

Preliminary communication

**RÉACTIONS D'INSERTION DE CO DANS UN COMPLEXE
 μ -ALKYLIDÉNIQUE DU FER: PIÉGEAGE DE DÉRIVÉS ACYLÉS**

D. NAVARRE, H. RUDLER *

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

et J.C. DARAN

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition UA 608, 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 25 juin 1986)

Summary

The reaction of $\text{Fe}_2[(\mu\text{-CH}_2)(\text{CO})_8]$ with CO in the absence of nucleophiles, gives two new mononuclear complexes, which can both be ascribed to ketene formation by CO insertion into the bridging carbene ligand. In the presence of bicyclo[2.2.1]hept-2-ene, an unprecedented double insertion of the olefin and triple insertion of CO gives, after release of the metal, spiro-ketolactone.

Résumé

La réaction de $\text{Fe}_2[(\mu\text{-CH}_2)(\text{CO})_8]$ avec CO, en l'absence de nucléophiles, conduit à deux complexes mononucléaires $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O})$ et $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)$ qui résultent de l'insertion de CO dans le carbène en pont. Lorsque la réaction de carbonylation est effectuée en présence de bicyclo[2.2.1]heptène (norbornène), on assiste à la formation d'une spiro kétolactone due à l'insertion de trois CO et de deux oléfines dans le complexe de départ.

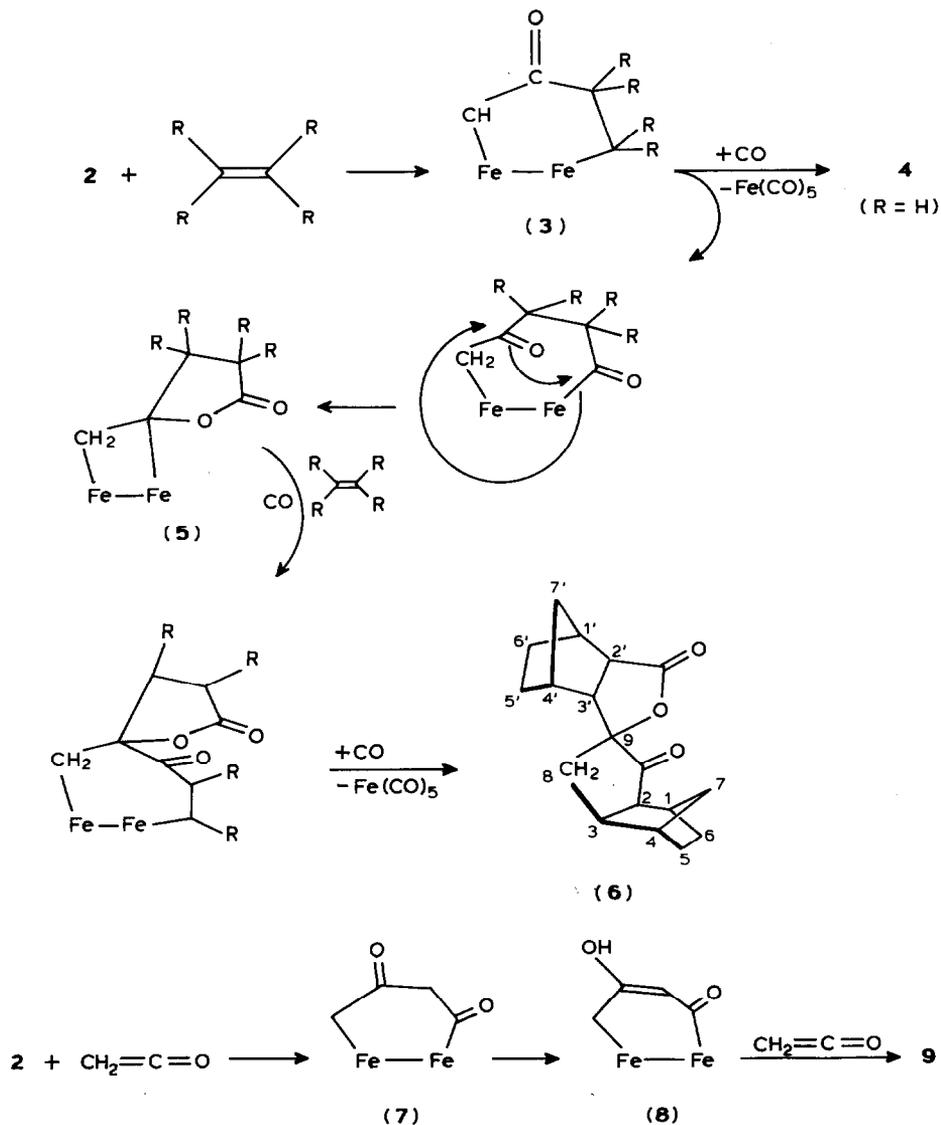
Il est connu [1,2] qu'un certain nombre de complexes μ -alkylidéniques de métaux de transition conduisent à des complexes acylés stables par insertion de CO dans une des liaisons σ du carbène en pont. Néanmoins, dans le cas du complexe du fer (1), cet intermédiaire n'a pu être isolé. Il a cependant pu être montré, qu'en présence d'alcools, il se forme [3,4] majoritairement l'ester provenant de la solvolysé d'un intermédiaire hypothétique (2) (Schéma 1).

L'objet de cette communication est de mettre en évidence de façon indirecte, la formation d'intermédiaires acylés dans ces réactions de carbonylation.

Chauffé à 70°C, en présence de CO (40 atm), le complexe 1 conduit à deux nouveaux complexes mononucléaires peu stables 4 et 9 avec des rendements de 15 et

outre en accord avec les données de la littérature [5] relatives à des complexes du fer de structure voisine.

Le deuxième complexe, qui présente également en IR des absorptions dues à des ligands CO (2100, 2040 et 2020 cm^{-1}) et à des groupements carbonyles organiques (1775 et 1680 cm^{-1}), montre, en RMN ^1H la présence d'un proton sur double liaison, à 6.06 ppm, d'un groupement CH_2 isolé, à 2.55 ppm et d'un groupement méthyle d'un ester à 2.26 ppm. La structure **9** a été confirmée par le spectre de masse ($m/z = 294$) et par une étude radiocristallographique, qui met en évidence la présence de quatre CO coordonnés au métal de l'acétate d'énol d'une ferracyclopentanedione. Une projection ORTEP de **9** apparaît sur la Fig. 1.



SCHEMA 2

Lorsque la même réaction est conduite en présence d'un excès de norbornène, une oléfine qui est connue pour s'insérer dans les complexes acylés mononucléaires [6,7], les complexes **4** et **9** ne sont plus observés. Par contre, deux dérivés organiques isomères ont été mis en évidence avec un rendement de 35%. L'un des isomères a pu être purifié (*F* 193°C) par cristallisations successives. Son spectre IR montre la présence d'une lactone (1785 cm⁻¹) et d'une cyclopentanone (1750 cm⁻¹). Le spectre de RMN ¹³C confirme la présence de ces deux fonctions (214.1 et 177 ppm). Le spectre de masse est en accord avec la présence de deux molécules d'oléfines, de trois groupements CO et d'un groupement CH₂. Une étude en RMN ¹³C et ¹H, à 500 MHz, a permis d'attribuer tous les signaux et d'établir la structure de ce dérivé organique. Il est en outre vraisemblable, d'après les données RMN, que le produit isolé **6** soit l'isomère *exo-exo*.

Un mécanisme, qui est à rapprocher de mécanisme proposé pour expliquer l'insertion d'oléfines et de CO dans les complexes acylés mononucléaires du manganèse [6,7], permet également de rendre compte de la formation de **6** (Schéma 2): L'insertion de CO dans **1** peut conduire à **2**, qui par réaction avec l'oléfine peut donner un intermédiaire **3**. L'insertion d'une nouvelle molécule de CO, suivie d'une réaction de substitution intramoléculaire, conduirait à **5**. Enfin une nouvelle insertion de CO et d'oléfine suivie d'une élimination réductrice par formation d'un cycle stable à cinq chaînons, fournirait **6**. De telles réactions d'insertions séquencées de CO et d'oléfines sont connues dans la chimie du Pd [8].

Ce schéma permet également d'expliquer la formation du complexe **4**. En effet, on peut supposer que la décomposition thermique de **1** puisse fournir, par une réaction de couplage de carbène, de l'éthylène; l'éthylène ainsi formé, en faible quantité, pourrait réagir avec **2** pour donner **3** (R = H) qui, en présence d'un excès de CO, conduirait, par extrusion de Fe(CO)₅, à **4**. La différence de réactivité de **3**, selon que l'oléfine est l'éthylène ou le norbornène, peut s'expliquer par le fait, d'une part, que lorsque R ≠ H, l'alkyle fer est plus réactif vis-à-vis de CO [9] d'autre part, que dans le cas du norbornène, l'oléfine a été utilisée en large excès (5 équiv.). La formation de **9** peut s'expliquer par une réaction d'insertion de cétène libre, provenant de **2** dans ce même complexe. Une telle réaction conduirait à **7**, qui réagirait sous sa forme énolique **8** avec une troisième molécule de cétène pour donner **9**.

Ces résultats mettent donc en évidence la formation d'entités céténiques dans la réaction de carbonylation du complexe μ -alkylidénique du fer (**1**), l'évolution de ces entités dépendant largement des conditions expérimentales.

Les auteurs remercient le Professeur N. Platzer, Laboratoire de Chimie Structurale pour l'enregistrement des spectres de RMN ¹H et ¹³C et pour de fructueuses discussions, et Madame N. Morin, Ecole Normale Supérieure, pour l'enregistrement des spectres de masse, ainsi que la Société Atochem pour son soutien financier.

Références

- 1 E.D. Morisson, G.R. Steinmetz, G.L. Geoffroy, W.C. Fultz et A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 4104.
- 2 Y.C. Lin, J.C. Calabrese et S.S. Wreford, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1679.
- 3 M. Roper, H. Strutz et W. Keim, *J. Organomet. Chem.*, 219 (1981) C5.

- 4 D. Navarre, F. Rose-Munch et H. Rudler, *J. Organomet. Chem.*, 284 (1985) C15.
- 5 B.F. Johnson, K.D. Karlin et J. Lewis, *J. Organomet. Chem.*, 145 (1978) C23.
- 6 B.L. Booth, M. Gardner et R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975) 1856, 1863.
- 7 P. Deshong et G.A. Slough, *Organometallics*, 3 (1984) 636.
- 8 T.W. Lai et A. Sen, *Organometallics*, 3 (1984) 866.
- 9 H. Berke et R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 7224.