

Journal of Organometallic Chemistry, 118 (1976) 93–100
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

MOLECULES ORGANIQUES COORDINEES A UN METAL.

NOUVEAUX COMPLEXES OLEFINIQUES D' α -ENONES PAR LE FER(0)

ANNE VESSIERES, DANIEL TOUCHARD et PIERRE DIXNEUF *

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, E.R.A. C.N.R.S. no. 477, Université de Rennes, 35031 Rennes-Cédex (France)

(Reçu le 23 mars 1976)

Summary

Heterodienetricarbonyliron complexes react with ligands ($L = \text{PMe}_2\text{Ph}$, P(OMe)_3 or P(OPh)_3) to give the adducts $(\text{enone})\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}$ with the ethylenic double bond coordinated only to the iron(0). Electron-releasing and low-steric effects of L make the reaction which is specific for enones easier compared to that for dienes. PMe_2Ph allows enone exchange and P(OPh)_3 promotes carbonyl elimination. Ligand influence is shown by infrared spectroscopy and by the shielding of ethylenic protons in NMR spectroscopy.

Résumé

Les complexes hétérodienefertricarbonyles réagissent avec des ligands L comme PMe_2Ph , P(OMe)_3 ou P(OPh)_3 et conduisent aux adduits $(\alpha\text{-énone})\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}$ avec la liaison éthylénique de l'énone seule coordonnée au fer(0). L'effet donneur des ligands L et leur faible encombrement facilite la transformation qui est spécifique des α -énones comparées aux diènes. PMe_2Ph permet l'échange de l'énone quand P(OPh)_3 favorise le départ d'un carbonyle. L'influence des ligands L est montrée par IR et par le blindage des protons éthyléniques en RMN.

Introduction

Les molécules qui possèdent un groupement carbonyle conjugué avec une liaison éthylénique coordonnée à $\text{Fe}(\text{CO})_4$ [1,2] sont facilement déplacées du métal en présence de PPh_3 ou CO plutôt que de donner lieu à une substitution directe d'un carbonyle. Ces complexes $(\text{énone})\text{Fe}(\text{CO})_4$ conduisent par voie thermique aux dérivés hétérodienefertricarbonyle [2,3], mais une étude cinétique [4] vient de montrer que le premier stade de cette transformation est la rupture de la liaison énone—fer plutôt que le départ intramoléculaire du carbonyle et met ainsi en

évidence la grande labilité d'une énone lorsqu'elle est coordonnée au fertetracarbonyle.

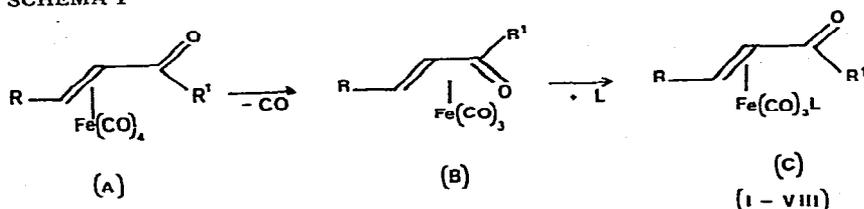
Nous avons cherché à synthétiser de façon sélective des complexes plus stables de type (énone)Fe(CO)₃L où seule la liaison éthylénique est coordonnée au fer(0), avec le souci de prévenir en même temps l'élimination d'un carbonyle et la formation de complexes hétérobutadiéniques capables d'orienter différemment la réactivité de l'énone. Cette préparation a pu être réalisée, plutôt que par substitution directe tentée sur les précurseurs énonefertétracarbonyle, par action d'un ligand approprié sur les complexes hétérobutadiènefertricarbonyle.

Résultats et discussion

Préparation des complexes

La méthode de préparation des complexes (énone)Fe(CO)₃L, présentée dans une note préliminaire [5], a été réalisée en plusieurs étapes à partir de l' α -énone. Les complexes de type A sont synthétisés par action de Fe₂(CO)₉ sur l'énone correspondante et sont transformés par chauffage en complexe hétérobutadiénique B [2,3]. Le carbonyle cétonique des dérivés B est ensuite déplacé pour donner un complexe C, par action d'un ligand approprié L.

SCHEMA 1



Les meilleurs résultats sont obtenus en opérant avec des quantités équimoléculaires de dérivés B et de ligand L en solution benzénique peu concentrée, de telle sorte que l'on gagne en sélectivité dans l'échange du seul carbonyle cétonique sans déplacer également la liaison éthylénique. Nous avons ainsi préparé les complexes I—VIII, isolés par chromatographie couche épaisse, pour des ligands phosphorés L = PMe₂Ph, P(OMe)₃ et P(OPh)₃ (Tableau 1). Les complexes C peuvent être obtenus en une seule opération directement à partir de l'énone, l'achèvement des transformations successives A → B → C étant suivi par chromatographie.

Cette complexation sélective de la liaison éthylénique a été appliquée à la synthèse de dérivés contenant deux atomes métalliques. La diméthylphénylphosphine s'additionne aux complexes de type B, correspondant aux ligands organométalliques IX : C₆H₅COCH=CHC₅H₄FeC₅H₅ et X : *p*-CH₃OC₆H₄COCH=CHC₆H₅Cr(CO)₃ [6], pour former respectivement les dérivés XI et XII, pour lesquels les deux atomes métalliques, étant donné l'encombrement de leurs ligands, ne peuvent être coordonnés de façon π que de part et d'autre du plan de la molécule organique.

Mécanisme et réactivité

Pour un même ligand énone la facilité de formation des complexes C dépend

TABLEAU 1

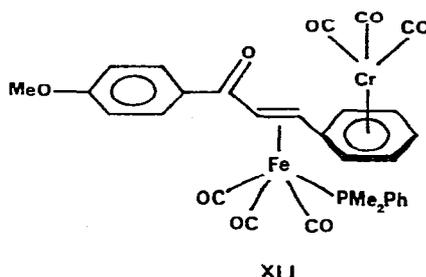
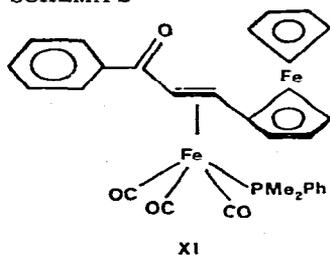
POINTS DE FUSION, RENDEMENTS ET DONNEES IR DES COMPLEXES I-VIII, XI ET XII:
RCH=CHCOR¹/Fe(CO)₃L

Com- plexe	R	R ¹	L	P.f.(°C)	Rdt.(%)	$\nu(\text{C}=\text{O})(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})(\text{cm}^{-1})$
I	Ph	H	PMe ₂ Ph	110-111	87	1650	1945, 1968, 2033
II	Ph	H	P(OMe) ₃	50-52	58	1663	1961, 1983, 2047
III	Ph	Me	PMe ₂ Ph	67-68	85	1649	1959, 1969, 2035
IV	Ph	Me	P(OMe) ₃	65-67	57	1657	1974, 1993, 2049
V	Ph	Me	P(OPh) ₃	—	18	1670	1970, 2000, 2055
VI	Ph	Ph	PMe ₂ Ph	91-92	87	1629	1940, 1962, 2026
VII	Ph	Ph	P(OMe) ₃	66-68	61	1635	1958, 2000, 2053
VIII	Ph	Ph	P(OPh) ₃	120-121	30	1634	1983, 1996, 2060
XI	Fc ^a	Ph	PMe ₂ Ph	115-116	83	1629	1943, 1972, 2035
XII	Bct	<i>p</i> -MeOPh	PMe ₂ Ph	92-95	65	1620	

^a Fc = ferrocényl, Bct = C₆H₅Cr(CO)₃

de la nature de L. Elle varie comme la séquence de nucléophilie croissante et d'encombrement minimum du ligand L: PMe₂Ph > P(OMe)₃ > P(OPh)₃ [7].

SCHEMA 2



La transformation B→C procède vraisemblablement par la dissociation limitaire du groupement cétonique coordonné de façon π au fer, suivie de l'attaque nucléophile du ligand L sur le site de coordination vacant. Elle met en évidence des différences de comportement importantes entre les ligands phosphorés. Ainsi à température ambiante, l'avancement de la réaction est complet au bout de deux heures avec L = PMe₂Ph, alors qu'il est très lent par action de P(OPh)₃; dans ce cas une élévation de température favorise la formation parallèle du complexe hétérobutadiénique [8]. Par action sur les dérivés B de la triphénylphosphine, plus nucléophile que le triphénylphosphite mais d'un encombrement stérique plus grand [7], les complexes de type C n'ont pu être isolés [2,3]; cependant leur formation a pu être mise en évidence au cours d'une étude cinétique récente [9], mais ils sont instables et conduisent au mélange de complexes (énone)Fe(CO)₂PPh₃ et Fe(CO)₃(PPh₃)₂. Nous avons vérifié que les dérivés hétérobutadiéniques B restent inchangés en présence de PPh₂(C₆Cl₅), ligand moins donneur et plus gros que PPh₃. Ces résultats soulignent l'importance de l'encombrement stérique des ligands L sur le déroulement de la transformation B→C. Dans le même sens il faut d'ailleurs préciser qu'il ne nous a pas été possible d'obtenir des dérivés C (L = CN(CH₃)CH₂CH₂NCH₃) par action d'oléfine riche en électron sur des complexes B, dans des conditions de formation des dérivés carbéniques [10],

alors que ces entités carbènes L liées à un métal présentent des effets électroniques voisins de ceux d'une phosphine tertiaire [11]. Cette absence de réaction peut s'expliquer également par l'empêchement stérique à la coordination de l'oléfine.

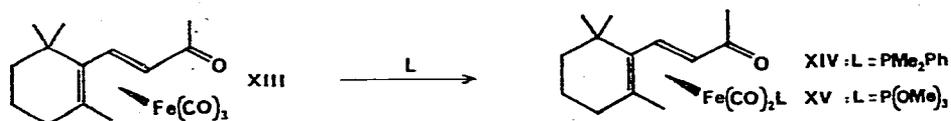
Le comportement des complexes C vis à vis de la perte d'un carbonyle ou de l'énone met en évidence les propriétés spécifiques des ligands L.

La séquence des effets donneurs croissants $\text{PMe}_2\text{Ph} \gg \text{P(OMe)}_3 > \text{P(OPh)}_3 > \text{CO}$ reflète la difficulté d'élimination d'un carbonyle à partir des dérivés C [8]. Pour la transformation A→B le premier stade coïncide avec la dissociation de la liaison énone—fer [4]. Cette étape n'est plus suffisante pour expliquer le comportement des complexes C. Ainsi lorsque $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$ l'échange d'énone se produit à température ambiante sans perte de carbonyle; ainsi le complexe VI en présence de benzylidèneacétone dans le benzène conduit à un mélange des complexes VI et III. Lorsque $\text{L} = \text{P(OPh)}_3$ la liaison fer—énone est stable dans les mêmes conditions. L'échange d'énone se produit au reflux du benzène mais avec perte de carbonyle [8]. Par contre le triméthylphosphite s'avère être un bon compromis pour obtenir des complexes C stables avec des rendements convenables.

L'échange de l'énone à température ambiante, lorsque L est PMe_2Ph , se met également en évidence en RMN par la perte de la diastéréotopie des protons méthyliques de la phosphine, pour des solutions dans CDCl_3 . La labilité de la liaison énone—fer pour des complexes C augmente avec la séquence $\text{XII} < \text{VI} < \text{XI}$ ce qui correspond à la propriété d'un ferrocényle à augmenter la densité électronique sur une liaison éthylénique conjuguée et à celle du groupe tricarbonylchromophényle à la diminuer.

L'obtention des complexes C permet de souligner la réactivité spécifique des hétérodiènefertricarbonyles comparée à celle de diènefertricarbonyles. Dans les conditions de la transformation B→C le complexe diénique (hexadiène-2,4 al) fertricarbonyle [12] ne réagit pas avec PMe_2Ph , même à reflux du benzène. Par contre la (β -ionone) fertricarbonyle (XIII) [13] nous a donné directement les dérivés diéniques XIV ou XV dans des conditions douces, alors que la substitution d'un carbonyle d'un diènefertricarbonyle par un ligand phosphoré demande des conditions plus sévères [14,15].

SCHEMA 3



La formation des complexes XIV et XV peut se faire par le déplacement préliminaire de la liaison éthylénique la plus faiblement liée au métal comme dans la transformation B→C. On s'attend à ce que la liaison entre le fer(0) et la double liaison intracyclique ne soit pas forte; ainsi la cyclohexénone et l'acétylcyclohexène ne donnent pas de dérivés A ou B stables [8]. L'obtention directe des dérivés XIV et XV montre une similitude avec les complexes d'énones à liaison éthylénique intracyclique, comme l'acétyl-1 cyclohexène fertricarbonyle qui donne des produits hétérodiéniques par action d'un phosphite sans que soient observés les précurseurs de type C [8]. Cependant il existe une différence de

TABLEAU 2



Com- plexe	R	R ¹	L	H(3)	H(2) ^a	Δδ	Δδ(PMe ₂) ^b
I	Ph	H	PMe ₂ Ph	4.15	4.15	—	0.15
II	Ph	H	P(OMe) ₃	4.33	4.28	0.05	
[2]	Ph	H	CO	5.17	4.75	0.42	
III	Ph	Me	PMe ₂ Ph	4.41	4.19	0.22	0.39
IV	Ph	Me	P(OMe) ₃	4.71	4.25	0.46	
V	Ph	Me	P(OPh) ₃	4.93	4.27	0.65	
[3]	Ph	Me	CO	5.30	4.50	0.80	
VI	Ph	Ph	PMe ₂ Ph	4.82	4.82		0.33
VII	Ph	Ph	P(OMe) ₃	4.93	4.88	0.05	
VIII	Ph	Ph	P(OPh) ₃	5.03	4.89	0.14	
[3]	Ph	Ph	CO	5.33	5.01	0.32	
XII	Bct	p-MeOPh	PMe ₂ Ph	4.52	4.24	0.28	0.07

^a $J_{\text{H(3)}-\text{H(2)}}$ 11–12 Hz. ^b $^2J_{\text{H-P}}$ 9 Hz.

comportement avec les complexes d'énones B qui ne conduisent pas aux dérivés hétérobutadiéniques lorsque L = PMe₂Ph, de façon analogue à la transformation XIII→XIV. Ceci illustre la plus grande tendance des diènes à donner des complexes diéniques que les hétérodiènes.

Propriétés spectroscopiques des complexes C

Infra-rouge (Tableau 1). L'absorption unique observée vers 1650 cm⁻¹, en solution ou à l'état solide, indique que le carbonyle cétonique des dérivés C n'est pas coordonné au fer, sans que soit mise en évidence l'isomérisation *s-cis/s-trans* attendue. La fréquence de cette absorption diminue quand l'effet donneur du ligand L croît, ce qui reflète un transfert électronique croissant du métal vers l'énone.

Entre 1950 et 2050 cm⁻¹ on observe trois bandes carbonyles M—C≡O. La structure des complexes C est probablement bipyramidale à base triangulaire avec l'énone, attracteur π, en position équatoriale comme dans les complexes oléfine-fertricarbonyle [16], et le ligand phosphoré donneur σ en position apicale. La diminution des fréquences d'absorption indique nettement le pouvoir donneur des ligands L: (P(OPh)₃ < P(OMe)₃ < PMe₂Ph) qui augmente le transfert électronique du fer vers les carbonyles.

Etude RMN (Tableau 2). La coordination de la liaison éthylénique d'une énone par l'entité Fe(CO)₃L se traduit par un blindage des protons éthyléniques H(2) et H(3) de 2 à 3.5 ppm. Le proton H(2) résonne à champ plus fort que le proton H(3). L'attribution de ces protons est donnée par les incréments des groupements fixés au squelette énone non complexé [17]. Elle est confirmée pour les complexes I et II par le couplage entre H(2) et le proton aldéhydique.

Un fait remarquable concerne la diminution de l'écart des déplacements chimiques Δδ des protons H(2) et H(3) quand le transfert électronique du fer vers l'oléfine augmente sous l'influence du groupement L donneur. Cette influence apparaît plus sensible au niveau du proton H(3) que du proton H(2). Ces résul-

tats ne permettent pas de choisir, pour expliquer l'effet de ce transfert vers l'oléfine, entre la diminution de l'anisotropie de la double liaison, avec rehybridation des carbones éthyléniques, et une augmentation de la densité des électrons π sur l'oléfine coordinée. Mais il ressort que cette diminution de l'écart $\Delta\delta$ n'est pas un critère pour la stabilité de la liaison fer-énone. En effet, les complexes qui conduisent le plus facilement à un échange de l'énone présentent le plus faible $\Delta\delta$ (I, III, VI, XI) et les énonefertetétracarboxyles qui perdent le plus facilement un carbonyle montrent le plus grand $\Delta\delta$; dans ces deux cas le premier stade concerne la dissociation fer-énone.

Les complexes oléfiniques I—VIII ne présentent pas de couplage visible entre les protons éthyléniques et le phosphore ^{31}P , même à basse température pour le dérivé VIII [18], alors que ce couplage apparaît pour les complexes hétérodiéniques correspondants [8] et les dérivés XIV et XV. Cette différence indique que les deux types de complexes ne sont pas basés sur les mêmes géométries. On attend une géométrie bipyramidale à base triangulaire pour les complexes C et une géométrie pyramidale à base carrée pour les dérivés hétérodiène- $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$.

Partie expérimentale

Mode opératoire général

Les réactions sont réalisées dans un tube de Schlenk sous atmosphère d'argon. Au complexe du fertricarbonyle B sont ajoutés, avec une seringue, le volume de benzène nécessaire, puis lentement le dérivé phosphoré. Après évaporation du benzène, les produits sont chromatographiés sur couche épaisse de gel de silice, élués avec des mélanges éther de pétrole-éther puis recristallisés. Les déplacements chimiques en RMN, donnés en δ ppm par rapport au TMS, ont été obtenus, pour des solutions dans CDCl_3 , avec un appareil 60 MHz VARIAN EM 360. Les spectres Infra-rouge ont été enregistrés avec un appareil BECKMAN IR 12 pour des suspensions dans le nujol.

Cinnamaldéhyde tricarbonyl diméthylphénylphosphine fer (I)

196 mg d'aldéhyde cinnamique fertricarbonyle [2] dans 15 cm^3 de benzène et 0.10 cm^3 de PMe_2Ph , en contact 2 heures à 20°C , conduisent à 256 mg (87%) de I (jaune), P.f.: $110\text{--}111^\circ\text{C}$ (hexane). (Trouvé: C, 58.55; H, 4.56. $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{FeO}_4$ calc.: C, 58.56; H, 4.67%). $\delta(\text{CHO})$: 9.31 ppm; $\delta(\text{CH}_3\text{—P})$: 1.84; 1.69 ppm.

Cinnamaldéhyde tricarbonyl triméthylphosphite fer (II)

231 mg d'aldéhyde cinnamique fertricarbonyle [2] dans 20 cm^3 de benzène et 0.10 cm^3 de $\text{P}(\text{OMe})_3$, en contact 12 heures à 20°C conduisent à 194 mg (58%) de II (jaune). P.f.: $50\text{--}52^\circ\text{C}$ (pentane). (Trouvé: C, 45.50; H, 4.10. $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{FeO}_7\text{P}$ calc.: C, 45.48; H, 4.32%). $\delta(\text{CHO})$: 9.63 ppm; $\delta(\text{CH}_3\text{OP})$: 3.75 ppm; $J(\text{H—P})$: 12 Hz.

Benzylidèneacétone tricarbonyl diméthylphénylphosphine fer (III)

207 mg de benzylidèneacétone fer tricarbonyle [3] dans 20 cm^3 de benzène et 0.10 cm^3 de PMe_2Ph , en contact 2 heures à 20°C , conduisent à 260 mg (85%) de III (jaune). P.f.: $67\text{--}68^\circ\text{C}$ (hexane). (Trouvé: C, 59.50; H, 5.03; M : 424.0523.

$C_{21}H_{21}FeO_4P$ calc.: C, 59.46; H, 4.99%; M: 424.0526). $\delta(CH_3CO)$: 2.30 ppm; $\delta(CH_3P)$: 1.76, 1.44 ppm.

Benzylidèneacétone tricarbonyl triméthylphosphite fer (IV)

243 mg de benzylidèneacétone fertricarbonyle [3] dans 20 cm³ de benzène et 0.10 cm³ de P(OMe)₃, en contact 10 heures à 20°C, conduisent à 198 mg (57%) de IV (jaune). P.f.: 65–66°C (pentane). (Trouvé: C, 46.40; H, 4.31; M: 410.0220. $C_{16}H_{19}FeO_7P$ calc.: C, 46.80; H, 4.66%; M: 410.0218). $\delta(CH_3CO)$: 2.31 ppm; $\delta(CH_3OP)$: 3.61 ppm; $J(H-P)$: 12 Hz.

Benzylidèneacétone tricarbonyl triphénylphosphite fer (V)

143 mg de benzylidèneacétone fertricarbonyle [3] dans 15 cm³ de benzène et 156 mg de P(OPh)₃, en contact 24 heures à 20°C, conduisent à 54 mg (18%) de V (huile brune). (Trouvé: C, 62.65; H, 4.25. $C_{31}H_{25}FeO_7P$ calc.: C, 62.43; H, 4.22%). $\delta(CH_3CO)$: 2.45 ppm.

Chalcone tricarbonyl diméthylphénylphosphine fer (VI)

256 mg de chalcone fertricarbonyle [3] dans 20 cm³ de benzène et 0.10 cm³ de PMe₂Ph, en contact 1 heure à 20°C, conduisent à 357 mg (87%) de VI (orange). P.f.: 91–92°C (hexane). (Trouvé: C, 64.26; H, 4.79. $C_{26}H_{23}FeO_4P$ calc.: C, 64.22; H, 4.76%). $\delta(CH_3P)$: 1.68, 1.35 ppm.

Chalcone tricarbonyl triméthylphosphite fer (VII)

296 mg de chalcone fertricarbonyle [3] dans 30 cm³ de benzène et 0.10 cm³ de P(OMe)₃, en contact 12 heures à 20°C, conduisent à 241 mg (61%) de VII (jaune). P.f.: 66–68°C (pentane). (Trouvé: C, 53.56; H, 4.02. $C_{21}H_{21}FeO_7P$ calc.: C, 53.40; H, 4.48%). $\delta(CH_3OP)$: 3.47 ppm; $J(H-P)$: 12 Hz.

Chalcone tricarbonyl triphénylphosphite fer (VIII)

1.5 g de chalcone fertricarbonyle [3] dans 40 cm³ de benzène et 1.3 g de P(OPh)₃, en contact 48 heures à 20°C, conduisent à 1 g (35%) de VIII (jaune). P.f.: 120–121°C (hexane). (Trouvé: C, 65.43; H, 4.06. $C_{36}H_{27}FeO_7P$ calc.: C, 65.67; H, 4.13%).

Phényl(ferrocényl-2 vinyl)cétone tricarbonyl diméthylphénylphosphine fer (XI)

427 mg de phényl(ferrocényl-2 vinyl)cétone fertricarbonyle [19] dans 20 cm³ d'hexane et 0.14 cm³ de PMe₂Ph, en contact 1 h à 20°C, conduisent à 461 mg (83%) de XI (rouge). P.f.: 115–116°C (hexane). (Trouvé: C, 60.41; H, 4.80. $C_{30}H_{27}Fe_2O_4P$ calc.: C, 60.64; H, 4.58%). $\delta(CH_3P)$: 1.71; 1.63 ppm; multiplets à 4.10 et 4.37 ppm.

(p-Méthoxyphényl (tricarbonylchromophényl-2 vinyl) cétone) tricarbonyldiméthylphénylphosphine fer (XII)

130 mg de (X/Fe(CO)₃) dans 5 cm³ de benzène et 0.08 ml de PMe₂Ph, en contact 2 heures à 20°C, conduisent à 110 mg (65%) de XII (orangé). P.f.: 92–95°C (hexane/chlorure de méthylène 9:1). (Trouvé: C, 55.04; H, 3.73. $C_{30}H_{25}CrFeO_8P$ calc.: C, 55.25; H, 3.86%). $\delta(CH_3P)$: 1.77 et 1.70 ppm; $\delta(CH_3O)$: 4.07 ppm; $J(H(C_3)-P)$: 2.5 Hz.

(p-Méthoxyphényl (tricarbonylchromophényl-2 vinyl) cétone) tricarbonyl fer (XIII)

300 mg de complexe X [6] et 300 mg de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, dans 10 ml de benzène chauffés à 50°C pendant 2 h 30 min conduisent après chromatographie et recristallisation (hexane) à 120 mg (30%) de l'adduit $\text{X}/\text{Fe}(\text{CO})_3$ (rouge). P.f. dec. 133–136°C. (Trouvé: C, 51.89; H, 2.98. $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{CrFeO}_8$ calc.: C, 51.39; H, 2.74%). $\delta(\text{CH}_3\text{O})$: 4.03 ppm; $\delta(\text{HC}_2)$: 6.53; $\delta(\text{HC}_3)$: 3.03; $J(\text{H}(2)\text{H}(3))$: 9.0 Hz.

β -Ionone dicarbonyldiméthylphénylphosphine fer (XIV)

200 mg de β -ionone fertricarbonyle [13] dans 10 cm^3 de benzène et 0.08 cm^3 de PMe_2Ph , en contact 2 heures à 70°C, conduisent à 120 mg (45%) de XIV (orange). P.f.: 143–144°C (pentane + éther). (Trouvé: C, 62.73; H, 6.96. $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{FeO}_3\text{P}$ calc.: C, 62.45; H, 7.06%). $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 1995; 1930 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1660 cm^{-1} . $\delta(\text{CH}_3\text{P})$: 1.93; 1.80 ppm; $J(\text{H}-\text{P})$: 8 Hz; $\delta(\text{CH}_3)$: 1.41; 1.37; 0.84 ppm; $\delta(\text{CH}_3\text{CO})$: 1.82 ppm; $\delta(\text{HC}_3)$: 5.41 ppm; $J(\text{H}-\text{H})$: 8 Hz; $J(\text{H}-\text{P})$: 1.5 Hz.

β -Ionone dicarbonyltriméthylphosphite fer (XV)

490 mg de β -ionone fertricarbonyle [13] dans 10 cm^3 de benzène et 0.2 ml de $\text{P}(\text{OMe})_3$, en contact 2 heures à 70°C, conduisent à 250 mg (40%) de XV (crème). P.f.: 99°C (pentane). (Trouvé: C, 50.51; H, 6.63. $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{FeO}_6\text{P}$ calc.: C, 50.48; H, 6.82%). $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 2020; 1940 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1685 cm^{-1} . $\delta(\text{CH}_3\text{OP})$: 3.71 ppm; $J(\text{H}-\text{P})$: 10 Hz; $\delta(\text{CH}_3)$: 1.44; 1.43; 0.98 ppm; $\delta(\text{CH}_3\text{CO})$: 2.10 ppm; $\delta(\text{H}-\text{C}_3)$: 5.50 ppm; $J(\text{H}-\text{H})$: 8 Hz; $J(\text{H}-\text{P})$: 3 Hz.

Bibliographie

- 1 E. Weiss, K. Stark, J.E. Lancaster et H.D. Murdoch, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 288.
- 2 K. Stark, J.E. Lancaster, H.D. Murdoch et E. Weiss, *Z. Naturforsch. B*, 19 (1964) 284.
- 3 J.A.S. Howell, B.F.G. Johnson, P.L. Josty et J. Lewis, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 329; A.M. Brodie, B.F.G. Johnson, P.L. Josty et J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton* (1972) 2031.
- 4 G. Cardaci, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1412.
- 5 A. Vessieres et P. Dixneuf, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 1499.
- 6 A. Meyer, *Ann. Chim.*, 8 (1973) 315.
- 7 C.A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2953 et 2956.
- 8 A. Vessieres et P. Dixneuf, *J. Organometal. Chem.*, 108 (1976) C5.
- 9 G. Cardaci et G. Concetti, *J. Organometal. Chem.*, 90 (1975) 49.
- 10 B. Cetinkaya, P. Dixneuf et M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 1827.
- 11 D.J. Cardin, B. Cetinkaya, M.J. Doyle et M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. Rev.*, (1973) 99.
- 12 J.E. Mahler et R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3955.
- 13 M. Cais et N. Maoz, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 370.
- 14 A. Reckziegel et M. Bigorène, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 341.
- 15 A.M. Brodie, B.F.G. Johnson et J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 1997.
- 16 C. Perdone et A. Singer, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2614.
- 17 M.L. Martin et G.J. Martin, *Manuel de Résonance Magnétique Nucléaire*, Azoulay, Paris, (1971).
- 18 C. Rabiller, *Communication personnelle*.
- 19 A.N. Nesmeyanov, G.B. Gubin, L.A. Fedorov, P.V. Petrovsky et M.I. Rybinskaya, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) 429.