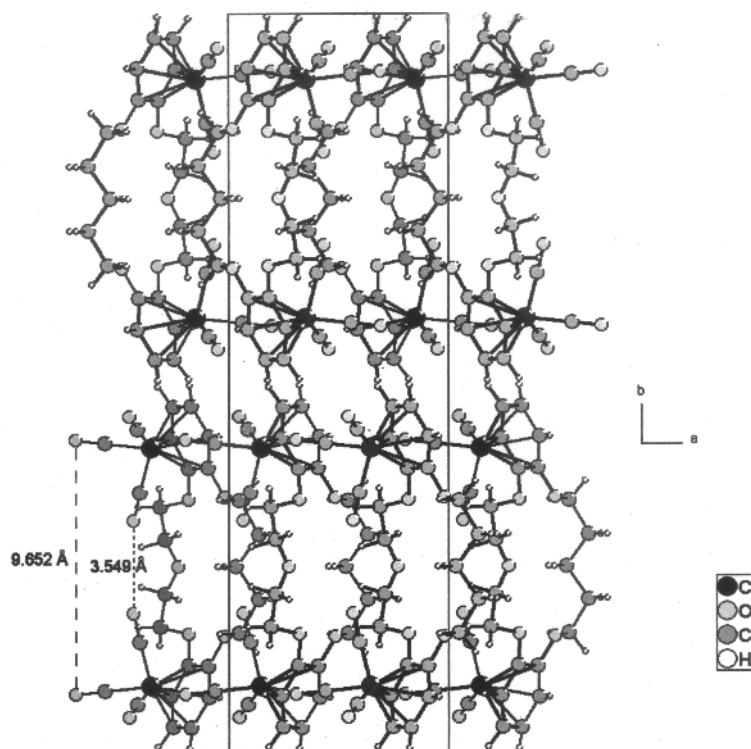


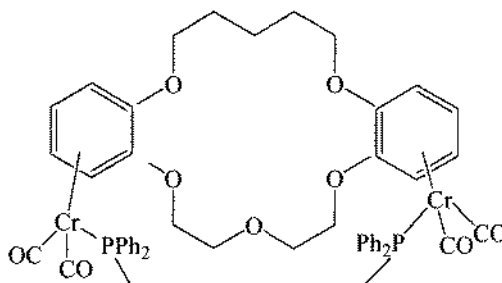
Figure 7: Mono(chrometricarbonyl)dibenzo-18-couronne-5 **5** et le bis(chrometricarbonyl)dibenzo-18-couronne-5 **6**

### Conclusion

Le dérivé monocomplexé **5** a été isolé et purifié pour une étude ultérieure. Cette complexation a permis de fonctionnaliser uniquement sur le cycle benzénique complexé. En fait l'une des orientations actuelles de la chimie des éthers couronnes, complexants sélectifs de cations, réside dans leur sensibilité de couplage sélectif avec des espèces biologiques (peptides, protéines) voire des supports solides (résines). Ceci se conçoit par l'introduction sélective d'une fonctionnalité sur un seul cycle de la dibenzo éther couronne privé initialement de cette possibilité ce qui est le cas du composé **4**.



**Figure 8** : Projection de l'empilement du composé bis-(chrome tricarbonyle ) dibenzo-18-couronne-5 selon l'axe  $\bar{c}$



**Figure 9**

Nous remarquons aussi qu'il y a deux oxygènes (du groupe chrome carbonyle) qui pointent vers le centre de la cavité du cycle (Fig. 5). Ceci permet de construire une architecture dotée de propriétés spécifiques de complexation. La cavité centrale de la couronne a presque une forme de panier fermé vu que la distance entre les deux oxygènes considérés est assez courte ( $d_{Cr1CO\dots OCCr2} = 3,55\text{\AA}$ ) (Fig. 8). En plus nous pouvons exploiter l'isomère-Cis pour la synthèse d'un nouveau composé bicyclique (Fig. 9) en le faisant réagir par exemple avec le 1,2-bis (diphénylphosphino) éthane [29].

## REFERENCES

- [1] E. O. Fisher et W. Hafner, *Z. Naturforsch, Teil B.*, **1955**, 10, 665.
- [2] E. O. Fisher et K. Öfele, *Chem. Ber.*, **1957**, 90, 2532.
- [3] A. Mandelbaum, Z. Euwirth et M. Caïs, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 902.
- [4] C. Broaddus, *J. Organomet. Chem.*, **1969**, 10.
- [5] R. J. Card et W. s. Trahanorsky, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 39, 3823.



- [6] M. A. Boudeville et H. des Abbayes, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 2727.
- [7] G. Jaouen, A. Meyer et G. Simonneaux, *J. Chem. Soc. Chem. Com.*, **1975**, 813.
- [8] R. Card, *Diss. Abstract. Int. B.*, **1975**, 36, 2219.
- [9] G. Simonneaux et G. Jaouen, *Tetrahedron.*, **1979**, 2249.
- [10] M. F. Semmelhack, J. Bisaha et J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 3535.
- [11] M. Czarny, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 768.
- [12] A. Fretzen, A. Ripa, R. Liu, G. Bernardinelli et E. P. Kündig, *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 25.
- [13] F. Rose-Munch et E. Rose, *Current. Org. Chem.*, **1999**, 445.
- [14] G. B. Jones et M. Guzel, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 4695.
- [15] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 7017.
- [16] K. Fukishima, T. Nishiyama et Y. Unno, *J. Mol. Struct.*, **1992**, 271, 279.
- [17] A. Jabhari et M. Shamsipur, *Spec. Lett.*, **1993**, 26(9), 1715.
- [18] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, A. Maercker et W. Demuth, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 590, 153.
- [19] G. Pokol, B. Agai, T. M. T. Tran, I. Bitter et L. Töke, S. Gal., *Thermo. Chimica. Acta.*, **1998**, 319, 87.
- [20] D-S. Y, H-Y. Hung et L. K. Liu, *J. Mass. Spectrom.*, **1997**, 52, 452.
- [21] A. Ben Hadj Amor et F. Meganem, *J. Soc. Chim. Tun.*, **2002**, 4(12), 1551.
- [22] C. E. Anson, C. S. Creaser et G. R. Stephenson, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1994**, 2175.
- [23] K. H. Pannell, D. C. Hambrick et G. S. Lewandos, *J. Organomet. Chem.*, **1975**, 99, C21-C23.
- [24] M. Hudeček et Š. Toma, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 393, 115.
- [25] G. M. Sheldrick, SHELX-TL, Version 5.1, University of Göttingen, Bruker AXS Inc., Madison, WI, **1998**.
- [26] G. M. Sheldrick, SADABS, Program for Scaling and Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**; R.H. Blessing, *Acta Cryst A*, **1995**, 51, 33.
- [27] Larson **1970** crystallographic computing.
- [28] M. Uemura, T. Kobayashi, K. Isohe, T. Minami et Y. Hayashi, *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 2859.
- [29] M. F. Semmelhack, W. Seuffert et L. Keller, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, 226, 183.