

Journal of Organometallic Chemistry, 194 (1980) 191–202
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

INSERTION D'ALLENES

VI *. IDENTIFICATION DU SITE REACTIONNEL DES COMPLEXES ANIONIQUES RESULTANT DE LA REACTION D'ALLENES AVEC DES ACYL FERRATES DANS LEURS REACTIONS AVEC CERTAINS ELECTROPHILES. FORMATION DE COMPLEXES η^4 -TRIMETHYLENE METHANE DU FER. ISOMERISATION D'UN LIGAND η^4 -TRIMETHYLENE METHANE HYDROXYLE EN LIGAND η^4 -HETERODIENE

J.L. ROUSTAN **, A. GUINOT *** et P. CADIOT

Laboratoire de Recherches de Chimie Organique, E.R.A. 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

Anions derived from the reaction between allenes and an alkylferrate are potential ambident nucleophiles which could react either at the metallic fragment site or at the oxo ligand oxygen atom. This last centre, which was already interacting preferentially with the cation Na^+ in the starting metalate, has been shown to react with electrophiles such as trimethylsilyl chloride or H^+ . Neutral iron η^4 -trimethylenemethane is produced in high yield. With H^+ , the kinetic product is subsequently isomerised into a η^4 heterodiene complex.

Résumé

Le produit de réaction d'un allène avec un alkylferrate présente deux sites nucléophiles potentiels, le fragment métallique et l'oxygène oxo du ligand organique. Dans les réactions avec des électrophiles tels le chlorure de triméthylsilyle ou le proton la réaction s'effectue sur cet atome qui était déjà, dans le métallate, le site d'interaction préférentiel avec le cation Na^+ . Des complexes neutres η^4 -triméthylène méthane sont formés avec des rendements élevés. Dans

* Pour la partie V voir la réf. 5.

** 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. Communication préliminaire [19].

le cas du produit protoné, une réaction ultérieure d'isomérisation conduit à un complexe η^4 -hétérodiénique.

Introduction

L'aptitude d'un métal de transition à délocaliser les électrons sur certains de ses ligands π -accepteurs confère à la majorité des composés organométalliques un caractère ambident entraînant la présence de plusieurs sites réactionnels potentiels.

Pour être le plus précis possible, le modèle mécanistique décrivant le cours d'une réaction doit préciser le site réactif le plus probable, ce qui souvent nécessite la caractérisation des produits cinétiques. Une modification apparemment mineure des conditions réactionnelles peut entraîner un changement important dans la nature du mécanisme qui se répercute sur la structure des produits formés. Il en est ainsi, par exemple, des réactions de protonation de complexes diéniques du fer tricarbonyle [1]. Une situation analogue, en liaison plus directe avec ce travail, est présente dans les réactions d'électrophiles avec des composés acylferrates (I, $[\text{LFe}(\text{CO})_3\text{COR}]^-\text{Na}^+$, L = CO, phosphines, ...).

Suivant la nature de l'agent de méthylation (électrophile CH_3^+) et du solvant, la réaction s'effectue soit sur l'oxygène acyle et des complexes carbénoïdes sont formés soit sur un autre site qui n'a pu être précisé [2,3] et des cétones méthylées sont produites.

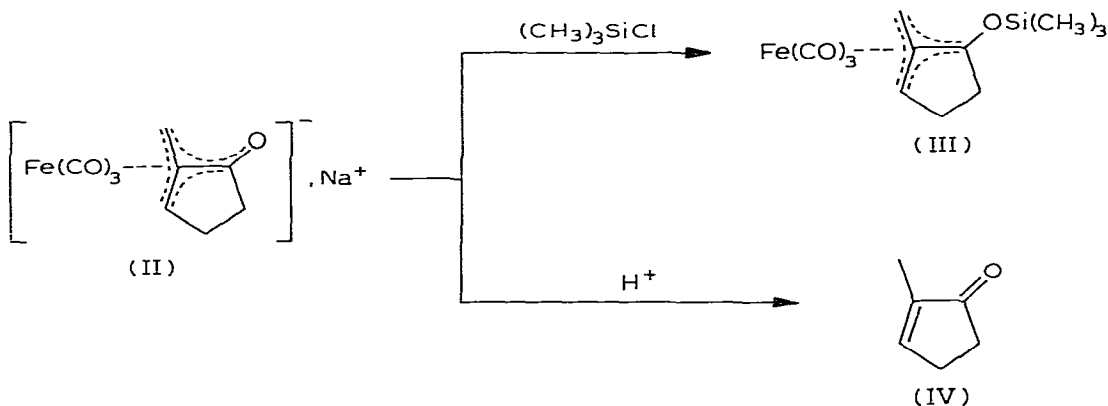
Un problème analogue est posé par la réactivité de l'anion II [4] (Schéma 1).

Si le caractère nucléophile de l'oxygène du ligand organique est démontré par la réaction de formation du complexe η^4 -triméthylène méthane (III, abréviation utilisée η^4 -TMM) la nature du site réactionnel impliqué dans la réaction de formation de méthyl cyclopenténone (IV) n'avait pu être précisée.

Nous avons donc étudié la réactivité, des anions analogues à II obtenus par insertion d'allènes dans une liaison fer-acyle [5,19].

Nous avons pu démontrer au cours de la présente étude que dans les réactions avec les deux électrophiles précédents, les produits cinétiques sont issus

SCHEMA 1



de la réaction sur l'oxygène oxo. Le produit cinétique η^4 -TMM de la réaction de protonation s'isomérise ultérieurement en complexe η^4 -hétérodiénique dans lequel le ligand organique est une cétone α,β -insaturée.

Résultats et discussion

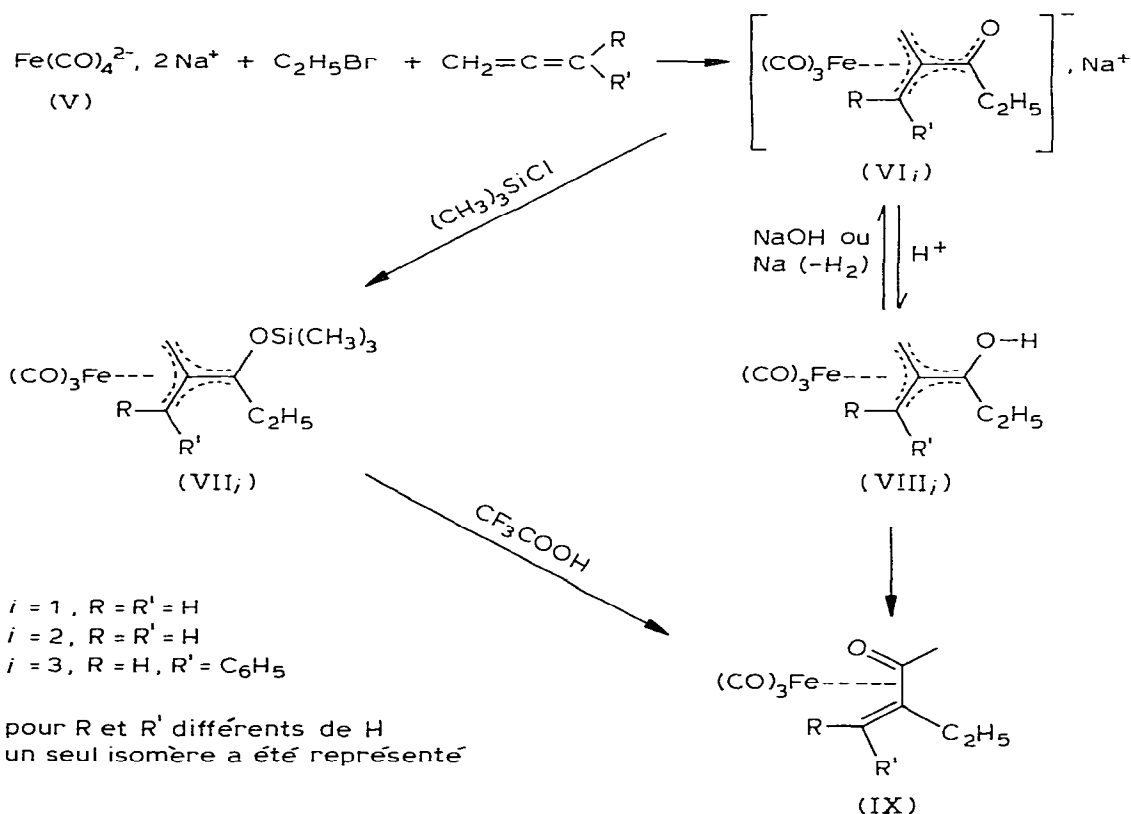
La réaction de formation des anions du type VI [5] a été étendue au cas du phényllallène (Schéma 2). C'est l'équivalent intermoléculaire de la réaction de cyclisation conduisant à l'anion II pour laquelle un mécanisme a déjà été proposé [4,6]. La première étape de la réaction est l'alkylation du dianion V par un halogénure d'alkyle (ici le bromure d'éthyle) conduisant à un alkyl ferrate réagissant in situ avec l'allène selon une succession de deux *cis*-migrations.

Les résultats relatifs à la réaction des anions VI avec le chlorure de triméthylsilyle et le proton sont présentés séparément.

1. Réaction avec le chlorure de triméthylsilyle

Les complexes anioniques VI_i réagissent rapidement avec le chlorure de triméthylsilyle dans le THF ou le chlorure de méthylène, à température ambiante, pour donner les complexes η^4 -TMM (VII_i). Ils se présentent sous forme

SCHEMA 2



d'huile oxydable purifiée par chromatographie sur colonne de silice.

A l'état pur, ils peuvent être conservés plusieurs mois à basse température (-30°C) sans décomposition appréciable.

En spectrométrie de masse on caractérise le pic de masse $(m/e)^+$ et les pics $[(M - n\text{CO})/e]^+$ ($n = 1, 2, 3$) correspondant à la perte successive des ligands CO.

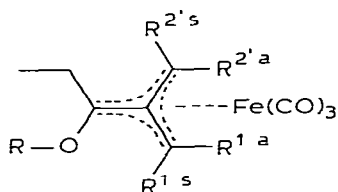
Le cours de la réaction est strictement analogue à celle de l'anion II avec le même réactif [4]. Le groupe triméthylsilyle se retrouve lié à l'oxygène du ligand organique ce qui se traduit par une grande similitude des spectres IR (Tableau 1), on remarque, bien entendu, l'absence de toute vibration pouvant être attribuée à une $\nu(\text{C}=\text{O})$.

Dans tout les cas étudiés la présence de vois vibrations $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ indique que le ligand η^4 -TMM est suffisamment dissymétrique pour abaisser la symétrie locale du fragment $\text{Fe}(\text{CO})_3$ de C_{3v} [7,8] à C_1 . La comparaison des spectres RMN des complexes VII₁ et VII₂ avec celui du complexe III conduit aux attributions indiquées dans le Tableau 2.

On a admis que les protons portés par le carbone C(1) en *syn* du groupe silyloxy devaient avoir des déplacements chimiques comparables à ceux du complexe III dont les positions sont fixées par la géométrie imposée par le cycle. Dans le complexe VII₁ la présence d'un seul couplage en W possible [8] permet de compléter l'attribution. La présence d'un couplage géminé entre les protons du carbone C(2') en *anti* par rapport au groupe silyloxy est à souligner, de tels couplages étant généralement absents dans les complexes η^4 -TMM [8,9].

Le cas du phényllallène est intéressant. La barrière à la rotation autour de C(2)—C(3) est faible dans les complexes VI_i et élevée dans ceux du type VII_i.

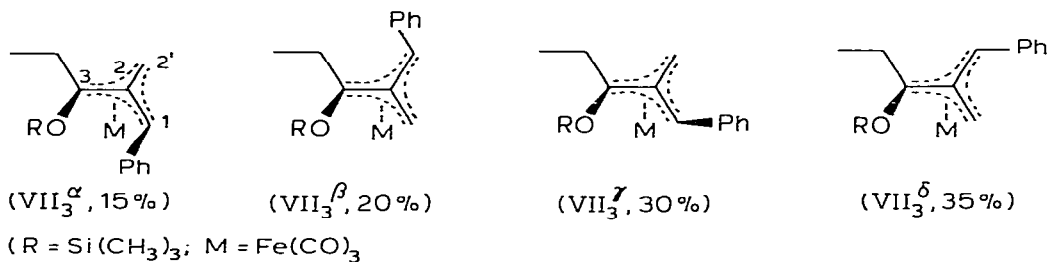
TABLEAU 1

IR ^a DES COMPLEXES η^4 -TMM DANS LA REGION DES $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ 

Composé	OR	R ^{1s}	R ^{1a}	R ^{2'a}	R ^{2's}	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ (cm ⁻¹)
VII ₁	Si(CH ₃) ₃	H	H	H	H	2060, 1990, 1980
VII ₂	Si(CH ₃) ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	2042, 1975, 1967
VII ₂ ^c	Si(CH ₃) ₃	Ph	H	H	H	2050, 1980, 1970
VII ₃ ^c	Si(CH ₃) ₃	H	H	H	Ph	2055, 1987, 1977
III [4]	Si(CH ₃) ₃	(cycle: voir texte)				2050, 1980, 1970
VIII ₁	OH	H	H	H	H	2050, 1985, 1970 ($\nu(\text{OH})$ 3200—3600)
VIII ₂	OH	CH ₃	CH ₃	H	H	2040, 1975, 1965
VIII ₃ ^b	OH	Ph	H	H	H	2057, 1970, 1975

^a Perkin—Elmer 457, solvant hexane ou pentane. ^b Le groupe phényle a été arbitrairement situé, il est plus que vraisemblable que les trois autres isomères possibles soient présents dans la solution.

[5]. Il en résulte quatre complexes η^4 -TMM possibles avec le phényllallène représentés par VII_3^α , VII_3^β , VII_3^γ , VII_3^δ .



(composition déterminée par RMN du mélange brut)

Les quatre isomères sont présents dans les proportions approximatives indiquées entre parenthèses. Une chromatographie sur couche épaisse de silice permet de séparer VII_3^β et VII_3^γ d'un mélange de VII_3^α + VII_3^δ dont la composition varie suivant les manipulations.

La structure de chacun des isomères est établie par RMN. Il s'agit essentiellement de déterminer la position *syn* ou *anti* du substituant phényle par rapport à la liaison C(2)—C(3) et le caractère *syn* ou *anti* par rapport au groupe silyloxy du carbone auquel est lié le substituant (C(1)_{syn}, C(2')_{anti}).

Les effets d'anisotropie dûs au groupe phényle sont mis à profit pour résoudre cette question (Tableau 2).

L'examen des données relatives au complexe η^4 -TMM ne portant qu'un substituant phényle [8] montre que l'hydrogène qui est lié au même carbone doit résonner à champ le plus faible. L'existence ou non d'un couplage en W permet de connaître sa position *syn* ou *anti* par rapport à C(2)—C(3).

Un des quatre isomères est particulier en ce sens que les méthyles du groupe $Si(CH_3)_3$ résonnent à champ anormalement élevé (−0.14 ppm par rapport à 0.27—0.24 ppm trouvé pour tous les autres composés). Le groupe phényle doit donc se trouver au voisinage immédiat du groupe silyloxy, il ne peut s'agir que de VII_3^α . On vérifie à l'aide de modèles moléculaires, que pour VII_3^α dans les conformations présentant des interactions stériques minimales le groupe $Si(CH_3)_3$ se place dans la partie du cône d'anisotropie du phényle entraînant un déplacement vers les champs forts.

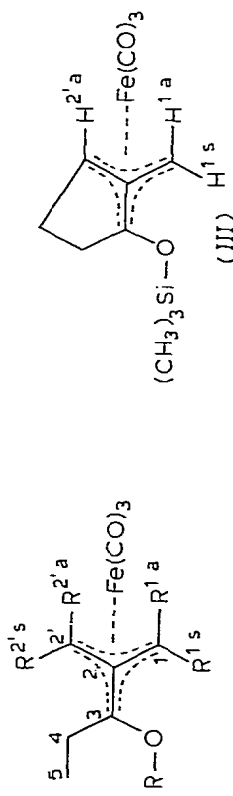
Le proton anti H^{1a} non couplé (pas de couplage en W possible) situé sur le même carbone est aisément identifié comme celui résonant à champ le plus faible. Les deux autres hydrogènes de C(2') en *anti* par rapport au groupe silyloxy présentent un faible couplage géminé en parfait accord avec ce qui avait été observé précédemment.

L'identification des autres isomères est effectuée sans difficulté. Une bonne vérification des conclusions est de remarquer dans les isomères VII_3^β et VII_3^δ le déblindage des protons *anti* (H^a ou $H^{a'}$) situés au voisinage du groupe phényle qui résonnent à champ plus faible que leurs équivalents du complexe non phénylé VII_1 .

Les proportions approximatives de chaque isomère présent dans le mélange réactionnel brut ont alors pu être déterminées par RMN.

On remarque que les isomères majoritaires sont ceux dans lesquels les inté-

TABLEAU 2
RMN ¹H ^a DES COMPLEXES η^4 -TMM VII_i, VIII_i ET III



Complexe	OR	R ^{1a}	R ^{2'a}	R ^{1s}	R ^{2's}	δ (R)	δ (R ^{1a})	δ (R ^{2'a})	δ (R ^{1s})	δ (R ^{2's})	δ CH ₃ ^(c) (δ)	δ CH ₃ ^(c) (δ)	J (R ^{1s} -R ^{2's})	J (R ^{2'a} -R ^{2's})
III	OS(CH ₃) ₃	H	H	H	CH ₂ cycle	0,1s	2,2s	3,2m	2,7s	—	—	—	—	—
VII ₁	OS(CH ₃) ₃	H	H	H	H	0,24s	1,91s	1,54d	2,64d	1,72dd	1,93q	1,20t	4,5	1,5
VII ₂	OS(CH ₃) ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	0,26s	1,61s	1,43d	2,00s	1,74d	2,1m	1,23t	—	2,5
VII ₃	OS(CH ₃) ₃	H	H	Ph	H	-0,14s	4,14s	1,17d	7,20m	1,52d	1,16m	1,30t	—	1,5
VII ₄	OS(CH ₃) ₃	H	H	H	Ph	0,27s	1,62s	3,72s	2,44s	7,20m	1,84m	1,00t	—	—
VII ₅	OS(CH ₃) ₃	Ph	H	H	H	0,25s	7,20m	2,41d	5,10d	2,08dd	2,00m	1,28t	3	1,5
VII ₆	OS(CH ₃) ₃	H	Ph	H	H	0,25s	2,84s	7,2m	3,04d	4,15d	2,00m	1,33t	3	—
VIII ₁	OH	H	H	H	H	4,75s	1,91s	1,51s	2,81d	1,69d	2,00q	1,21t	4,5	<1,5
VIII ₂	OH	CH ₃	CH ₃	H	H	large 4,38s	1,57s	1,47d	2,10s	1,80d	2,87m	1,24t	—	2

^a Varian A60 ou XL100 (VII₁ et VIII₂), solvant CDCl₃, TMS référence interne, δ en ppm, J en Hz.; d, doublet; dd, doublet de doublets; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet. T 30°C sauf pour VIII₁ et VIII₂ (-10°C). ^b Les J représentent les écarts mesurés sur les spectres expérimentaux des pics les plus intenses constituant les doublets ou doublet de doublets apparents. ^c Dans tous les cas on observe un couplage vicinal de 7,5 Hz.

actions stériques entre le phényle et l'un des deux substituants du carbone C(3) sont minimales, ce sont les isomères dans lesquels le groupe phényle est dans une relation anti avec la liaison C(2)—C(3).

La résonance du ^{13}C des complexes η^4 -TMM suscitant actuellement un intérêt certain [10] les données relatives aux composés VII_i et aux anions VI_i dont ils sont issus sont présentées dans le Tableau 3.

Dans les cas de carbones non couplés à des hydrogènes, l'attribution est proposée par comparaison avec les données déjà disponibles pour des complexes analogues [10] et en tenant compte des effets prévisibles [11,13] de la nature des substituants sur les valeurs des déplacements chimiques. Sur ces bases, le pic à 131.48 ppm a été attribué à C(3) lié au groupe attracteur triméthylsilyloxy. Pour comparaison ont été incluses les données relatives au complexe X [10] ne portant qu'un seul substituant éthyle. On constate que la présence du groupe (CH₃)₃SiO déplace vers les champs forts la résonance de C(2). Pour les composés VII_i on note aussi la présence de 3 ligands CO inéquivalents à 20°C en accord [10,12] avec une barrière de rotation relativement élevée du ligand organique par rapport au fragment métallique (température de coalescence 43°C). Dans les anions VI_i on constate par contre l'équivalence des carbonyles (jusqu'à -80°C). D'après les valeurs des déplacements chimiques d'un carbone cétonique [11] le pic à 201.4 ppm (VI₁) ou 205.2 ppm (VI₂) a été attribué à C(3).

2. Réaction avec le proton

La protonation des anions VI_i par un équivalent d'acide acétique est quantitative dans le THF ou le chlorure de méthylène. Les méthodes spectroscopiques usuelles (Tableaux 1 et 2) permettent d'attribuer aux complexes protonés la structure η^4 -TMM VIII_i d'après les informations relatives aux complexes VII_i et qui ont été détaillées pour cette raison. La protonation est réversible, par exemple VIII₁ dans le THF est transformé en sa base conjuguée, l'anion VI₁, par addition de soude ou de sodium métallique (dégagement de H₂).

La grande facilité d'isomérisation de ces composés en complexes η^4 -hétérodieniques du type IX a rendu leur séparation délicate. Ils se présentent sous forme d'une huile orangée qui peut être conservée à basse température (-20°C) pendant plusieurs jours sans qu'un taux d'isomérisation appréciable soit décelé.

Ils ne se subliment pas à température ambiante sous 10⁻³ torr et un léger chauffage à 40—50°C ainsi qu'une chromatographie sur colonne de silice provoquent leur isomérisation.

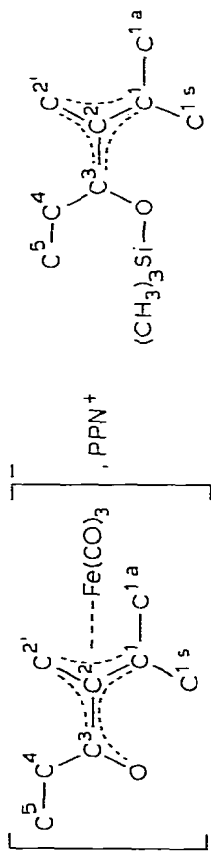
Le rendement élevé de leur réaction de formation (calculé à partir de C₂H₅Br) témoigne de l'absence de produits secondaires en quantité notable.

Pourvu que les précautions d'usage soient prises pour diminuer au maximum les réactions d'oxydation les spectres RMN de l'huile brute sont de bonne qualité.

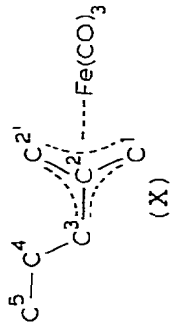
Sur la Fig. 1 sont présentées les tracés des spectres RMN des composés VII₁, VIII₁ et du produit d'isomérisation IX₁ (R = R' = H) *.

* IX₁ peut aussi être obtenu par protonation du complexe silylé VII₁ par l'acide trifluoroacétique dans le chlorure de méthylène (Rdt. 70%), sans que la formation intermédiaire de VIII₁ puisse être observée.

TABLEAU 3

RMN ^{13}C DES COMPLEXES ANIONIQUES VI_i ET η^4 -TMM VII_i

Complexe	$\delta(\text{C}(1))$	$\delta(\text{C}(2))$	$\delta(\text{C}(1)^{\text{B}})$	$\delta(\text{C}(1)^{\text{B}})$	$\delta(\text{C}(2)^{\text{I}})$	$\delta(\text{C}(3))$	$\delta(\text{C}(4))$	$\delta(\text{C}(5))$	$\delta(\text{CO})$
VI ₁	35,16	76,60	—	—	35,16	201,4	28,7	12,2	221,40
VI ₂	65,84	77,40	22,40	30,52	33,76	205,16	29,7	12,60	222,02
VII ₁ ^b	47,25	93,43	—	—	41,28	131,48	28,97	14,67	212,69
VII ₂	85,90	88,51	26,41	26,52	37,74	126,67	32,49	16,55	212,55
									212,40
									213,57
									212,68
									211,78
									—



[10]

^a Varian XL 100 12 WG, TMS référence interne, δ en ppm, solvant CD_2Cl_2 (VI₁, VI₂), CDCl_3 (VII₁, VII₂), $T = -20^\circ\text{C}$, ^b $^1J(\text{C}(1)-\text{H}(1)^{\text{a,b}})$ 160 Hz, $^1J(\text{C}(2')-\text{H}(2')^{\text{a,b}})$ 161 Hz.

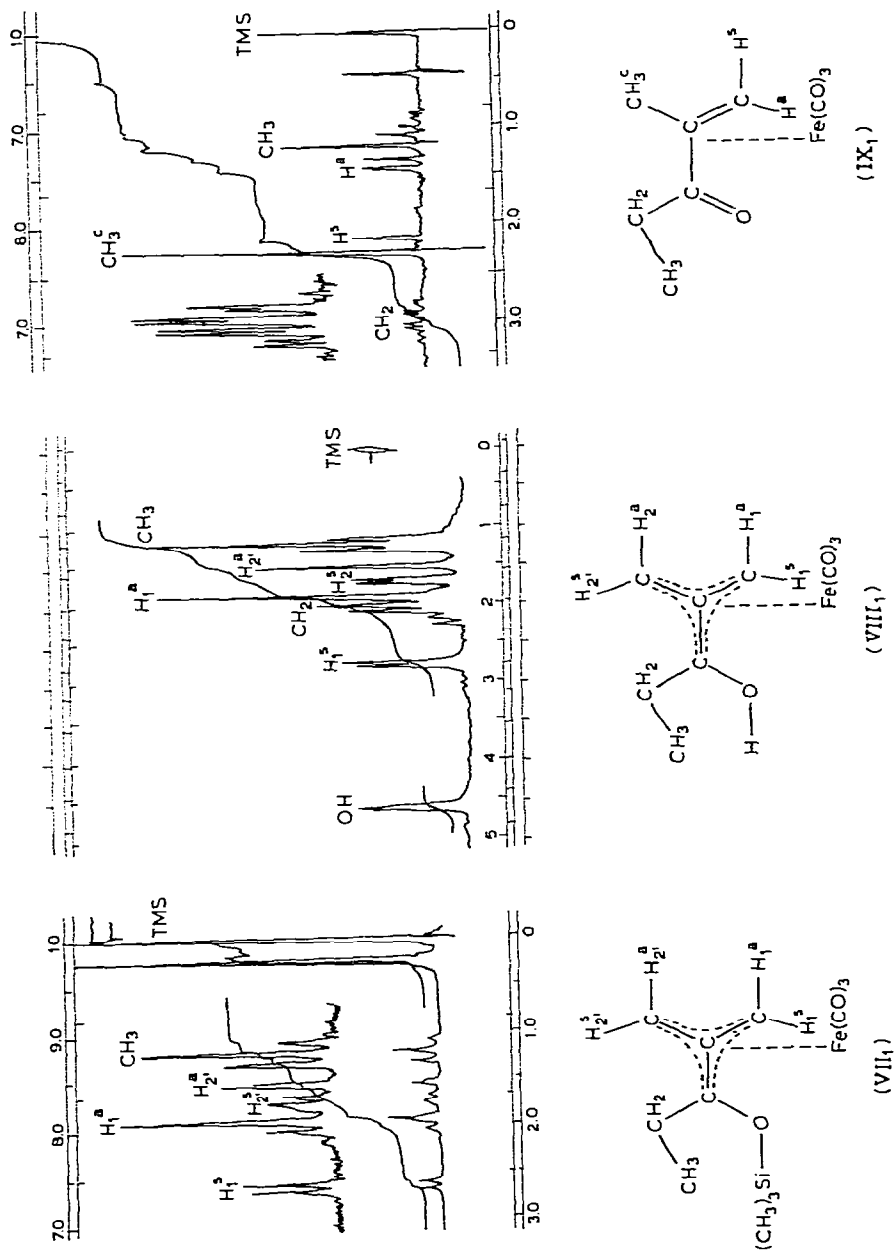
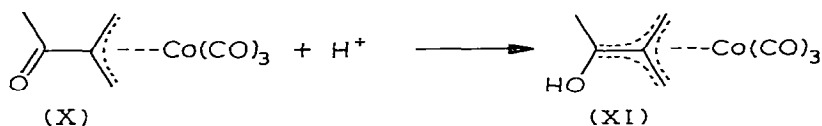


Fig. 1. Tracés de spectres RMN des composés VII₁, VIII₁ et IX₁.

SCHEMA 3



Les complexes η^4 -hétérodiéniq. formés par isomérisation de VIII_i seront décrits plus en détails dans l'article suivant [15].

On a constaté que l'introduction d'oxygène moléculaire augmente la vitesse d'isomérisation (il y a conjointement une décomposition parallèle par oxydation). De même on vérifie par spectrométrie de masse l'incorporation partielle de deuterium dans le composé IX₁ issu de VIII₁ formé par protonation de l'anion VI₁ dans CDCl₃ par l'acide acétique non deutérié. L'ensemble de ces résultats suggère que la réaction d'isomérisation puisse se dérouler, suivant les conditions, selon des mécanismes différents. Une de ces voies pourrait être de nature radicalaire, l'oxygène par exemple favorisant la formation d'un radical analogue à celui que nous avons suggéré antérieurement à propos de la réaction de l'anion II avec l'iodure de méthyle [4].

La formation des complexes η^4 -TMM VIII_i par protonation, à au moins un précédent dans la chimie du cobalt [16] (Schéma 3).

Le complexe η^3 -allylique X est protoné sur l'oxygène oxo en solution dans l'acide sulfurique concentré, le complexe η^4 -TMM XI est identifié en solution par RMN. Il n'a pû être isolé à l'état cristallisé toutefois, il est retransformé en complexe X par dilution, indiquant à nouveau que la réaction de protonation est réversible.

La différence d'avec les complexes anioniques VI_i est l'absence dans X d'un transfert appréciable de densité électronique du fragment métallique vers le ligand organique [16]. L'existence d'un tel transfert qui a été établi pour les complexes VI_i doit affecter directement la basicité de l'oxygène oxo et suffit à elle seule à expliquer le fait que la protonation des composés du fer s'effectue aisément avec un acide faible tel que l'acide acétique.

En conclusion, on démontre que dans les réactions avec des électrophiles durs tels que le chlorure de triméthyl silyle ou le proton, le site réactionnel préférentiel des anions du type VI_i est l'oxygène oxo du ligand organique, le même site interagit préférentiellement avec le cation Na⁺ dans les solvants favorisant la formation de paires d'ions de contact.

Puisqu'il a été montré que dans les acyl ferrates L(CO)₃FeCOR⁻, Na⁺ (I, L = CO, P(C₆H₅)₃) l'oxygène oxo est le site d'interaction avec le cation Na⁺ dans les paires d'ions de contact présentes dans le THF [17], on pourrait suggérer, par analogie, que le produit cinétique de la réaction de protonation est un complexe hydroxy carbène se décomposant rapidement avec formation d'aldéhyde [18].

Partie expérimentale

Toutes les opérations sont effectuées sous argon ou sous vide. Les solvants sont désaérés. Le THF est distillé sur benzophenone sodium sous argon. Tous les rendements (sauf indication contraire) ont été calculés à partir de la quantité de C₂H₅Br utilisée pour préparer le métalate.

La silice Merck (Kieselgel 60, 70–230 mesh ASTM ref. 7734) est utilisée pour les chromatographies sur colonne; elles sont effectuées avec des solvants désaérés sous atmosphère d'argon. La silice Merck (Kieselgel 60 PF 254 + 366 ref. 7748) est employée pour les chromatographies sur couche épaisse; elles ont été effectuées en boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'azote.

Les spectres de masse ont été enregistrés avec un appareil VARIAN CH7 à une tension d'ionisation de 70 eV. Dans chaque cas on observe le pic de masse accompagné des pics correspondant à la perte successive de chaque CO.

La préparation des métalates dans les cas où l'allène utilisé est le propadiène-1,2 ou le méthyl-3-butadiène-1,2 a déjà été décrite [5]. Le même mode opératoire est suivi avec le phényllallène si ce n'est que le temps réactionnel est sensiblement plus long (2 h à température ambiante comparé à 1/2 h pour le propadiène-1,2).

Complexes η^4 -TMM silylés

Tricarbonyl [1,2,2',3- η -(2-méthylène 3-triméthylsilyloxy pentane)-1,3-ylidène]fer(0) (VII₁). L'anion VI₁ (VI_{1,1} de [5]) préparé à partir de 10⁻² mol de C₂H₅Br dans 200 ml de THF est traité par 10⁻² mol de chlorure de triméthylsilyle à température ambiante. La solution vire rapidement du jaune orangé au rouge brun. Après filtration sur célite le THF est évaporé sous vide et le résidu est extrait par trois fois 20 ml de pentane. La solution après concentration jusqu'à 2 à 3 ml est chromatographiée sur colonne (éluant: pentane 80%/CH₂Cl₂ 20%) le complexe se présente sous forme d'une huile jaune. Rdt.: 90%.

De la même manière sont obtenus les complexes VII₂ (rdt. 85%) et VII₃ (Rdt.: 85% (mélange d'isomères)). Dans le cas de VII₃ une deuxième chromatographie sur couche épaisse permet d'isoler une partie des isomères VII₃^α et VII₃^β (élution pentane 80%/CH₂Cl₂ 20%).

Protonation de VII₁: 0.71 g (2.3 × 10⁻³ mol) du complexe VII₁ dans 10 ml de CH₂Cl₂ est traité par 0.16 ml (2.3 équivalents) d'acide trifluoroacétique à température ambiante. La solution orange devient immédiatement jaune pâle et le spectre IR indique la disparition du complexe VII₁, et la formation du complexe η^4 -hétérodiénique IX₁ ($\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, 2075, 2015, 1985 cm⁻¹) sans que l'apparition transitoire du composé VIII₁ soit observée. La solution est évaporée sous vide et le complexe IX₁ distillé à 50°C sous 10⁻⁴ torr. (Rdt.: 70% calculé par rapport à VII₁).

Complexes η^4 -TMM hydroxylés

Tricarbonyl 1,2,2',3-[(2-méthylène 3-hydroxy pentane)-1,3-ylidène]fer(0) (VIII₁). La solution de l'anion VI₁ (qui contient un léger excès de Fe(CO)₄²⁻, 2 Na⁺) préparée à partir de 10⁻² mol de bromure d'éthyle est traitée par 0.75 ml (1.2 × 10⁻² mol) d'acide acétique désaéré à température ambiante. La solution devient immédiatement violette, elle est filtrée sur célite pour éliminer le précipité d'acétate de sodium. Le filtrat rouge foncé est concentré au maximum et le résidu huileux est redissous par trois fois 20 ml de pentane.

Cette solution est filtrée plusieurs fois pour éliminer du Fe₃(CO)₁₂ qui précipite en petites quantités. Le filtrat jaune orangé contient le complexe VIII₁ qui peut être conservé à -20°C sous argon ou être redissous dans CCl₄ pour l'enregistrement d'un spectre RMN. Il s'isomérisé totalement en complexe IX₁,

si on tente de le distiller. (Rdt.: 85% en huile obtenue après tous les traitements indiqués).

Le même mode opératoire est suivi pour préparer le complexe VIII₂.

References

- 1 M. Brookhart, J.H. Whitesides et J.M. Crockett, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 1551.
- 2 H.L. Conder et M. York Darensbourg, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 506.
- 3 M. York Darensbourg et D. Burns, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 2970.
- 4 J.Y. Merour, J.L. Roustan, C. Charrier, J. Benaïm, J. Collin et P. Cadiot, *J. Organometal. Chem.*, **168** (1979) 337.
- 5 A. Guinot, P. Cadiot, A. Forgues et J.L. Roustan, *J. Organometal. Chem.*, **194** (1980) 179.
- 6 J.L. Roustan, J.Y. Merour, C. Charrier, J. Benaïm et P. Cadiot, *J. Organometal. Chem.*, **168** (1979) 61.
- 7 D.C. Andrews, G. Davidson et D.A. Duce, *J. Organometal. Chem.*, **97** (1975) 95.
- 8 K. Ehrlich et G.F. Emerson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94** (1972) 2464.
- 9 S. Sadeh et Y. Gaoni, *J. Organometal. Chem.*, **93** (1975) C31.
- 10 E.S. Magyar et C.P. Lillya, *J. Organometal. Chem.*, **116** (1976) 99.
- 11 M.H. Chisholm et S. Godleski, *Progress Inorg. Chem.*, **20** (1976) 299.
- 12 G.C. Levy, *Topics in Carbon 13 NMR Spectroscopy*, Vol. 2, Wiley—Interscience, New York, 1976.
- 13 F.W. Wehrli et T. Wirthlin, *Interpretation of Carbon 13 NMR Spectra*, Heyden, London, 1976.
- 14 T.A. Albright, P. Hofman et R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 7546.
- 15 A. Guinot, P. Cadiot et J.L. Roustan, *J. Organometal. Chem.*, **194** (1980) 357.
- 16 S. Otsuka et A. Nakamura, *Inorg. Chem.*, **11** (1972) 644.
- 17 J.P. Collman, R.G. Finke, J.N. Cawse et J.I. Brauman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 4766.
- 18 J.P. Collman *Acc. Chem. Research*, **8** (1975) 342.
- 19 A. Guinot, P. Cadiot et J.L. Roustan, *J. Organometal. Chem.*, **166** (1979) 379.