

ALCOXYCARBONYLATION

II *. ALCOXYCARBONYLATION DE COMPLEXES σ -PROPARGYLIQUES DU MOLYBDENE COORDINES PAR UNE PHOSPHINE

J. COLLIN, J.L. ROUSTAN ** et P. CADIOT *

Laboratoire de Recherche de Chimie Organique, ERA 390 E.N.S.C.P., 11, rue P. et M. Curie, 75231 Paris Cédex 05 (France)

(Reçu le 31 janvier 1978)

Summary

Synthesis and stereochemistry of σ -propargylic molybdenum complexes coordinated by a phosphine or a phosphite ligand are described. These complexes are alkoxy-carbonylated by alcohols and thiols to yield π -allyl complexes. An acid catalysis is observed and a reaction scheme suggested. The complexes with a chiral π -allyl ligand are obtained as a mixture of two diastereoisomers which are separated.

Résumé

Des complexes σ -propargyliques du molybdène coordonnés par une phosphine ou un phosphite ont été synthétisés et leur stéréochimie décrite. Ils sont alkoxy-carbonylés par les alcools et les thiols en complexes π -allyliques. Une catalyse acide est observée et un schéma réactionnel est suggéré. Les complexes dont le coordinaat π -allylique est chiral sont obtenus sous forme de mélanges de deux diastéréoisomères qui peuvent être séparés.

Introduction

Les composés σ -propargyliques carbonylés peuvent être fonctionnalisés en dérivés π -allyliques ou en dérivés carbénoïdes suivant la nature du dérivé propargylique et les conditions réactionnelles. Les mécanismes de formation de ces deux produits restaient indéterminés. La réaction d'alkoxy-carbonylation de dérivés σ -propargyliques carbonylés du molybdène a fait l'objet de précédents articles [1,2].

* Pour la partie I, voir [2].

** Adresse actuelle: Université d'Ottawa, Département de Chimie, Ottawa K1N, 6N5 Ontario (Canada).

TABLEAU 1

 CONSTANTES ET DONNEES SPECTRALES DES COMPLEXES σ -PROPARGYLIQUES: $\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{-LCH}_2\text{C}\equiv\text{CR}$ (III)

No.	L	R	Rdt. ^a (%)	F. (°C)	IR CH_2Cl_2 ^b $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ (cm^{-1})	RMN ¹ H (δ , ppm) ($J(\text{Hz})$) ^d			
						Cp <i>cis</i>	Cp <i>trans</i> ($J(\text{PH})$)	CH_2 ($J(\text{PH})$)	R ($J(\text{HH})$)
IIIa	PPh_3	H	52	115	1945—1865		4.83 d(1.4)	1.82 t(2.8)	2.03 t(2.8)
IIIb	PPh_3	Me	53	156	1940—1860		4.65 d(1.4)	1.70 m	1.70 m
IIIc	PPh_3	Ph	35	135	1940—1860		4.86 d(1.4)	2.08 d(2.5)	
IIId	$\text{P}(\text{OPh})_3$	H	34	huile	1970—1890				
IIIe	$\text{P}(\text{OPh})_3$	Me	37	120	1965—1885	4.86 s	4.74 d(1.4)	1.82 m	1.82 m
IIIf	$\text{P}(\text{OPh})_3$	Ph	35	114	1965—1885	4.88 s	4.75 d(1.4)	1.90 d(3)	
IIIg	$\text{P}(\text{OMe})_3$	H	74	huile	1955—1875 ^c				
IIIh	$\text{P}(\text{OMe})_3$	Me	86	74	1945—1875	5.20 s	5.05 d(1.5)	1.82 m	1.82 m
IIIi	$\text{P}(\text{OMe})_3$	Ph	38		1945—1875	5.36 s	5.18 d(1.5)	2.08 d(3.5)	

^a Les rendements indiqués sont les rendements obtenus après extraction à l'hexane du produit brut. Les produits étant peu solubles dans ce solvant et imparfaitement purifiés, ils sont donnés à titre indicatif, ainsi que les points de fusion. ^b IR Perkin—Elmer 457. ^c Solvant THF. ^d Appareil Varian A 60, solvant CDCl_3 , TMS réf. int., t triplet, m massif, d doublet, s singulet.

Les dérivés σ -propargyliques III présentent deux bandes $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ (voir Tableau 1) dont les fréquences diminuent en même temps que le pouvoir σ donneur du ligand L augmente selon la séquence suivante en accord avec de précédents travaux [5,17,18]. Ordre des fréquences $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ décroissantes en fonction de L: CO , $\text{P}(\text{OPh})_3$, $\text{P}(\text{OMe})_3$, PPh_3 .

Dans les complexes σ -propargyliques III la vibration de plus basse fréquence $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ est la plus intense. Ceci suggère une structure *trans* pour ces dérivés ou l'existence d'un mélange *cis/trans* [13].

Ceci a été effectivement vérifié par l'étude en spectrographie RMN (voir Tableau 1).

Les complexes coordonnés par la triphényl phosphine sont obtenus sous forme

SCHEMA 1. $\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{LR}^1$.

TABLEAU 2

COMPLEXES σ -PROPARGYLIQUES $\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{L}(\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CR})$ (III): PROPORTIONS DES ISOMERES *cis* ET *trans*

No.	L	% <i>cis</i> /% <i>trans</i>	α^a
IIIa	PPh_3	0	0.08
IIIb	PPh_3	0	
IIIc	PPh_3	0	
IIIe	P(OPh)_3	0.59	0.59
IIIf	P(OPh)_3	0.61	
IIIh	P(OMe)_3	0.22	0.17
IIIi	P(OMe)_3	0.16	

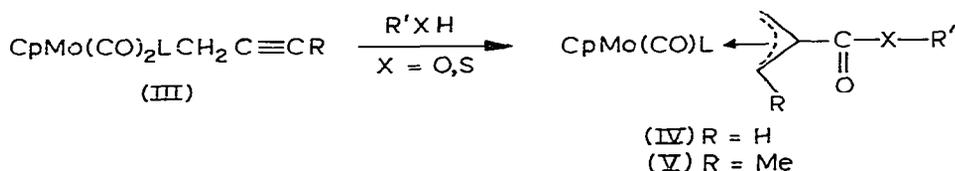
^a $\alpha = \%cis/\%trans$ pour $\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{L Me}$ dans CDCl_2 à 25°C [12b].

trans uniquement, ainsi que le montre le doublet obtenu pour le cyclopentadiényle et le couplage de 2.5 Hz des protons méthyléniques avec le phosphore dans le dérivé IIIc substitué par un phényle [12b].

Les composés IIIe, IIIf et IIIh, IIIi sont sous forme de mélanges *cis/trans* avec l'isomère *trans* majoritaire d'après les intégrations des différents massifs (voir Tableau 2: rapport *cis/trans*). Les proportions des dérivés *cis* et *trans* sont analogues à celles obtenues par Faller pour les dérivés $\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{LMe}$ [12b].

Alcoycarbonylation des complexes σ -propargyliques coordonnés par une phosphine ou un phosphite

Les complexes σ -propargyliques du molybdène III coordonnés par une phosphine ou un phosphite réagissent avec les alcools et les thiols pour former des complexes π -allyliques IV et V. La substitution sur le carbone acétylénique terminal du composé propargylique (propyne-yl, butyne-yl) et la nature du réactif, n'influent pas sur le type du produit final:



Ces composés seront séparés en deux classes, les composés IV (R = H) et les composés V (R = Me) suivant que le coordinat π -allylique possède ou non un substituant méthyle sur un carbone allylique terminal. Dans les composés V le méthyle est toujours en position *syn*.

Les composés π -allyliques ont été obtenus soit par réaction du nucléophile, alcool ou thiophénol sur le complexe σ -propargylique isolé, soit par action du nucléophile sur le mélange réactionnel (anion I et bromure II) sans isoler le dérivé σ -propargylique dans le cas des intermédiaires les plus instables.

Les complexes IV et V sont purifiés par chromatographie sur colonne d'alumine. Ils cristallisent difficilement dans des mélanges de chlorure de méthylène et de pentane. Ils ont été identifiés par spectrographie RMN et IR.

Les résultats sont indiqués dans le Tableau 3.

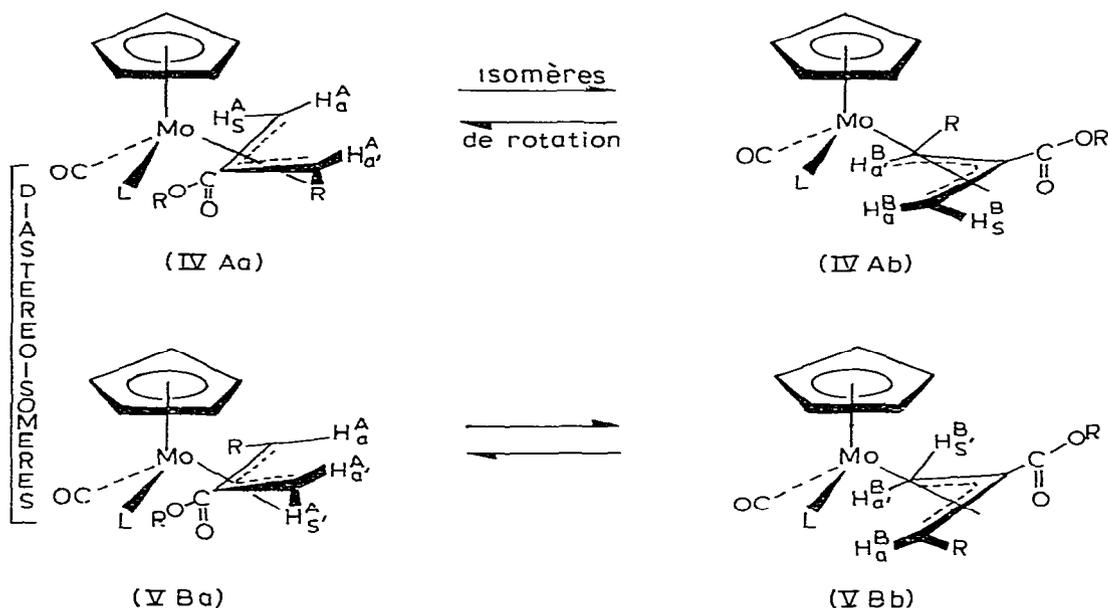
TABLEAU 3

DONNEES SPECTRALES DES COMPLEXES π -ALLYLIQUES IV ET V

No.	L	XR'	Rdt. (%)	F. (°C)	IR (cm ⁻¹) ^c		RMN ¹ H (δ , ppm) (ν (Hz))				HA (e)	R
					ν (C \equiv O)	ν (C=O)	Cp (ν (PH))	H _s ' ou Me*	H _s ^c ou He*	HA'		
IVa	PPh ₃	OMe	56 ^b 25 ^a	183	1830	1700	4.71 (1.4)	3.16	2.90	0.97	0.21	3.82
IVb	PPh ₃	SPh	65 ^a		1850	1660	4.73d	3.15	2.80	0.96	0.3	
IVc	PPh ₃	OCMe ₃	75 ^a		1850	1690	4.73d	3.10	2.74	0.91	0.30	1.53
IVd	P(OPh) ₃	OMe	65 ^b	92	1880	1690	4.63 (1.2)	3.22	3.07	1.18	0.82	3.72
IVe	P(OPh) ₃	SPh	25 ^b	huile	1880	1670	4.78d	3.26	2.92	1.22	0.88	
IVf	P(OPh) ₃	O-cyclo-C ₆ H ₁₁	85 ^b	134	1875	1705	4.60d	3.25	2.95	1.32	0.8	1.5
IVg	P(OMe) ₃	OMe	70 ^b	105	1850	1700	5.03 (1)	3.02	2.81	1.32	0.90	3.67
IVh	P(OMe) ₃	SPh	85 ^b	50	1850	1670	5.02 (1.4)	3.16	2.83	1.26	0.82	
Va	PPh ₃	OMe	77 ^b	162	1820	1690	4.78 (1.5)	1.98*	2.35	1.23	-0.46	3.75
Vb	PPh ₃	OMe	80 ^b	80	1850	1690	4.65s	1.85	2.04*	1.47	2.04	3.24
Vc	PPh ₃	OEt	80 ^b	152	1825	1690	4.73 (1.3)	1.94*	2.34	1.21	-0.49	CH ₂ 4.16 CH ₃ 1.25
Vd	PPh ₃	OEt	60 ^a	138	1850	1690	4.62s	1.86	2.04*	1.46	2.04	CH ₂ 3.64 CH ₃ 1.06
Ve	P(OPh) ₃	OMe	31 ^a	huile	1870	1700	4.51 (0.95)	1.83*	2.61	0.98	0.40	3.68
Vf	P(OPh) ₃	OMe	62 ^b	huile	1870	1700	4.51s	3.01	2.07*	1.21	2.07	3.59
Vg	P(OPh) ₃	OEt	64 ^b	100	1870	1690		1.90*	2.70	1.06	0.47	CH ₂ 4.18 CH ₃ 1.28
Vh	P(OPh) ₃	OEt		huile	1880	1690		3.04	2.05*	1.20	2.05	CH ₂ 4.10 CH ₃ 1.20

^a Rendement calculé par rapport au complexe σ -propargylique III isolé. ^b Rendement calculé par rapport au dinère [CpMo(CO)₂L]₂Hg utilisé comme produit de départ dans la synthèse des composés III. Les rendements en produits V sont les rendements obtenus pour le mélange de diastérisomère I et 2. ^c Solvant CH₂Cl₂. ^d Varian A 60, CDCl₃, TMS réf. int., T 37°C, d doublet. ^e Les attributions des signaux à H_s et H_s' ou H_A et H_A' [26] seront détaillées dans un prochain article.

SCHEMA 2. Complexes IV, R = H, A identique à B. Complexes V, R = Me.



Facteurs réactionnels

La réaction est catalysée par les ions H⁺. Le temps de la réaction d'alcoxycarbonylation précédemment décrite est de trois jours à température ambiante et de quelques heures à 40°C. En présence de quelques pourcent d'acide paratoluène sulfonique ou d'acide chlorhydrique la réaction est terminée en quinze minutes à température ambiante avec des rendements identiques.

La substitution d'un coordinat carbonyle par un coordinat phosphoré augmente la vitesse de la réaction d'un facteur deux à trois.

Aspects dynamique et stéréochimie

Les complexes π -allyliques du molybdène IV et V présentement synthétisés donnent lieu comme les complexes π -allyliques du cyclopentadiényl molybdène dicarbonyle précédemment étudiés à un équilibre conformationnel en solution [19-26]. Les conformations sont représentées sur le Schéma 2.

Dans les complexes π -allyliques IV et V, porteurs d'un coordinat phosphoré, si l'on considère le métal dans un environnement pseudotétraédrique, celui-ci est un atome chiral*. Dans le cas des composés V (portant un substituant méthyle sur un carbone terminal allylique), le méthyle introduit au niveau du coordinat π -allylique une chiralité planaire, ce qui entraîne l'existence d'une relation de diastéréoisomérisie. Il y a de plus un équilibre conformationnel correspondant à chaque diastéréoisomère.

Le schéma 2 représente les couples de diastéréoisomères et leurs isomères de rotation (un seul énantiomère est représenté).

* Pour les besoins de l'analyse, on considère que les groupes π -cyclopentadiényl et π -allyle occupent chacun un sommet d'un pseudotétraèdre.

Le diastéréoisomère 1 est celui dans lequel le coordinaat L et le substituant méthyle sont du même côté par rapport au plan bissecteur du coordinaat allylique dans la conformation a.

Les diastéréoisomères ont pu être séparés par chromatographie sur alumine et identifiés par spectrographie RMN. Dans tous les cas étudiés le diastéréoisomère A possède le plus grand R_f sur alumine.

Les proportions des diastéréoisomères A et B sont voisines de 50/50: la triphénylphosphine et le triphényl phosphite ne semblent introduire aucune induction asymétrique notable dans la formation des complexes π -allyliques.

Les résultats sont indiqués dans le Tableau 4, dans la partie expérimentale.

Identification des complexes π -allyliques IV et V.

Ces complexes π -allyliques présentent une seule bande $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ très large et dans certains cas d'allure dissymétrique, dans le chlorure de méthylène, le chloroforme ou le tétrahydrofurane. Il n'a pas été possible d'observer les bandes correspondant aux deux isomères de rotation comme cela avait été fait pour les complexes π -allyliques ne comportant pas de coordinaat phosphoré dans la sphère de coordination [2].

Comme pour les dérivés σ -propargyliques l'ordre décroissant des fréquences $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ en fonction de L est le suivant: CO, P(OPh)₃, P(OMe)₃, PPh₃.

Il est relié aux caractères σ -donneur, π -accepteur des coordinaats [5,17,18].

En spectrographie RMN dans tous les composés le cyclopentadiényle résonne sous forme de doublet, il est couplé avec le phosphore. Tous les protons allyliques sont inéquivalents du fait de la chiralité du molybdène et résonnent suivant quatre massifs pour les π -allyl esters IV et trois massifs pour les composés V.

Les signaux sont déplacés vers les champs forts par rapport à ceux des π -allyl esters dicarbonylés [2]. Cet effet peut être interprété comme un enrichissement en électrons par la phosphine ou le phosphite du coordinaat π -allylique. Faller observe inversement un déplacement des signaux vers les champs faibles en remplaçant le coordinaat carbonyle par un coordinaat nitrosyle [27].

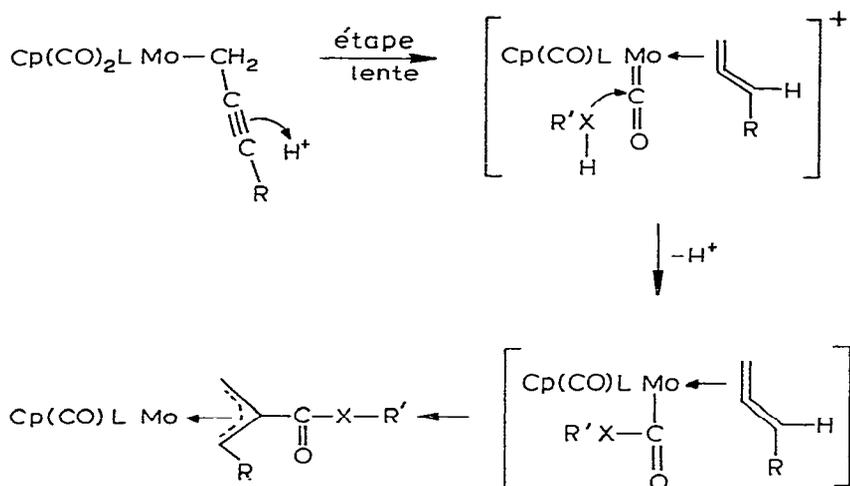
L'identification des diastéréoisomères et l'étude de l'équilibre conformationnel seront développés dans un prochain article.

Discussion: proposition d'un schéma réactionnel

Dans le schéma proposé la première étape est l'attaque de la triple liaison par un ion H⁺ pour former un complexe π -allénique cationique. Elle est suivie d'une attaque nucléophile de la molécule d'alcool ou de thiol sur un groupe carbonyle du complexe π -allénique cationique pour former un groupe alcoxycarbonyle ou alkylthiocarbonyle. Celui-ci par *cis*-migration sur le carbone central de l'allène complexé conduit au π -allyl ester ou thioester. La première étape doit être l'étape lente puisque aucune accumulation de produit intermédiaire n'est observée.

Un tel schéma comporte une catalyse acide. Les différentes étapes de cette réaction, formation de complexe π -allénique cationique, attaque nucléophile sur le carbonyle, insertion d'allène, présentent des analogies avec des réactions connues.

L'action des acides permet de former des complexes π -alléniques cationiques



(X = O, S ; L = CO, PPh_3 , P(OPh)_3 , P(OMe)_3)

à partir de complexes σ -propargyliques du fer [28,29] et des complexes π -oléfiniques cationiques à partir de complexes σ -allyliques du fer, du molybdène, et du tungstène [20,30].

Il a été démontré pour des complexes cationiques de différents métaux que les carbones des coordinats carbonyles ont un caractère électrophile [31–34].

Au cours de la dernière étape le coordinaat π -allénique est transformé en coordinaat π -allylique par une réaction de *cis*-migration ou d'insertion. Une telle réaction est observée lors de la formation des π -allyl cyclopenténones [35]. Des insertions d'allène sont également connues dans la chimie du palladium [36] et du cobalt [37].

La formation de complexes π -alléniques cationiques après protonation explique l'accélération de la réaction lors du remplacement du coordinaat carbonyle par un coordinaat phosphoré plus basique.

Ce schéma est confirmé par un résultat de Wojcicki qui obtient un complexe π -allylique par action d'éthylate sur un composé cationique allénique du fer [29]. Cependant les réactions des composés σ -propargyliques du fer et du molybdène sont différentes [38]: les dérivés propargyliques du fer ne sont pas alcoxy-carbonylés en présence des alcools même en milieu acide, à l'inverse les tentatives pour isoler des composés π -alléniques cationiques du molybdène se sont révélées infructueuses [26].

Sur les complexes cationiques des métaux de transition, portant un coordinaat insaturé, allénique [29,39] ou éthylénique [40,41] l'attaque d'un réactif nucléophile a lieu en général sur ce coordinaat. La réaction d'un nucléophile sur un coordinaat carbonyle telle que nous l'avons observée est une réaction très particulière dans la chimie des complexes insaturés des métaux de transition.

Le schéma proposé pour les réactions d'alcoxy-carbonylation des complexes σ -propargyliques du molybdène pourrait être appliqué aux complexes du nickel et du palladium. En effet, l'alcoxy-carbonylation de l'allène [42] et des dérivés propargyliques [43,44] conduit aux mêmes types de composés: esters ou diesters

insaturés, portant une fonction ester sur le carbone central. (Il y a en particulier formation d'esters de l'acide itaconique avec le chlorure de palladium.) Cette analogie permet de supposer la transformation du coordinat propargylique en coordinat allénique.

Conclusion

L'étude de la réaction d'alcoycarbonylation en présence des alcools et des thiols de complexes σ -propargyliques a permis de proposer un schéma rendant compte de la formation des π -allyl esters fonctionnalisés sur le carbone central. L'évolution du coordinat σ -propargylique en coordinat π -allénique sous l'action d'agents électrophiles intervient dans la très grande majorité des réactions mettant en jeu des complexes σ -propargyliques. La réactivité des complexes π -alléniques dépend de la nature de l'environnement métallique et du nucléophile. La fonctionnalisation du carbone central est liée à la possibilité d'attaque nucléophile sur les coordinats carbonyles de la molécule.

Partie expérimentale

Toutes les opérations sont effectuées sous atmosphère d'argon. Le THF est distillé sous argon, sur hydrure de lithium aluminium ou sur naphthalène sodium. Tous les solvants sont désaérés avant utilisation. L'alumine Merck force II—III réf. 1097 est utilisée pour les chromatographies sur colonne, sauf indication contraire. Toutes les réactions sont suivies par spectrographie IR.

Quelques modes opératoires types sont donnés. Les rendements et points de fusion sont indiqués dans les Tableaux 1 et 3, les valeurs des pics de masse et les analyses élémentaires des composés IV et V dans le Tableau 4.

Les anions I ont été préparés par la méthode décrite par Mays et Pearson [11,45].

Complexes σ -propargyliques III

Ils ont tous été préparés suivant le même mode opératoire que IIIa.

Dicarbonyl(η -cyclopentadiényl) σ -propyne-2-yl triphényl phosphine molybdène (IIIa). Une solution contenant 1.73×10^{-3} mol de dicarbonyl (η -cyclopentadiényl)triphényl phosphine molybdénate de sodium est additionnée à 0.35 g de bromure de propargyle dans 10 ml de tétrahydrofurane à -80°C . Une 1/2 h après la fin de l'addition la réaction est terminée. Après retour à température ambiante la solution est filtrée sur celite et le THF évaporé. Le résidu s'extrait lentement à l'hexane (6×30 ml). La solution très oxydable est concentrée. Après refroidissement le produit IIIa est obtenu sous forme d'une poudre jaune très fragile.

Complexes π -allyliques IV

[1-3- η -(2-Carbométhoxyallyl)](carbonyl)(η -cyclopentadiényl)(triphényl phosphine)molybdène (IVa). Sans catalyse acide. 0.212 g du composé IIIa (4.1×10^{-4} mol) sont agités avec 1 ml de méthanol dans 20 ml de THF à température ambiante. La réaction est terminée après 24 h, le THF est évaporé et le résidu solubilisé dans le chlorure de méthylène est chromatographié sur

TABLEAU 4
DONNEES ANALYTIQUES DES COMPOSES π -ALLYLIQUES IV ET V

No.	Temps de réaction sans catalyse acide (h)	Masse (m/e) (^{98}Mo)	Analyses élémentaires (trouvées (calc.) (%))			
			C	H	Mo	P
IVa	24	552	63.59 (63.28)	4.84 (4.94)	16.88 (17.43)	5.42 (5.35)
IVd	72		57.98 (58.20)	4.65 (4.52)	15.84 (16.04)	5.46 (5.18)
IVg	24	414	40.83 (50.79)	5.06 (5.13)		7.55 (7.51)
Va	72	566	63.71	5.44		5.51
Vb		566	63.17 (63.84)	5.49 (5.14)	15.62 (17.01)	5.79 (5.49)
Vc	72	580	63.60	5.47	16.06	5.40
Vd		580	63.20 (64.36)	5.16 (5.36)	(16.60)	(5.36)
Vh		628	59.05 (59.26)	4.97 (4.93)		5.07 (4.87)

alumine. Une première bande est éluée avec un mélange chlorure de méthylène/pentane (50/50) et contient un produit violet qui n'a pas été identifié. Une deuxième bande éluée au chlorure de méthylène contient le produit IVa. Après évaporation du solvant le produit est recristallisé dans un mélange chlorure de méthylène/pentane.

Catalyse acide. A une solution de IIIa non isolé (obtenue à partir de 1 g de bis[dicarbonyl(η -cyclopentadiényl)triphényl phosphine molybdène] mercure et 0.26 g de bromure de propargyle dans 70 ml de THF) sont ajoutés 2 ml de méthanol et 25 mg d'acide paratoluène sulfonique. La solution devient brune instantanément. La réaction est terminée après 15 min. La solution est traitée comme précédemment.

[1-3- η -(2-Carbométhoxyallyl)](carbonyl)(η -cyclopentadiényl)(triphényl phosphite)molybdène (IVd). Le composé σ -propargylique IIIId est préparé selon le mode opératoire indiqué précédemment à partir d'une solution contenant 1.45×10^{-3} mol de dicarbonyl (η -cyclopentadiényl) triphényl phosphite molybdénate de sodium.

A la fin de la réaction, après retour à température ambiante la solution est filtrée. Le solvant évaporé et les traces éventuelles de bromure de propargyle éliminées sous vide primaire.

Après dissolution dans 30 ml de THF et addition de 2.5 ml de méthanol, le mélange est agité 3 jours à température ambiante. La solution est traitée comme précédemment.

Complexes π -allyliques de type V: séparation des diastéréoisomères

[1-3- η -(2-Carbométhoxy-2-butényl)](carbonyl)(η -cyclopentadiényl)(triphényl phosphine) molybdène (Va, Vb). Le complexe σ -propargylique de départ IIIb est préparé à partir de 0.95 g de dimère bis[dicarbonyl(η -cyclopentadiényl)tri-

phényl phosphine molybdène] mercure et 0.30 g de bromo-1 butyne-2 dans 35 ml de THF. Après formation du dérivé IIIb le THF est évaporée et le dérivé bromé en excès éliminé sous vide primaire. Après addition de 30 ml de THF et de 3 ml de méthanol le mélange réactionnel est agité 3 jours à température ambiante. Le THF est alors évaporé et le résidu solubilisé dans le chlorure de méthylène est chromatographié sur colonne d'alumine. Après une petite bande orangée en tête, une bande jaune très étalée est éluée par un mélange chlorure de méthylène/pentane (50/50) et divisée en plusieurs fractions suivant les variations d'intensité de coloration.

L'analyse par chromatographie sur plaques d'alumine ainsi que les spectres infra-rouge et RMN des différentes fractions montrent que, les fractions extrêmes contiennent les diastéréoisomères A [Va] et B [Vb] purs et les fractions intermédiaires un mélange de A et B.

Plusieurs chromatographies sur colonne sont nécessaires pour séparer totalement les isomères.

Les fractions contenant A et B purs sont recristallisées dans des mélanges chlorure de méthylène/pentane.

Catalyse acide. Le mode opératoire est identique au précédent, (même quantité de dimère) avec addition de 15 mg d'acide *p*-toluène sulfonique en même temps que l'addition de méthanol. Le mélange réactionnel prend instantanément une couleur brune. La réaction est terminée après quelques minutes. Les produits sont analysés et purifiés dans les mêmes conditions que précédemment.

Proportions des deux diastéréoisomères obtenues d'après la RMN d'un échantillon chromatographié, sans séparation de Va et Vb Va : 55%, Vb : 45%.

Bibliographie

- 1 J.L. Roustan, C. Charrier, J.Y. Merour, J. Benaim et C. Giannotti, *J. Organometal. Chem.*, **38** (1972) C37.
- 2 C. Charrier, J. Collin, J.Y. Merour et J.L. Roustan, *J. Organometal. Chem.*, **162** (1978) 57.
- 3 D.J. Darensbourg et M.Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, **9** (1970) 1691.
- 4 G.R. Dobson et J.R. Paxson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 5925.
- 5 M.Y. Darensbourg, H.L. Conder, D.J. Darensbourg et C. Hasday, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 5919.
- 6 C.A. Tolman, W.C. Seidel et L.W. Gosser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 53.
- 7 K.W. Barnett et T.G. Pollmann, *J. Organometal. Chem.*, **69** (1974) 413.
- 8 A.G. Gingell, A.H. Harris, A.J. Rest et R.N. Turner, *J. Organometal. Chem.*, **121** (1976) 205.
- 9 C.A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 2956.
- 10 J. Collin, M. Savignac et P. Lambert, *J. Organometal. Chem.*, **82** (1974) C19.
- 11 M.J. Mays et S.M. Pearson, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2291.
- 12 (a) J.W. Faller et A.S. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 1550; (b) J.W. Faller et A.S. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 5852; (c) J.W. Faller, A.S. Anderson et A. Jakubowski, *J. Organometal. Chem.*, **27** (1971) C47.
- 13 (a) A.R. Manning, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1984; (b) A.R. Manning, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 651.
- 14 R.J. Mawby et G. Wright *J. Organometal. Chem.*, **21** (1970) 169.
- 15 P. Kalk et R. Poilblanc, *J. Organometal. Chem.*, **19** (1969) 115.
- 16 R.B. King et K.H. Pannel, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 2356.
- 17 (a) C.A. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92** (1970) 2953; (b) W.A. Graham, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 315.
- 18 (a) W.E. Stanclift et D.G. Hendricker, *J. Organometal. Chem.*, **50** (1973) 175; (b) D.J. Darensbourg et T.L. Brown, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 959; (c) T.B. Brill, *J. Organometal. Chem.*, **40** (1972) 373.
- 19 J.L. Roustan, Thèse, Paris, 1972.
- 20 J.Y. Mérou, Thèse, Paris, 1973.
- 21 R.B. King, *Inorg. Chem.*, **5** (1966) 2242.

- 22 A. Davison et W.C. Rode, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 2124.
- 23 (a) J.W. Faller, *Inorg. Chem.*, 8 (1966) 758; (b) J.W. Faller, Chin-Chun Chen, M.J. Mattina et A. Jakubowski, *J. Organometal. Chem.*, 52 (1973) 361.
- 24 M.A. Bennet, R. Brawley et R. Watt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3089.
- 25 F.A. Cotton et T.J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1339.
- 26 J. Collin, Thèse, Paris, 1977.
- 27 J.W. Faller et A.M. Rosan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3388.
- 28 J. Benaim, J.Y. Merour et J.L. Roustan, *C.R. Acad. Paris, Sér. C*, 272 (1971) 789.
- 29 D.W. Lichtenberg et A. Wojcicki, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 311.
- 30 M.L.H. Green et A.N. Stear, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 230.
- 31 R.J. Angelici, *Acc. Chem. Res.*, (1972) 335.
- 32 L. Malatesta, M. Angoletta et G. Caglio, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1836.
- 33 W.J. Cherwinski et H.C. Clark, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 2263.
- 34 A. Cutler, D. Ehnthoit, P. Lennon, K. Nicholas, D.F. Marten, M. Madhavarao, S. Raghu, A. Rosan et M. Rosenblum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3149.
- 35 J.L. Roustan, J. Benaim, C. Charrier et J.Y. Merour, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 1953.
- 36 (a) R.R. Stevens et G.D. Shier, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 495; (b) J. Schwartz, D.W. Hart et B. MacGiffert, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5613.
- 37 S. Otsuka et A. Nakamura, *Inorg. Chem.*, (1972) 644.
- 38 J. Benaim, *Journées de Chimie Organique d'Orsay*, 1976.
- 39 P. Lennon, A.M. Rosan et M. Rosenblum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 8426.
- 40 P. Lennon, M. Madhavarao, A. Rosan, M. Rosenblum, *J. Organometal. Chem.*, 108 (1976) 93.
- 41 W.D. Bannister, B.L. Booth, R.N. Haszeldine et P.L. Loader, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 930.
- 42 (a) T.J. Kealy et R.E. Benson, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 3126; (b) J. Tsuji et T. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 3027.
- 43 (a) R.W. Rosenthal et L.H. Schwartzman, *J. Org. Chem.*, 24 (1959) 836; (b) R.W. Rosenthal, L.H. Schwartzman, N.P. Greco et R. Proper, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2835.
- 44 (a) J. Tsuji et T. Noji, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 1801; (b) T. Noji et J. Tsuji, *Tetrahedron*, (1969) 4099.
- 45 M.J. Mays et J.D. Robb, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 329.