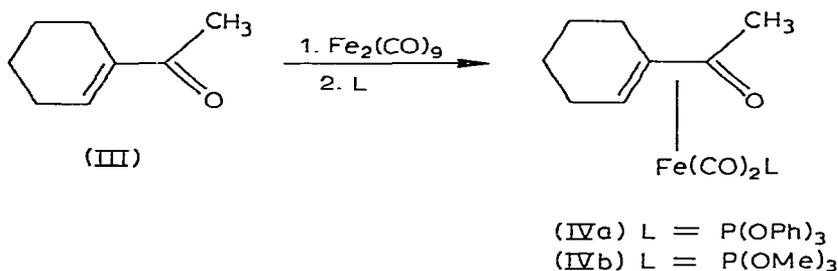


Les précurseurs I, dans le benzène à reflux et sous atmosphère inerte, sont transformés en complexes correspondants II que l'on sépare des dérivés I, non modifiés par chromatographie couche épaisse [II (F°C; % produit isolé): IIa (94-95°C; 31%), IIb (90-91°C; 40%), IIc (136-138°C; 46%), IId (—; 15%), IIE (76-77°C; 15%)]; la formation parallèle de l'hétérodiènefer tricarbonyle n'est pas décelée. La perte du carbonyle se produit le plus facilement lorsque L est P(OPh)₃, phosphite moins donneur que P(OMe)₃; dans des conditions identiques la thermolyse de dérivés I (L = PMe₂Ph) ne conduit qu'à des traces de complexes de type II. Les dérivés II peuvent être préparés dans un seul flacon directement à partir de l'énone, en contrôlant l'achèvement des étapes successives [2] par chromatographie. De cette façon le complexe IIc a été obtenu avec un rendement de 40%.

Nous avons appliqué cette méthode de préparation pour obtenir des complexes stables de l'acétyl-1 cyclohexène III dont les adduits oléfiniques avec Fe(CO)₄ ou Fe(CO)₃L n'ont pu être isolés. Un mélange d'énone III et de Fe₂(CO)₉, dans le benzène à reflux conduit à un intermédiaire π hétérobutadiènefer tricarbonyle instable qui donne directement, par chauffage avec un équivalent de phosphite, les dérivés IV [IVa (119-120°; 30%) et IVb (32-33°; 21%)]. Dans les memes conditions le dérivé IV (L = PMe₂Ph) ne se forme pas.



L'analyse élémentaire (C et H) et la spectroscopie infrarouge (deux bandes intenses à 2020-2000 cm⁻¹ et 1980-1940 cm⁻¹ et absence d'absorption vers 1650-1700 cm⁻¹ du carbonyle cétonique complexé) sont compatibles avec les complexes décrits II-IV.

La RMN des dérivés II (PhCH¹=CH²COR)Fe(CO)₂P(OR')₃ montre un phénomène général pour les protons éthyléniques de complexes hétérodiéniques [5, 6]. H¹ résonne à champ beaucoup plus fort que H² [60 MHz, τ (ppm, CDCl₃): H¹-H²: IIb (4.18-7.17); IIc (3.39-6.80), IIE (3.20-6.93), J(H¹-H²) 9-10 Hz]. Le fait le plus marquant concerne le dédoublement des signaux correspondant à ces protons dû au couplage ¹H-³¹P [³J(¹H¹-³¹P) > ³J(¹H²-³¹P): IIc (10.0 > 2.0 Hz); IIE (6.0 > 2.0 Hz)]. Ce couplage est également observé pour les protons méthyliques (R = CH₃) [⁴J(¹H-³¹P): IIb (5 Hz), IId (4 Hz); IVa (5 Hz)]. Un tel couplage n'apparaît pas à température ambiante pour les dérivés oléfiniques I; ceci est un argument pour que les complexes I et II soient basés sur des géométries différentes comme le sont les complexes de type (oléfine)Fe(CO)₄ et (diène)Fe(CO)₃ à l'état solide*.

* L'acide fumarique fer tetracarbonyle présente une structure bipyramidale triangulaire avec l'oléfine dans le plan équatorial [7a].

Les complexes butadiènefer tricarbonyle possèdent une géométrie basée sur la pyramide tétragonale avec un carbonyle distinct des deux autres [7b].

Il a été montré récemment [8] que la première étape de la conversion connue d'une énonefer tetracarbonyle en hétérodiènefer tricarbonyle [5, 6] consiste en la rupture de la liaison oléfine—fer. Pour les composés I où L est un ligand fortement donneur comme PMe_2Ph , cette rupture est aisée et on peut échanger l'énone à température ambiante. Par contre la liaison métal—oléfine est plus stable lorsque L est un phosphite. Il faut chauffer le complexe I ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{L} = \text{P}(\text{OPh})_3$) au reflux du benzène pour échanger la chalcone par la benzylidène-acétone ($\text{R} = \text{CH}_3$); l'échange s'accompagne de la perte d'un carbonyle et on obtient un mélange des complexes IIb et IIc. Dans les mêmes conditions à partir du complexe hétérobutadiénique le transfert de l'entité $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OR}')_3$ sur une autre énone ($\text{R} = \text{CH}_3$) se produit également.

Ainsi on ne peut préciser pour l'instant si, lorsque L est un phosphite, la transformation $\text{I} \rightarrow \text{II}$ s'effectue avec déplacement intramoléculaire du carbonyle ou rupture préliminaire de la liaison énone—fer, mais étant donné l'échange possible de l'énone des complexes de type II, ces dérivés semblent être de bons pré-curseurs pour le transfert de l'entité $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OR}')_3$ d'une énone sur une autre molécule organique.

Bibliographie

- 1 M. Giffard, Thèse, Université de Rennes, 1975.
- 2 A. Vessières and P. Dixneuf, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 1499.
- 3 A. Vessières et P. Dixneuf, à paraître.
- 4 G. Cardaci and G. Concetti, *J. Organometal. Chem.*, 90 (1975) 49.
- 5 K. Stark, J.E. Lancaster, H.D. Murdoch and E. Weiss, *Z. Naturforsch. B*, 19 (1964) 284.
- 6 (a) J.A.S. Howell, B.F.G. Johnson, P.L. Josty and J. Lewis, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 329;
(b) A.M. Brodie, B.F.G. Johnson, P.L. Josty and J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 2031.
- 7 (a) C. Perdone et A. Singer, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2614.
(b) F.A. Cotton, V.W. Day, B.A. Frenz, K.I. Hardcastle et J.M. Troup, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4522.
- 8 G. Gardaci, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1412.