

Mémoire / Full paper

Réactivité des complexes (η^5 -cyclohexadiényl) $Mn(CO)_3$ substitués par des groupes électroattracteurs vis-à-vis d'hydrures

Antoine Eloi, Françoise Rose-Munch*, Eric Rose*,
Jean-Philippe Tranchier, Murielle Chavarot-Kerlidou

Université Pierre-et-Marie-Curie, UPMC Université Paris 06, CNRS UMR 7611, Laboratoire de chimie organique,
Equipe de chimie organique et organométallique, case 181, 4, place Jussieu, 75005 Paris, France

Reçu le 21 mai 2008; accepté après révision le 27 octobre 2008
Disponible sur internet le 4 février 2009

Résumé

La réaction d'hydrures avec des complexes (η^5 -cétocyclohexadiényl) $Mn(CO)_3$ fournit majoritairement des alcools mais aussi des cyclohexadiènes par addition de l'hydrure sur le carbone C2 du ligand $\pi\eta^5$. Cette régiosélectivité inattendue a été établie grâce à différents marquages au deutérium et un mécanisme plausible est suggéré. La même réaction a été étudiée dans le cas d'un complexe (η^5 -chlorocyclohexadiényl) $Mn(CO)_3$. **Pour citer cet article : A. Eloi et al., C. R. Chimie 12 2009.**

© 2009 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Abstract

Reactivity of electron withdrawing group-substituted (η^5 -cyclohexadienyl) $Mn(CO)_3$ complexes toward hydrides. Reaction of hydrides with (η^5 -ketocyclohexadienyl) $Mn(CO)_3$ complexes yielded the corresponding alcohols as major products but also cyclohexadienes due to the addition of hydride to the C2 carbon of the η^5 π ligand. This unexpected regioselectivity has been established by different labelling experiments and a plausible mechanism has been suggested. The same reaction has been studied in the case of a (η^5 -chlorocyclohexadienyl) $Mn(CO)_3$ complex. **To cite this article: A. Eloi et al., C. R. Chimie 12 2009.**

© 2009 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

Mots-clés : Ligands aréniques ; Manganèse ; Complexes (η^5 -cyclohexadiényl) $Mn(CO)_3$; Addition nucléophile ; Hydrure

Keywords: Arene ligands; Manganese; (η^5 -Cyclohexadienyl) $Mn(CO)_3$ complexes; Nucleophilic addition; Hydrides

1. Introduction

Les complexes π des métaux de transition constituent aujourd'hui une classe de composés en plein essor, dont l'intérêt tout aussi bien en synthèse organique

qu'organométallique a été maintes fois démontré [1]. Dans ce contexte, alors que la chimie des complexes (η^6 -arène) $Cr(CO)_3$ a été largement explorée [2], les complexes isoélectroniques (η^6 -arène) $Mn(CO)_3^+$ cationiques ont connu, jusqu'à ces dernières années, un développement nettement moins rapide, principalement à cause des difficultés de préparation et de purification qu'ils présentent [3]. La complexation d'un arène par le

* Auteur Correspondant.

Adresse e-mail: antoine.eloi@ens.fr (A. Eloi), francoise.rose@upmc.fr (F. Rose-Munch), eric.rose@upmc.fr (E. Rose).

greffon $\text{Mn}(\text{CO})_3^+$ active de façon spectaculaire son caractère électrophile, jusqu'à permettre l'addition d'un nucléophile, menant aux complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ neutres correspondants [1b,4]. Nous avons montré que les complexes η^5 substitués par des groupes Cl, OMe, NR_2 ou SPh donnaient lieu à des réactions d'hydrodéchloration, -déméthoxylation, -déamination ou -désulfuration *via* des substitutions nucléophiles *cine*, *tele-meta* ou *tele-para* (Schéma 1, voie (a)) [5a]. De plus le champ de fonctionnalisation de ces complexes a été très étendu par notre équipe ces dernières années : l'arylation, la carbonylation, la substitution par des groupes oléfiques, acétyléniques ou par des hétéroatomes peuvent être réalisées *via* des réactions de couplage palladocatalysé sous condition carbonylante (voie (b)), ou non (voie (c)) [1e,6], et la séquence de lithiation suivie du piégeage par un électrophile (voie (d)) [7] permet d'accéder aisément à une très grande variété de complexes diversément substitués. Parmi eux, les complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ substitués par des groupes carbonyles forment une classe particulièrement intéressante, car ils présentent trois sites électrophiles : l'arène complexé, le groupe carbonyle et le greffon métallique sont susceptibles de réagir de façon compétitive avec des réactifs nucléophiles. Nous présentons ici l'étude de leur réactivité vis-à-vis d'hydrures métalliques.

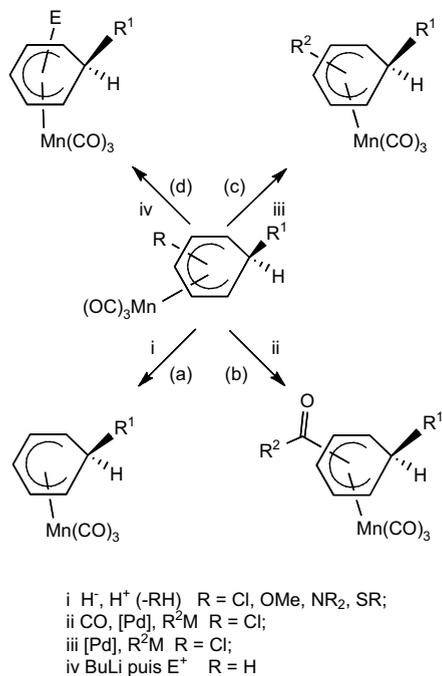


Schéma 1. Réactivité générale des complexes $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$.

2. Contexte

Très récemment, il a été montré que les complexes **1** substitués par une fonction cétone à l'une des extrémités du système π et par un groupe phényle ou *ortho*-tolyle sur le carbone sp^3 réagissaient avec le borohydrure de sodium de la manière suivante (Schéma 2) [8]. Après addition de 4 équivalents de NaBH_4 le complexe **1a** donne lieu à la formation de 3 composés.

Alors que les deux premiers ont été identifiés comme les produits de réduction **2a**, **2a'** de la fonction cétone, résultant de l'addition d'hydrure sur le groupe COTh (82%, rapport des 2 diastéréoisomères : 58:42), le troisième produit **3a** est un cyclohexadiène correspondant à l'addition d'hydrure sur le système cyclohexadiényle avec perte de l'entité $\text{Mn}(\text{CO})_3$ (rendement 13% en produit isolé). La même réactivité a été observée lorsque le complexe **1c**, comportant un groupe *o*-tolyle sur le carbone sp^3 , est mis à réagir avec un excès de NaBH_4 , ainsi les complexes **2c**, **2c'** diastéréoisomères (rapport 78:22) et le cyclohexadiène **3c** (20%) ont été isolés avec des rendements respectifs de 66 et 20%. Bien que les raisons de la différence entre les 2 rapports de diastéréoisomères ne soient pas à ce jour entièrement élucidées, la nature du groupe porté par l'atome de carbone sp^3 semble jouer un rôle certain dans la diastéréosélectivité de l'addition d'hydrure sur le groupe COTh.

Afin de déterminer le mécanisme de formation des cyclohexadiènes **3a,c**, le complexe marqué **1b** [8] a été

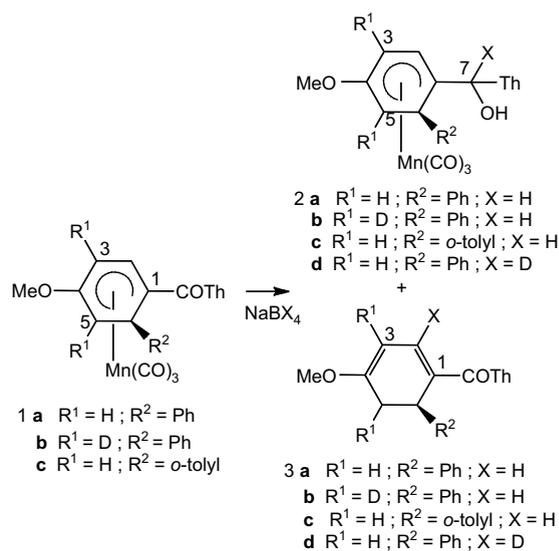


Schéma 2. Réaction des cétones $(\eta^5\text{-cyclohexadiényl})\text{Mn}(\text{CO})_3$ avec les hydrures.

préparé et engagé dans la même séquence réactionnelle. Traité par un excès de NaBH_4 , il conduit aux alcools diastéréoisomères **2b**, **2b'** (69%, rapport 60:40) et au cyclohexadiène **3b** dont l'analyse des données RMN ^1H montre clairement la disparition des signaux correspondant aux protons H3 et H5 du composé **3a**. En d'autres termes, la position des atomes de deutérium n'est pas modifiée lors de la formation du cyclohexadiène, excluant ainsi toute migration intramoléculaire de deutérum (ou d'hydrure) par l'intermédiaire du métal lors de la réaction.

Pour affiner ce résultat, le complexe **1a** a été mis à réagir avec un excès de borodeutérum de sodium. Comme attendu, les deux complexes hydroxydeutériométhyl-thiényl(η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ **2d**, **2d'** ont pu être isolés, ainsi que le cyclohexadiène **3d** dont l'étude du spectre RMN ^1H , entre autres, a permis de conclure sans ambiguïté quant à la position d'attaque du deutérum : le signal correspondant au proton H2 a complètement disparu. Cela prouve définitivement que l'addition du nucléophile a eu lieu en position 2 du système cyclohexadiényle.

3. Résultats et discussion

Nous avons alors étendu cette étude à l'addition d'hydrure sur le complexe η^5 **1e** dont le carbone sp^3 comporte 2 atomes d'hydrogène (Schéma 3). Ce complexe est préparé conformément à la procédure développée au laboratoire [6]. Après addition de LiAlH_4 sur le complexe cationique **4**, le complexe **5** se forme avec 54% de rendement correspondant à l'attaque régiosélective de l'hydrure en *ortho* du chlore (Schéma 3) [5a].

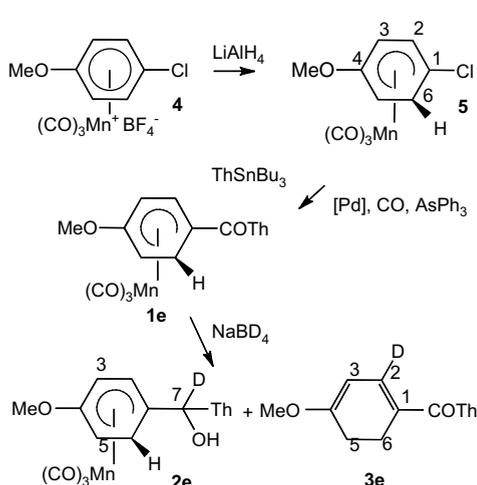


Schéma 3. Synthèse et réactivité du complexe **1e**.

Ce complexe est alors engagé dans une réaction de Stille avec le 2-thiényltributylétain, sous atmosphère de CO, en présence du système catalytique $\text{Pd}_2\text{dba}_3/\text{AsPh}_3$ dont nous avons prouvé la meilleure efficacité pour les couplages pallado-catalysés de complexes (η^5 -chloro cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$. Le produit attendu **1e** est alors obtenu et isolé avec 79% de rendement.

Le complexe **1e** soumis à l'action d'un excès de NaBD_4 dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, fournit d'une part les deux alcools diastéréoisomères **2e**, **2e'** qui sont purifiés par chromatographie sur colonne de silice (58%, rapport 75:25), d'autre part le cyclohexadiène **3e** (19%) (Schéma 3). Les données RMN de ce dernier composé montrent sans ambiguïté l'addition du deutérum en position 2 du système cyclohexadiényle : en effet le proton H3 couple seulement avec un des protons H5 et son signal correspond à un doublet à 5.18 ppm ($^4J_{3-5} = 1.9$ Hz). Quant au carbone C2, il présente un signal à 128.3 ppm sous forme de triplet ($J = 23$ Hz).

Grâce à ces résultats de marquage isotopique, un mécanisme peut être proposé (Schéma 4 ; par souci de lisibilité, le système η^5 est représenté comme un système η^3/η^2). L'addition *exo* du nucléophile par rapport au métal se fait en position 2 du système cyclohexadiényle, menant au complexe anionique η^3/σ **A**. Après insertion du manganèse dans la liaison C–H₂*endo* et décoordination de la liaison C₁=C₂, l'intermédiaire anionique η^3 **B** peut être formé et conduit par élimination réductrice au complexe anionique η^4 **C**. Le cyclohexadiène est alors obtenu après perte du fragment métallique.

L'addition de nucléophiles carbonés stabilisés [9] ou d'hydrures forts [10] aux extrémités d'un ligand η^5 de complexes (η^5 -cyclohexadiényl) $\text{Mn}(\text{CO})_3$ neutres non fonctionnalisés a déjà été étudiée et donne lieu à la formation de cyclohexadiènes démétallés ou des

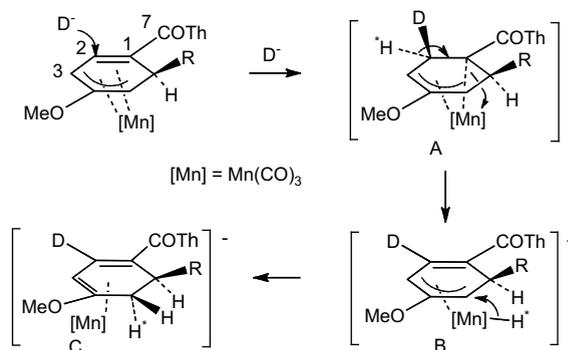


Schéma 4. Mécanisme proposé pour la formation des cyclohexadiènes.

complexes η^3 du manganèse à liaison agostique. A notre connaissance, les seuls exemples impliquant une addition en position interne du système η^5 concernent des complexes (η^5 -pentadiényl) $Mn(CO)_3$ ouverts [11] et des complexes cationiques (η^5 -cyclohexadiényl) $Mn(NO)(L)_2^+$ [12].

Dans notre étude, la nature du groupe électro-attracteur COTh semble essentielle dans cette addition d'hydrure à la régiosélectivité inhabituelle. Afin de déterminer si le caractère conjugué du substituant cétone est important, le complexe **6**, substitué par le groupe Cl essentiellement inductif attracteur, a été mis à réagir dans les mêmes conditions que précédemment avec un excès de $NaBH_4$. Après hydrolyse, le complexe **7** a pu être isolé avec un rendement de 13%, aux côtés d'une grande quantité de produit de départ (Schéma 5).

Aucune trace d'un quelconque cyclohexadiène n'a pu être détectée lors de l'analyse du brut réactionnel. Cette transformation constitue un exemple de réaction d'hydrodéchloration, laquelle a été largement étudiée au laboratoire dans le cas de complexes (η^5 -cyclohexadiényl) $Mn(CO)_3$ substitués par deux atomes d'hydrogène sur le carbone sp^3 [5a]. La très faible conversion obtenue ici est à rapprocher du fait que des hydrures forts du type L-Selectride sont habituellement nécessaires pour effectuer ces réactions. C'est la première fois qu'une telle substitution nucléophile est rapportée dans la littérature, dans la série des complexes substitués en position *exo* sur l'atome de carbone sp^3 par un groupe différent d'un atome d'hydrogène. Un mécanisme plausible peut être proposé (Schéma 6) : l'addition d'hydrure a lieu en position C1 du système cyclohexadiényle, menant au complexe η^4 anionique **D** correspondant, lequel capte un proton lors du traitement du milieu réactionnel pour donner l'hydrure de manganèse neutre **E** à liaison Mn–H. Ce complexe peut se décrire comme étant un complexe neutre du Mn(I) à liaison agostique **F** en équilibre avec les complexes **G** et **H** obtenus par isomérisation qui peuvent, par élimination 1,2 ou 1,5 d'HCl mener au complexe **7**. D'un point de vue global, le nucléophile s'additionne sur une position différente de celle où est

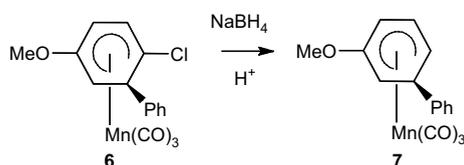


Schéma 5. Réaction du complexe **6** avec $NaBH_4$.

fixé le groupe partant Cl, plus précisément en position C5 de celui-ci. Il s'agit donc d'un mécanisme de substitution nucléophile *tele-meta* [5].

Le caractère inductif attracteur de Cl n'est donc pas suffisant pour induire l'addition de l'hydrure sur une position interne du système cyclohexadiényle. Dans le cas des complexes carbonylés, le groupe COTh, conjugué au ligand η^5 , peut donc modifier ses propriétés électroniques et permettre une telle attaque.

4. Conclusion

Lors de ce travail, la réactivité vis-à-vis d'hydrures de complexes (η^5 -cyclohexadiényl) $Mn(CO)_3$ substitués par un groupe électro-attracteur COTh a été étudiée. Les complexes (η^5 -hydroxythiényl)cyclohexadiényl) $Mn(CO)_3$ formés par réduction de la fonction cétone sont obtenus majoritairement, à côté de cyclohexadiènes inattendus, issus de l'addition minoritaire d'hydrure sur une position interne du système cyclohexadiényle en β de la cétone, suivie de perte de l'entité $Mn(CO)_3$. Dans le cas d'un complexe substitué par un atome de chlore, aucun produit dû à l'addition de l'hydrure sur un carbone interne du système η^5 n'est détecté mais le produit d'hydrodéchloration, issu de

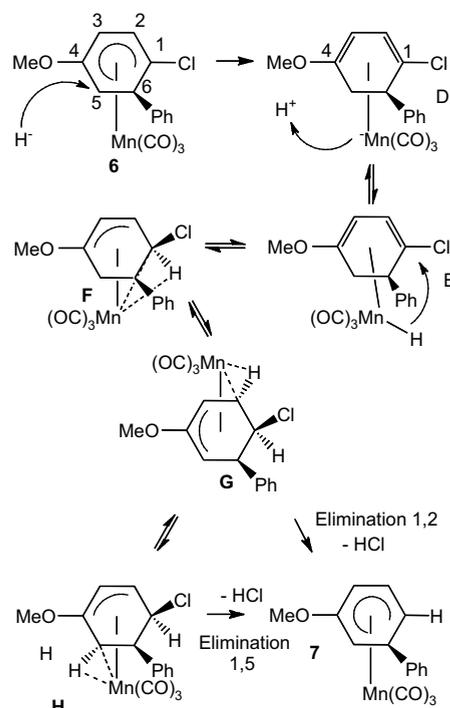


Schéma 6. Mécanisme proposé pour la réaction d'hydrodéchloration.

l'addition du nucléophile sur une position à l'extrémité du ligand η^5 a pu être isolé. Enfin, un mécanisme de formation des cyclohexadiènes a été proposé sur la base de différentes expériences de marquage isotopique au deutérium.

5. Partie expérimentale

5.1. Généralités

L'ensemble des réactions et des manipulations a été réalisé sous atmosphère inerte grâce à un système de rampe à vide. Le THF a été distillé sur sodium/benzophénone. Les spectres IR sont enregistrés sur un spectromètre Nicolet-Avatar 320 FT-IR. Les spectres RMN ^1H et ^{13}C sont respectivement enregistrés sur un appareil BRUCKER AC 200 MHz et BRUCKER ARX 400 MHz. Dans les deux cas, la référence interne est le tétraméthylsilane.

Les complexes **4** [5a], **5** [5a], **6** [5a], **7** [13], **1e** [6] ont été préparés conformément aux procédures décrites dans la littérature.

5.2. Complexes **2e**, **2e'** et **3e**

Dans un bicol de 50 mL sont dissous le complexe **1e** (0.193 g, 0.530 mmol, 1 équiv.) et NaBD_4 (0.091 g, 2.12 mmol, 4 équiv.) dans 25 mL de THF. Le milieu réactionnel est porté au reflux du solvant pendant 2 h avant d'être hydrolysé avec 20 mL d'une solution saturée de NH_4Cl et d'extraire la phase aqueuse avec 50 mL d'éther diéthylique. La phase organique est lavée avec 50 mL d'eau, 50 mL d'une solution saturée de K_2CO_3 et 50 mL d'une solution saturée de NaCl . Après filtration sur MgSO_4 , les solvants sont évaporés sous pression réduite, et le brut est chromatographié sur gel de silice (éther de pétrole) permettant d'isoler deux solides jaunes correspondant aux alcools diastéréoisomères **2e**, **2e'** (0.136 g, 0.310 mmol, 58%) dans un rapport 25:75, et le cyclohexadiène **3e** (0.022 g, 0.099 mmol, 19%).

5.3. Diastéréoisomère minoritaire **2e**

IR (CHCl_3): 1917, 2010 ($\text{Mn}(\text{CO})_3$). RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz): 1.99 (1H, *d*, $^2J = 12.5$ Hz, $\text{H}_{6\text{exo}}$); 2.58 (1H, *dd*, $^2J = 12.5$ Hz, $^3J = 6.0$ Hz, $\text{H}_{6\text{endo}}$); 2.92 (1H, *dd*, $^3J = 6.0$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, H_5); 3.48 (3H, *s*, OMe); 5.26 (1H, *d*, $^3J = 5.9$ Hz, H_2); 5.77 (1H, *dd*, $^3J = 5.9$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, H_3); 6.97–7.25 (3H, *m*, H_{Ar}). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): 29.1 (C_6); 35.7 (C_5); 54.5 (C_{OMe}); 66.1 (C_3); 70.0

(C_1); 71.4 (*t*, C_7); 89.1 (C_2); 125.5–126.8 (C_{Ar}); 143.5 (C_4); 144.4 (C_{Ar}).

5.4. Diastéréoisomère majoritaire **2e'**

IR (CHCl_3): 1917, 2010 ($\text{Mn}(\text{CO})_3$). RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz): 2.18 (1H, *d*, $^2J = 12.6$ Hz, $\text{H}_{6\text{exo}}$); 2.93–3.01 (2H, *m*, H_5 et $\text{H}_{6\text{endo}}$); 3.46 (3H, *s*, OMe); 4.90 (1H, *d*, $^3J = 5.8$ Hz, H_2); 5.72 (1H, *dd*, $^3J = 5.8$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, H_3); 6.89–7.23 (3H, *m*, H_{Ar}). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): 26.6 (C_6); 37.0 (C_5); 54.5 (C_{OMe}); 66.4 (C_3); 70.9 (C_1); 73.6 (*t*, C_7); 93.0 (C_2); 124.3–126.9 (C_{Ar}); 143.6 (C_4); 144.4 (C_{Ar}). Anal. pour $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{DMnO}_5\text{S}$. Trouvée: C, 49.55; H, 4.09. Calculée: C, 49.86; H, 3.91.

5.5. Cyclohexadiène **3e**

RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz): 2.45 (2H, *m*, H_5); 2.72 (2H, *m*, H_6); 3.72 (3H, *s*, OMe); 5.18 (1H, *d*, $^4J = 1.9$ Hz, H_3); 7.06–7.57 (3H, *m*, H_{Ar}). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz): 23.4 (C_6); 29.6 (C_5); 38.3 (C_Q); 55.6 (C_{OMe}); 93.4 (C_3); 127.4–131.7 (C_{Ar}); 128.3 (*t*, C_2); 139.4 (C_Q); 143.9 (C_Q); 167.2 ($\text{C}=\text{O}$). SM (MALDI-TOF): 222.0542 (MH^+).

5.6. Complexe **7**

Dans un bicol de 50 mL, le complexe **6** (0.466 g, 1.30 mmol, 1 equiv.) est dissous avec NaBH_4 (0.197 g, 5.20 mmol, 4 equiv.) dans 12 mL de THF. Le milieu réactionnel est porté au reflux du solvant pendant 4 h avant d'être hydrolysé avec 20 mL d'une solution saturée de NH_4Cl et d'extraire la phase aqueuse avec 50 mL d'éther diéthylique. La phase organique est lavée avec 50 mL d'eau, 50 mL d'une solution saturée de K_2CO_3 et 50 mL d'une solution saturée de NaCl . Après filtration sur MgSO_4 , les solvants sont évaporés sous pression réduite, et le brut réactionnel est chromatographié sur gel de silice (éther de pétrole/diéthyléther) permettant d'isoler un solide jaune (0.055 g, 0.17 mmol, 13%) dont les données spectroscopiques sont compatibles avec celles du produit **7** précédemment décrit dans la littérature [13].

Remerciements

Ce travail a été financé par le CNRS. Nous remercions D. Jonathan pour des résultats préliminaires et l'École normale supérieure (Paris) pour le financement d'A.E.

Références

- [1] (a) Voir par ex M.F. Semmelhack, in: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, vol. 12, Pergamon, Oxford, 1995, p. 979 (Chapter 9);
 (b) K. McDaniel, in: E.W. Abel, F.G.A. Stone, Wilkinson (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, vol. 6, Pergamon, Oxford, 1995, p. 93 (Chapter 4);
 (c) F. Rose-Munch, V. Gagliardini, C. Renard, E. Rose, *Coord. Chem. Rev.* 178–180 (1998) 249;
 (d) F. Rose-Munch, E. Rose, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 1269;
 (e) D. Prim, B. Andrioletti, F. Rose-Munch, E. Rose, F. Couty, *Tetrahedron* 60 (2004) 3325;
 (f) A. Böttcher, A. Chlenov, B. Gotov, W.D. Harman, M.A. Kondratenkov, E.P. Kündig, K. Muniz, A. Pape, H.G. Schmalz, M.F. Semmelhack, M. Uemura, in: E.P. Kündig (Ed.), *Topics in Organometallic Chemistry*, vol. 7, Springer, 2004;
 (g) O. Moonhyun, J.A. Reingold, G.B. Carpenter, D.A. Sweigart, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 561.
- [2] (a) Voir par ex F. Rose-Munch, E. Rose, *Curr. Org. Chem.* 3 (1999) 445;
 (b) F. Rose-Munch, E. Rose, in: D. Astruc (Ed.), *Modern Arene Chemistry*, Wiley-VCH, 2002, p. 368 (Chapter 11);
 (c) M.J. McGlinchey, Y. Ortin, C.M. Seward, in: R.H. Crabtree, D.M.P. Mingos (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, vol. 5, Elsevier Science Ltd., Oxford, 2007, p. 201.
- [3] J.D. Jackson, S.J. Villa, D.S. Bacon, R.D. Pike, G.B. Carpenter, *Organometallics* 13 (1994) 3972.
- [4] (a) Voir par ex A.R. Pape, K.P. Kaliappan, E.P. Kündig, *Chem. Rev.* 100 (2000) 2917;
 (b) D.A. Sweigart, J.A. Reingold, S.U. Son, in: R.H. Crabtree, D.M.P. Mingos (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, vol. 5, Elsevier Science Ltd., Oxford, 2006, p. 761.
- [5] (a) F. Balssa, V. Gagliardini, F. Rose-Munch, E. Rose, *Organometallics* 15 (1996) 4373 Les substitutions nucléophiles aromatiques *cine* et *tele* ont été mises en évidence pour la première fois en série $(\eta^6\text{-arène})\text{Cr}(\text{CO})_3$. Pour les *cine*- $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$;
 (b) F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra, *Chem. Commun.* (1986) 1551;
 (c) F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra, Y. Jeannin, F. Robert, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 53 Pour les *tele-meta* $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$;
 (d) J.C. Boutonnet, F. Rose-Munch, E. Rose, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 3989;
 (e) F. Rose-Munch, O. Bellot, L. Mignon, A. Semra, F. Robert, Y. Jeannin, *J. Org. Chem.* 402 (1991) 1 Pour les *tele-para* $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$;
 (f) F. Rose-Munch, E. Rose, A. Semra, *Chem. Commun.* (1987) 942;
 (g) J.P. Djukic, F. Rose-Munch, E. Rose, *Organometallics* 14 (1995) 2027.
- [6] A. Auffrant, D. Prim, F. Rose-Munch, E. Rose, S. Schouteeten, J. Vaissermann, *Organometallics* 22 (2003) 1898.
- [7] (a) B. Jacques, M. Chavarot, F. Rose-Munch, E. Rose, *Angew. Chem., Int. Ed.* 45 (2006) 3481;
 (b) B. Jacques, E. Chanaewa, M. Chavarot-Kerlidou, F. Rose-Munch, E. Rose, H. Gérard, *Organometallics* 27 (2008) 626;
 (c) B. Jacques, A. Eloi, M. Chavarot-Kerlidou, F. Rose-Munch, E. Rose, H. Gérard, P. Herson, *Organometallics* 27 (2008) 2505.
- [8] A. Eloi, F. Rose-Munch, D. Jonathan, J.-P. Tranchier, E. Rose, *Organometallics* 25 (2006) 4554.
- [9] B.C. Roell, K.F. McDaniel, W.S. Vaughan, T.S. Macy, *Organometallics* 12 (1993) 224.
- [10] (a) M. Brookhart, W. Lamana, M.B. Humphrey, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2117;
 (b) M. Brookhart, A. Lukacs, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4161.
- [11] B.C. Roell, K.F. McDaniel, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 9004.
- [12] R.D. Pike, W.J. Ryan, N.S. Lennhoff, J. Van Epp, D.A. Sweigart, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4798.
- [13] Y.K. Chung, P.G. Williard, D.A. Sweigart, *Organometallics* 1 (1982) 1053.