

*Journal of Organometallic Chemistry*, 194 (1980) 179—190  
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## INSERTION D'ALLENES

### V \*. COMPLEXES ANIONIQUES RESULTANT DE L'INSERTION D'ALLENES DANS UNE LIAISON FER—ACYLE. DELOCALISATION DE LA CHARGE NEGATIVE ET FORMATION DE PAIRES D'IONS

J.L. ROUSTAN \*\*, A. GUINOT \*\*\*, P. CADIOT et A. FORGUES (pour une partie)

*Laboratoire de Recherches de Chimie Organique, ERA 390, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue P. et M. Curie, 75231 Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 15 octobre 1979)

#### Summary

Insertions of allenes into iron—acyl bonds proceed readily and quite efficiently. When the reaction product is neutral an  $\eta^3$ -allyl ligand is generated, but not when the product is an anion. Transfer of electronic density to the organic ligand is shown to occur. This is reflected in ion pairing phenomena which are studied by monitoring the change in  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  and  $\nu(\text{C}=\text{O})$  in the IR as a function of the solvent and/or the counter ion. The oxygen of the ligand oxo group is the site of interaction with the cation  $\text{Na}^+$ .

#### Résumé

L'insertion d'allènes dans une liaison fer—acyle s'effectue rapidement avec de bons rendements. Si le produit de réaction est neutre le ligand organique formé est du type  $\eta^3$ -allyle. Il perd cette identité si le produit de réaction est un anion, du fait du transfert d'une partie de la densité électronique sur le ligand organique. Ceci se traduit dans le phénomène de formation de paires d'ions qui est étudié par IR en analysant les perturbations causées aux fréquences  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  et  $\nu(\text{C}=\text{O})$  par un changement de solvant et/ou de cation. L'oxygène du groupe oxo du ligand organique est le site d'interaction avec le cation  $\text{Na}^+$ .

---

\* Pour la partie IV voir la réf. [22].

\*\* Département de Chimie, Faculté des Sciences et de Génie, Université d'Ottawa, Ottawa, Ontario, K1N 9B4 (Canada).

\*\*\* Partie de la thèse de Docteur - Ingénieur soutenue le 16 octobre 1978.

## Introduction

Nous avons récemment montré [1] que le tétracarbonyl ferrate de sodium (I) (Schéma 1) réagissait rapidement avec le bromo-5-pentadiène-1,2 (II) pour conduire au complexe III résultant de la cyclisation de la chaîne carbonée après sa fonctionnalisation.

L'obtention d'un complexe du type  $\eta^4$ -triméthylène méthane résultant de la silylation de l'oxygène oxo, de même que l'analyse des spectres infra-rouge de l'anion III dans le THF avaient été présentées comme des éléments positifs en faveur de la délocalisation de la charge négative du fragment métallique sur le ligand organique.

Pour être pleinement acceptable une telle hypothèse devait recevoir le support d'autres faits expérimentaux. En outre la nature des étapes impliquées dans la formation de méthyl cyclopenténone par protonation de l'anion III n'avait pu être précisée.

Afin d'étudier plus attentivement ces deux problèmes, il était nécessaire de disposer d'une méthode générale de synthèse d'anions analogues au composé III dans lequel l'élément essentiel est la présence du groupe cétone attracteur d'électrons par effet de résonance lié au carbone initialement *sp* avant la cyclisation de la chaîne carbonée.

A cette fin a été entreprise l'étude de l'équivalent intermoléculaire de la réaction précédemment étudiée, c'est à dire l'insertion d'un carbure allénique dans une liaison fer—acyle d'un complexe anionique formé in situ par réaction de l'anion tétracarbonyl ferrate avec un halogénure organique.

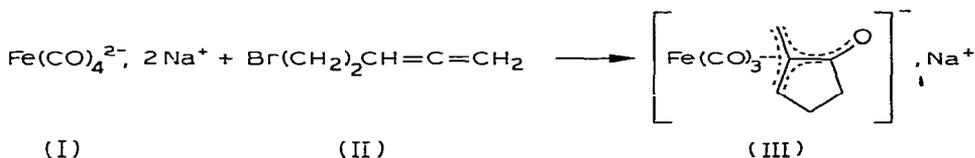
La séquence réactionnelle complète qui a été réalisée est représentée sur le Schéma 2.

La formation des complexes anioniques VI fait l'objet du présent article. Chacune des autres étapes réactionnelles sera examinée dans les articles suivants, elles constituent une nouvelle méthode de synthèse de complexes  $\eta^4$ -triméthylène méthane du fer (IX), une nouvelle méthode de synthèse de complexes  $\eta^4$ -hétéro-diéniques (VII) et enfin une nouvelle méthode de formation des cétones  $\alpha,\beta$  insaturées (VIII) par hydro acylation d'un allène à partir d'un dérivé halogéné et de tétracarbonyl ferrate de sodium.

## Résultats et discussion

La formation des complexes anioniques  $VI_{i,1}$  (Schéma 3) est rapide à 0°C, elle s'effectue avec d'excellents rendements au moins égaux à 90% (calculés par rapport à  $C_2H_5Br$ ) si l'on considère les rendements en produits dérivés

SCHEMA 1





de ces composés et qui ont pu être isolés à l'état pur (complexes  $VI_{i,2}$  avec  $PPN^+$  par exemple). Le bromure d'éthyle a été préféré au bromure ou iodure de méthyle qui conduisent toujours à la formation de quantités appréciables d'acétone.

Les allènes utilisés ont été sélectionnés afin d'éviter la présence d'isomères structuraux dans les produits de réaction et afin que leurs spectres RMN soient les plus simples possibles. En général un excès de 20% de l'anion I est utilisé par rapport à l'halogénure. Le bromure d'éthyle est introduit à la solution du dianion contenant l'allène.

Comme il était indispensable de pouvoir comparer, si besoin était, les propriétés de ces complexes anioniques à un complexe neutre du fer de structure aussi voisine que possible, le nouveau complexe  $\eta^3$ -allylique (X) a été préparé par la même méthode. La très faible nucléophilie de l'anion  $Fe(CO)_3NO^-$  a imposé le choix de l'iodure de méthyle, halogénure très réactif dans les substitutions nucléophiles.

La stabilité vis à vis de l'oxygène des complexes ioniques  $VI_{i,j}$  dépend de la nature du cation. Les composés  $VI_{i,1}$  (cation =  $Na^+$ ) sont extrêmement oxydables et se présentent sous forme d'huile. L'emploi du cation  $PPN^+$  (composés  $VI_{i,2}$ ) permet d'obtenir des composés facilement cristallisables et beaucoup moins sensibles à l'oxydation [2].

L'intérêt croissant que suscite l'étude des phénomènes de formation de paires d'ions dans des solutions d'électrolytes contenant un anion complexe nous a incité à étudier les interactions anion-cation présentes dans les composés  $VI_{i,j}$ . Faisant suite aux travaux de Edgell [3], l'existence de paires d'ions de contact dans des solvants peu solvatants a été établie pour des composés tels que  $Co(CO)_4^- Na^+$  [3],  $Mn(CO)_5^- Na^+$  [4],  $CpFe(CO)_2^- Na^+$  [5],  $Fe(CO)_3(NO)^- Na^+$  [6],  $(CO)_4Fe^- COR$  [7], ou  $Fe(CO)_4^{2-}, 2 Na^+$  [8]. Suivant les cas, le cation interagit fortement avec le métal [5] ou un oxygène des ligands carbonyles [3-5,8] et/ou acyle [7] ou nitrosyle [6].

Aucune de ces interactions n'est présente dans les composés  $VI_{i,j}$ . L'examen des modifications des spectres IR de solutions de ces composés apportées par un changement de cation et/ou de solvant montre que le site d'interaction préférentiel est l'oxygène porté par le ligand organique (Tableau 1).

La Figure 1 présente la modification des spectres IR d'une solution du complexe  $VI_{2,1}$  dans une solution de THF à laquelle sont ajoutées des quantités croissantes de NMP\* qui par solvatation du cation tend à diminuer la concentration des paires d'ions de contact.

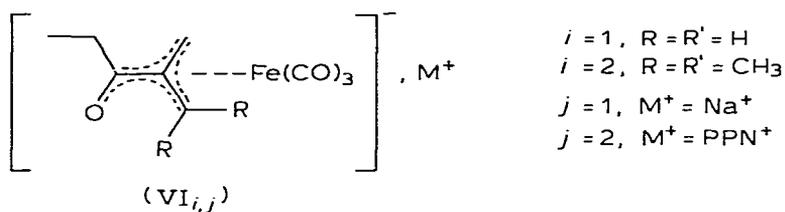
L'espèce caractérisée par des absorptions à 1970, 1880, (ligands CO) et  $1570\text{ cm}^{-1}$  (Groupe C=O) dans le THF est progressivement remplacée par une espèce absorbant à 1950, 1865 et  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

Dans le THF, la substitution du cation  $Na^+$  par le cation  $PPN^+$  ( $VI_{i,2}$ ) moins apte à former des paires d'ions de contact s'accompagne comme précédemment d'un abaissement des  $\nu(C=O)$  concomitant à l'augmentation de  $\nu(C=O)$  (Tableau 1).

Les composés  $VI_{2,1}$  et  $VI_{2,2}$  en solution dans la NMP ou le DMSO purs ont

\* NMP = N-méthyl pyrrolidone.

TABLEAU 1

EFFETS DE SOLVANTS ET DU CONTRE-ION SUR LES  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  ET  $\nu(\text{C}=\text{O})$  ( $\text{cm}^{-1}$ )<sup>a</sup> DES COMPLEXES  $\text{VI}_{i,j}$ 

Composé	Solvant	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$
VI <sub>1,1</sub>	THF	1980, 1890	1560
VI <sub>1,2</sub>	THF	1965, 1875	1605
VI <sub>2,1</sub>	THF	1970, 1880	1570
	NMP	1950, 1865	1600
	DMSO	1950, 1865	1600
	EtOH	1980, 1900	<sup>b</sup>
VI <sub>2,2</sub>	THF	1955, 1865	1605
	NMP	1950, 1860	1600
	DMSO	1950, 1860	1600
	EtOH	1980, 1900	<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Perkin—Elmer 457. <sup>b</sup> Vibration non observable dans ce solvant.

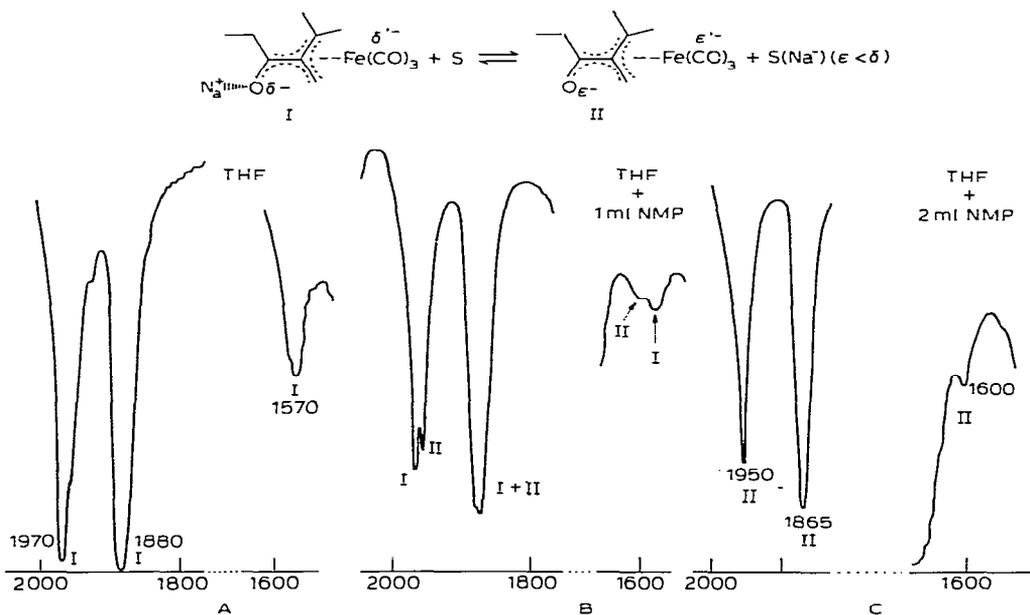
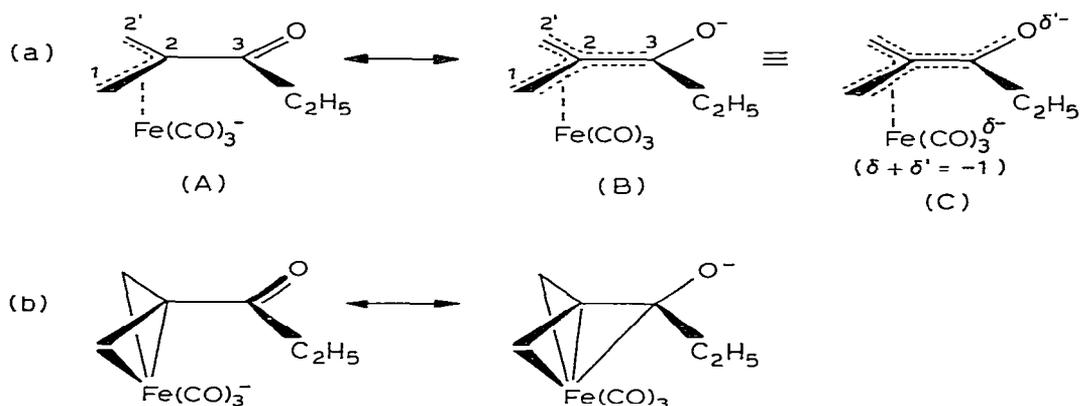


Fig. 1. Effets de solvant sur les  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  et la  $\nu(\text{C}=\text{O})$  du complexe VI<sub>2,1</sub>. (A) solution ( $\sim 10^{-3}$  M) de VI<sub>2,1</sub> dans 10 ml de THF. (B) Addition de 1 ml de NMP à la solution A; (C) addition de 1 ml de NMP à la solution B.

SCHEMA 4



des spectres IR semblables. Très vraisemblablement, dans ces solvants de pouvoir solvatant élevé le cation ne peut plus interagir directement avec l'anion, à l'inverse du THF où les paires d'ions de contact sont présentes\*.

On note déjà que le relâchement des interactions anion-cation affecte nettement les fréquences  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  et  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .

Il y a de ce fait une interaction électronique marquée entre ces deux parties de la molécule, le métal paraît le mieux placé pour jouer le rôle de pont. C'est ce phénomène qui est discuté en premier.

Afin de visualiser ce couplage électronique nous avons recherché une représentation des anions  $\text{VI}_i$  qui devrait tout en étant la plus simple possible contenir le maximum d'informations. Les représentations adoptées sont commentées (Schémas 4a et 4b).

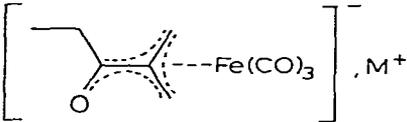
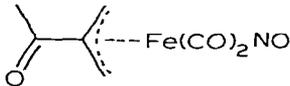
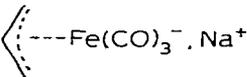
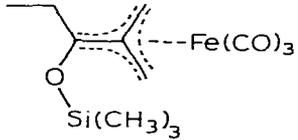
Dans les anions du type  $\text{VI}_i$  suivant que l'on considère que l'orbitale  $2p$  du carbone C(3) interagit ou non avec les orbitales métalliques, le ligand organique peut être considéré soit comme un ligand  $\eta^3$ -allylique (représentation A, pas d'interaction entre C(3) et Fe) ou  $\eta^4$ -triméthylène méthane (représentation B, interaction maximum entre C(3) et Fe).

Aucune de ces deux représentations prises séparément n'est pleinement satisfaisante. Par exemple selon A, si la charge négative reste localisée sur le groupe métallique, dans les solvants où l'interaction anion-cation est minimum, les fréquences  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  et  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de  $\text{VI}_{i,j}$  devraient être proches de la fréquence  $\nu(\text{C}=\text{O})$  du complexe isoélectronique mais neutre X (Tableau 2) et des fréquences  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  de l'anion XI, ce qui n'est pas le cas.

L'examen de ces valeurs suggère plutôt un transfert de densité électronique du métal ( $\nu(\text{CO}) (\text{VI}_{1,2}) > \nu(\text{CO}) (\text{XI})$ ) vers le groupe cétonique ( $\nu(\text{C}=\text{O}) (\text{VI}_{1,2}) < \nu(\text{C}=\text{O}) (\text{X})$ ). Que ce transfert ne soit pas total (cas de la représentation B seule) est démontré par les valeurs de  $\nu(\text{C}=\text{O})$  plus basses pour l'anion  $\text{VI}_{1,2}$  que pour le complexe  $\eta^4$ -triméthylène méthane XII et des déplacements

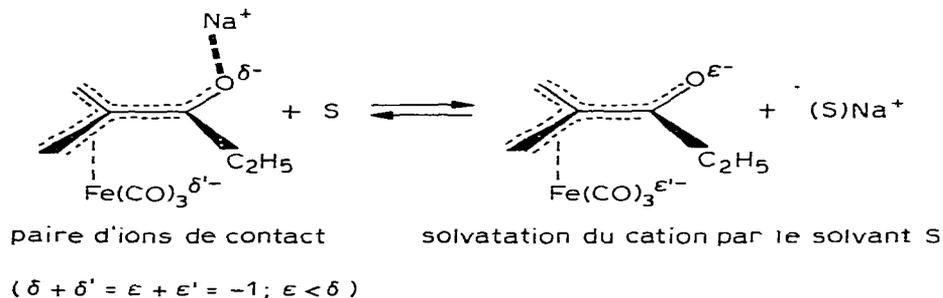
\* En l'absence de données relatives à l'influence de la dilution sur la conductivité des solutions [4b,8] il est impossible d'exclure la présence d'une certaine proportion de paires d'ions solvatés. Dans le THF, l'allure des bandes  $\nu(\text{CO})$  de la Fig. 1 est compatible avec la présence simultanée des deux types de paires d'ions.

TABLEAU 2<sup>a</sup>COMPARAISON DES FREQUENCES  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  ET  $\nu(\text{C}=\text{O})$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) DE  $\text{VI}_{i,j}$  AVEC CELLES DE QUELQUES COMPLEXES APPARENTES

Composé <sup>e</sup>		$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$
 (VI <sub>i,j</sub> )	$j = 1, \text{M}^+ = \text{Na}^+$ $j = 2, \text{M}^+ = \text{PPN}^+$	1980, 1890 1965, 1875	1560 1605
 (X)		2050, 2000 ( $\nu(\text{NO})$ 1775)	1685
 (XI) [23]		1910, 1855	
 (XII) [14]		2060, 1990, 1980	

<sup>a</sup> Solvant, THF, Perkin-Elmer 457 ou Unicamp SP 1100.

SCHEMA 5



chimiques de carbone C<sub>3</sub> [14] (VI<sub>1,2</sub>: δ 204.1 ppm caractère cétonique marqué [9], XII: δ 126 ppm).

En résumé, dans les anions du type VI<sub>i,j</sub> le type du ligand organique apparaît comme un intermédiaire ou "hybride de résonance" des deux types extrêmes représentés par A et B, ce qui conduit à adopter comme représentations équivalentes A ↔ B ou C.

On remarque aussi que la délocalisation d'un doublet électronique sur plusieurs atomes d'une molécule ne peut se visualiser simplement qu'à partir de représentations "localisant" les liaisons. De ce fait le Schéma 4b, nous paraît le mieux approprié à exprimer la délocalisation de la charge négative dans les composés VI<sub>i,j</sub>, ce qui est l'information essentielle que nous voulons retenir\*.

Ce schéma permet d'expliquer simplement les modifications des spectres infra-rouge de VI<sub>i</sub> résultant de la diminution des interactions cation-anion en considérant que le site d'interaction préférentiel est l'atome d'oxygène du ligand organique (Schéma 5).

L'établissement d'une interaction liante entre cet atome et un acide de Lewis tel Na<sup>+</sup> augmente le transfert d'électrons vers le groupe cétonique et donc le caractère η<sup>4</sup>-triméthylène méthane B. Les ν(C=O) seront d'autant plus élevées et la ν(C=O) d'autant plus basse que le transfert est important\*\*.

Le relâchement ou la suppression des interactions électrostatiques avec le cation s'accompagne des effets inverses qui doivent se concrétiser en IR par un abaissement des ν(CO) et une augmentation de la ν(C=O) en parfait accord avec ce qui est observé.

L'hypothèse d'une interaction Na<sup>+</sup>...O≡CM peut être éliminée puisque le relâchement de ces interactions entraînerait une augmentation des ν(C≡O) [5]. La possibilité d'une interaction du cation avec le métal est aussi exclue car sa suppression entraînant une augmentation de densité électronique sur le métal, suivant que celle-ci est transférée en partie ou pas du tout sur le ligand organique, la fréquence ν(C=O) devrait soit diminuer soit rester constante.

Enfin la valeur des fréquences ν(C≡O) dans l'éthano| (Tableau 1) suggère que ce solvant déplace le cation de son site d'interaction préférentiel pour contracter avec l'anion une liaison hydrogène [15].

Une deuxième manifestation de la délocalisation de la charge négative peut être recherchée dans la comparaison des valeurs des barrières à la rotation autour de la liaison C(2)—C(3) dont les ordres de grandeurs sont déterminés par RMN (Tableau 3).

On observe une élévation de la barrière de rotation dans l'ordre X < VI<sub>1,2</sub> < XII qui est identique à la séquence d'augmentation de l'ordre de liaison C(2)—C(3) telle qu'elle se déduit du simple examen de la représentation de la structure de l'anion qui a été présentée au Schéma 4.

A température ambiante l'absence de rotation pour le composé XII est démontrée par l'inéquivalence des protons des types H<sub>a</sub> et H<sub>s</sub>. Ils sont équi-

\* Les ions énolates dérivés de complexes hydroxybutadiènes du fer tricarbonyl constituent d'autres exemples de délocalisation d'une charge négative [10,11]. Des représentations selon des liaisons localisées ont déjà été utilisées par ailleurs [12,13].

\*\* A la limite dans la réaction des VI<sub>ij</sub> avec le chlorure de triméthylsilyle le transfert est total puisque des complexes du type η<sup>4</sup>-triméthylène méthane sont obtenus [14]. Les valeurs des fréquences ν(CO) sont les plus élevées et la vibration ν(C=O) disparaît.

valents deux à deux pour les composés  $VI_{1,2}$  et X à la même température. Pour le composé  $VI_{1,2}$  ils présentent un phénomène de coalescence au refroidissement ( $T_c^{Hs} = -40 \pm 2^\circ C$ ,  $\Delta\nu$  43 Hz,  $T_c^{Ha} = -60 \pm 2^\circ C$ ,  $\Delta\nu$  21 Hz,  $\Delta G_{moyen}^\ddagger = 11 \pm 1$  kcal mol<sup>-1</sup>). A  $-90^\circ C$  les signaux de résonance des quatre protons inéquivalents sont nettement différenciés. Avec le composé X aucun élargissement significatif des signaux n'est observé jusqu'à  $-60^\circ C$ . Il possède donc la barrière de rotation la moins élevée.

En conclusion, l'insertion d'allènes dans la liaison fer—acyle procède par transfert du groupe acyle sur le carbone *sp* du carbure allénique, de la même manière que dans les réactions que nous avons étudiées auparavant [1,16]. Le ligand organique ainsi créé est en général un ligand  $\eta^3$ -allylique. Il perd cette identité si le produit de réaction est un anion par suite du transfert partiel de la charge négative sur le groupe cétone, il en résulte un anion ambident présentant deux sites potentiellement nucléophiles le métal ou l'atome d'oxygène du ligand organique, ce dernier interagit spécifiquement avec des cations durs [24] tel l'ion  $Na^+$ .

## Partie expérimentale

Toutes les opérations sont effectuées sous atmosphère inerte ou sous vide. Le tetrahydrofuranne est distillé sous argon sur benzophénone sodium. L'alumine utilisée pour les chromatographies est un produit Merck ( $Al_2O_3$  90, activité II-III, neutre, 70-230 mesh A.S.T.M.). Les réactifs suivants ont été préparés selon les méthodes de la littérature:  $Fe(CO)_4^{2-}$ , 2  $Na^+$  1,5-dioxanne [8];  $Fe(CO)_3NO^-$ ,  $Na^+$  [19]; méthyl-3-butadiène-1,2 [20];  $PPN^+Cl^-$  [2]. Le propadiène-1,2 est un produit de J.T. Baker Chemical Co. Les spectres de masses ont été enregistrés avec un appareil A.E.I. MS 902 sous une tension d'ionisation de 50 eV.

### *Tricarbonyl [1,2,2', $\eta$ -(2-méthylène pentane 2-one)yl] ferrate (-I) de sodium ( $VI_{1,1}$ )*

$4.5 \times 10^{-2}$  mol de propadiène gazeux est solubilisé à  $-5^\circ C$  dans 200 ml de THF contenant 4.2 g ( $1.2 \times 10^{-2}$  mol) de dianion  $Fe(CO)_4^{2-}$ , 2  $Na^+$ , 1,5-dioxanne  $1.0 \times 10^{-2}$  mol de bromure d'éthyle dans 10 ml de THF sont additionnés goutte à goutte durant une demi-heure, la solution vire progressivement au jaune orangé. La solution est ensuite agitée à température ambiante durant une heure.

Le bromure de sodium formé est séparé de la solution par filtration sur célite. La solution peut être utilisée telle quelle ou le solvant est évaporé sous vide et l'huile restante redissoute dans le chlorure de méthylène.

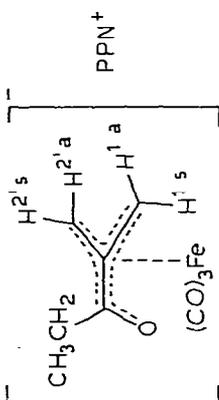
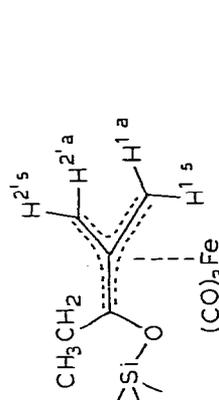
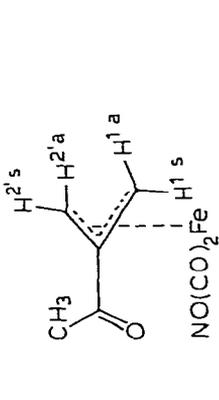
### *Tricarbonyl [2,3,3', $\eta$ -(2-méthyl 3-méthylène hexane 4-one)yl] ferrate (-I) de sodium ( $VI_{2,1}$ )*

Même mode opératoire que précédemment, la quantité stoéchiométrique de méthyl-3 butadiène-1,2 est utilisée.

### *Tricarbonyl [1,2,2', $\eta$ -(2-méthylène pentane 3-one)yl] ferrate (-I) de bistriphényl phosphine imminium ( $VI_{1,2}$ )*

L'anion  $VI_{1,1}$  est préparé comme précédemment, après évaporation du THF,

TABLEAU 3  
 DONNÉES RMN  $^1\text{H}$   $\alpha$  DES COMPLEXES VI<sub>1,2</sub>, X ET XII

Composé	T <sup>a</sup>	Solvant	$\delta(\text{H}^1\text{a})$	$\delta(\text{H}^2\text{a})$	$\delta(\text{H}^1\text{s})$	$\delta(\text{H}^2\text{s})$	$\delta(\text{CII}_2)$	$\delta(\text{CH}_3)$	$J(\text{H}^1\text{s}-\text{H}^2\text{s})$	$J(\text{H}^2\text{a}-\text{H}^2\text{s})$
 (VI <sub>1,2</sub> )	-5°C	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.9s	0.9s	2.16s	2.16s	2.35q J 7	1.15t J 7	0	—
 (XII)	-90°C	CHClF <sub>2</sub>	0.94d ou 1.06s	1.06d ou 0.94s	1.94d ou 2.37d	2.37d ou 1.95d	2.35q J 7	1.15t J 7	4	—
 (X)	37°C à -60°C	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ou CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub>	3.55s	3.55s	4.67s	4.67s	—	2.17s	—	—

<sup>a</sup> VARIAN XL100 pour VI<sub>1,2</sub> et X, A60 pour XII. TMS référence interne.  $\delta$  en ppm, J en Hz, s = singulet, d = doublet, dd = doublet de doublets, t = triplet, q = quadruplet. <sup>b</sup> Voir réf. 17 et 18 pour d'autres exemples de RMN de complexes  $\eta^5$ -allyliques du groupe Fe(CO)<sub>2</sub>NO et réf. 21 pour celui du complexe du cobalt tricarbonyle analogue à X.

l'huile restante est redissoute dans 20 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

5.75 g ( $10^{-2}$  mol) de  $\text{PPN}^+\text{Cl}^-$  dans 200 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sont rajoutés. Le mélange est agité une demi-heure puis laissé au repos durant une nuit. Le spectre infra-rouge indique la disparition de  $\text{VI}_{1,1}$  au profit de  $\text{VI}_{1,2}$  ( $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{O}) \simeq -15 \text{ cm}^{-1}$ ) ( $\Delta\nu(\text{C}=\text{O}) \simeq +30 \text{ cm}^{-1}$ ). Après filtration sur célite, le complexe  $\text{VI}_{1,2}$  est précipité par addition de 80 ml d'éther froid, il est recueilli par filtration, les cristaux sont redissous dans le minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\sim 10$  ml), après addition d'éther ( $\sim 15$  ml) la solution est placée à  $-20^\circ\text{C}$ .

Après deux jours on recueille les cristaux formés et l'on répète trois fois de suite cette opération en rajoutant chaque fois 5 ml d'éther. Cristaux jaunes: Rdt.: 85% F: 114–115°C. C, 69.1; H, 5.0; N, 1.4; P, 8.2; Fe, 7.0.  $\text{C}_{45}\text{H}_{39}\text{FeNO}_4\text{P}_2$  calc.: C, 69.6; H, 5.0; N, 1.8; P, 8.0; Fe, 7.2%.

*Tricarbonyl [2,3,3'- $\eta$ -(2-méthyl 3-méthylène hexane 4-one)yl] ferrate (-I) bis-triphényl phosphine imminium ( $\text{VI}_{2,2}$ )*

Même mode opératoire que précédemment à partir de l'anion  $\text{VI}_{2,1}$ . Cristaux oranges: Rdt.: 80%, F. 132–134°C. Trouvé: C, 69.5; H, 5.3; N, 1.5; P, 7.9; Fe, 7.2.  $\text{C}_{47}\text{H}_{43}\text{FeNO}_4\text{P}_2$  calcd.: C, 70.2, H, 5.4; N, 1.7, P, 7.7; Fe, 7.0%.

*Dicarbonyl nitrosyl [1,2,2'- $\eta$ -(2-méthylène butane 3-one)yl] fer (X)*

3.9 g ( $2 \times 10^{-2}$  mol) de  $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}^-$ ,  $\text{Na}^+$  sont dissous dans 200 ml de THF et 1.35 l d'allène gazeux sont dissous dans la solution à  $0^\circ\text{C}$ . 3.7 ml de  $\text{CH}_3\text{I}$  sont additionnés goutte à goutte à cette température, puis la température est remontée à température ambiante et l'agitation poursuivie toute la nuit (réaction lente). Un examen IR de la solution à ce stade indique l'absence de métallate. Après filtration et évaporation du solvant le résidu est chromatographié deux fois sur colonne d'alumine préparée dans l'hexane et éluée avec du benzène. Le composé se présente sous forme d'une huile rouge foncée très oxydable. En spectrométrie de masse on observe le pic  $(m/e)^+$  225 et les pics correspondant à la perte successive de chacun des deux CO puis du NO. Rdt. 30%.

## Littérature

- 1 J.Y. Merour, J.L. Roustan, C. Charrier, J. Benaïm, J. Collin et P. Cadiot, *J. Organometal. Chem.*, 168 (1979) 337.
- 2 J.K. Ruff et W.J. Schlientz, *Inorg. Synth.*, 15 (1974) 84.
- 3 W.F. Edgell, J. Lyfford IV, A. Barbetta et C.I. Jose, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 6403.
- 4 (a) C.D. Tribula et T.L. Brown, *J. Organometal. Chem.*, 71 (1974) 415; (b) M. York Darensbourg, D.J. Darensbourg, D. Burns et D.A. Drew, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3127.
- 5 K.H. Pannell et D. Jackson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4443.
- 6 K.H. Pannell, et Yu. Sen Chen et K.L. Belknap, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 362.
- 7 (a) J.P. Collman, R.G. Finke, J.N. Cawse et J.I. Brauman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4766; (b) S.R. Winter, G.W. Cornett et E.A. Thompson, *J. Organometal. Chem.*, 133 (1977) 339.
- 8 J.P. Collman, R.G. Finke, J.N. Cawse et J.I. Brauman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2515.
- 9 G.C. Levy, *Topics in Carbon 13 NMR Spectroscopy*, Vol. 2, Wiley-Interscience, New York, 1976.
- 10 C.H. DePuy, R.L. Parton et T. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4070.
- 11 C.H. DePuy et C.R. Jablonski, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 3989.
- 12 J.F. Biellman, H. Hemer et J. Levisalles, in J. Zabicky (Ed.), *The Chemistry of Alkenes*, Chap. 5, Vol. II, Interscience, London, 1970.
- 13 C. Agami et J. Levisalles, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) 281.
- 14 A. Guinot, P. Cadiot et J.L. Roustan, *J. Organometal. Chem.*, 194 (1980) 191.
- 15 T.E. Hogen-Esch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 639.

- 16 J.L. Roustan, J.Y. Merour, C. Charrier, J. Benaim et P. Cadiot, *J. Organometal. Chem.*, 168 (1979) 61.
- 17 G. Cardaci et A. Foffani, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 1808.
- 18 F.M. Chaudhari, G.R. Know et P.L. Pauson, *J. Chem. Soc. (C)*, (1967) 2255.
- 19 W. Hieber et H. Beutner, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 320 (1963) 91.
- 20 G.F. Hennion et A.P. Boisselle, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 725.
- 21 S. Otsuka et A. Nakamura, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 644.
- 22 J. Collin, J.L. Roustan, et P. Cadiot, *J. Organometal. Chem.*, 169 (1979) 53.
- 23 S.P. Gubin and L.I. Denisovitch, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 471.
- 24 R.G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, 45 (1968) 58.