

SYNTHESE DE QUELQUES COMPLEXES TRICARBONYLDIENE FER

N.S. NAMETKINE*, V.D. TYURINE, A.I. NEKHAEV, V.I. IVANOV et F.S. BAYAOUOVA

Institut de synthèse pétrochimique "A. V. Topchiev" de l'Académie des sciences de l'U.R.S.S. et Institut de l'industrie pétrochimique et gazière "I.M. Goubkine", Moscou (U.R.S.S.)

(Reçu le 2 septembre 1975)

Summary

Tricarbonyliron—diene complexes starting from α - or β -non-saturated alcohols and of various Diels—Alder addition products, viz. 4-vinylcyclohexene and the adduct from the dimethyl ester of acetylene dicarboxylic acid and 1-(*N,N*-diethylamino)-1,3-butadiene, have been synthesized. Higher yields are obtained when the starting alcohols have no allylic hydrogen atoms. The formation of complexes from non-conjugated dienes is accompanied by shifts of the most reactive double bonds.

Résumé

Cette communication est consacrée aux méthodes de synthèse des complexes tricarbonyldiénefer à partir des alcools insaturés en α et β ainsi que de divers adduits de la réaction de Diels—Alder tels que le vinyl-4 cyclohexène et les produits d'addition de l'ester diméthylé de l'acide acétylènedicarboxylique sur le (*N,N*-diéthylamino)-1-butadiène-1,3. Il est avantageux de préparer les complexes diéniques à partir d'alcools n'ayant pas d'atomes d'hydrogène en position allylique. La formation des complexes à partir des diènes non conjugués s'accompagne d'un déplacement de la liaison double qui présente les propriétés d'accepteur les plus prononcés.

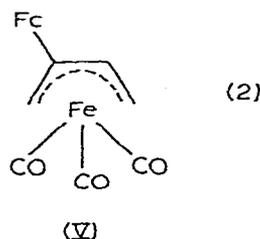
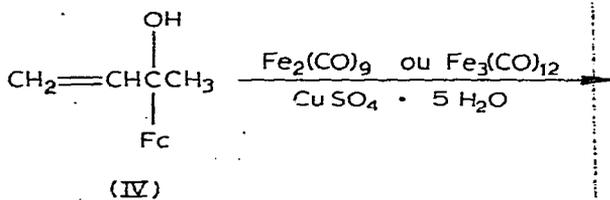
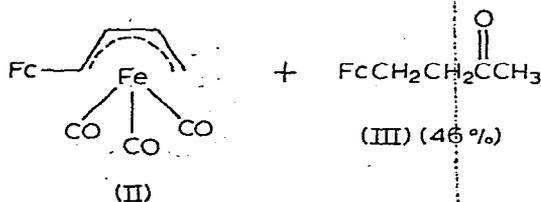
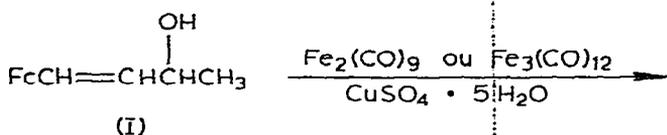
Il existe essentiellement un seul procédé de synthèse des complexes π -diéniques du fer qui consiste à faire réagir un diène sur des dérivés du fer carbonyle. Toutefois cette méthode n'est pas toujours commode à cause du caractère labile de certains diènes (ce qui entrave leur isolement et leur purification), et de la nécessité d'opérer à température élevée pendant une durée relativement importante favorisant des réactions parasites, (essentiellement la polymérisation), ce qui provoque une baisse de rendement en complexes. Pour ces raisons nous nous sommes attachés à la recherche de nouveaux procédés de préparation des

complexes diéniques, et, en particulier, ceux qui mettent en oeuvre des alcools insaturés en α et β et certains produits d'addition de Diels-Alder.

Résultats et discussion

I. Synthèse des complexes diéniques à partir des alcools non saturés en α et β

Pour préparer des complexes à partir des diènes labiles et difficilement accessibles on peut utiliser leurs précurseurs tels que les alcools non saturés en α, β ce qui réduit la synthèse d'une étape [1]. En prenant pour exemple la préparation des ferrocényl-1 et -2 tricarbonyl-*h*⁴-1,2,3,4 butadiène fer nous avons mis en évidence les possibilités synthétiques de la réaction de déshydratation des alcools non saturés en α, β en présence de dérivés du fer carbonyle et nous avons défini les limites de ses applications.



Dans la déshydratation de I en présence des dérivés du fer carbonyle, outre le composé II, majoritaire, nous avons isolé le produit d'isomérisation d'un alcool non saturé en α, β : la ferrocényl-1 butanone-3 (III). Cela signifie que dans ce cas deux réactions concurrentes ont lieu: l'isomérisation et la déshydratation.

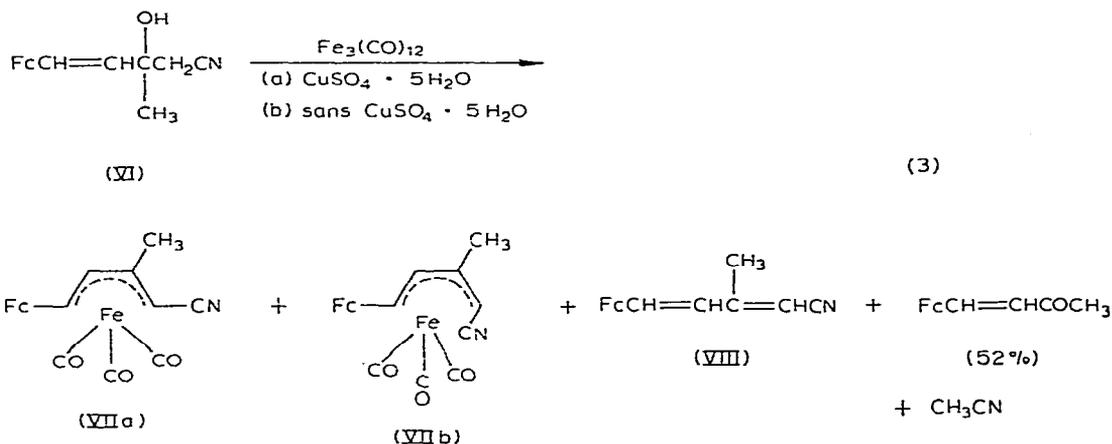
Pour la déshydratation de IV, au lieu du chloroformiate de méthyle [2], on a utilisé l'agent de déshydratation moins onéreux et plus accessible, qu'est $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

On sait que l'élimination de l'eau est entravée dans le cas des phénylméthylcarbinols substitués qui portent en position *mé*ta des groupements accepteurs d'électrons [3]. Il a été démontré, en conséquence, que le (*m*-fluorophényl)-1

butène-1-ol-3 par chauffage avec l'oxychlorure de phosphore dans le tétrachlorure de carbone [4] ne subit qu'une faible déshydratation.

Pour éviter l'obtention du produit d'isomérisation, nous avons aussi effectué la déshydratation de l'alcool en l'absence de fer carbonyle et introduit ce dernier dans la réaction, après la formation du diène qui n'est pas isolé du mélange réactionnel [4]. C'est ainsi que les (*m,p*-fluorophényl)-3 butène-1-ols-3 se déshydratent par distillation sous vide et donnent des (*m,p*-fluorophényl)-2 butadiènes-1,3 que l'on introduit dans la réaction avec les dérivés carbonylés du fer sans les isoler ni les purifier.

L'essai de déshydratation de l'alcool VI en présence de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ pour la synthèse du méthyl-2 cyano-1 ferrocényl-4 tricarbonyl-*h*⁴-1,2,3,4 butadiène fer (VII) [5] a conduit à un résultat inattendu. On a trouvé que les principaux produits de la réaction sont la ferrocénalacétone et l'acétonitrile ce qui prouve que la réaction se déroule en sens inverse de la réaction de Knövenagel. Nous avons étudié les réactifs qui entraînent la scission de l'hydroxy-2 méthyl-2 ferrocényl-4 butène-3 carbonitrile (VI).



Après ébullition dans le benzène pendant 15 heures le composé VI a été récupéré inchangé tandis qu'en présence de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ il se forme, avec un rendement quantitatif, un mélange 1/3 d'isomères *cis*-2 *trans*-4 et *trans*-2 *trans*-4 (VIII). L'interaction de VI avec $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ sans $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se déroule d'après l'équation 3 c'est-à-dire qu'on observe simultanément la réaction inverse de Knövenagel et la déshydratation.

Dans une première étape, nous avons séparé les isomères VIIa et VIIb par chromatographie préparative en couche mince sur alumine, et nous les avons purifiés par cristallisation fractionnée multiple. Bien que les spectres infrarouges de VIIa et de VIIb soient très comparables les résultats de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (¹H) sont suffisamment convaincants pour l'identification univoque de ces composés.

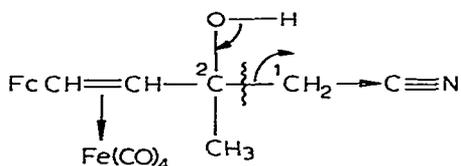
Les positions des signaux dus aux protons H(1) (0.04) et H(4) (1.99) dans le spectre de VIIa permettent d'estimer que dans ce composé le groupement nitrile se trouve en position *syn* alors que l'absorption par résonance des protons H(1) (2.14) et H(4) (3.63) dans le spectre de VIIb indique un isomère *anti*.

L'isomérisation des alcools primaires et secondaires non saturés en α, β en

composés carbonylés catalysée par des dérivés du fer carbonyle a été observée auparavant par d'autres auteurs [6,7]. Dans notre cas également, alors que l'alcool secondaire I se transforme en cétone III, l'alcool tertiaire IV n'est pas isomérisé en composé carbonylé, ce qui s'accorde avec le mécanisme d'isomérisation de ces composés insaturés par l'intermédiaire d'un hydrure métallique π -allylique [7,8] sous l'effet des dérivés carbonylés du fer.

Ainsi, il a été établi que la déshydratation des alcools non saturés en α, β en présence de dérivés du fer carbonyle n'est efficace qu'en ce qui concerne les alcools n'ayant pas d'atomes d'hydrogène en position allylique, sinon la majeure partie de l'alcool serait isomérisée en un composé carbonylé. L'intérêt des alcools insaturés en α, β , dans cette synthèse, s'explique d'abord par leur accessibilité et, en second lieu, par la facilité (dans la plupart des cas) de leur déshydratation.

Dans la discussion des mécanismes éventuels des réactions des composés non saturés avec les complexes des métaux de transition on postule que l'oléfine réagit de façon réversible avec le métal de transition pour former un composé organométallique intermédiaire dans lequel la liaison qui se trouve en position β par rapport à l'atome de carbone lié au métal s'affaiblit sous l'action du métal [9]. En effet on peut supposer qu'il peut y avoir coordination du groupement $\text{Fe}(\text{CO})_4$ avec le composé VI avec formation d'un complexe labile (en effet le composé VI tout comme la ferrocénalacétone ne se forment pas dans les conditions de l'expérience avec des complexes π stables) dans lequel a lieu une redistribution importante de la densité électronique. L'action mutuelle de deux groupements fortement actifs: fer tétracarbonyle et nitrile entraîne la rupture de la liaison $\text{C}(1)-\text{C}(2)$ dans le composé VI.



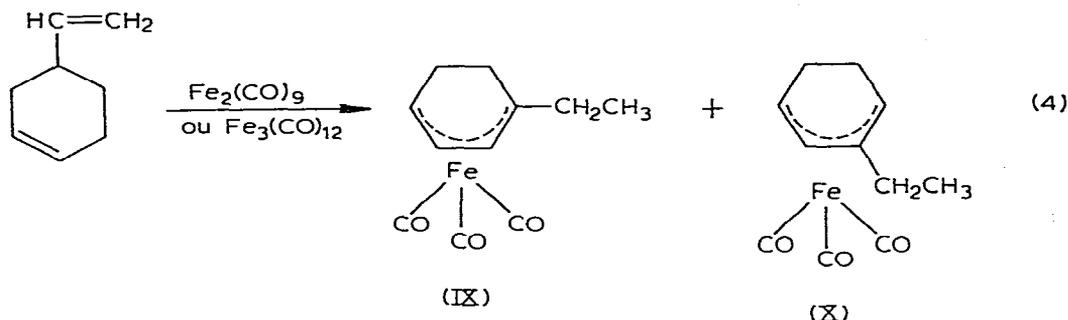
Le fait que $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, outre la scission de VI en ferrocénalacétone et acétonitrile, contribue à l'élimination d'eau avec formation du corps VIII (cf. l'équation 3) est lié à l'interaction du fer carbonyle avec la liaison double entraînant un affaiblissement de la liaison $\text{C}(2)-\text{OH}$ (qui se trouve également en position β) et provoque de ce fait la déshydratation.

II. Synthèse des complexes diéniques à partir des produits d'addition de la réaction de Diels—Alder

Nous avons étudié divers adduits de Diels—Alder à titre de sources potentielles de ligandes pour des complexes π -diéniques.

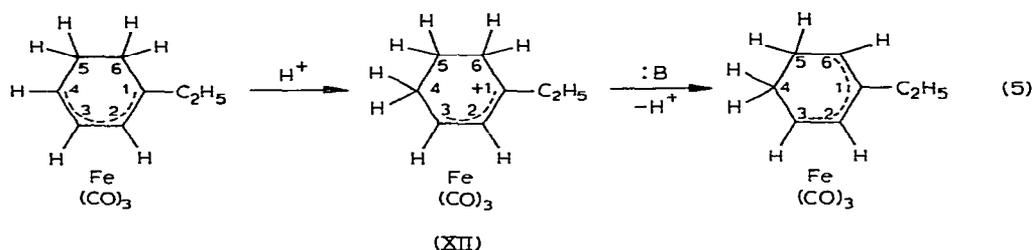
1. *Réaction du vinyl-4 cyclohexène avec des dérivés du fer carbonyle.* On trouve dans la littérature une indication sur la réaction de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ avec le vinyl-4 cyclohexène sous irradiation par les rayons ultraviolets [10] qui aboutit à la formation d'un produit répondant à la formule empirique $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Fe}(\text{CO})_3$. Toutefois dans ce travail il n'y a pas de conclusions définitives sur la constitution du ligande hydrocarboné.

Nous avons établi que la réaction du vinyl-4 cyclohexène avec $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, ou avec $\text{Fe}_{13}(\text{CO})_{12}$ dans le benzène porté à l'ébullition conduit dans les deux cas à un mélange des éthyl-1 (IX) et -2 (X) tricarbonyl- h^4 -1,2,3,4 cyclohexène fer dans un rapport de 3/1 (d'après les résultats de la CPV en colonne capillaire).



On identifie les constituants du mélange par CPV et RMN ^1H en comparaison avec un échantillon authentique (X) qui a été obtenu par traitement d'un mélange de IX et X avec de l'acide sulfurique concentré, dont l'action isomérisante sur des complexes tricarbonylcyclohexadiène fer a été décrite dans un travail antérieur [11].

On peut représenter l'isomérisation des complexes cyclohexadiéniques alcoylés sous l'action de l'acide sulfurique concentré selon l'équation 5.



Le proton en tant qu'agent électrophile vient se fixer à l'endroit de densité électronique maximale (position 4) et forme un ion carbonium à valences de coordination non saturées (XII). L'énergie de l'état de transition par lequel intervient l'élimination du proton de l'ion carbonium dépend dans une large mesure de l'hyperconjugaison* des liaisons C-H, des groupements alcoyles, et de l'orbitale libre p du centre cationique [13]. Si à partir d'un ion carbonium il peut se former plusieurs oléfines différentes c'est celle dont l'état de transition sera le plus avantageux au point de vue énergétique qui se formera le plus rapidement. Autrement dit, l'oléfine qui se forme le plus rapidement sera la plus substituée. Dans le cas considéré le proton devra se détacher le plus rapidement de l'atome de carbone en position 6 entraînant la formation de C_2H_5 -2- h^4 -1,2,3,4- $\text{C}_6\text{H}_7\text{Fe}(\text{CO})_3$.

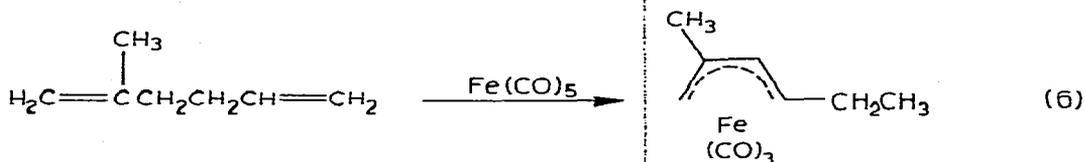
* L'hyperconjugaison se manifeste d'une façon marquée dans les systèmes ayant des liaisons C-H en position β par rapport à l'atome de carbone portant la charge positive [12].

Dans la discussion sur l'origine du mélange de complexes isomères IX et X suivant la réaction 4 il faut tenir compte de ce que la possibilité de formation d'un isomère quelconque est aussi liée à des facteurs thermodynamiques. En nous fondant sur les résultats connus pour les méthylcyclohexadiènes isomères [14] on peut supposer que l'éthyl-1 cyclohexadiène-1,3 sera, au point de vue thermodynamique, plus stable que l'éthyl-2 cyclohexadiène-1,3.

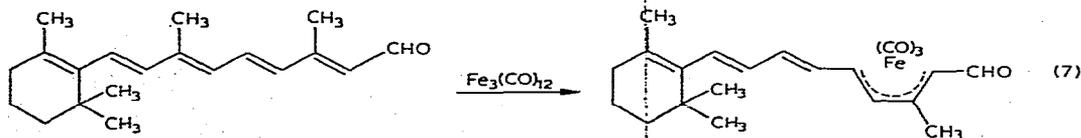
Les facteurs cinétiques sont déterminés par le mécanisme de la réaction. Pour l'isomérisation des oléfines catalysée par des dérivés du fer carbonyle il a été proposé un mécanisme par hydrure métallique π -allylique, qui donne la meilleure interprétation [8].

En prenant pour exemple les complexes oléfiniques du fer tétracarbonyle on estime [15,16] que l'augmentation de la force de la liaison métal-oléfine lors de l'utilisation des oléfines substituées par des groupes accepteurs d'électrons et conjugués avec les oléfines est liée au fait que les énergies des orbitales de l'oléfine sont plus proches des énergies des électrons du fer que dans le cas de l'éthylène non substitué et des oléfines substituées non conjuguées.

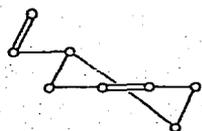
En conformité avec les représentations de Dewar [17], et de Chatt et Duncanson [18] sur la formation des liaisons entre les oléfines et les métaux de transition, l'affaiblissement du caractère donneur des électrons π des liaisons doubles dû à la substitution des atomes hydrogène par des groupes électronégatifs est corroboré par le renforcement du caractère accepteur des orbitales π "antiliantes" (anti-bonding) de l'oléfine. Pour cette raison le transfert des électrons du métal à l'oléfine est favorable et la liaison métal-oléfine se trouve être stabilisée. En d'autres termes la coordination du métal carbonyle avec la double liaison est facilitée si son pouvoir accepteur est renforcé et, d'après le mécanisme hydrure métallique π -allylique, cette double liaison peut migrer par suite du glissement de l'hydrogène en 1,3. C'est ainsi que lors de la formation d'un complexe à partir du méthyl-2 hexadiène-1,5 la double liaison se déplace dans la partie non ramifiée de la chaîne [19] (éq. 6).

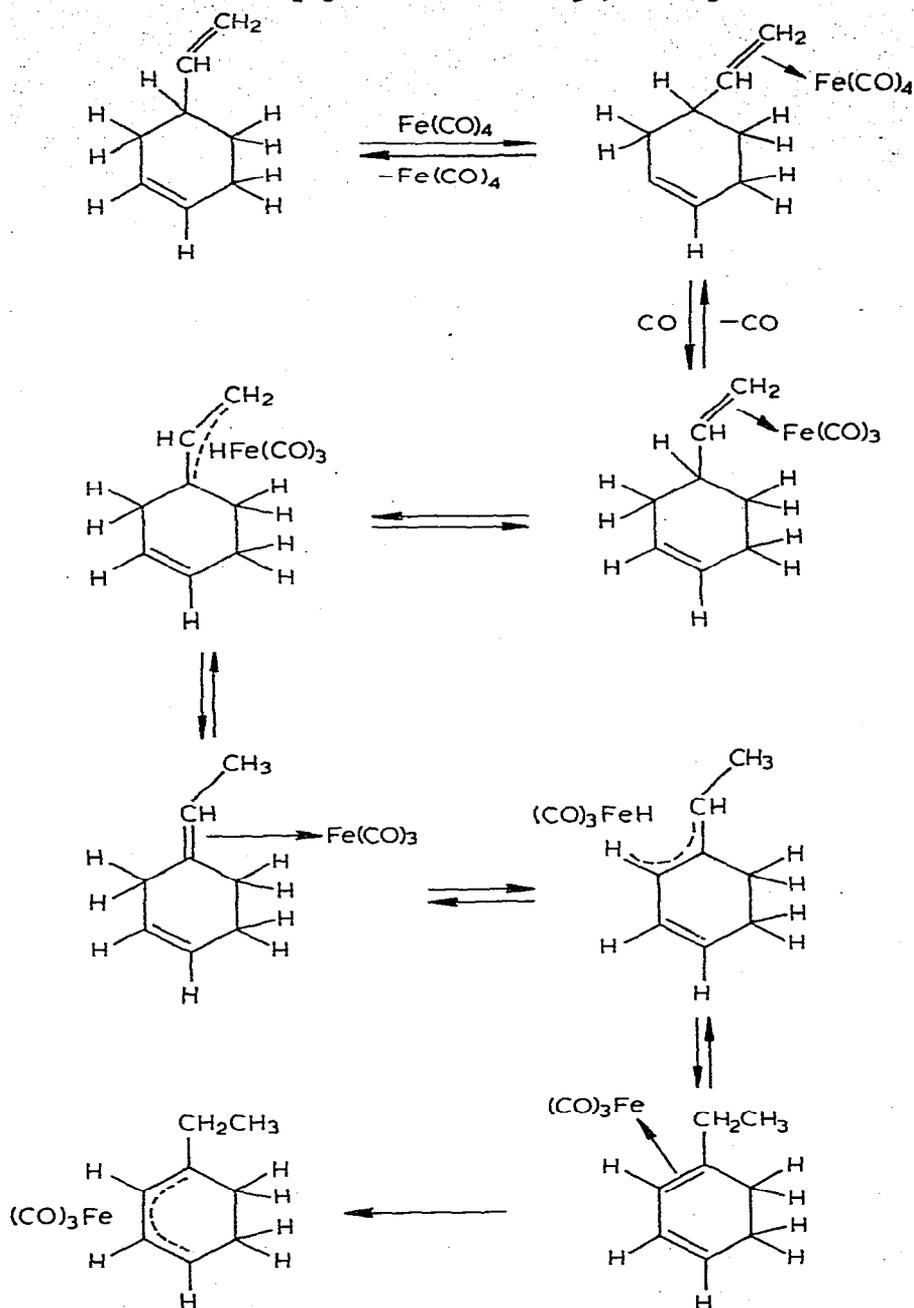


Dans un système de cinq doubles liaisons conjuguées de l'aldéhyde de la vitamine A, ne sont coordonnées avec le résidu $\text{Fe}(\text{CO})_3$ que les deux liaisons doubles terminales [20] (éq. 7).

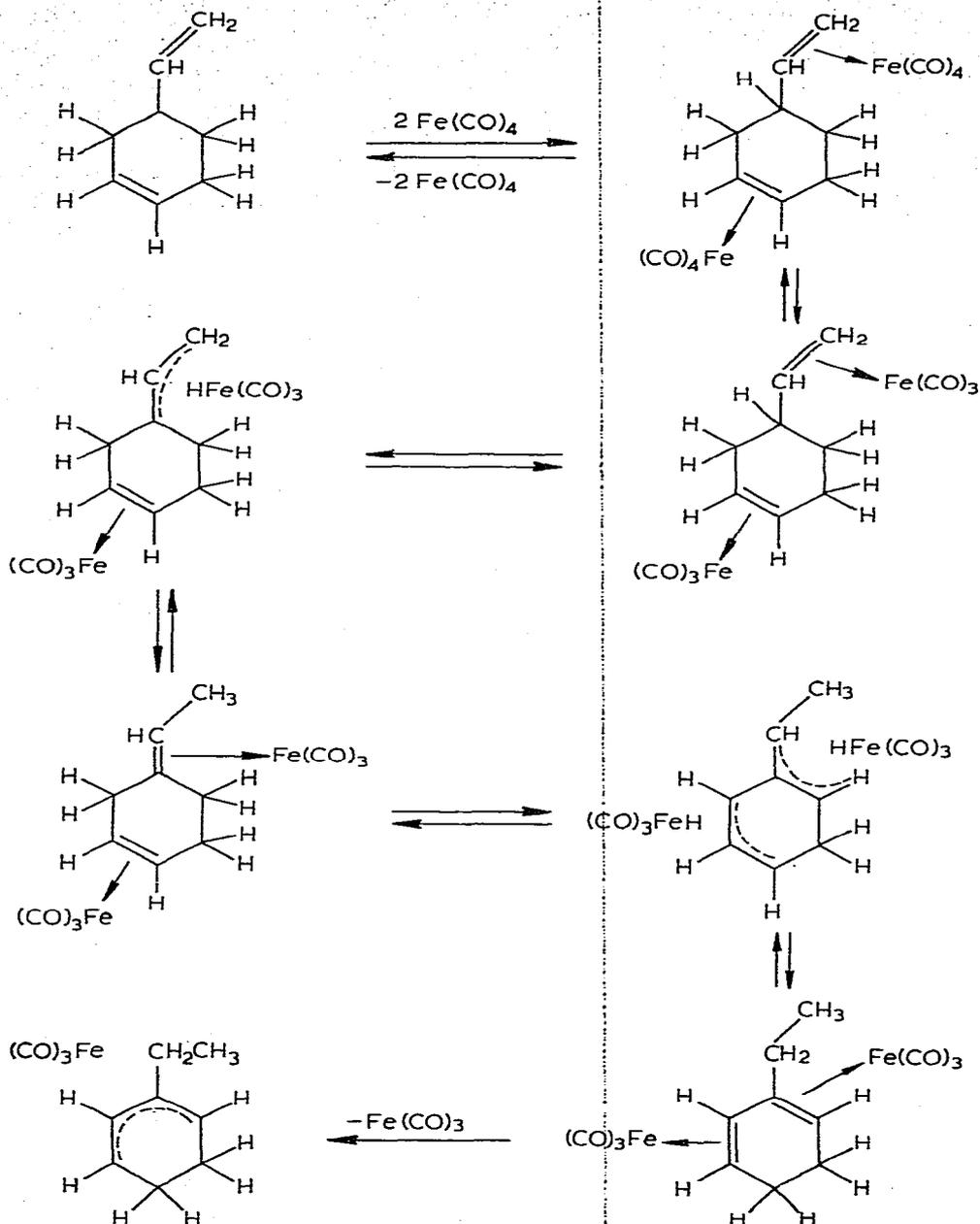


Dans la molécule de vinyl-4 cyclohexène:



1. Formation de $C_2H_5-1-h^4-1,2,3,4-C_6H_7Fe(CO)_3$ 

le pouvoir accepteur le plus fort est celui de la liaison double vinylique. C'est ainsi que la liaison double cyclique est oxydée en premier lieu [21] tandis que la double liaison vinylique se prête plus facilement à la réduction [22]. Ainsi le fer carbonylé doit se coordonner plus facilement avec la liaison double vinylique. Compte tenu de ce qui vient d'être exposé on peut proposer le Schéma 1.

2. Formation de $C_2H_5-2-h^4-1,2,3,4-C_6H_7Fe(CO)_3$ 

SCHEMA 1. Réaction du vinyl-4 cyclohexène avec les dérivés carbonylés du fer.

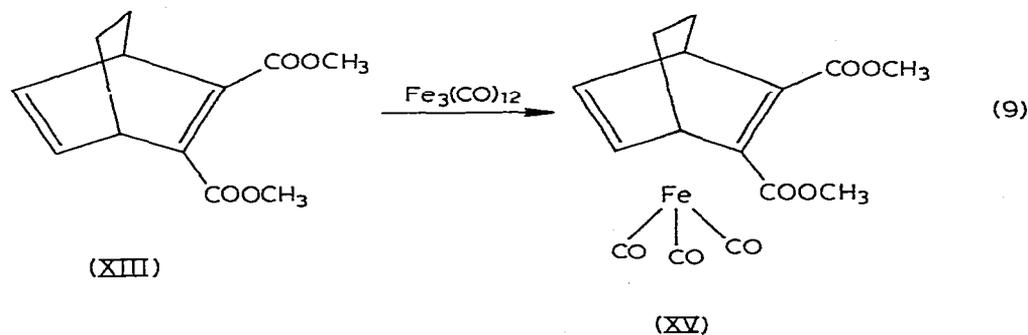
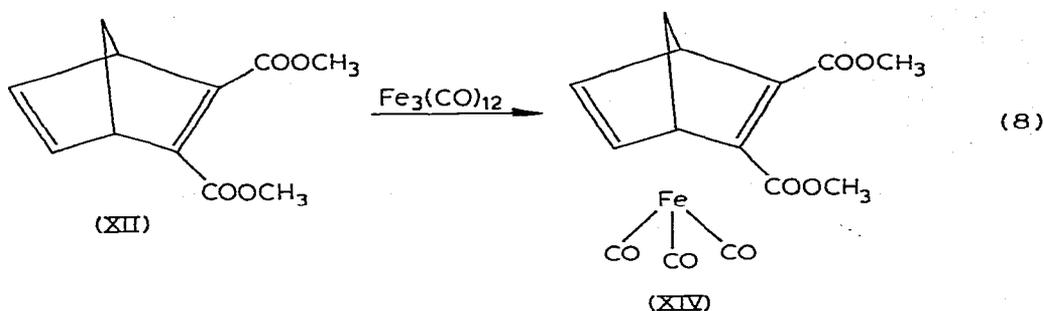
pour la réaction du vinyl-4 cyclohexène avec les dérivés du fer carbonyle.

Il est probable que la formation de $C_2H_5-2-h^4-1,2,3,4-C_6H_7Fe(CO)_3$ intervient à une vitesse inférieure, étant donné en premier lieu que la coordination de la liaison double cyclique est moins forte et qu'en second lieu il est indispensable

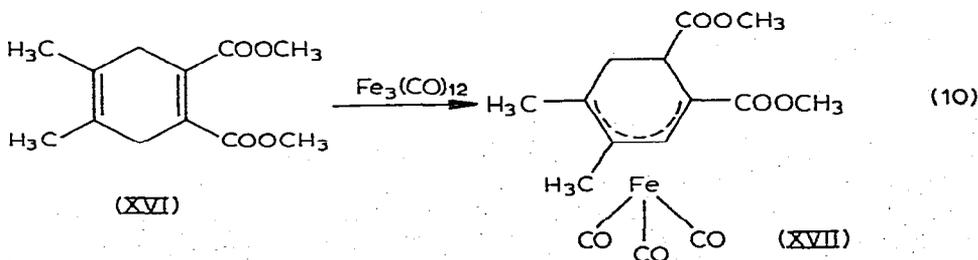
d'avoir dans ce cas une participation (qui n'est pas obligatoirement simultanée) de deux entités $\text{Fe}(\text{CO})_4$.

Dans ce cas il se forme essentiellement un complexe dans lequel le ligand est l'éthyl-1 cyclohexadiène-1,3 thermodynamiquement plus stable. Toutefois sa formation est essentiellement due non pas à une plus haute stabilité thermodynamique du complexe, mais à des facteurs cinétiques.

2. *Synthèse des complexes diéniques à partir d'adduits de Diels—Alder issus de l'ester diméthylque de l'acide acétylènedicarboxylique.* Quand on fait réagir $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ sur l'ester diméthylque de l'acide bicyclo[2.2.1] heptadiène-2,5-dicarboxylique-2,3 (XII) et sur l'acide [2.2.2] octadiène-2,5-dicarboxylique-2,3 (XIII) il se forme des complexes (XIV et XV) du type norbornadiène qui, à l'encontre du complexe non substitué du tricarbonyl (norbornadiène-2,5) fer [23], sont stables à l'air (eq. 8 et 9).



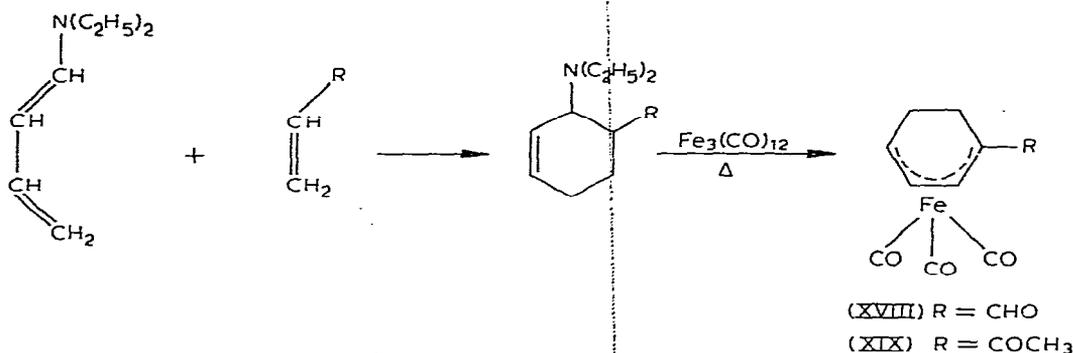
A partir de l'ester diméthylque de l'acide diméthyl-4,5 cyclohexadiène-1,4 dicarboxylique-1,2 (XVI) par déplacement de la double liaison $\text{C}(1)=\text{C}(2)$ qui présente des propriétés d'accepteur plus prononcées, on a obtenu le dicarbométhoxy-1,2 diméthyl-4,5 tricarbonyl- h^4 -2,3,4,5-cyclohexadiène fer (XVII):



La constitution de XVII est facilement prouvée en premier lieu au moyen du spectre RMN ^1H d'après la position des signaux des groupements méthyle directement liés à l'anneau. Le signal à δ 1.65 ppm répond aux protons du groupement méthyle situé sur l'atome de carbone terminal du système du butadiène coordonné alors que le singulet à δ 2.23 ppm est caractéristique du groupement méthyle situé sur l'atome central du butadiène coordonné.

En second lieu, en infrarouge, la position du maximum d'absorption (1742 cm^{-1}) du groupement carbonyle de l'un des groupements ester indique qu'il est lié à la partie aliphatique de la molécule. La position de la bande d'absorption des vibrations de valence du motif carbonyle de l'autre groupement ester (1715 cm^{-1}) témoigne de sa conjugaison avec le système π .

3. *Synthèse des complexes diéniques à partir des adduits de Diels—Alder issus du (N,N-diéthylamino)-1 butadiène-1,3*. On sait que les groupements dialcoylamino en position β par rapport à un groupement accepteur d'électrons sont facilement éliminés avec formation d'un composé non saturé [24]. Nous avons mis à profit cette circonstance pour la synthèse des complexes de cyclohexadiènes substitués en 1. Par action de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ sur le mélange réactionnel obtenu à partir du (N,N-diéthylamino)-1 butadiène-1,3 et d'un agent diénophile approprié [25], en évitant l'étape d'isolement du produit d'addition, on obtient des complexes π -cyclohexadiéniques substitués (XVIII et XIX).



Partie expérimentale

On a obtenu les spectres RMN ^1H sur un spectromètre Perkin—Elmer R12 (60 MHz). Solvant CCl_4 . Les glissements chimiques dus aux protons sont indiqués en δ . Les spectres d'absorption infrarouges ont été obtenus sur un spectrophotomètre UR-20 de Zeiss en pastilles de KBr ou en film liquide. Les fréquences des spectres sont indiquées en cm^{-1} .

Le ferrocényl-1 butène-1 ol-3.

Le ferrocényl-2 butène-3 ol-3 (IV) a été obtenu en faisant réagir l'acétylferrocène sur le bromure de vinylmagnésium [2].

Déshydratation des alcools non saturés en α et β en présence de dérivés du fer carbonyle (méthode générale). On fait bouillir à reflux sous agitation l'alcool approprié (0.02 mol) et 14.6 g (0.04 mol) de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ou 10.1 g (0.02 mol) de

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ en présence de 0.3 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans 200 cm^3 de benzène exempt de thiophène jusqu'à disparition de la coloration verte. On filtre le mélange réactionnel, on chasse sous pression réduite le solvant et $\text{Fe}(\text{CO})_5$, on analyse le résidu par chromatographie sur alumina, éluant: éther du pétrole.

Ferrocényl-1 tricarbonyl h^4 -1,2,3,4-butadiène fer (II), rendement 10%, cristaux orangés, F 108–109°C (dans le pentane). Spectre infrarouge: 2055, 2010, 1985, 1965 ($\text{C}\equiv\text{O}$). Spectre RMN ^1H : dd, 1, $J(\text{anti-4}, \text{syn-4})$ 2.5 Hz, $J(\text{anti-4}, 3)$ 9 Hz, $\text{anti-H}(4)$; 1.72 (dd, 1, $J(\text{anti-4}, \text{syn-4})$ 2.5 Hz, $J(\text{syn-4}, 3)$ 7 Hz, $\text{syn-H}(4)$); 1.95 (d, 1, $J(1,2)$ 9 Hz, H(1)); 3.94 (s, 5, C_5H_5); 4.05 (s, 4, C_5H_4); 4.9–5.6 (m, 2, H(2), H(3)). Analyse: Trouvé: C, 54.35; H, 3.84; Fe, 29.40. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{O}_3$ calc.: C, 54.01; H, 3.74; Fe, 29.55%.

La ferrocényl-1 butanone-3 (III), éluant: benzène, rendement 46%, cristaux jaunes-orangé, F 43–44°C (dans l'hexane). Spectre infrarouge: 1712 ($\text{C}=\text{O}$). RMN ^1H : 2.03 (s, 3, CH_3), 2.54 (s, 4, CH_2CH_2); 3.97 (s, 4, C_5H_4); 4.02 (s, 5, C_5H_5). Analyse: Trouvé: C, 65.64; H, 6.24; Fe, 21.99. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{FeO}$ calc.: C, 66.64; H, 6.31; Fe, 21.80%. F 184–185°C (Semicarbazone, dans l'éthanol à 80%). Spectre infrarouge: 1627 ($\text{C}=\text{O}$); 3460 (N–H). Analyse: Trouvé: N, 13.53. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{FeN}_3\text{O}$ calc.: N, 13.42%.

Ferrocényl-2 tricarbonylbutadiène- h^4 -1,2,3,4 fer (V)

Rendement 18%, cristaux orangés, F 79–80° (dans le pentane). Spectre infrarouge: 2055, 1973 ($\text{C}\equiv\text{O}$). RMN ^1H : 0.08 (dd, 1, $J(\text{anti-4}, \text{syn-4})$ 2.5 Hz; $J(\text{anti-4}, 3)$ 9 Hz; $\text{anti-H}(4)$); 0.35 (m, 1, $\text{anti-H}(1)$); 1.73 (dd, 1, $J(\text{anti-4}, \text{syn-4})$ 2.5 Hz; $J(\text{syn-4}, 3)$ 7 Hz, $\text{syn-H}(4)$); 2.13 (m, 1, $\text{syn-H}(1)$); 4.09 (s, 5, C_5H_5); 4.1–4.6 (m, 4, C_5H_4); 5.61 (tm, 1, $J(3, \text{anti-4})$ 9 Hz, $J(3, \text{syn-4})$ 7 Hz, H(3)). Analyse: Trouvé: C, 54.07; H, 3.76; Fe, 29.55. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{O}_3$ calc.: C, 54.01; H, 3.74; Fe, 29.55%.

Hydroxy-2 méthyl-2 ferrocényl-4 butène-3 carbonitrile (VI)

Ce composé a été obtenu par la réaction de Knövenagel en condensant la ferrocénalacétone sur l'acétonitrile en présence d'amidure de sodium au sein de l'ammoniac liquide dans des conditions qui ont été décrites pour le formyl-ferrocène [26]. Rendement 75%, F 102–103°C (dans un mélange benzène/hexane). Spectra infrarouge: 1660 ($\text{C}=\text{C}$), 2260 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 3430 (OH). Analyse: Trouvé: N, 4.54. $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{FeNO}$ calc.: N, 4.74%.

Méthyl-2 ferrocényl tricarbonylbutadiène-4 h^4 -1,2,3,4-carbonitrile fer (VII)

Rendement 10%, isomère VIIa: F 162–163°C (dans l'hexane). Spectre infrarouge: 1990, 2065 ($\text{C}\equiv\text{O}$); 2225 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Spectre de RMN ^1H : 0.04 (s, 1, H(1)); 1.99 (d, 1, $J(3,4)$ 9 Hz, H(4)); 2.42 (s, 3, CH_3); 3.96 (s, 5, C_5H_5); 4.08 (m, 4, C_5H_4); 5.43 (d, 1, $J(3,4)$ 9 Hz, H(3)).

Isomère VIIb: F 155–156°C (dans l'hexane). Spectra infrarouge: 1980, 2060 ($\text{C}\equiv\text{O}$); 2200 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Spectre RMN ^1H : 1.88 (s, 1, H(1)); 2.13 (s, 3, CH_3); 3.61 (d, 1, $J(3,4)$ 9 Hz, H(4)); 3.96 (s, 5, C_5H_5); 4.04 (m, 4, C_5H_4); 5.51 (d, 1, $J(3,4)$ 9 Hz, H(3)). Analyse: Trouvé: C, 54.71; H, 3.82; Fe, 27.04; N, 3.54. $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Fe}_2\text{NO}_3$ calc.: C, 54.72; H, 3.62; Fe, 26.79; N, 3.36%.

Méthyl-2 ferrocényl-4 butadiène-1,3 carbonitrile (VIII)

Rendement 21%, isomère *cis-2 trans-4*; F 121–122°C (dans l'hexane) R_F 0.64 (hexane/benzène 1.25 : 3). Spectre infrarouge: 1620 (C=C), 2215 (C≡N). Spectre de RMN ^1H : 2.06 (d, 3, $J(1, \text{CH}_3)$ 1.4, CH_3) 4.06 (s, 5, C_5H_5); 4.28 (t, 2, J 2 Hz, C_5H_4); 4.44 (t, 2, J 2 Hz, C_5H_4); 5.02 (q, 1, $J(1, \text{CH}_3)$ 1.4 Hz H); 6.66 (d, $J(3,4)$ 15.6 Hz, H(3)); 6.91 (d, 1, $J(3,4)$ 15.6 Hz; H(4)).

Isomère *trans-2 trans-4*: F 130–131°C (dans l'hexane), R_F 0.60 (dans l'hexane/benzène 1.25 : 3). Spectre infrarouge: 1620 (C=C), 2215 (C≡N). Spectre RMN ^1H : 2.25 (d, 3, $J(1, \text{CH}_3)$ 0.8 Hz, CH_3) 4.06 (s, 5, C_5H_5); 4.30 (t, 2, J 2 Hz, C_5H_4); 4.36 (t, 2, J 2 Hz, C_5H_4); 5.14 (q, 1, $J(1, \text{CH}_3)$ 0.8 Hz, H(1)); 6.39 (d, 1, $J(3,4)$ 15.6 Hz, H(3)); 6.66 (d, 1, $J(3,4)$ 15.6 Hz, H(4)). Analyse: Trouvé: C, 69.33; H, 5.69; Fe, 19.81; N, 4.77. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{FeN}$ calc.: C, 69.34; H, 5.45; Fe, 20.15; N, 5.06%.

Comme signal repère on a pris le signal de C_5H_5 en supposant que les glissements chimiques des protons du groupement C_5H_5 dans les isomères VIIa et VIIb sont identiques et égaux à 3.96.

Les spectres de RMN ^1H de VIII ont été enregistrés sur un spectromètre Varian XL-100, Eb. 80–82°C/1 mmHg, n_D^{25} 1.1832. Spectre infrarouge: 1270 (C—O), 1630 (C=C), 1730 (C=O). Spectre RMN ^1H : 2.18 (qm, 2, $J(7,7)$ 6.5 Hz, H(7), H(7)); 3.77 (s, 6, COOCH_3); 3.91 (m, 2, H(1), H(4)); 6.95 (m, 2, H(5), H(6)).

Tricarbonyl éthyl-2-h^a-1,2,3,4-cyclohexadiène fer (X)

Ce composé a été obtenu par action de l'acide sulfurique concentré sur un mélange de IX et de X (3/1) d'une façon analogue [11]. On obtient en définitive un composé chromatographiquement pur (X). Spectre de RMN ^1H : 1.24 (t, 3, $J(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$ 7.5 Hz, CH_3); 1.67 (s, large, 4, C(5) H_2 , C(6) H_2); 2.28 (m, 2, C(2) H_2); 3.0–3.2 (m, 2, H(1); H(4)); 5.22 (d, 1, $J(3,4)$ 6 Hz, H(3)).

L'ester diméthylrique de l'acide bicyclo[2.2.1]heptadiène-2,5 dicarboxylique-2,3 (XI) a été préparé par synthèse diénique à partir du cyclopentadiène et de l'ester diméthylrique de l'acide acétylènedicarboxylique [27]. Rendement 88%.

Ester diméthylrique de l'acide bicyclo[2.2.3]octadiène-2,5 dicarboxylique-2,3 (XIII).

Il a été préparé par synthèse diénique à partir du cyclohexadiène-1,3 et de l'ester diméthylrique de l'acide acétylènedicarboxylique [28], rendement 58%, Eb. 129–130°C/5 mmHg, n_D^{20} 1.5109, d_4^{20} 1.1811. Spectre infrarouge: 1295 (C—O), 1600 (C=C), 1730 (C=O). Spectre de RMN ^1H : 1.40 (s, large, 2, H(7), H(7)); 3.67 (s, 2, H(1), H(4)); 3.78 (s, 6, COOCH_3); 5.32 (m, 2, H(5), H(6)).

L'ester diméthylrique de l'acide diméthyl-4,5 cyclohexadiène-1,4 dicarboxylique-1,2 (XVI) a été préparé avec un rendement de 80% en chauffant à 150–155°C 12 g (0.084 mol) d'ester diméthylrique de l'acide acétylènedicarboxylique et 15 g (0.18 mol) de diméthyl-2,3 butadiène-1,3 avec 0.15 g d'hydroquinone dans 30 cm³ de toluène dans une ampoule de verre scellée pendant 12 heures. F 65–65.5°C (dans l'hexane). Spectre infrarouge: 1305 (C—O), 1620 (C=C), 1735 (C=O). Spectre de RMN ^1H : 1.65 (s, 6, CH_3); 2.63 (s, 4, CH_2); 3.71 (s, 6, COOCH_3). Analyse: Trouvé: C, 64.26; H, 6.82. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ calc.: C, 64.27; H, 7.19%.

Préparation des complexes tricarbonyl fer à partir des produits d'addition de la réaction de Diels—Alder (méthode générale)

On fait bouillir l'adduit approprié (0.02 mol) et 14.6 g (0.04 mol) de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ou 10.1 g (0.02 mol) de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ à reflux en agitant dans 200 cm³ de benzène exempt de thiophène jusqu'à la disparition de la coloration verte. On filtre le mélange réactionnel, on chasse le solvant et $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sous une pression réduite dans un évaporateur rotatif et on recristallise le résidu * plusieurs fois dans l'hexane.

Tricarbonyl (dicarbométhoxy-2,3) bicyclo[2.2.1]-h⁴-2,3,5,6 heptadiène fer (XIV).

Rendement 68%, cristaux jaune-foncé, F 85—85.5°C (dans l'hexane). Spectre infrarouge: 1695 (C=O); 1990, 2060 (C≡O). Spectre RMN ¹H: 1.42 (m **, 2, H(7), H(7)); 3.7—4.1 (m, 4, H(1), H(4), H(6)); 3.72 (s, 6, COOCH₃). Analyse: Trouvé: C, 48.13; H, 3.39; Fe, 16.05. C₁₄H₁₂FeO₇ calc.: C, 48.32; H, 3.44; Fe, 16.05%.

Tricarbonyl(dicarboxyméthoxy-2,3-bicyclo[2.2.2]-h⁴-2,3,5,6-octadiène) fer (XV).

Rendement 66%, cristaux orange-foncé, F 118—119°C (dans l'hexane). Spectre infrarouge: 1705 (C=O); 1960, 1990, 2040 (C≡O). Spectre de RMN ¹H: 1.11 (d, 2, J(7,7) = J(8,8) = 9 Hz H(7), H(8)); 1.56 (d, 2, J(8,8) 9 Hz, H(7), H(8)); 3.74 (s, 6, COOCH₃); 3.90 (m, 4, H(1), H(5), H(6)). Analyse: Trouvé: C, 49.86; H, 3.82; Fe, 15.65. C₁₅H₁₄FeO₇ calc.: C, 49.75; H, 3.89; Fe, 15.42.

Tricarbonyl (dicarbométhoxy-1,2 diméthyl-4,5-h⁴-2,3,4,5)-cyclohexadiène fer (XVII).

Rendement 40%, aiguilles jaunes, F 87—87.5°C (dans l'hexane). Spectre infrarouge: 1715, 1742 (C=O); 1980, 2050 (C≡O). Spectre de RMN ¹H: 1.65 (s, 3, C(5), H(3)); 1.7—2.4 (m, 3, H(1), C(6), H(2)); 2.3 (s, 3, C(4), H(3)); 3.64 (s, 3, C(1) OCH₃); 3.74 (s, 3, C(2), OCH₃); 6.10 (s, 1, H(3)). Analyse: Trouvé: C, 49.60; H, 4.46. C₁₅H₁₆FeO₇ calc.: C, 49.48; H, 4.43%.

Tricarbonyl éthyl-1- (IX) et -2- (X)-h⁴-1,2,3,4-cyclohexadiène fer (3/1).

Rendement 35%, huile orangé foncé. Eb. 69—73°C/1 mmHg, n_D²⁰ 1.5823, d₄²⁰ 1.2928. Spectre infrarouge: 1960, 2035 (C≡O). Analyse: Trouvé: C, 53.40; H, 5.01; Fe, 21.71. C₁₁H₁₂FeO₃ calc.: C, 53.25; H, 4.89; Fe, 22.51%.

Préparation des tricarbonylcyclohexadiène fer substitués en position 1 par des substituants accepteurs d'électrons (méthode générale)

On ajoute à un mélange réactionnel obtenu à partir de 0.2 mol de (N,N-diéthylamino)-1 butadiène-1,3 et de 0.25 mol d'un diénophile convenable [25] 75 g (0.15 mol) de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ dans 200 cm³ de benzène exempt de thiophène et on fait bouillir à reflux sous agitation pendant 4 heures. On filtre le mélange réac-

* Lorsqu'on obtient le complexe à partir du vinyl-4 cyclohexane on distille le résidu sous vide.

** Dans C₆H₆ le multiplet se résout en deux doublets à 0.70 et 1.20 avec J(7,7) 9 Hz.

tionnel, on chasse sous pression réduite les substances volatiles, on sépare le fer dodécacarbonyle ($\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$) par chromatographie sur une colonne courte garnie d'alumine, éluant éther du pétrole. On fait recristalliser le résidu plusieurs fois dans le pentane.

Tricarbonyl formyl-1-h^a-1,2,3,4-cyclohexadiène fer (XVIII).

Rendement 56%, F 82–83°C (dans le pentane). Spectre infrarouge: 1680 (C=O); 1985, 2040 (C≡O). Spectre de RMN ¹H: 1.1–2.3 (m, 4, C(5), H₂, C(6), H₂); 3.44 (m, 1, H(4)); 5.36 (dd, 1, *J*(2,3) 3.5 Hz, *J*(3,4) 6 Hz, H(3)); 5.78 (d, 1, *J*(2,3) 3.5 Hz, H(2)); 9.09 (s, 1, CHO). Analyse: Trouvé: C, 48.22; H, 3.28; Fe, 22.50. C₁₀H₈FeO₄ calc.: C, 48.43; H, 3.25; Fe, 22.52%. Semicarbazone (XVIII): temp. de décomposition 196–201°C (dans l'éthanol). Spectre infrarouge: 1690 (C=O); 1970, 2045 (C≡O), 3470 (N–H). Analyse: Trouvé: 13.74. C₁₁H₁₁FeN₃O₄ calc.: N, 13.77%.

Tricarbonyl acétyl-1-h^a-1,2,3,4-cyclohexadiène fer (XIX)

Rendement 43%. Spectre infrarouge: 1680 (C=O), 1985, 2040 (C≡O). Spectre de RMN ¹H: 0.85–2.3 (m, 4, C(5), H₂, C(6), H₂); 2.15 (s, 3, COCH₃); 3.32 (m, 1, H(4)); 5.50 (dd, 1, *J*(2,3) 3.5 Hz, *J*(3,4) 6 Hz, H(3)); 5.83 (d, 1, *J*(2,3) 3.5 Hz, H(2)). Semicarbazone (XIX): temp. de décomposition 193–197°C (dans l'éthanol). Spectra infrarouge: 1695 (C=O); 1970, 2045 (C≡O); 3470 (N–H). Analyse: Trouvé: C, 45.10; H, 4.37; N, 13.32. C₁₂H₁₃FeN₃O₄ calc.: C, 45.17; H, 4.11; N, 13.17%.

Bibliographie

- 1 N.S. Nametkine, A.I. Nekhaev, V.D. Tyurine et V.N. Dontsova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1973) 959.
- 2 R.W. Novak, T.E. Stevens et M. Howard, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 1699.
- 3 C.G. Overberger et J.H. Saunders, *Org. Synt.*, 28 (1948) 33.
- 4 N.S. Nametkine, A.I. Nekhaev et V.D. Tyurine, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1974) 890.
- 5 N.S. Nametkine, V.D. Tyurine, M.N. Al-Laddaoui et N.A. Gromacheva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1973) 2170.
- 6 G.F. Emerson et R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4591; 88 (1966) 3491.
- 7 F.G. Cowherd et J.L. Rosenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2157.
- 8 C.P. Casy et C.R. Cyr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 2248.
- 9 M.L.H. Green, *Organometallic compounds. Vol. 2. The Transition Elements*. Methuen and Co. Ltd, London, 1968, p. 318.
- 10 R. Bürger, Thesis, Univers. München, May 1962
- 11 A.J. Birch et, M.A. Haas, *J. Chem. Soc. C*, (1971) 2465.
- 12 T.G. Traylor, H.J. Berwin, J. Jerkunica et M.L. Hall, *Pure Appl. Chem.*, 30 (1972) 599.
- 13 D. Bethell et V. Gold, *Carbonium ions. An introduction*, Academic Press, London/New York, 1967, p. 198.
- 14 V.A. Mironov, A.D. Fedorovitch et A.A. Akhrem, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1971) 2613.
- 15 J. Chatt, in P.H. Plesh (Ed.), *Cationic Polymerization*, Heffer and Sons, Cambridge, 1953, p. 40.
- 16 S.J. Shupack et M. Orchin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 586.
- 17 M.J.S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. France*, 18 (1951) C79.
- 18 J. Chatt et L.A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, (1953) 2939.
- 19 G.F. Emerson, J.E. Mahler, R. Kochhar et R. Pettit, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 3620.
- 20 A.J. Birch et H. Fitton, *J. Chem. Soc. C*, (1966) 2060.
- 21 A.M. Paquin, *Epoxydverbindungen und Epoxydharze*, Springer Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1958, S. 341.
- 22 S.V. Lebedev et S.R. Serguïenko, *Zh. Obshch. Khim.*, 5 (1935) 1839.
- 23 R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1266.
- 24 C.A. Buehler et D.E. Pearson, *Survey of organic synthesis*, Wiley-Interscience, New-York/London/Sydney/Toronto, 1970.

- 25 S. Hünig et H. Kahane, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 238.
- 26 A.A. Koridze et S.P. Gubin, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 157.
- 27 O. Diels et K. Alder, *Ann.*, 490 (1931) 236.
- 28 K. Alder et H.F. Rickert, *Ann.*, 524 (1936) 180.