

Synthèse, caractérisation et réactivité de l'ester diméthylque de l'acide (η -2,3,4,5) nonadiényl-(2*E*, 4*E*)-phosphonique fer tricarbonyle

P. Pinsard, J.P. Lellouche, J.P. Beaucourt,

Service des Molécules Marquées, CEN Saclay, Bât 547, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex (France)

et R. Gree

Laboratoire de Chimie Organique Biologique, UA CNRS 704, E.N.S.C.R., Avenue du Général Leclerc 35700 Rennes-Beaulieu (France)

(Reçu le 18 avril 1988)

Abstract

A facile route is described to the dimethyl ester of (2,3,4,5- η)-(2*E*,4*E*)-nonadiényl phosphonic acid tricarbonyliron (**6**) which is obtained in an overall yield of 36% from (2*E*,4*E*)-nonadienal. The stable sodio derivative of **6**, when treated with sterically non-crowded aldehydes, gave the corresponding (*E*)-ene tricarbonyliron complexes in yields of 45–90%. Deuterium labelling experiments excluded any bond-shift isomerisation during the Wittig–Horner reaction.

Résumé

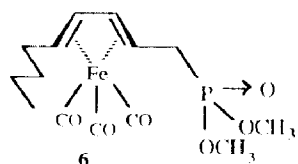
Une voie simple de synthèse de l'ester diméthylque de l'acide nonadiényl-(2*E*, 4*E*)-phosphonique fer tricarbonyle est décrite avec un rendement global de 36% par rapport au nonadiénal-(2*E*, 4*E*) de départ. Ce complexe donne un anion sodé stable qui réagit exclusivement avec les aldéhydes peu encombrés stériquement pour donner les alcènes complexés avec des rendements de 45 à 90%. Ces alcènes sont de configuration *E* pratiquement exclusive. L'utilisation de l'hexanal deutérié en position 1 a permis d'exclure toute isomérisation de double liaison dans la réaction de Wittig–Horner avec ces complexes.

Les complexes organométalliques du type $L_xM(CO)_y$ présentent des absorptions infra-rouge $\nu(CO)$ extrêmement intenses dans la zone 1950–2050 cm^{-1} , où les protéines ont une absorption minimale. La fenêtre spectrale va de 1800 à 2150 cm^{-1} . La sensibilité et la résolution accrues des spectromètres infra-rouge à transformée de Fourier permettent d'adapter cette nouvelle technique analytique à la

localisation et au dosage des récepteurs de molécules biologiquement actives. Il a été ainsi possible de localiser les récepteurs de l'oestradiol à l'aide d'un dérivé de l'oestradiol ou de dérivés de l'hexestrol complexés par le chrome tricarbonyle [1-4].

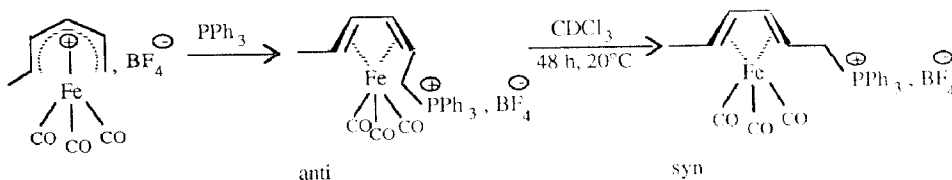
Cette nouvelle technique exige, d'une part, que la molécule modifiée chimiquement par un tel marqueur $M(\text{CO})_n$ soit stable, en particulier, au rayonnement infra-rouge [5 *], et d'autre part, qu'elle retienne une partie de l'affinité de la molécule naturelle pour son site de liaison.

Nous avons, pour notre part, étudié la préparation et la réactivité chimique du complexe **6** dans le cadre de nos recherches dans le domaine des icosanoïdes, métabolites issus de l'acide arachidonique via son oxydation par les lipoxycgénases et présentant des activités biologiques puissantes et variées [7]. Les complexes de type butadiène-fer tricarbonyle nous semblent particulièrement bien adaptés dans ce cas, car une grande majorité de ces métabolites (comme les leucotriènes, par exemple) présentent dans leur squelette des structures triéniques conjuguées.



Le complexe **6**, utilisé dans une réaction de type Wittig-Horner doit donc permettre l'introduction du marqueur "butadiényl-fer tricarbonyle" dans des structures de type **7**. Les réactions conduisant à **7**, via le cation complexé fer tricarbonyle **4** sont indiquées dans le Schéma 1.

Peu d'études ont été consacrées à l'action de nucléophiles phosphorés sur des cations pentadiényles acycliques et complexés par $\text{Fe}(\text{CO})_3$. McArdle et Sherlock [8] ont, les premiers, décrit un sel de phosphonium complexé-fer tricarbonyle de forme *anti*. Celui-ci s'isomérise spontanément en 48 h dans le CDCl_3 en sa forme *syn* plus stable:



L'addition de PPh_3 est régio- et stéréospécifique; l'adduit formé du côté le moins encombré stériquement est du type *anti* avec un groupement PPh_3 *exo* par rapport au motif $\text{Fe}(\text{CO})_3$ [9]. Plus récemment, Salzer a décrit l'utilisation de phosphoranes complexés en réaction de type Wittig [9,10]. Par contre, la réaction du triéthylphosphite n'est pas régiospécifique puisqu'elle conduit au mélange (5/4) des deux phosphonates complexés régioisomères **8a** et **8'** [11]. Ces deux composés, ainsi que **9** [12], sont, à notre connaissance, les seuls exemples de phosphonates en α du motif η^4 -diene fer tricarbonyle. Un exemple de réaction de type Wittig-Horner a été décrit à partir du complexe **8b** [10].

* Les numéros de référence pourvus d'un astérisque réfèrent aux notes explicatives dans la liste bibliographique.

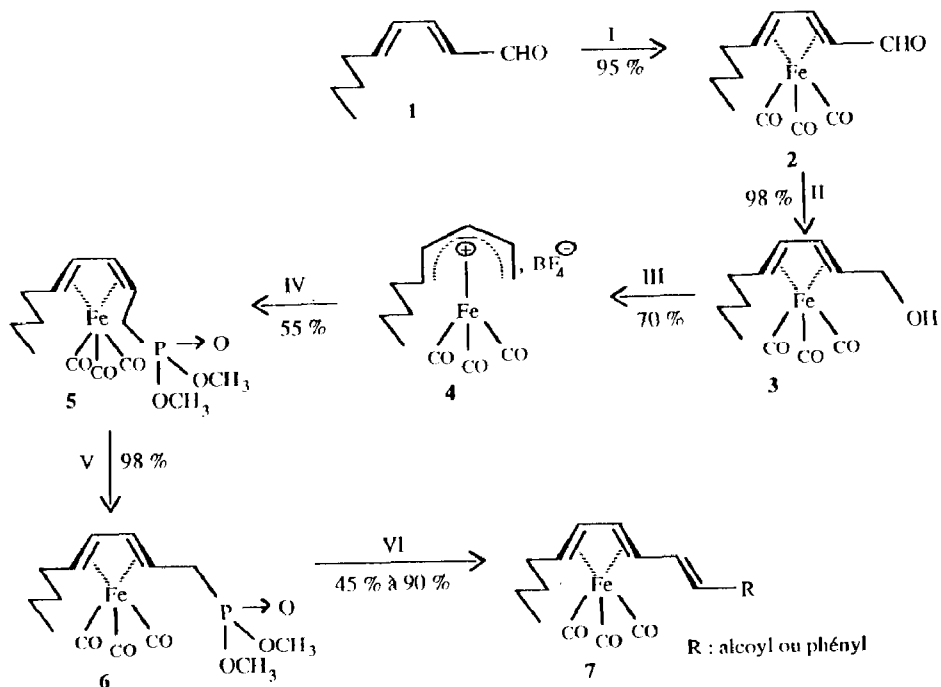
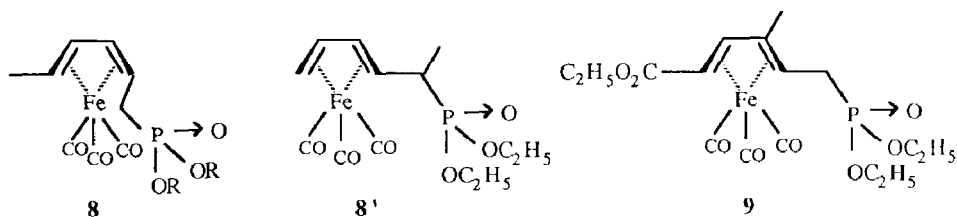
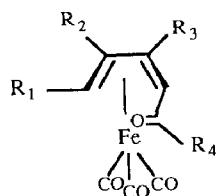


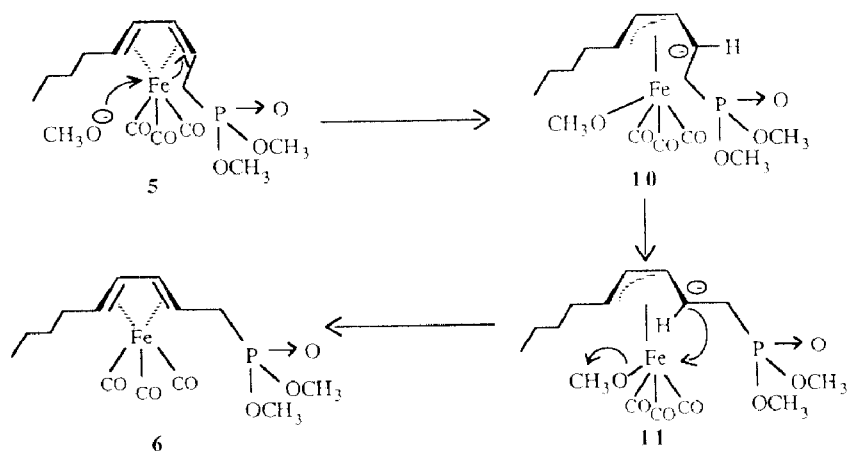
Schéma 1. I: $\text{Fe}(\text{CO})_5$, toluène anhydre, *h\nu*, 15 h; II: KBH_4 , éthanol/tétrahydrofurane 2/1, 0°C , 45 min; III: HBF_4 à 50%, anhydride acétique, -15°C , 30 min; IV: $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$, dichlorométhane anhydre, -40°C , 3 h; V: CH_3ONa , méthanol anhydre, 20°C , 5 h; VI: NaH , diméthoxy-1,2 éthane anhydre, -25°C , 1 h; RCHO , 3 h.



a: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; b: $\text{R} = \text{CH}_3$

Nous avons pour notre part préparé le composé **5** (de structure *anti*) selon la même méthode, par action de $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ sur le cation **4**. Dans ce cas, l'attaque est régiospécifique sur le carbone le moins encombré stériquement. Ce phosphonate **5** ne donnant pas dans notre cas de résultat satisfaisant en réaction de Wittig-Horner, nous l'avons réarrangé quantitativement en son isomère *syn* plus stable **6** dans le méthanol en présence de CH_3ONa . Le mécanisme réactionnel impliqué dans le réarrangement est vraisemblablement analogue à celui proposé [13] lors de l'isomérisation de diénone complexées de structure générale:



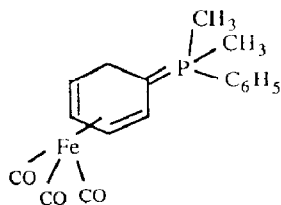


L'attaque nucléophile de l'atome de fer du phosphonate complexé **5** par l'ion CH_3O^- conduit au composé π -allyl- $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{X}$, Na^+ , $\text{X} = \text{OCH}_3$ (**10**) instable, qui s'isomérise en **11**, ce dernier conduisant au phosphonate **6** *syn*:

Ces deux phosphonates complexés **5** et **6** présentent des caractéristiques spectrales différentes en RMN ^1H et RMN ^{13}C (Tableau 1). Les corrélations homonucléaires de déplacements chimiques du proton sont rapportées dans la Fig. 1.

En accord avec la littérature [14], on retrouve un décalage important du déplacement chimique du proton H_c vers les champs forts ($\Delta\delta = -1.60$ ppm), ce qui est caractéristique de l'isomérisation *anti* \rightarrow *syn*. Le dosage de ce motif bien individualisé à 2.55 ppm en RMN ^1H permet de suivre quantitativement l'isomérisation. Il faut noter le même effet de déplacement vers les champs forts pour le proton H_f ($\Delta\delta = -0.95$ ppm).

6, traité par NaH dans le DME anhydre à 8% d'HMPT à -25°C , donne une solution stable rouge intense de l'anion sodé correspondant. Parmi toutes les bases essayées (n-BuLi/THF; t-BuOK/THF ou CH_3OH ; $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$ ou DME), NaH dans le DME a donné les meilleurs résultats [15 *]. Dans les conditions classiques de la réaction de Wittig-Horner, cet anion sodé ne réagit pas avec les cétones (essais 1, 2, 3). Par contre, il donne avec divers aldéhydes les alcènes (*E*) de couplage **7** (essais 4, 6, 7, 8 et 9). La réaction n'a pas lieu avec les aldéhydes encombrés stériquement (essai 5). Les rendements sont fonction de la réactivité des aldéhydes (voir Tableau 2). Cette chimiosélectivité a déjà été observée [16] avec l'ylure de phosphore complexé suivant:



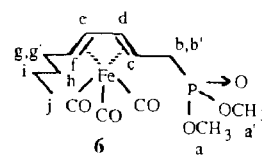
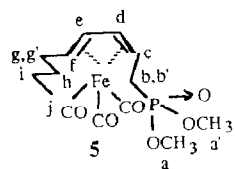
Les réactions de Wittig-Horner tentées sur le phosphonate *anti* **5** n'ont conduit qu'à un faible rendement en alcène *E* (Rdt. inférieur à 10%).

Un dernier point important à vérifier concerne le site de complexation. Il est, en effet, connu que les réactions de Wittig avec les aldéhydes portant en α un motif

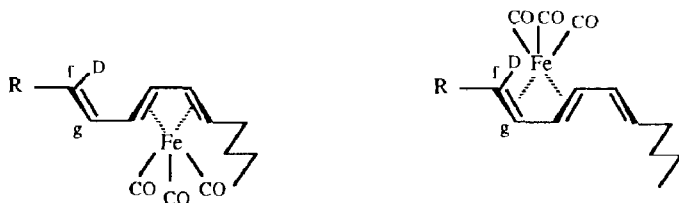
Tableau 1

Principales caractéristiques de RMN des composés **5 anti** et **6 syn**

Analyses	5 anti	6 syn
RMN ¹ H	$\delta(H_c)$ 2.55 ppm $\delta(H_f)$ 2.10 ppm	$\delta(H_c)$ 0.95 ppm $\delta(H_f)$ 1.15 ppm
RMN ¹³ C	$J(C-P)$ 124.0 Hz	$J(C-P)$ 112.5 Hz



butadiène-fer tricarbonyle s'effectuent sans isomérisation, la nouvelle double liaison créée étant libre [17]; l'isomérisation de la position du complexe sur les triènes conjugués nécessite un chauffage vers 100–110 °C [17]. Il a été cependant montré récemment que de telles isomérisations pouvaient être réalisées en milieu basique, et, ceci même à des températures beaucoup plus basses que les précédentes [11,18]. Il était donc important de vérifier la position de la double liaison libre dans les réactions de Horner décrites ci-dessus. Pour ceci, nous avons utilisé l'hexanal deutérié en position 1 (n-C₅H₁₁C(=O)D) préparé par une réaction de Rosenmund modifiée [19].



(17: R = n-C₅H₁₁) (18: R = n-C₅H₁₁D)

Le spectre de RMN du produit obtenu (**17** et/ou **18**) indique la présence d'un seul proton oléfinique dans la zone 5.35–5.55 ppm et la disparition de H_f. Ceci établit

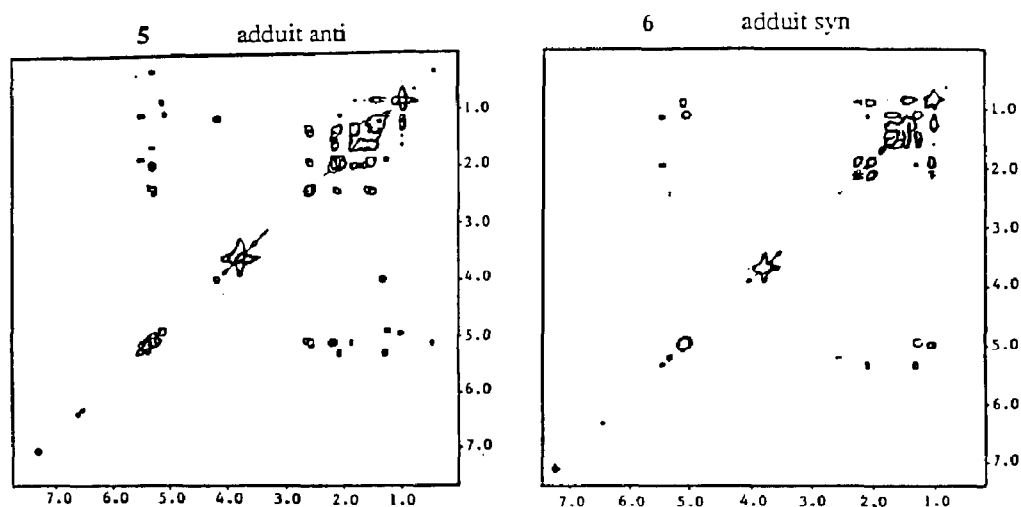
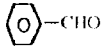
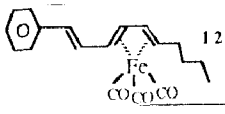
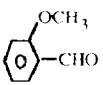

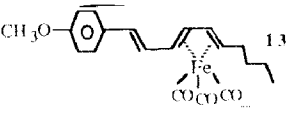

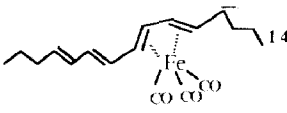

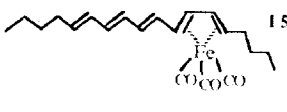
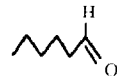
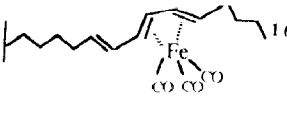
Fig. 1. Corrélations homonucléaires de déplacements chimiques du proton en RMN pour **5** et **6**.

Tableau 2
Obtention d'alcènes complexés à partir du phosphonate **6**

Essais	RCOR'	Temps de réaction ^a	Alcènes formes	% Alcène (E) ^b	Rdt. ^c
1	CH ₃ COC ₂ H ₅	5 h	–	–	0
2	C ₆ H ₅ COCH ₃	4 h	–	–	0
3	C ₆ H ₅ COC ₆ H ₅	4 h	–	–	0
4	 -CHO	2.30 h		≥ 98	65%
5	 -CHO	3.30 h	–	–	0
6	CH ₃ O-  -CHO	2.30 h		95	50%
7		3 h		≥ 98	55%
8		4 h		≥ 98	45%
9		3 h		≥ 98	90%

^a Les conditions décrites pour l'hexanal dans la partie expérimentale (NaH/DME à 8% HMPT, 0 °C) ont été conservées pour les autres composés carbonylés, seuls varient les temps de réaction. ^b Ce pourcentage a été déterminé par RMN ¹H à 300 MHz. ^c Les rendements correspondent aux produits isolés et purifiés.

sans ambiguïté la structure **17** et exclut donc la formule **18**, montrant ainsi qu'il n'y a pas migration du groupement Fe(CO)₃ dans la réaction [20].

Conclusion

Le cation complexé **4** réagit avec le phosphite de triméthyle dans les conditions de la réaction de Michaelis-Arbuzov pour conduire au phosphonate complexé *anti* **5**, qui s'isomérisse en milieu CH₃ONa/CH₃OH pour donner le phosphonate complexé *syn* **6**. Ce phosphonate présente une réactivité très intéressante: **6**, traité par NaH à –25 °C dans le DME, forme une solution stable de l'anion correspondant.

Cet anion ne réagit qu'avec les aldéhydes peu encombrés stériquement pour donner les alcènes complexés de configuration *E* pratiquement exclusive et, ceci, avec des rendements de 45 à 90%. Il n'y a pas de changement du site de complexation lors de la formation de ces alcènes.

Partie expérimentale

Les solvants anhydres sont préparés de manière usuelle par séchage statique sur un tamis moléculaire (3 ou 4 Å selon les solvants) régénéré avant usage. Les spectres infra-rouge ont été effectués sur un appareil Beckman 4250 (domaine: 200–4000 cm^{-1}). Les spectres de résonance magnétique nucléaire 1D et 2D (essentiellement corrélations homonucléaires de déplacements chimiques et résolues en *J*), ainsi que ceux du carbone 13 ont été obtenus avec un appareil à onde pulsée Bruker AM 300 opérant à 300 MHz et équipé d'un calculateur Aspect 3000. La référence interne est toujours le tétraméthylsilane, le solvant utilisé le deutériochloroforme. Les déplacements chimiques sont évalués en parties par million. Les lettres s, d, t, q, dd, dt, etc... indiquent la multiplicité des signaux, soit, respectivement, singulet, doublet, triplet, quintuplet, doublet de doublet, doublet de triplet, etc. La pureté chimique des composés obtenus est contrôlée par chromatographie analytique sur couche mince fluorescente de gel de silice Merck 60 F₂₅₄. Les purifications sont effectuées par flash chromatographie ou chromatographie sous moyenne pression (appareil Jobin–Yvon, pression de colonne fixée à 10 Bars, pression de solvant variant de 1 à 5 Bars) sur une colonne de gel de silice H Merck (25–45 μm).

[[η -2,3,4,5]-Nonadiène-(2*E*,4*E*)] fer tricarbonyle (**2**). 36 mM (5 g) de nonadiène-(2*E*,4*E*)-al-1 (Janssen, pureté chimique 90%) et 36 mM (7.6 ml) de Fe(CO)₅ sont agités sous azote et sous irradiation ultra-violette (lampe HPK 125 W Philips refroidie par circulation d'eau) pendant 15 h. La température du mélange est de 30°C. Le milieu concentré sous vide est purifié par flash chromatographie sur une colonne de gel de silice (éluant: éther de pétrole/éther 90/10). On obtient 9.5 g de l'aldéhyde complexé **2** sous forme d'une huile jaune foncée (Rdt. 95%).

IR (pastille KBr): 2960, 2940, 2860, 2050, 1980, 1965 cm^{-1} . RMN ¹H: δ 0.90 (3H, t); 1.20–1.95 (8H, massif); 5.30 (1H, dd, *J* 7.4 et 5.0 Hz); 5.80 (1H, dd, *J* 5.0 et 8.2 Hz); 9.30 (1H, d, *J* 4.4 Hz).

[[η -2,3,4,5]-Nonadiène-(2*E*,4*E*)-ol-1] fer tricarbonyle (**3**). 32 mM (9 g) du complexe aldéhydique **2** sont refroidies à 0°C dans 150 ml d'un mélange éthanol tétrahydrofurane 2/1. Le milieu réactionnel agité est additionné goutte à goutte d'une solution alcaline de borohydrure de potassium (950 mg, 17 mM, 50 ml H₂O + 2 ml NaOH 1 *M*). Après réaction pendant 45 min à 0°C, le milieu est extrait par 3 \times 50 ml d'éther. Les phases organiques réunies sont lavées à neutralité, séchées sur Na₂SO₄, filtrées sur filtre Millipore LS 5 μ , puis concentrées sous vide. L'alcool complexé brut **3** est alors purifié par flash chromatographie sur colonne de gel de silice (éluant: éther de pétrole/éther 7/3). On obtient 9.2 g d'alcool complexé **3** (Rdt. 100%, huile jaune).

IR (pastille KBr): 3330, 2940, 2860, 2045, 1975 cm^{-1} . RMN ¹H: δ 0.90 (3H, t); 1.20–1.85 (8H, massif); 2.25 (1H, s); 3.20–3.60 (2H, massif); 4.55 (1H, dd, *J* 8.2 et 5.0 Hz); 4.80 (1H, dd, *J* 8.2 et 5.0 Hz).

Tétrafluoroborate de [[η -1,2,3,4,5] Nonadiényle] fer tricarbonyle (**4**). 9 ml d'acide tétrafluoroborique à 50% refroidis à –15°C (mélange glace/sel) sont additionnés

successivement de 15 ml d'anhydride acétique, puis d'une solution de 9 g (32 mM) d'alcool complexé **3** dans 12 ml d'anhydride acétique. La réaction dure 30 min à -15°C , puis on ajoute dans le milieu 150 ml d'éther anhydre. Le cation complexé **4** précipite et est filtré sur filtre MILLIPORE LS 5μ , lavé par 3×30 ml d'éther anhydre, essoré puis séché pendant 1 h sous vide de 10^{-1} mm Hg. On obtient 8 g du cation complexé **4** (Rdt. 70%, cristaux bruns, PF: 152°C). Ce cation complexé n'a pu être caractérisé par RMN ^1H , vraisemblablement à cause de la présence d'impuretés métalliques paramagnétiques.

Ester diméthylrique de l'acide (η -2,3,4,5) Nonadiènyle-(2Z,4E) phosphonique fer tricarbonyle (5). 12 ml de dichlorométhane anhydre contenant 4 mM (1 g) de cation complexé **4** sont refroidis à -40°C sous azote, puis additionnés de 4 mM (0.68 ml) de phosphite de triméthyle sec fraîchement distillé. Le milieu, agité pendant 3 h à -40°C , est hydrolysé par 10 ml d'eau saturée en NH_4Cl . Le milieu réactionnel est extrait par 3×20 ml d'éther. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 , puis filtrée (filtre Millipore LS 5μ) et concentrée sous vide. Le phosphonate complexé **5** est purifié par chromatographie préparative sur colonne de gel de silice éluée par le mélange dichlorométhane/acétate d'éthyle (80/20). On obtient 550 mg de **5** (Rdt. 55%, cristaux bruns, PF: 39°C)

IR (pastille KBr): 3000, 2850, 2040, 1970, 1250, 1050 cm^{-1} . RMN ^1H : δ 0.90 (3H, t); 1.20–1.40 (4H, massif); 1.55 (1H, multiplet); 1.60–1.80 (2H, massif); 2.00 (1H, dd, J 3.5 et 13.0 Hz, $J(\text{H-P})$ 20.0 Hz); 2.10 (1H, ddd); 2.55 (1H, ddd, J 9.0 Hz); 3.70 (3H, d, $J(\text{H-P})$ 5.0 Hz); 3.74 (3H, d, $J(\text{H-P})$ 5.0 Hz); 5.20 (1H, dd, J 5.1 et 9.5 Hz); 5.25 (1H, dd, J 5.1 et 7.25 Hz). RMN ^{13}C : δ 13.5; 22.5; 24.5 ($J(\text{C-P})$ 124.0 Hz); 34.0; 35.0; 45.5; 52; 64.5; 81.5; 93.5; 210.

Ester diméthylrique de l'acide (η -2,3,4,5) nonadiènyle-(2E,4E) phosphonique fer tricarbonyle (6). 0.53 mM (200 mg) du phosphonate-(2Z,4E) complexé **5** et 10 mg (43% molaire) de méthylate de sodium sont additionnés, sous azote, de 4 ml de méthanol anhydre refroidi à -20°C . On laisse la solution revenir à 20°C , puis, on agite pendant 5 h. Après addition de 35 ml d'éther, puis 20 ml d'eau saturée en NH_4Cl , la phase aqueuse est extraite par 2×30 ml d'éther. Les phases étherées réunies, lavées à neutralité et séchées sur Na_2SO_4 sont filtrées (filtre Millipore LS 5μ), puis concentrées sous vide. Le phosphonate complexé brut **6** est purifié par chromatographie préparative sur colonne de gel de silice éluée par le mélange chlorure de méthylène/acétate d'éthyle (80/20). On obtient 195 mg de **6** (Rdt. 98%, huile jaune).

IR (pastille KBr): le spectre est identique à celui de **5**. RMN ^1H : δ 0.90 (3H, t); 0.95 (1H, multiplet); 1.15 (1H, q); 1.25–1.40 (4H, massif); 1.50 (1H, multiplet); 1.65 (1H, multiplet); 1.90 (1H, ddd, J 15.0 et 10.0 Hz, $J(\text{H-P})$ 20.0 Hz); 2.15 (1H, ddd, J 5.0 Hz, $J(\text{H-P})$ 20.0 Hz); 3.70 (3H, d, $J(\text{H-P})$ 5.0 Hz); 3.75 (3H, d, $J(\text{H-P})$ 5.0 Hz); 5.20 (1H, dd, J 8.6 et 5.1 Hz); 5.25 (1H, dd, J 7.5 et 5.1 Hz). RMN ^{13}C : δ 12.0; 20.5; 28.5 ($J(\text{C-P})$ 112.5 Hz); 32.0; 32.5; 47.5; 50.5; 63.0; 82.0; 83.5; 210.

Mode opératoire type d'une réaction de Wittig-Horner

[(η -5,6,7,8) Pentadécatriène-(5E,7E,9E)] fer tricarbonyle (16). 13 mg (0.15 mM) d'hydrure de sodium à 50% en dispersion dans l'huile sont ajoutés, sous azote, à une solution de 35 mg (0.10 mM) de phosphonate complexé **6** dans 6 ml de diméthoxy-1,2 éthane anhydre refroidi à -25°C . Après remontée de la température du milieu à 0°C (20 min), on agite 40 min puis on injecte successivement à cette même

température 500 μl d'hexaméthylphosphotriamide sec et 25 μl (0.25 mM) d'hexanal dissous dans 2 ml de diméthoxy-1,2 éthane anhydre. Le milieu réactionnel, agité pendant 3 h à 15 °C, est ensuite hydrolysé par 10 ml d'eau saturée en NH_4Cl . Après traitement usuel, l'alcène complexé **16** brut est purifié par flash chromatographie sur une colonne de gel de silice éluée à l'hexane. On obtient 30 mg de **16** (Rdt. 95%).

Huile jaune. IR (pastille KBr): 3050, 2850, 2050, 1900 cm^{-1} . RMN ^1H : δ 0.90 (6H, multiplet); 1.20–1.60 (12H, massif); 1.68 (1H, multiplet); 1.80 (1H, t, J 9.5 Hz); 1.95 (2H, multiplet); 4.95 (1H, dd, J 7.0 et 5.0 Hz); 5.10 (1H, dd, J 5.0 et 10.0 Hz); 5.40 (1H, dd, J 10.0 et 15.0 Hz); 5.65 (1H, dt, J 7.5 et 15.0 Hz).

[[$(\eta$ -3,4,5,6) Phényl-1 décatriène-(1E,3E,5E)] fer tricarbonyle (**12**). Huile jaune. IR (pastille KBr) 3050, 2050, 2870, 2040, 1960 cm^{-1} . RMN ^1H : δ 0.95 (3H, t); 1.25–1.45 (6H, massif); 1.70 (1H, multiplet); 1.95 (1H, t, J 10.0 Hz); 5.05 (1H, dd, J 5.0 et 7.0 Hz); 5.30 (1H, dd, J 5.0 et 8.0 Hz); 6.20 (1H, dd, J 9.0 et 14.0 Hz); 6.55 (1H, d, J 14.0 Hz); 7.30 (5H, multiplet).

[[$(\eta$ -5,6,7,8) (Méthoxy-4 phényl)-10 décatriène-(5E,7E,9E)] fer tricarbonyle (**13**). Huile jaune. IR (pastille KBr): 3020, 2980, 2960, 2900, 2040, 1970 cm^{-1} . RMN ^1H : δ 0.95 (3H, t); 1.25–1.45 (6H, massif); 1.70 (1H, multiplet); 1.95 (1H, t, J 10.0 Hz); 3.70 (3H, s); 5.05 (1H, dd, J 5.0 et 7.0 Hz); 5.30 (1H, dd, J 5.0 et 8.0 Hz); 6.00 (1H, dd, J 9.0 et 15.0 Hz); 6.50 (1H, d, J 15.0 Hz); 6.80 (2H, d, J 8.0 Hz); 7.30 (2H, d, J 8.0 Hz).

[[$(\eta$ -5,6,7,8) Pentadécatétraène-(5E,7E,9E,11E)] fer tricarbonyle (**14**). Huile jaune. IR (pastille KBr): 3010, 2960, 2930, 2860, 2020, 1970 cm^{-1} . RMN ^1H : δ 0.98 (6H, t); 1.15–1.45 (8H, massif); 1.65 (1H, multiplet); 1.85 (1H, t, J 10.0 Hz); 2.00 (2H, multiplet); 4.95 (1H, dd, J 5.0 et 7.0 Hz); 5.15 (1H, dd, J 5.0 et 8.0 Hz); 5.50 (1H, dd, J 10.0 et 14.5 Hz); 5.65 (1H, multiplet); 5.95 (1H, dd, J 10.0 et 14.5 Hz); 6.18 (1H, dd, J 10.0 et 14.5 Hz).

[[$(\eta$ -5,6,7,8) Octadécapentène-(5E,7E,9E,11E,13E)] fer tricarbonyle (**15**). Huile jaune. IR (pastille KBr): 3010, 2950, 2920, 2850, 2020, 1970 cm^{-1} . RMN ^1H : δ 0.90 (6H, multiplet); 1.15–1.45 (10H, massif); 1.65 (1H, multiplet); 1.85 (1H, t, J 10.0 Hz); 2.00 (2H, multiplet); 5.00 (1H, dd, J 5.0 et 7.0 Hz); 5.20 (1H, dd, J 5.0 et 8.0 Hz); 5.60 (1H, dd, J 10.0 et 14.0 Hz); 5.72 (1H, multiplet); 6.05 (2H, multiplet); 6.20 (2H, multiplet).

Bibliographie

- 1 G. Jaouen, A. Vessières, S. Top, A.A. Ismail et I.S. Butler, C.R. Acad. Sc. Paris, 298 (1984) 683.
- 2 G. Jaouen et A. Vessières, Pure Appl. Chem., 57 (1985) 1865.
- 3 G. Jaouen, A. Vessières et S. Top, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 4778.
- 4 S. Tondu, S. Top, A. Vessières et G. Jaouen, J. Chem. Soc., Chem. Comm., (1985) 326.
- 5 Les complexes du type butadiène-fer tricarbonyle sont chimiquement stables à l'oxygène et à la lumière ainsi qu'au rayonnement infra-rouge [6*] dans des conditions proches de celles nécessaires à un dosage en milieu protéinique.
- 6 Communication orale de MM. P. Pinsard et Marfizy (Société Bruker, Wissous, France). Nous remercions la société Bruker d'avoir accepté d'effectuer ces contrôles.
- 7 L.W. Chakrin and D.M. Bailey (Eds.), The Leukotrienes, Chemistry and Biology, 1984, Academic Press, Inc., New-York.
- 8 P. McArdle et H. Sherlock, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1978) 1678.
- 9 A. Salzer et A. Hafner, Helv. Chim. Acta, 66 (1983) 1774.
- 10 A. Hafner, J.H. Biert, R. Prewo, W.V. Philipsborn et A. Salzer, Angew. Chem. Int. Ed., 22 (1983) 713.
- 11 A. Hafner, W. Von Philipsborn et A. Salzer, Helv. Chim. Acta, 69 (1986) 1757.

- 12 A. Hafner, C.M. Adams et W.V. Philipsborn, *Euchem Conference. Applications of organo-transition metal complexes in organic synthesis*, 14–17th Sept. 1986, Toulon, France.
- 13 J.S. Frederiksen, R.E. Graf, D.C. Gresham et C.P. Lillya, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3863.
- 14 G.F. Emerson, J.E. Mahler, R. Kochhar et R. Pettit, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 3620; C.P. Lillya et R.A. Sahatjian, *J. Organomet. Chem.*, 25 (1970) 67.
- 15 Le n-BuLi dans l'hexane utilisé par A. Salzer et al. [10] induit dans notre cas une décomplexation importante du phosphonate **6**.
- 16 G. Jaouen, B.F.G. Johnson et J. Lewis, *J. Organomet. Chem.*, 231 (1982) C21.
- 17 H.W. Whitlock Jr. et Y.N. Chuah, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3605; H.W. Whitlock Jr., C. Reich et R.D. Woessner, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2843.
- 18 A. Hafner, W.V. Philipsborn et A. Salzer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 97 (1985) 126.
- 19 A.W. Burgstahler, L.O. Weigel et C.G. Shaefer, *Synthesis*, (1976) 767.
- 20 L'autre approche, qui consiste à coupler avec l'hexanal l'anion de **6** deutérié en α , s'est révélée infructueuse. L'énolisation de l'hexanal empêche l'incorporation de deutérium dans l'alcène complexé de couplage.

