

*Journal of Organometallic Chemistry*, 168 (1979) 61–86  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## INSERTION D'ALLENES

### I. REACTIONS DE CYCLISATION DE COMPLEXES DU FER $\eta^1$ -ALKYL- $\gamma$ -ALLENIQUES EN $\eta^3$ -ALLYLCYCLOPENTENONES. DISCUSSION DE L'ETAPE D'INSERTION

J.L. ROUSTAN \*, J.Y. MEROUR \*\*, C. CHARRIER \*\*\*, J. BENAÏM § 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 Cédex 05 (France)*

(Reçu le 1 août 1978)

#### Summary

The cyclisation of  $\eta^1$ -alkyl- $\gamma$ -allenic ligands of iron complexes into  $\eta^3$ -allyl-cyclopentenone ligands has been achieved. As reaction intermediate an  $\eta^1$ -acyl- $\eta^2$ -allenic chelate is characterised, which gives the cyclic product. The ring closure is viewed as a *cis* migration, suggesting a concerted pathway in the reactions where an  $\eta^2$ -allenic ligand is converted into an  $\eta^3$ -allyl ligand.

#### Résumé

La cyclisation de ligands  $\eta^1$ -alkyl- $\gamma$ -alléniques de complexes du fer en ligands  $\eta^3$ -allylcyclopentenone a été réalisée. Un chélate  $\eta^1$ -acyl- $\eta^2$ -allénique a été caractérisé comme intermédiaire réactionnel qui fournit ensuite le produit cyclique. La fermeture du noyau est considérée comme une *cis* migration. Ceci conduit à la conception d'un chemin réactionnel concerté pour les réactions dans lesquelles un ligand  $\eta^2$ -allénique est transformé en un ligand  $\eta^3$ -allylique.

#### Introduction

Une des étapes fondamentales d'un grand nombre de réactions de catalyse homogène est la réaction "d'insertion" d'un éthylénique dans une liaison métal-

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

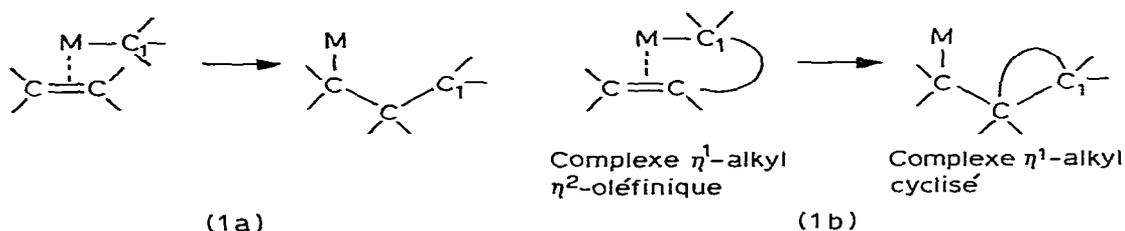
\*\* Laboratoire de Chimie IV, U.E.R. Sciences, Université d'Orléans 45045 Orleans Cédex (France).

\*\*\* Equipe IRCHA-C.N.R.S., Laboratoire du C.N.R.S., 2, rue Henri Dunant 94320 Thiais (France).

§ Centre Universitaire Toulon U.E.R. Sciences et Techniques, 83130 La Garde (France).

carbone [1,2]. On considère habituellement que ces réactions se produisent au niveau de complexes  $\eta^1$ -alkyl- $\eta^2$ -oléfiniques évoluant vers le produit d'insertion par transfert du ligand  $\eta^1$ -alkyle sur l'oléfine coordonnée (Schéma 1a), d'une manière analogue aux réactions de carbonylation [3]. Des études récentes de composés modèles sont en accord avec ces conclusions [4a-4d], bien que dans un cas au moins un autre mécanisme ait été mis en évidence [4e].

SCHEMA 1



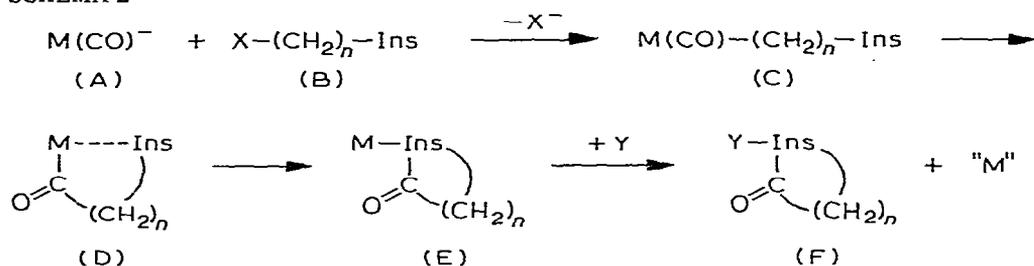
D'autre part de nombreuses réactions catalysées par des composés de métaux de transition produisent des composés organiques cycliques; telles sont les réactions de carbonylation de chlorures allyliques en présence de composés acétyléniques catalysées par le nickel tétracarbonyle [5], les cyclisations d'halogénures- $\omega$ -oléfiniques par le tétracarbonyl cobaltate de sodium [6] ou plus récemment la synthèse catalytique de lactones  $\alpha$ -méthyléniques par cyclisation d'alcools oléfiniques [12] ou encore la formation de cyclopenténones au cours de la réaction d'aldéhydes oléfiniques avec des complexes du rhodium [13].

Il est séduisant de suggérer que ces réactions procèdent d'une manière analogue à la séquence du Schéma 1a, à partir d'un intermédiaire  $\eta^1$ -alkyl- $\eta^2$ -oléfinique dans lequel les ligands  $\eta^1$ -alkyle et  $\eta^2$ -oléfinique sont reliés par une chaîne carbonée (Schéma 1b). La migration du groupe  $\eta^1$ -alkyle se traduit par la formation d'un cycle.

Nous nous sommes proposé de démontrer la validité d'un tel concept à l'aide de complexes modèles d'une inertie suffisante pour pouvoir être caractérisés.

La stratégie adoptée repose sur la synthèse de complexes  $\eta^1$ -alkyl- $\omega$ -insaturés C (Schéma 2) issus de la réaction d'un métallate A avec un halogénure ou un tosylate- $\omega$ -insaturé B:

SCHEMA 2



Ces composés doivent être susceptibles d'évoluer facilement par une migration de la chaîne sur un ligand CO de façon à réaliser simultanément la fonctionnalisation de la chaîne carbonée (par carbonylation) et l'insaturation de coordina-





TABLEAU 1  
DONNEES DES SPECTROSCOPIES RMN <sup>a</sup> ET IR <sup>b</sup>

Composé	RMN <sup>1</sup> H (δ, ppm)				
$\begin{array}{c} \text{CpFe(CO)}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{k}}{\text{C}}=\overset{\text{l}}{\text{C}}=\overset{\text{a}}{\text{H}}\overset{\text{b}}{\text{H}} \\ \text{(III}_1\text{)} \end{array}$	4.66 (C <sub>p</sub> )	1.45 (H <sub>k</sub> )	2.05 (H <sub>l</sub> )	5.05 (H <sub>a</sub> )	4.66 (H <sub>b</sub> , H <sub>c</sub> )
$\begin{array}{c} \text{BrCH}_2\text{CH}_2\overset{\text{k}}{\text{C}}=\overset{\text{l}}{\text{C}}=\overset{\text{b,c}}{\text{H}} \\ \text{H}^{\text{a}} \end{array}$		3.47 (H <sub>k</sub> )	2.5 (H <sub>l</sub> )	5.04 (H <sub>a</sub> )	4.75 (H <sub>b</sub> , H <sub>c</sub> )
$\begin{array}{c} \text{CpFe(CO)}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{k}}{\text{C}}=\overset{\text{l}}{\text{C}}=\overset{\text{x}}{\text{C}}\text{CH}_3 \\ \text{H}^{\text{a}} \quad \text{H}^{\text{b}} \end{array}$	4.66 (C <sub>p</sub> )	1.55 (H <sub>k</sub> , H <sub>x</sub> )		2.07 (H <sub>l</sub> )	5 (H <sub>a</sub> , H <sub>b</sub> )
(III <sub>2</sub> )					

<sup>a</sup> Varian A60; TMS réf. interne; Cp résonne en singulet, dans tous les autres cas les hydrogènes résonnent sous forme de multiplet. <sup>b</sup> IR en solution dans le pentane  $\nu(\text{C}=\text{O}) \sim 2000, \sim 1940 \text{ cm}^{-1}$  pour III<sub>1</sub> et III<sub>2</sub>.

ence, trop élevée pour être attribuée à une liaison fer—acyle ([17] et composé VII) se situe dans la région de vibration des carbonyles de cétones  $\alpha, \beta$  insaturées [18]. Elle n'est que de 10–15  $\text{cm}^{-1}$  plus basse que les cyclopenténones [19,20] et traduit l'absence de coordination du groupe cétonne [21,22]. L'attribution des raies de résonance des protons du composé IV<sub>1</sub> est effectuée en étudiant les changements apportés dans les spectres de IV<sub>2</sub> et IV<sub>3</sub> par la substitution par des groupes méthyles des carbones initialement alléniques.

Pour le composé IV<sub>1</sub> les déplacements chimiques des hydrogènes H<sup>2</sup> et R = H sont déplacés de  $\delta$  0.4 ppm vers les champs faibles par rapport au complexe  $\eta^3$ -allyle *exo* correspondant [23]. Les constantes de couplages *gem*  $J(\text{H}_{\text{anti}}-\text{H}_{\text{syn}})$  sont par contre identiques ( $J(\text{R}'-\text{H}^2)$  2.5 Hz) ce qui laisse supposer que le ligand  $\eta^3$ -allylcyclopentenone adopte la conformation *exo* [23] dans laquelle le groupe cétonique est dirigé vers le Cp.

Dans le composé IV<sub>2</sub>, la valeur du déplacement chimique de H<sup>2</sup> couplé avec le groupe CH<sub>3</sub> implique que ce dernier est dans la position *anti* ([24,40] et composés XVIIIa et XVIIIs). Il est à remarquer le déplacement chimique anormalement élevé du proton *anti* R = H pour les composés IV<sub>1</sub>, IV<sub>2</sub> et VI. Une telle valeur "anormale" se retrouve dans les complexes analogues du molybdène (structure confirmée par RX) et du tungstène [25] et dans les complexes  $\eta^3$ -benzyle et  $\eta^3$ -thiénylène du molybdène [26,27].

Elle doit traduire une forte dissymétrie des liaisons dans le ligand  $\eta^3$ -allyle [28]. On note en outre, pour le composé IV<sub>1</sub> un effet de solvant affectant principalement les déplacements chimiques du Cp et du proton R = H, ce qui permet de le différencier facilement de H<sup>2</sup>.

L'examen IR des solutions de III<sub>1</sub> durant sa transformation en IV<sub>1</sub>, montre la formation d'un composé intermédiaire dans la formation de IV<sub>1</sub>. Il est caractérisé par une absorption à 1960  $\text{cm}^{-1}$  dans la région des ligands CO et une absorption à 1650  $\text{cm}^{-1}$  dans la région habituelle des vibrations ( $>\text{C}=\text{O}$ ) des métaux acyles [17]. Cet intermédiaire pouvant être un complexe  $\sigma, \pi$  acyle du type D (Schéma. 2) il était primordial de pouvoir le caractériser plus précisément. A cette fin, le

TABLEAU 2  
DONNEES RMN ET IR DES COMPOSES IV ET VI

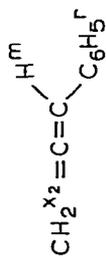


Composé	Solvant	RMN <sup>1</sup> H <sup>a</sup> (δ, ppm)			R	H <sup>2</sup>	R'	J(H <sup>2</sup> -R')	IR <sup>d</sup> (cm <sup>-1</sup> )	
		CP	CH <sub>2</sub> <sup>b</sup>	CH					ν(C≡O)	ν(C=O)
IV <sub>1</sub>	CDCl <sub>3</sub>	H	H	4.40	3.24 (m)	3.30 (d)	0.82 (d)	2.5	1950	1700
IV <sub>1</sub> <sup>c</sup>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	H	H	3.85	2.88 (m)	3.42 (d)	0.80 (d)	2.5	1950	1700
IV <sub>2</sub>	CDCl <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	4.30	3.54 (d) <sup>c</sup>	4.30 (q)	0.85 (d)	7	1950	1700
IV <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4.30	1.22 (s)	3.35 (d)	0.88 (d)	2.5	1950	1700
VI	CDCl <sub>3</sub>	H	H	4.32	2.72	2.30	0.83		1955	

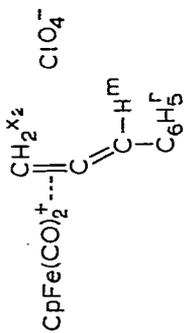
<sup>a</sup> Varian A 60; TMS réf. interne; s, singulet; d, doublet; q, quadruplet; m, multiplet. La position du plus grand pic est indiquée. <sup>b</sup> Doublet large, la séparation des pics est de 3.5 Hz. <sup>c</sup> Solvants IV<sub>j</sub> CHCl<sub>3</sub>; VI pentane.







6.1      4.5      7.5      7



5.8    7.3 (t)    3.65 (d)    7.5      4      2090      1800f      1100

2060TF

$\Delta$      $\Delta$   
-1.2    +0.85

(IX<sub>2</sub>)

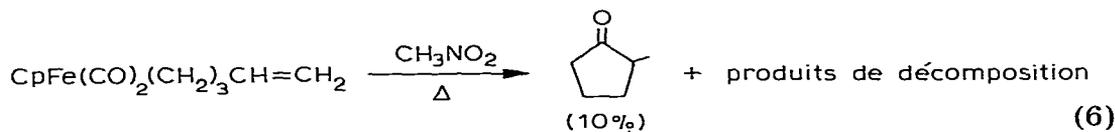
<sup>a</sup> Vazian A 60: TMS référence interne; s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet. Solvants: VII, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, IX<sub>1</sub> et IX<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> liquide en tubes scellés à -10°C. Phénylallène en liquide pur. <sup>b</sup>  $\Delta$  est la variation du  $\delta$  du proton considéré; pour VII par rapport au complexe III<sub>1</sub>, pour IX<sub>1</sub> et IX<sub>2</sub> par rapport aux ligands alléniques non complexés. <sup>c</sup> VII solide en KBr, IX<sub>1</sub> et IX<sub>2</sub> solide dans la vaseline. TF, très forte; F, forte; f, faible.

L'étude des spectres RMN permet de préciser la structure de VII. D'après la multiplicité (pseudo triplets) et la valeur des couplages ( $\sim 3$  Hz), les deux protons d'un système *AMX* résonant à  $\delta$  5.4 et 6.2 ppm ne peuvent correspondre ni aux protons k, l,  $n_1$  ou  $n_2$  (pour de tels protons  $J_{gem} \sim 15$  Hz et  $J_{vic} \approx 7$  Hz [36] voir aussi [14,15]) ni au proton x (multiplicité vraisemblablement supérieure à 3 comme pour le composé IX<sub>1</sub>). Ils ne peuvent correspondre qu'aux protons alléniques terminaux a et m. Par comparaison avec le composé III<sub>1</sub>, la complexation du système allénique provoque une augmentation de leurs déplacements chimiques, ce qui implique la complexation de la double liaison en position 4. On constate à nouveau une réduction importante des constantes de couplages alléniques  ${}^4J(\text{H-H})$  ( $J_{ax} = J_{mx} = \sim 3$  Hz).

Dans le reste du spectre, les raies de résonance des protons du composé IV<sub>1</sub> masquent en partie celles relatives à VII, ce qui ne permet pas l'analyse de la multiplicité de chaque raie, rendant ainsi toute attribution aléatoire. La localisation des divers protons est effectuée par intégration. On peut suggérer que le massif à  $\delta$  3.9 ppm pourrait être attribué au proton x lié à un des carbones de la double liaison complexée; la valeur du glissement vers les champs forts du déplacement chimique dû à la complexation ( $\Delta +1.15$ ) étant compatible avec ce qui est observé pour les composés IX<sub>1</sub> et IX<sub>2</sub> ( $\Delta +1.48$  et 0.85). Enfin par comparaison avec les spectres des composés XIV, XV, XVI, XVII (Tableau 6) les deux protons résonant à  $\delta$  2.8 ppm devraient correspondre aux proton k et l en  $\alpha$  du groupe acyle. L'attribution de la position de résonance des protons  $n_1$  et  $n_2$  se déduit de ces hypothèses.

## (2) Complexes $\eta^1$ -alkyl- $\gamma$ -acétyléniques et $\eta^1$ -alkyl- $\gamma$ , $\delta$ - ou $\epsilon$ -éthyléniques

Ils sont synthétisés, à température ambiante, par métallation des bromures organiques correspondants; les complexes acétyléniques X<sub>i</sub> ( $i = 1, 2, 3$ ) sont des solides alors que les complexes oléfiniques XI<sub>i</sub> ( $i = 1, 2, n = 2$ ) \* XII<sub>i</sub> ( $i = 1, 2, 3, n = 3$ ) et XIII ( $n = 4$ ) sont des huiles très oxydables (Tableau 4). Par activation thermique en présence de triphényl phosphine seuls les complexes  $\eta^1$ -acyles acyliques possédant un atome de fer chiral [39] sont obtenus (Tableau 5) \*\*. Le composé XII<sub>1</sub> chauffé dans le nitrométhane subit une réaction de décomposition importante, la méthyl cyclopentanone est isolée avec un rendement de 10% en l'absence de tout autre cétone cyclique ou acyclique.



Enfin il avait déjà été signalé que le complexe homoallylique XI<sub>1</sub> conduisait au composé  $\eta^3$ -crotylique XVIII par activation photochimique [11,37]. Un examen détaillé des spectres RMN du produit obtenu indique la présence des isomères *anti* (XVIIIa) et *syn* (XVIIIb) dans les proportions 35/65 (Tableau 6).

(suite à la p. 73)

\* Le composé XI<sub>1</sub> a été décrit par ailleurs [37].

\*\* Dans les mêmes conditions, un complexe  $\eta^1$ -homoallénique tel que III<sub>2</sub> chauffé en présence d'un excès (200%) de phosphine (PBu<sub>3</sub>) conduit principalement au complexe  $\eta^3$ -allylcyclopenténone IV<sub>2</sub>; 30% du dérivé de simple carbonylation est obtenu en mélange avec la phosphine ( $\nu(\text{C}=\text{O})$  1900,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1595  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta(\text{Cp})$  4.45 ppm,  $J(\text{Cp}-\text{P})$  1.2 Hz).

TABLEAU 4

DONNEES DE SPECTROGRAPHIE RMN <sup>1</sup>H DES COMPOSES X-XIII<sup>a</sup>

Composé <sup>b</sup>	No.	R	R'	Cp	k	l	m	n	a	b	c
$\begin{array}{c} \text{k l} \\ \text{FpCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CR} \\ \text{a} \end{array}$	X <sub>1</sub>	H		4.65	1.55	2.27			2.00 (t)		
	X	CH <sub>3</sub>		4.77	1.58	2.27			1.78 (t)		
	X <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		4.85	1.70	2.50			7.30		
$\begin{array}{c} \text{k l a b c} \\ \text{FpCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHR} \end{array}$	XI <sub>1</sub>	H		4.75	1.50	2.18			5.8	5.6	4.9
	XI <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>		4.75	1.40	2.10					1.65
$\begin{array}{c} \text{k l m c} \\ \text{FpCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{CR} \\ \text{a R' H}^b \end{array}$	XII <sub>1</sub>	H	H	4.75	1.55		2.12		5.7	5.05	4.80
	XII <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	4.68	1.50		2.00		1.69	5.40	4.68
	XII <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4.68	1.62		2.00				1.42
$\begin{array}{c} \text{k l m n} \\ \text{FpCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2 \\ \text{a H H}^b \end{array}$	XIII			4.67		1.45		2.05	5.60	5.05-4.75	

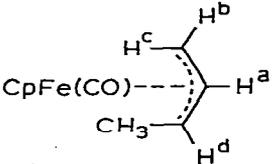
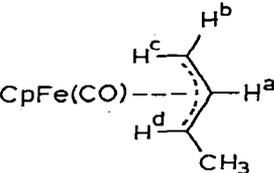
<sup>a</sup> Varian A 60; solvant CDCl<sub>3</sub>; TMS réf. Interne; δ en ppm; J en Hz, les Cp résont sous forme de singulet; t, triplet. Dans les autres cas les raies de résonance se présentent sous forme de multiplet (en IR: ν(C≡O) ~ 2000, ~ 1960 cm<sup>-1</sup> dans le pentane), b R'p = CpFe(CO)<sub>2</sub>.

TABLEAU 5  
DONNEES DES SPECTROGRAPHIES RMN <sup>1</sup>H ET IR DES COMPOSES XIV—XVIII

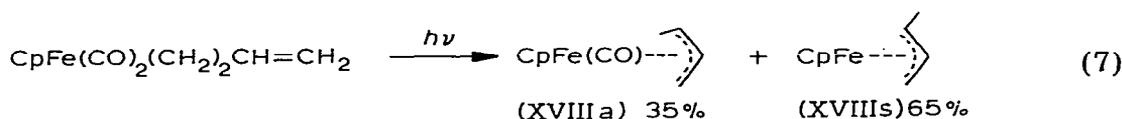
Composé <sup>a</sup>	RMN <sup>1</sup> H <sup>b</sup>							IR <sup>c</sup>				
	Cp	k	l	m	n	o	a	b	c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	ν(C=O)	ν(C=O)
$\begin{array}{c} \text{H}^k \\   \\ \text{H}^m \\   \\ \text{FpCOCH}_2\text{C}=\text{CC}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{H}^e \end{array}$ (XIV)	4.4	3.1	2.7	2.2						7.3	1910	1610
	$J_{km} = J_{lm} = 7$ $J_{kl} = 17$											
$\begin{array}{c} \text{H}^k \\   \\ \text{H}^m \\   \\ \text{H}^n \\   \\ \text{FpCOCH}_2\text{CH}=\text{C} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{H}^l \quad \quad \quad \text{H}^b \\ \quad \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \quad \text{H}^c \end{array}$ (XV)	4.40	3.1	2.77	1.90			4.20	5.50	4.90		1910	1600
	$J_{km} = J_{lm} = 7$ $J_{kl} = 16$											
$\begin{array}{c} \text{H}^k \\   \\ \text{H}^m \\   \\ \text{H}^n \\   \\ \text{FpCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{H}^l \quad \quad \quad \text{H}^a \\ \quad \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \quad \text{H}^c \end{array}$ (XVI)	4.40	3.1	2.74	1	1.75		4.98—4.75		5.60		1905	1600
	$J_{km} = J_{lm} = 7$ $J_{kl} = 17$											
$\begin{array}{c} \text{H}^k \\   \\ \text{H}^m \\   \\ \text{H}^n \\   \\ \text{FpCO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{H}^l \quad \quad \quad \text{H}^o \\ \quad \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \quad \text{H}^a \\ \quad \quad \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{H}^b \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{H}^c \end{array}$ (XVII)	4.40		2.74		1	1.90	4.95—4.80		5.70		1910	1600
	$J_{km} = J_{lm} = 7$ $J_{kl} = 17$											

<sup>a</sup> Fp = CpFe(CO)(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>). <sup>b</sup> RMN = Mêmes conditions d'enregistrement que Tableau 4. Cp résonne sous forme de doublet ( $J(\text{Cp}-\text{P}) \approx 1$  Hz), les autres protons sous forme de multiplet. <sup>c</sup> IR, solvant CHCl<sub>3</sub>.

TABLEAU 6  
DONNEES DES SPECTROGRAPHIES RMN <sup>1</sup>H ET IR DES COMPOSES XVIIIa ET XVIIIs

	RMN H <sup>a</sup>					
	Cp	a	b	c	d	CH <sub>3</sub>
 <p>(XVIII a)</p>	4.51 <i>J</i> <sub>ab</sub> 6.8; <i>J</i> <sub>cb</sub> 1.8;	4.2	3.0 <i>J</i> <sub>ae</sub> 10.8;	1.05	4.10 <i>J</i> <sub>bd</sub> 1.2 <i>J</i> (H <sub>d</sub> CH <sub>3</sub> ) 6.3	0.75
 <p>(XVIII s)</p>	4.47 <i>J</i> <sub>ab</sub> 6.8; <i>J</i> <sub>bc</sub> 1.8	4.2	2.62 <i>J</i> <sub>ac</sub> 11;	0.37	<i>J</i> <sub>bd</sub> <0.5	1.65

<sup>a</sup> Mêmes conditions d'enregistrement que Tableau 4. IR:  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1940  $\text{cm}^{-1}$  (huile entre lamelles).



Les deux isomères sont aisément différenciés en RMN par la position de résonance du proton H<sub>d</sub>. Celui résonnant à champ le plus fort correspond à l'isomère *anti* [40].

## Discussion

Comme remarque préliminaire, il est déjà important de constater que la cyclisation de la chaîne carbonée insaturée des complexes  $\eta^1$ -homoalléniques du fer a des précédents dans la chimie des organométalliques  $\omega$ -insaturés des éléments des groupes principaux Al [42], Si [43], Zn [44] et aussi les organomagnésiens. Une analyse très complète des réactions de cyclisation de ces derniers composés a été présentée récemment [45,46]. Cinq des six mécanismes qui ont été proposés successivement font intervenir une coupure homolytique ou hétérolytique de la liaison magnésium-carbone. Ils paraissent incompatibles avec l'ensemble des résultats expérimentaux. Le sixième mécanisme retenu "par défaut" [45] fait intervenir un état de transition à quatre centres schématisé sur la Fig. 1. Il a même été suggéré qu'un chélate  $\sigma, \pi$  oléfinique pourrait être formé intermédiairement, ou "si celui-ci n'existe pas comme un minimum de potentiel le long de la coordonnée de réaction, il serait vraisemblable que l'organomagnésien

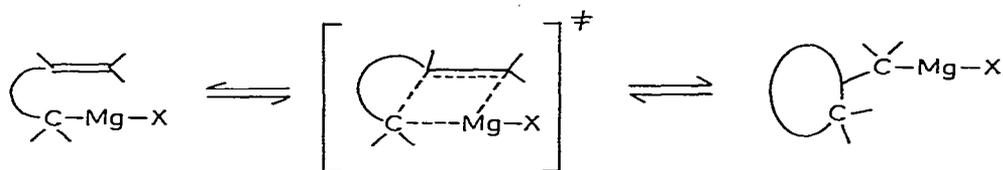


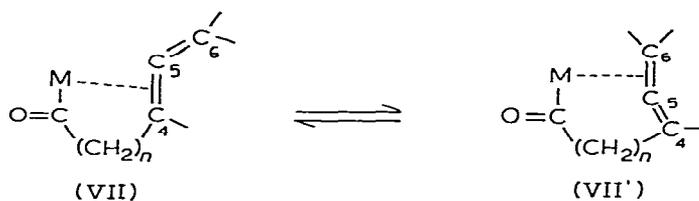
Fig. 1. Un état de transition à quatre centres.

puisse se retrouver dans une conformation  $\gamma$  ressemblant alors que la molécule se rapproche de l'état de transition" [45].

La mise en évidence directe de la cyclisation de la chaîne carbonée à partir de l'intermédiaire  $\eta^1$ -acyle- $\eta^2$ -allénique VII apporte une excellente confirmation expérimentale de cette hypothèse.

Le cas le plus intéressant à discuter est celui consistant à admettre que la cyclisation s'effectue au niveau de l'intermédiaire VII suivant une réaction de migration de la partie *monohapto* sur la double liaison coordonnée C(4)=C(5), c'est à dire suivant un mécanisme de formation quasi-synchrone des nouvelles liaisons.

L'hypothèse suivant laquelle la cyclisation interviendrait au niveau du complexe isomère VII' provenant de VII par une migration 1-2 du métal paraît très peu vraisemblable pour deux raisons.



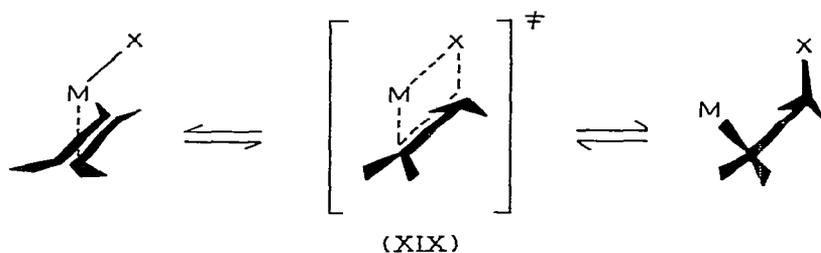
M = CpFe(CO),  $n = 2$

Pour M = CpMo(CO)<sub>2</sub>, le produit cinétique de la cyclisation d'un halogénure homoallénique disubstitué en positions 4 et 6 est l'isomère le moins stable thermodynamiquement. Ce résultat est incompatible avec une cyclisation intervenant au niveau d'un intermédiaire analogue à VII' [25]. Avec ce même groupe métallique, la cyclisation du bromo-4 butadiène-1,2 en  $\eta^3$ -allylcyclobuténone ( $n = 1$ ) a été très récemment réalisée [47]. L'examen de modèles moléculaires montre qu'il est extrêmement improbable qu'un intermédiaire analogue à VII' (mais avec  $n = 1$ ) puisse se former.

Avant d'examiner les problèmes posés par l'évolution du composé VII selon une réaction de migration, il paraît utile de résumer les informations d'ordre stéréochimique associées aux réactions de ce type.

Suivant Shaw [48] l'état de transition le plus favorable est représenté par un arrangement coplanaire tel que XIX de la double liaison (ou l'insaturation en général) et de la liaison M-X (X = H, -Cl, -CO-R etc ...) (Schéma 3). Cette hypothèse est en bon accord avec les études récentes de Whitesides [49,50] qui a comparé les stabilités de composés cycliques et acycliques du platine et du titane. En supposant, pour les deux familles de composés, un même mécanisme de décomposition par H $\beta$  élimination (qui n'est que l'inverse de la migration de X = H sur un ligand  $\eta^2$ -oléfine), la plus grande stabilité des métallocycles est

SCHEMA 3

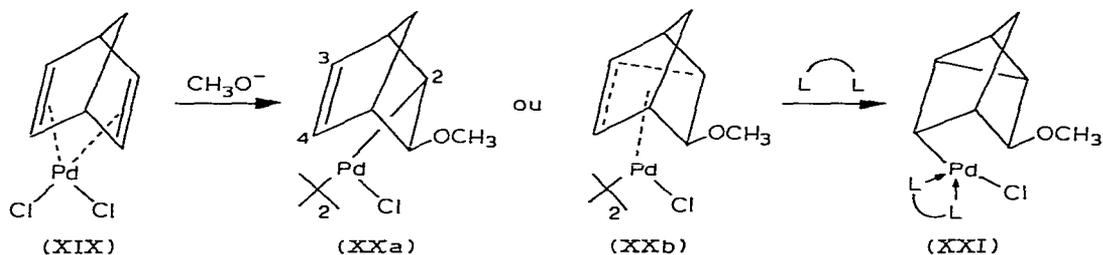


attribuée aux conformations des cycles (à 4, 5 ou 6 chaînons) imposant un angle dièdre supérieur à  $90^\circ$  entre la liaison métal-carbone et la liaison C-H en  $\beta$  du métal (voir aussi [90]).

Ce modèle implique une stéréochimie *cis* de l'addition qui a pu être vérifiée dans quelques cas [51,52], toutefois des exemples d'additions *trans* sont aussi connus [53,4e].

Bien que ce modèle connaisse actuellement beaucoup de succès, aucune raison théorique ne permet de conclure que l'arrangement coplanaire constitue une condition préalable pour la réaction de migration.

Par exemple dans la cyclisation des organomagnésiens, la double liaison et la liaison magnésium-carbone doivent être approximativement perpendiculaires dans l'état de transition [45,46]. Dans ce contexte, il est aussi utile d'examiner le comportement du produit XX résultant de la méthoxypalladation d'une des doubles liaisons du complexe dioléfinique XIX.



Dans de telles réactions, des complexes chélates  $\eta^1$ -alkyl- $\eta^2$ -oléfiniques sont généralement obtenus [41]. La structure de l'un d'entre eux a été étudiée par diffraction des rayons X [54] et l'on établit la non coplanéité de la double liaison et de la liaison palladium-carbone. Que le produit XX soit décrit [54,55] suivant la formulation classique XXa ou la formulation XXb [54,55] mettant l'accent sur le caractère  $\eta^3$ -homoallylique du ligand organique, en présence de ligands tels qu'une diphosphine le complexe XXI est obtenu [56]. La formation de celui-ci démontre la possibilité de former la liaison C(2)C(3) sans passer par un arrangement coplanaire. On peut aussi remarquer qu'une formulation telle que XXb impliquerait déjà une interaction liante entre les carbones C(2) et C(3). La description des orbitales moléculaires impliquées dans la réaction de migration a déjà été présentée en détail [46,57]. En résumé on peut considérer que la réaction procède par un double transfert d'électrons. Le premier de l'orbitale liante de la liaison métal-carbone (HOMO [58,59]) dans l'orbitale  $\pi^*$  (LUMO) de l'oléfine et conduit à la formation de la nouvelle liaison carbone-carbone. Le

deuxième est l'augmentation du transfert de l'orbitale  $\pi$  de l'oléfine dans l'orbitale vide du métal qui était initialement utilisée par celui-ci pour former la liaison de type  $\sigma$  [60] avec l'insaturation. La nouvelle liaison métal-carbone résulte de ce deuxième transfert.

Nous pouvons maintenant aborder l'analyse du processus de migration réalisant la cyclisation de la chaîne carbonée de l'intermédiaire VII.

L'examen de modèles moléculaires montre que la conformation de la chaîne carbonée doit être proche de celle schématisée sur les Figs. 2a et 2b qui sont deux vues différentes d'un même arrangement moléculaire. Dans ce modèle on a supposé que les longueurs des liaisons fer—double liaison et fer—acyle étaient voisines de 2 Å [35,61]. On constate qu'un arrangement coplanaire ne peut être atteint en aucun cas. En prenant comme système de référence la double liaison C(5)=C(6) que l'on suppose fixée dans l'espace, la comparaison des Fig. 2b et 3 (représentant le produit de cyclisation final) montre que la fermeture du cycle nécessite obligatoirement une rotation de  $90^\circ$  du plan  $aC(4)b$  par rapport au plan  $cC(6)d$ . C'est la différence essentielle d'avec une cyclisation qui se serait produite au niveau d'un complexe du type VII'. Dans ce cas en effet les modèles Dreiding montrent la possibilité d'un arrangement coplanaire, ce qui permet la fermeture du cycle sans nécessiter une rotation de la liaison C(4)C(5), C(5)C(6) est toujours supposée fixe.

Pour être crédible, l'état de transition correspondant à la migration doit incorporer cette rotation. Il est à nouveau important de noter que dans notre cas, l'idée d'une rotation provient de la nécessité de fermer le cycle et non pas simplement pour rendre compte d'une possibilité éventuelle d'obtenir un complexe  $\eta^3$ -allylique issu d'un complexe  $\eta^2$ -allénique d'une manière concertée [62]. Cependant en analysant ce problème on constate que la transformation de VII en  $\eta^3$ -allylcyclopentenone devrait être vraisemblablement concertée.

Pour le montrer nous considérons le cas général de la formation d'un complexe  $\eta^3$ -allylique tel que XXIII issu de la migration de X sur le carbone central du ligand allénique de XXIIa (Fig. 4).

Une propriété bien documentée des complexes  $\eta^2$ -alléniques est la possibilité de migration 1—2 du métal qui peut se lier alternativement à l'une puis à l'autre des deux doubles liaisons. Ceci est représenté par l'interconversion des deux isomères XXIIa  $\rightleftharpoons$  XXIIb (X ne jouant aucun rôle) (voir [32]) pour une description

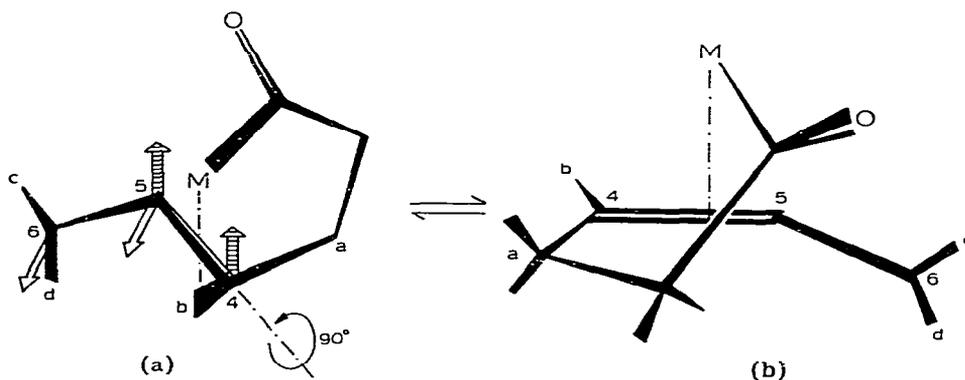


Fig. 2. Conformation vraisemblable de la chaîne carbonée de l'intermédiaire VII.

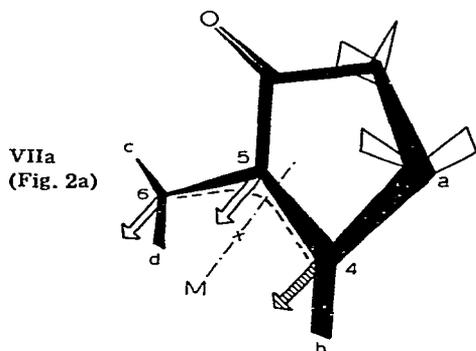


Fig. 3. Complexe  $\eta^3$ -allylcyclopenténone résultant de la cyclisation VII.

récente de ce phénomène). Le métal est animé d'un mouvement hélicoïdal autour du système allénique [63]. C'est l'existence de ce processus dynamique qui nous avait conduit à examiner la possibilité d'isomérisation VII  $\rightleftharpoons$  VII'.

La transformation XXIIa  $\rightleftharpoons$  XXIIb démontre la tendance spontanée du métal à s'écarter du plan de complexation  $\Pi$  de la double liaison C(4)C(5) ( $\Pi$  est aussi le plan nodal de  $\text{>C(5)=C(6)<}$ ), il peut alors commencer à interagir avec la double liaison  $\text{>C(5)=C(6)<}$  tout en étant encore lié à C(4) et C(5). Mais ce mouvement a pour effet d'augmenter l'ordre de la liaison  $\text{>C(4)=C(5)<}$  et de plus les deux plans  $aC(4)b$  et  $cC(6)d$  restent constamment orthogonaux. Il ne doit plus être de même si à ce mouvement se superpose la migration de X sur le carbone central C<sub>5</sub>. Ceci se traduit par un transfert d'électrons dans la  $\pi^*$  de  $\text{>C(4)=C(5)<}$  ce qui a pour conséquence une diminution de l'ordre de la liaison

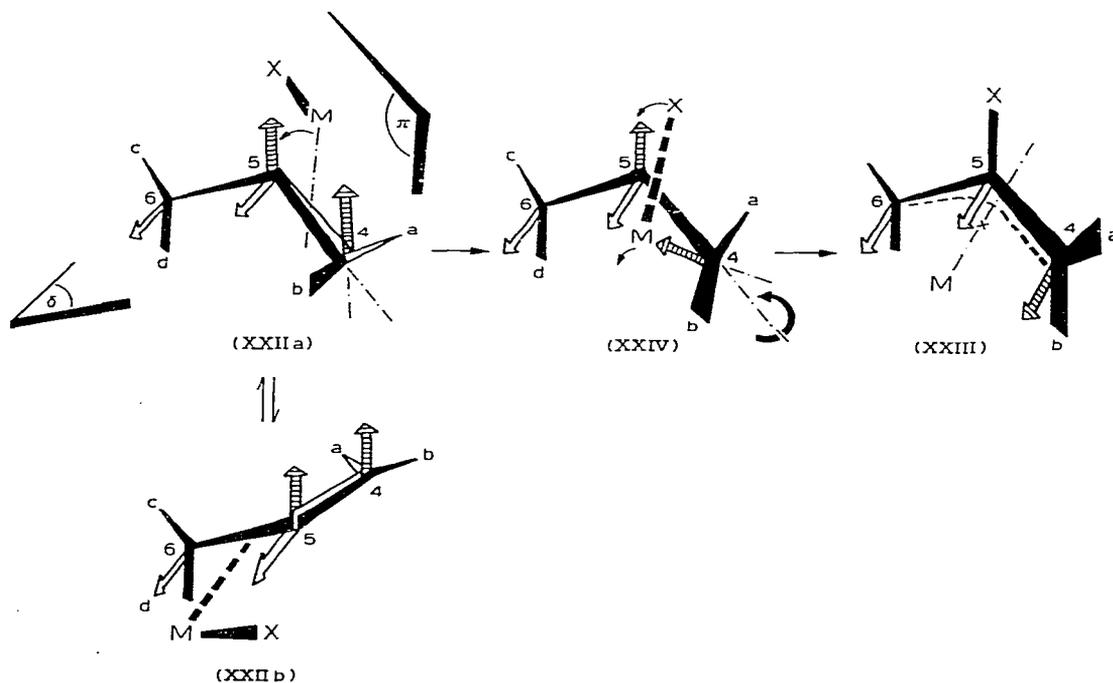


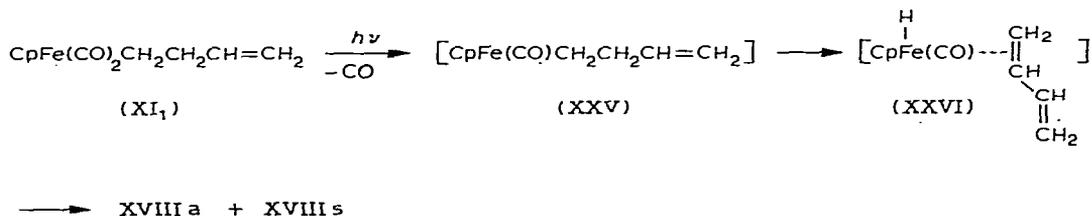
Fig. 4. Transformation concertée d'un complexe  $\eta^1$ -alkyl- $\eta^2$ -allénique en complexe  $\eta^3$ -allylique.

C(4)C(5) ou, en d'autres termes, de l'interaction liante  $\pi$  entre C(4) et C(5) au profit de la liaison C(5) ... X qui se forme. Il apparaît alors tout naturel que pour maintenir le maximum d'interaction liante entre M et C(4) le plan  $\alpha C(4)b$  pivote autour de C(4)C(5) (de la manière indiquée sur la Fig. 4) pour "suivre" le métal au fur et à mesure qu'il s'écarte du plan  $\Pi$  (disposition figurée par XXIV).

Comme première conséquence cette analyse permet de comprendre comment VII se cyclise. A partir de la conformation représentée sur la Fig. 2b, il suffit de considérer l'élongation de la liaison M—CO— pour écarter M de son plan de complexation initial ce qui conduit à une disposition identique à XXIV.

La deuxième conséquence est de montrer que l'état de transition le plus favorable à la migration impliquant un ligand  $\eta^2$ -allénique n'est pas coplanaire. On passe ainsi du précurseur  $\eta^2$ -allénique au produit  $\eta^3$ -allylique par un seul état de transition dont XXIV devrait être une bonne représentation. L'analyse précédente met en relief la relation [63] entre la facilité de migration du métal autour du système allénique et l'évolution fréquente des complexes  $\eta^2$ -alléniques vers des complexes  $\eta^3$ -allyliques [64]. On remarque qu'au cours du processus de migration proposé le nombre de coordination du métal et le nombre d'électrons dans sa couche de valence [65] demeurent constants tout au long de la transformation. C'est la différence essentielle d'avec un ligand oléfinique, puisque dans ce cas la migration conduit à un complexe coordinativement insaturé [65]. Pour saturer la couche de valence du métal il est nécessaire d'introduire dans le milieu un ligand à deux électrons [66] tel qu'une phosphine. On introduit alors de nouvelles possibilités d'évolution qui peuvent devenir prépondérantes. Ainsi en série homoallylique (composés XI<sub>1</sub>), bien que le complexe  $\eta^1$ -acyl- $\eta^2$ -oléfinique analogue à VII soit connu [37] (conformation identique à celle de la Fig. 2), on note l'absence de produit de cyclisation. Celle-ci n'est pas induite [67] par la présence d'une phosphine, une simple réaction de carbonylation est observée. On pourrait conclure que dans ce cas la disposition de la double liaison par rapport à la liaison fer—acyle ne serait pas propice à la fermeture du cycle du fait de la non coplanarité des deux fragments.

La formation du mélange de complexes  $\eta^3$ -crotyliques isomères par irradiation de XI<sub>1</sub> est facile à rationaliser. Un ligand CO est vraisemblablement expulsé ce qui crée une situation très propice à une H $_{\beta}$  élimination au niveau de XXV [68]. Il doit en résulter un complexe  $\eta^1$ -hydrido- $\eta^2$ -butadiénique XXVI qui évoluerait vers le produit  $\eta^3$ -crotylique par réaddition de l'hydrure sur le carbone terminal de la double liaison complexée:



La faible stéréospécificité de cette décomposition est à opposer à la grande spécificité du complexe du molybdène analogue de XI<sub>1</sub> qui conduit à plus de 95% du complexe  $\eta^3$ -crotylique *anti*, l'isomère le moins stable thermodynamiquement [40]. Pour respecter la forte stéréospécificité de cette dernière réaction il

est probable que dans le mécanisme que nous avons suggéré la réaddition de l'hydrure sur le ligand  $\eta^2$ -butadiénique sous forme *cisoid*e s'effectue elle aussi d'une manière concertée. On remarque en effet que le ligand butadiénique partage avec le ligand allénique la propriété de donner un produit d'insertion qui s'il est dirigé vers la structure  $\eta^3$ -allylique n'entraîne aucune variation du nombre d'électrons de la couche de valence du métal ainsi que de son nombre de coordination.

## Conclusion

L'analyse de la réaction de cyclisation de bromures homoalléniques a conduit à présenter la description détaillée d'un nouveau modèle de réaction de *cis*-migration dans lequel on met à profit l'aptitude du métal à effectuer une migration dans lequel on met à profit l'aptitude du métal à effectuer une migration 1—2 pour transformer en une seule étape un complexe  $\eta^2$ -allénique en complexe  $\eta^3$ -allylique.

Cette étude démontre en outre la possibilité de cycliser une chaîne carbonée après fonctionnalisation en exploitant un effet de matrice du métal qui maintient à proximité les deux parties de la chaîne carbonée dont la jonction forme le cycle.

L'application à la synthèse organique de ce type de réaction nécessite la décomplexation ultérieure du ligand organique cyclique.

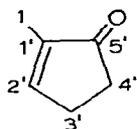
Une première approche de ce problème est présentée dans l'article suivant [92].

## Partie expérimentale

Les réactions impliquant des organométalliques sont effectuées sous atmosphère inerte (argon ou azote) ou sous vide. Le THF est distillé sur  $\text{LiAlH}_4$  sous azote avant son utilisation. Pour les chromatographies sur colonne, l'alumine Merck (force II—III réf. 1097) est utilisée.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un Varian A 60, les spectres infrarouge sur un Perkin—Elmer 457.

Pour les composés organométalliques, la nomenclature proposée par Cotton [89] a été adoptée. Les carbones du ligand  $\eta^3$ -allylcyclopenténone sont numérotés comme indiqués:



[(oxo-5'-cyclopentene-1')-yl]méthyle

*Bromo-5 pentadiène-1,2 (II<sub>1</sub>)*. Ce composé est préparé suivant [69].

*Hexène-2 yne-4 ol-1*. Préparé par réduction selon Jones [70] de l'hexadiyne-2,4 ol-1 obtenu par la méthode de Cadiot—Chodkiewicz [71]. Rdt. global 90% (22% selon la méthode de [69]).

**Bromo-1 hexadiène-3,4 (II<sub>2</sub>).** Préparé par bromuration de l'alcool précédent selon la méthode de Landor [72]. (7.5 g d'alcool + 6.2 g de pyridine sur P(OPh)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (à partir de 25.5 g de P(OPh)<sub>3</sub> + 12.4 g Br<sub>2</sub> dans 50 ml d'éther).) Après le traitement indiqué [72] l'huile obtenue est distillée. Eb. 84°C/55 mmHg (décomposition dans le ballon de distillation). Le distillat qui brunît très rapidement est redistillé. Le bromé obtenu est pur à 90% (analyse CPV colonne SE 30 20% T 165°C). Il jaunit lentement à température ambiante. Rdt. 75%.

**Bromo-1 méthyl-3 pentadiène-3,4 (II<sub>3</sub>).** Le méthyl-3 hexène-2 yne-4 ol-1 est préparé selon [73]. Il est réduit par LiAlH<sub>4</sub> selon la méthode de Jones [70]. Un mélange des deux alcools suivants: HO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)=C=CH<sub>2</sub>, HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)C≡CH est obtenu dans les proportions 70/30 (Eb. 74°C/27 mmHg, rdt. 93%). La formation de l'alcool acétylénique a été expliquée par Bertrand et Santelli [74]. La bromuration du mélange d'alcools est effectuée par la méthode de Landor [72] à partir de 11 g du mélange d'alcools, 9.1 g de pyridine et P(OPh)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (préparé à partir de 37.5 g P(OPh)<sub>3</sub> et 18.2 g Br<sub>2</sub>). Après le traitement indiqué [72], le résidu est tiré sous vide primaire en chauffant au bain-marie jusqu'à 80°C. Les composés volatils sont condensés dans un piège à -80°C. Le mélange obtenu (rdt. 81%) est constitué de BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)=C=CH<sub>2</sub> (60%) et BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)C≡CH (40%). Il n'a pas été fractionné. Les complexes η<sup>3</sup>-allyliques provenant de la réaction du bromure allénique avec les anions complexes carbonylés se séparent très facilement par chromatographie.

Ce dérivé bromé doit être conservé à basse température pour de longues périodes car il noircit rapidement à température ambiante.

**Le bromo-1 butène-3, le bromo-1 pentène-3 trans et le bromo-1 méthyl-4 pentène-3** sont obtenus respectivement par ouverture à l'acide bromohydrique du cyclopropylméthanol, du cyclopropyl-2 éthanol, du cyclopropyl-2 méthyl-2 éthanol selon [75,76].

**Le bromo-1 pentène-3 cis** est obtenu par action du tribromure de phosphore sur le *cis*-pentène-3 ol-1. Ce dernier résultant de l'hydrogénation catalytique (Pd/BaSO<sub>4</sub>, quinoléine) du pentyne-3 ol-1. A 4.3 g (5 × 10<sup>-3</sup> mol) de *cis* pentène-3 ol-1 et 1.5 g (1.9 × 10<sup>-2</sup> mol) de pyridine sont ajoutés goutte à goutte, à 0°C, 4.9 g (1.8 × 10<sup>-2</sup> mol) de tribromure de phosphore. Après la fin de l'addition le mélange est agité 2 h à température ambiante et distillé directement. Rdt. 50%.

**Bromo-méthyl-1 cyclopentène.** L'aldéhyde adipique est préparé selon [77] par oxydation avec le tétraacétate de plomb du cyclohexanediol-1,2; Rdt. 83% (Lit. [77] rdt. 68%). Cet aldéhyde adipique traité par l'eau à 100°C est transformé en formyl-1 cyclopentène. Rdt. 79% (Lit. [77] rdt. 62%).

**Hydroxy-méthyl-1 cyclopentène [78].** 9.8 g (0.1 mol) de formyl-1 cyclopentène dans 50 ml d'éther anhydre sont additionnés à 8.3 g (0.1 mol) de LiAlH<sub>3</sub>-(OEt) dans 50 ml d'éther; l'addition dure 1 h à -40°C, puis le mélange réactionnel est agité 1 h à -20°C et hydrolysé. Après extraction à l'éther, séchage sur sulfate de magnésium, l'hydroxyméthyl-1 cyclopentène est distillé. Eb. 75°C/20 mmHg; rdt. 94% (Lit. [78] rdt. 28%).

**Bromo-méthyl-1 cyclopentène.** Cet alcool est bromé par le tribromure de phosphore en présence de pyridine à -10°C. Après retour à température ambiante, le mélange brut est distillé. Eb. 64°C/20 mmHg; rdt. 93% (Lit. [78] rdt. 30%).

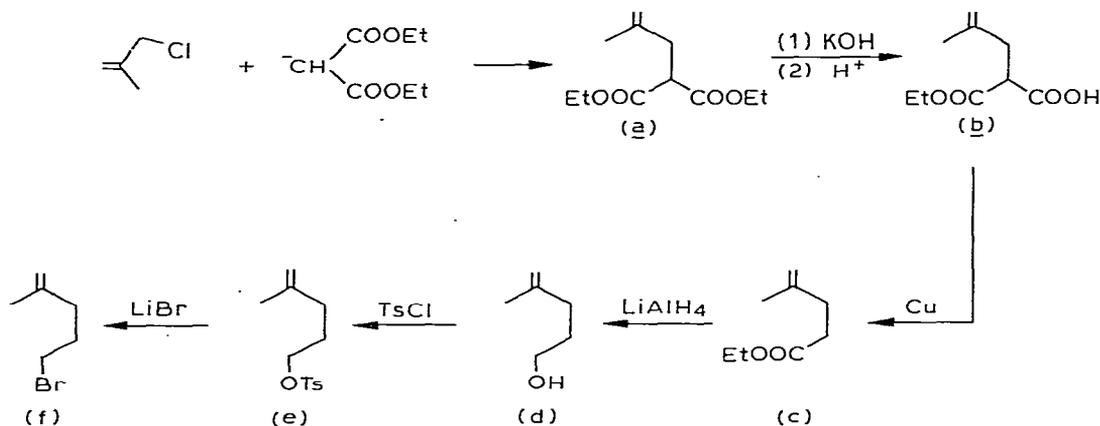
Le bromo-1 hexène-5 est commercial.

Le bromo-1 pentène-4 est obtenu à partir du pentène-4 ol-1 préparé selon [87]; son tosylate étant transformé en bromé selon [88].

Le bromo-1 hexène-4 est préparé selon [73,74].

Le iodo-1 pentène-4 est obtenu à partir du bromo-1 pentène-4 par échange avec l'iodure de sodium.

Bromo-5 méthyl-2 pentène-1 [81]. 23 g (1 mol) de sodium sont ajoutés par



fraction sur 900 ml d'éthanol absolu; après  $1\frac{1}{2}$  h de réaction, 380 g (2.3 mol) de malonate d'éthyle sont additionnés rapidement sur l'éthylate. Le mélange est porté 20 min au reflux et devient blanc laiteux. Après refroidissement, 100 g (1.1 mol) de chlorure de méthallyle sont versés en 10 sec; le mélange devient jaune serin et est porté 2 h au reflux. 750 ml d'éthanol sont distillés et 450 ml d'eau sont ajoutés. La phase aqueuse est extraite avec (4 X 100 ml) d'éther. Les phases étherées sont séchées sur sulfate de magnésium et l'éther évaporé; l'excès de malonate d'éthyle est distillé (180 g, 1.1 mol) puis le diester a est distillé. Eb. 98–101°C/3 mmHg, rdt. 33%.

*Saponification.* 21.9 g (0.39 mol) de potasse dans 150 ml d'éthanol sont additionnés en 1/2 h à 71.6 g (0.334 mol) de a dissous dans 100 ml d'éthanol. Le mélange est mis à réagir pendant 72 h à température ambiante. L'alcool est chassé et le sel de potassium précipite; ce dernier est dissous dans l'eau et la phase aqueuse est acidifiée avec HCl concentré, puis extraite à l'éther; après séchage, l'éther est évaporé et 54 g d'hemi-ester b sont recueillis. Rdt. 95%. b est distillé, sur poudre de cuivre (1 g), vers 160°C. Le distillat est repris à l'éther et séché sur sulfate de magnésium. c est redistillé. Eb. 75–77°C/31 mmHg. Rdt. 32%.

24.1 g (0.17 mol) de c dans 150 ml d'éther sont additionnés en 1 h à 6.5 g (0.17 mol) de LiAlH<sub>4</sub> dans 150 ml d'éther, à légère ébullition de l'éther. Le mélange est porté 3 h au reflux; après hydrolyse, extraction et séchage des phases étherées sur sulfate de magnésium, la distillation fournit 14 g d'alcool d. Eb. 73–75°C/24 mmHg; rdt. 82%. (Pour une méthode plus courte voir [82].)

14 g (0.14 mol) de d sont dissous dans 60 ml de pyridine; 34 g (0.18 mol) de chlorure de tosylo sont additionnés en 1 h à 0°C, à d; le mélange est laissé 16 h au frigidaire puis hydrolysé, décanté, extrait à l'éther. Les phases étherées sont lavées à l'acide sulfurique 1 N à neutralité, puis séchées sur sulfate de magnésium

Une huile est recueillie après évaporation de l'éther. Rdt. 89%.

A 28.3 g (0.123 mol) de tosylate e dissous dans 300 ml d'acétone anhydre sont additionnés 43 g (0.5 mol) de bromure de lithium. Le mélange est chauffé pendant 2 jours au reflux de l'acétone, puis 100 ml d'acétone sont distillés. Le mélange est versé dans 1000 ml d'eau et extrait avec  $3 \times 100$  ml de pentane; après séchage sur sulfate de magnésium, 15 g de bromo-5 méthyl-2 pentène-1 sont obtenus après distillation. Eb.  $55^\circ\text{C}/20$  mmHg; rdt. 75%.

$(\eta^1\text{-Pentadiényl-3,4})(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})\text{dicarbonylfer (III}_1\text{)}$ . Une solution de  $\text{CpFe}(\text{CO})_2^-\text{Na}^+$  (préparée à partir de  $5 \times 10^{-3}$  M de dimère métallique) est ajoutée goutte à goutte à une solution de  $1.2 \times 10^{-2}$  M de bromo-5 pentadiène-1,2 dans 10 ml de THF à  $20^\circ\text{C}$ . Après agitation toute la nuit la solution est filtrée sur celite et le solvant évaporé. Le résidu huileux est extrait par  $4 \times 50$  ml de pentane. Après concentration la solution est chromatographiée sur colonne d'alumine. L'élution au pentane sépare la bande jaune du produit de la bande rouge du dimère métallique. Une huile de couleur ambre très oxydable est obtenue après évaporation du solvant. Rdt. 75%.

$(\eta^1\text{-Hexadiényl-3,4})(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})\text{dicarbonylfer (III}_2\text{)}$ . Même mode opératoire que précédemment à partir de  $1.2 \times 10^{-1}$  M de bromo-1 hexadiène-3,4. Rdt. 85%.

*Réaction de  $\text{CpFe}(\text{CO})_2^-\text{Na}^+$  avec le bromo-2 méthyl-3 pentadiène-3,4 (III}\_3\text{, formé in-situ)}*. Même mode opératoire que précédemment avec 1.9 g de mélange contenant 60% de bromure allénique. Rdt. 60% en huile brute (après extraction au pentane). L'huile obtenue n'a pas été purifiée (décomposition sur colonne d'alumine).

$(\eta^3\text{-1,1',2'[(Oxo-5' cyclopentène-1')-yl]méthyl})(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})\text{carbonylfer (IV}_1\text{)}$ . 1 g de III}\_1 est chauffé à  $60^\circ\text{C}$  dans 60 ml de THF durant trois jours. Le solvant est évaporé. Le résidu, repris par le minimum de benzène est chromatographié sur une colonne d'alumine. Le dimère métallique (bande rouge) est élué avec le mélange pentane/benzène (3/1). Le complexe  $\eta^3$ -allylique IV}\_1 (bande jaune) est élué au benzène. Le solvant évaporé, les cristaux obtenus sont recristallisés dans le mélange chlorure de méthylène/hexane à froid (cristaux jaunes). Rdt. 70%. F.  $144^\circ\text{C}$ . Analyse: Tr.: C, 59.4; H, 4.7; Fe, 22.6.  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{FeO}_2$  calc.: C, 59.1; H, 4.9; Fe, 22.9%.  $M^+$  ( $^{56}\text{Fe}$ ):  $m/e$  244.

$(\eta^3\text{-1,1',2'[(Oxo-5' cyclopentène-1')-yl]-1 éthyl})(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})\text{carbonylfer (IV}_2\text{)}$ . Même mode opératoire à partir du composé III}\_2. Rdt. 75%. F.  $116^\circ\text{C}$ . Analyse: Tr.: C, 58.6; H, 4.8.  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{FeC}_2$  calc.: C, 59.0; H, 4.9%.

$(\eta^3\text{-1,1',2'[(Méthyl-2' oxo-5' cyclopentène-1')-yl]méthyl})(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})\text{carbonylfer (IV}_3\text{)}$ . Même mode opératoire à partir de l'huile brute contenant III}\_3. Rdt 40% (calculé en fonction de la quantité de bromure allénique utilisée). F.  $155^\circ\text{C}$ .  $M^+$  ( $^{56}\text{Fe}$ ):  $m/e$  258.

$(\eta^3\text{-1,4,5 Hexadiène-4,5 oyl})(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})\text{carbonylfer (VII)}$ . 6 g de III}\_1 sont dissous dans 150 ml de THF. La solution est chauffée pendant deux heures à  $35^\circ\text{C}$ . Le solvant est évaporé et le résidu chromatographié sur colonne d'alumine. Le complexe III}\_1 (restant) est élué au pentane (poids # 5 g). Une bande jaune contenant le mélange III}\_1/IV}\_1 est éluée au benzène. L'évaporation du solvant conduit à un composé solide cristallisé (0.72 g) qui est étudié par RMN et IR.

$(\eta^1\text{-[(Cyclopentène-1')yl]méthyl})(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})\text{dicarbonylfer (V)}$ . Une

solution de  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Na}$  ( $10^{-2}$  mol) est ajoutée goutte à goutte à  $-40^\circ\text{C}$  sur 1.6 g ( $10^{-2}$  mol) de bromo-méthyl-1 cyclopentène dissous dans 10 ml de THF. Le mélange est ensuite agité 2 h. Après filtration et évaporation du solvant, l'huile brute est chromatographiée, élution d'un produit jaune V au pentane. Rdt. 65%: huile ambrée.

$(\eta^3\text{-}1,1',2'(\text{Cyclopentène-}1' \text{ yl})\text{méthyl})(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})\text{monocarbonylfer (VI)}$ . 1.29 g ( $5 \times 10^{-3}$  mol) du composé V sont dissous dans 125 ml d'éther dégazé. Le mélange est soumis à l'irradiation d'une lampe Hanovia haute pression. Le composé  $\sigma$  ayant un  $\lambda_{\text{max}}$  à 325 nm un filtre COREX est utilisé. Après 1 min d'irradiation un dégagement gazeux se produit qui se termine après 25 min. L'irradiation est alors stoppée. L'éther est chassé et l'huile restante est chromatographiée sur alumine; l'élution au pentane permet de séparer du dimère  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  un produit jaune VI. Rdt. 50%.

$(\eta^2\text{-}1,2\text{-Phényl-}3 \text{ propadiène yl})(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})\text{dicarbonylfer perchlorate (IX}_1\text{)}$ .  $6 \times 10^{-4}$  M de  $\text{AgClO}_4$  (séchés pendant 48 h sur  $\text{P}_2\text{O}_5$  sous vide) sont dissous dans 20 ml de benzène anhydre déthiophéné.  $\text{HCl}$  gazeux est passé dans la solution. Le chlorure d'argent qui précipite est séparé par filtration. La solution est dégazée sous vide. Elle est ajoutée à  $6 \times 10^{-4}$  M de  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{-CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$  [85] dans 20 ml de benzène. Un solide précipite, il est lavé au benzène puis après séchage, recristallisé dans le mélange  $\text{SO}_2$  liquide/éther. Le complexe cristallise en aiguilles jaunes. Rdt. 40%. Analyse: Tr.: C, 48.5; H, 3.5; Cl, 8.8.  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClFeO}_6$  calc.: C, 48.9; H, 3.3; Cl, 9.1%.

Aucune explosion du solide n'est à signaler à température ambiante, alors que le perchlorate  $\pi$ -oléfinique issu de la réaction de  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$  avec  $\text{HClO}_4$  explose spontanément à l'état solide quand il est porté à sec.

$(\eta^2\text{-}1,2\text{-Butadiène-}1,2 \text{ yl})(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})\text{dicarbonylfer perchlorate (IX}_2\text{)}$ . Même mode opératoire que précédemment. Après lavage au benzène, un lavage supplémentaire au chlorure de méthylène est effectué (solution légèrement rouge).

Le solide obtenu après recristallisation rougit rapidement à l'air. Il est immédiatement analysé par RMN et IR. Rdt. 30%.

$(\eta^1\text{-Butyne-}3 \text{ yl})(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})\text{dicarbonylfer (X}_1\text{)}$ .  $\text{CpFe}(\text{CO})_2^-\text{Na}^+$  ( $10^{-2}$  M) dans 30 ml de THF est ajouté goutte à goutte à  $1.2 \times 10^{-2}$  M de bromo-1 butyne-3 [86] à température ambiante. Le mélange est agité 2 h après la fin de l'introduction du sodé. Après filtration sur célite et évaporation du solvant, le solide obtenu est dissous dans le minimum de benzène et chromatographié sur alumine. L'élution au pentane sépare le composé  $\text{X}_1$  (bande jaune) du dimère métallique. Rdt. 65%. F.  $35^\circ\text{C}$ .

$(\eta^1\text{-Pentyne-}3 \text{ yl})(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})\text{dicarbonylfer (X}_2\text{)}$ . Même mode opératoire à partir de  $1.2 \times 10^{-2}$  M de bromo-1 pentyne-3 [83]. Rdt. 43%. F.  $47^\circ\text{C}$ . Analyse: Tr.: C, 59.01; H, 5.04; Fe, 22.97.  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{FeO}_2$  calc.: C, 59.07; H, 5.04; Fe, 22.89%.

$(\eta^1\text{-Phényl-}4 \text{ butyne-}3 \text{ yl})(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})\text{dicarbonylfer (X}_3\text{)}$ . Même mode opératoire à partir de  $1.2 \times 10^{-2}$  M de bromo-1 phényl-4 butyne-3 [84]. Rdt. 65%; F.  $55^\circ\text{C}$ .

$(\eta^1\text{-Butène-}3 \text{ yl})(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})\text{dicarbonylfer (XI}_1\text{)}$ . A une solution de l'anion du fer ( $10^{-2}$  mol) dans le THF est ajouté rapidement 1.5 g ( $1.1 \times 10^{-2}$  mol) de bromo-1 butène-3. Le mélange est agité pendant 14 h à température am-

biente. La solution est filtrée sur célite et le THF est évaporé sous vide. Le résidu est repris au pentane; la solution est filtrée et évaporée sous vide. L'huile restante est chromatographiée sur alumine. L'élution au pentane permet de séparer, du dimère métallique  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  plus accroché, le complexe  $\sigma$  jaune  $\text{II}_1$ , qui est une huile ambrée. Rdt. 80%.

$(\eta^1\text{-Pentène-3 yl})(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})\text{dicarbonylfer (XI}_2\text{)}$ . Même mode opératoire que précédemment. 1.64 g ( $1.1 \times 10^{-2}$  mol) de *trans* bromo-1 pentène-3 sont utilisés. Rdt. 75%.

$(\eta^1\text{-Pentène-4 yl})(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})\text{dicarbonylfer. (XII}_1\text{)}$ . Même mode opératoire que précédemment à 1.64 g ( $1.1 \times 10^{-2}$  mol) de bromo-1 pentène-4 sont utilisés. Huile ambrée. Rdt. 75%.

$(\eta^1\text{-Hexène-4 yl})(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})\text{dicarbonylfer (XII}_2\text{)}$ . Même mode opératoire avec 1.8 g ( $1.1 \times 10^{-2}$  mol) de bromo-1 hexène-4. Huile ambrée. Rdt. 70%.

$(\eta^1\text{-Méthyl-4 pentène-4 yl})(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})\text{dicarbonylfer (XII}_3\text{)}$ . Même mode opératoire avec 1.8 g ( $1.1 \times 10^{-2}$  mol) de bromo-5 méthyl-2 pentène-1. Huile ambrée. Rdt. 92%.

$(\eta^1\text{-Hexène-5 yl})(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})\text{dicarbonylfer, (XIII)}$ . Même mode opératoire à partir de 1.8 g ( $1.1 \times 10^{-2}$  mol) de bromo-1 hexène-5. Huile ambrée. Rdt. 91%.

$(\eta^1\text{-Phényl-5 pentyne-4 oyl})(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})(\text{triphénylphosphine})\text{carbonylfer (XIV)}$ . 0.244 g de complexe  $\text{X}_3$  ( $10^{-3}$  mol) et 0.18 g de triphénylphosphine ( $0.75 \times 10^{-3}$  mol) sont chauffés à  $60^\circ\text{C}$  dans l'acétonitrile pendant 45 h. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé. Le résidu chromatographié sur alumine est élué au pentane, le produit de départ est récupéré dans la première fraction, le dimère  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  est ensuite obtenu, le composé XIV jaune foncé le suit immédiatement après. Rdt. 50% (par rapport à  $\text{PPh}_3$ ). F.  $165^\circ\text{C}$ .

$(\eta^1\text{-Oxo-1 butène-3 yl})(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})(\text{triphénylphosphine})\text{monocarbonylfer (XV)}$ . 1.16 g ( $5 \times 10^{-3}$  mol) du composé  $\text{XI}_1$  est dissous dans 20 ml d'acétonitrile; 0.79 g ( $3 \times 10^{-3}$  mol) de triphénylphosphine y est ajouté. Le mélange est porté à  $55^\circ\text{C}$  pendant 5 jours. La réaction n'est pas totale; une durée de chauffage plus importante ne modifie pas le spectre IR du mélange réactionnel. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu est chromatographié sur alumine. L'élution au pentane donne le composé  $\sigma$   $\text{XI}_1$  de départ en 1ère fraction puis l'emploi du mélange benzène/pentane (1/2) permet d'obtenir le dimère métallique. Enfin le composé XV est élué au chlorure de méthylène. Cristaux jaunes, F.  $130^\circ\text{C}$ , rdt. 20% (par rapport à  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ). Analyse: Tr.: C, 70.44; H, 5.66; P, 6.27.  $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{PFe}$  calc. C, 69.68; H, 5.62; P, 6.25%.  $M^+$  ( $^{56}\text{Fe}$ ).  $m/e$  494.

$(\eta^1\text{-Oxo-1 pentène-4 yl})(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})\text{triphénylphosphinemonocarbonylfer (XVI)}$ . 1 g ( $4 \times 10^{-3}$  mol) du composé  $\text{II}_2$  est ajouté à 0.65 g ( $2.5 \times 10^{-3}$  mol) de triphényl phosphine dans 20 ml de THF. Le mélange est porté à  $50^\circ\text{C}$  pendant 4 jours. Après refroidissement le THF est évaporé sous vide et le résidu est chromatographié sur alumine. L'élution au pentane donne en tête le produit  $\text{II}_2$  puis l'élution au chlorure de méthylène/pentane (1/1) donne le composé XVI, F.  $115^\circ\text{C}$ ; rdt. 25%. Tr.: C, 70.79; H, 5.82; Fe, 11.18; P, 6.19.  $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{FeO}_2\text{P}$  calc.: C, 70.86; H, 5.71; Fe, 11.02; P, 6.10%.

$(\eta^1\text{-Oxo-1 hexène-5-yl})(\eta^5\text{-cyclopentadiényl})\text{triphénylphosphinemonocarbonyl-}$

fer (XVII). Même mode opératoire que précédemment (acétonitrile au lieu de THF). Le composé XVII est recristallisé dans le pentane à  $-40^{\circ}\text{C}$ . Cristaux oranges F.  $108^{\circ}\text{C}$ , rdt. 60%;  $M^+$ :  $m/e$  522.

( $\eta^3$ -Méthyl-1 allyl)( $\eta^5$ -cyclopentadiényl)monocarbonylfer (XVIII). L'irradiation est faite dans le pentane dégazé avec une lampe Hanovia haute pression. Un filtre chimique constitué par une solution aqueuse de nitrate de plomb ( $3\text{ g l}^{-1}$ ) et de bromure de soium ( $470\text{ g l}^{-1}$ ) est utilisé (opaque à partir de  $335\text{ nm}$ ). Le composé XI<sub>1</sub> présente en UV un  $\lambda_{\text{max}}$  à  $350\text{ nm}$ : son irradiation est suivie par impact électronique. Elle est terminée après 20 h d'irradiation. ( $0.7\text{ g}$  ( $3 \times 10^{-3}$  mol) du complexe XI<sub>1</sub> sont irradiés dans 100 ml de pentane dégazé.) Il se forme le composé XVIII et du dimère métallique. Après évaporation du pentane sous vide, l'huile restante est chromatographiée sur alumine. Le composé XI<sub>1</sub> (5%) n'ayant pas réagi passe en tête suivi du composé  $\eta^3$ -allylique XVIII avec une élution au pentane. Ce composé XVIII est extrêmement oxydable. Rdt. 28%.

## Bibliographie

- 1 F.A. Cotton et G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd Edition, Interscience, p. 777.
- 2 G. Henrici-Olive et S. Olive, *Fortsch. Chem. Forsch.*, 67 (1976) 108.
- 3 F. Calderazzo, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 16 (1977) 299.
- 4 (a) H.C. Clark, C.R. Jablonski et K. von Werner, *J. Organometal. Chem.*, 82 (1974) C51; (b) H.C. Clark et M.H. Chisholm, *Acc. Chem. Res.*, 6 (1973) 202; (c) A. Nakamura et S. Otsuka, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7262, (d) S. Otsuka et A. Nakamura, *Adv. Organometal. Chem.*, 14 (1976) 245; (e) H.C. Clark et C.S. Wono, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 7073.
- 5 G. Chiusoli, *Acc. Chem. Res.*, 6 (1973) 422.
- 6 R.F. Heck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3116.
- 7 T.F. Murray, V. Varma et J.R. Norton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 8085.
- 8 M. Rosenblum, *Acc. Chem. Res.*, 7 (1974) 122.
- 9 R.E. Dessy, R.L. Pohl et R.B. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5121.
- 10 J.L. Roustan, J. Benaïm, C. Charrier et J.Y. Merour, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 1953.
- 11 J.Y. Merour, C. Charrier, J.L. Roustan et J.Y. Benaïm, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 273 (1971) 285.
- 12 T. Hosakawa, M. Mirata, S.C. Murahashi et A. Soroda, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 1821.
- 13 C.F. Lochow et R.G. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1281.
- 14 (a) J. Dalton, I. Paul et F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2744; (b) M.Y. Darenbourg et D.J. Darenbourg, *J. Chem. Educ.*, 47 (1970) 33.
- 15 E. Surcouf et P. Herpin, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 278 (1974) 507.
- 16 F. Jeannin, Manuscrit en cours de publication.
- 17 (a) M. Green et D.J. Westlake, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 367. (b) R.B. King et M.B. Bisnette, *J. Organometal. Chem.*, 2 (1964) 15.
- 18 L.J. Bellamy, *Advances in Infrared Group Frequencies*, Chapman and Hall, 1975.
- 19 H.N.A. Al Jallo et E.S. Waight, *J. Chem. Soc. B*, (1960) 75.
- 20 K. Alder et F.H. Flock, *Chem. Ber.*, (1956) 1735.
- 21 A. Kasahara, K. Tanaka et K. Asamiya, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, (1967) 351.
- 22 G.W. Parshall et G. Wilkinson, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 896.
- 23 R.W. Fish, W.P. Giering, D. Marten et M. Rosenblum, *J. Organometal. Chem.*, 105 (1976) 101.
- 24 G. Vituli, L. Porri et A.L. Segre, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 3246.
- 25 J.L. Roustan, J.Y. Merour, C. Charrier et J. Benaïm, *J. Organometal. Chem.*, 169 (1979) 39.
- 26 F.A. Cotton et T.J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1339.
- 27 R.B. King et R.N. Kapoor, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2535.
- 28 B.E. Mann, R. Pietropaolo et B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. D*, (1971) 790.
- 29 J. Benaïm, J.Y. Merour et J.L. Roustan, *C.R. Acad. Sci.*, 272 (1971) 789.
- 30 D.W. Lichtenberg et A. Wojcicki, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 311.
- 31 P. Lenon, M. Madhavarao, A. Rosan et M. Rosenblum, *J. Organometal. Chem.*, 108 (1976) 93.
- 32 B.M. Foxman, D. Marten, A. Rosan, S. Raghu et M. Rosenblum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2160.
- 33 K. Vrieze, H.C. Volger et A.P. Praat, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 467.
- 34 (a) J.D. Duncan, J.C. Green, M.L.H. Green et K.A. McLauchlan, *Chem. Commun.*, (1968) 721. (b) E.S. Bolton, G.R. Knox et C.G. Robertson, *Chem. Commun.*, (1969) 664.
- 35 B.M. Foxman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1975) 221 et références citées.

- 36 L.M. Jackman et S. Stern Hell, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press, 2nd Edition, 1969.
- 37 M.L.H. Green et M.J. Smith, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 3220.
- 38 (a) T. Hosokawa, C. Calvo, M.B. Lee et P.M. Maitlis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4914; (b) T. Hosokawa et P.M. Maitlis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4924.
- 39 H. Brunner, *Ang. Chem. Int. Ed.*, (1971) 249.
- 40 J.Y. Merour, C. Charrier, J. Benaïm, J.L. Roustan et D. Commereuc, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 321.
- 41 P.M. Henry, *Adv. Organometal. Chem.*, 14 (1975) 363.
- 42 T.W. Dolzine et J.P. Oliver, *J. Organometal. Chem.*, 78 (1974) 165.
- 43 T.W. Dolzine, A.K. Hovland et J.P. Oliver, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) C1.
- 44 T. St. Denis, J.P. Oliver, T.W. Dolzine et J.B. Smart, *J. Organometal. Chem.*, 71 (1974) 315.
- 45 E.A. Hill, *Adv. Organometal. Chem.*, 16 (1977) 131.
- 46 E.A. Hill, *J. Organometal. Chem.*, 91 (1975) 123.
- 47 J.L. Roustan et P. Lambert, *manuscrit en cours de rédaction*.
- 48 B.L. Shaw, *Chem. Commun.* (1968) 464.
- 49 J.X. McDermot, J.F. White et G.M. Whitesides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6521.
- 50 J.X. McDermot, M.E. Wilson et G.M. Whitesides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6529.
- 51 A. Stefani, A. Consiglio, G. Botteghi et C. Pino, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6504.
- 52 (a) D.E. James, L.F. Hines et J.K. Stille, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1806; (b) H.C. Clark et C.S. Wong, *J. Organometal. Chem.*, 92 (1975) C31.
- 53 S. Otsuka et A. Nakamura, *Adv. Organometal. Chem.*, 14 (1976) 245.
- 54 A. Secnitz, P.M. Bailey et P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1973) 698.
- 55 (a) E. Ban, R.P. Hughes et J. Powell, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) 455; (b) R.P. Hughes et J. Powell, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) 427.
- 56 D.R. Coulson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 200.
- 57 P.R. Jones, *J. Org. Chem.*, 37 (1971) 1886.
- 58 K. Fukui, *Acc. Chem. Res.*, 4 (1971) 4.
- 59 R.G. Pearson, *Acc. Chem. Res.*, 4 (1971) 152.
- 60 F.R. Hartley, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 11 (1972) 596.
- 61 F.A. Cotton, B.A. Frenz et A. Shaver, *Inorg. Chim. Acta*, 7 (1973) 161.
- 62 R.P. Hughes et J. Powell, *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) 409.
- 63 K. Vrieze et P.N. van Leeuwen, *Progr. Inorg. Chem.*, 14 (1971) 1.
- 64 F.L. Bowden et R. Giles, *Coord. Chem. Rev.*, 20 (1976) 81.
- 65 C.A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.*, 1 (1972) 337.
- 66 M.L.H. Green, *Organometallic compounds. Vol. II The transition elements*; (1968), Methuen.
- 67 P.S. Braterman et R.J. Cross, *Chem. Soc. Rev.*, 3 (1974) 271.
- 68 D.L. Reger et E.C. Culbertson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 2789.
- 69 M. Hanack et J. Häfner, *Chem. Ber.*, (1966) 1077.
- 70 E.B. Bates, E.R.H. Jones et M.C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, (1954) 1854.
- 71 W. Chodkiewicz, *Ann. Chim.*, 2 (1957) 819.
- 72 D.K. Black, S.R. Landor, A.N. Patel et P.F. Whiter, *J. Chem. Soc. C*, (1967) 2260.
- 73 K. Suga, *Chem. Abstr.*, 54 (1960) 4669e.
- 74 M. Santelli et M. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 2335.
- 75 M. Julia, S. Julia et S.Y. Tlen, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1961) 1849.
- 76 M. Julia, S. Julia et R. Guegan, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1960) 1072.
- 77 J. English et G.W. Barber, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1944) 3310.
- 78 L. Piaux, *C.R. Acad. Sci. C*, 199 (1934) 1127.
- 79 L. Crombie et S.H. Harper, *J. Chem. Soc.*, (1950) 1707.
- 80 J. Ficini, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1956) 116.
- 81 M. Maumy, *Thèse 3ème cycle Paris*, 1964.
- 82 W. Schlosser et J. Hartmann, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 12 (1973) 508.
- 83 M.F. Ansell, J.C. Emmett et R.W. Coombs, *J. Chem. Soc. C*, (1968) 217.
- 84 R. Golse, *Ann. Chim.*, 3 (1948) 527.
- 85 J.L. Roustan et P. Cadiot, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 268 (1969) 734.
- 86 K.E. Schulte et K.P. Reiss, *Chem. Ber.*, 86 (1953) 777.
- 87 L.A. Brooks et H.R. Snyder, *Org. Syn. Coll. Vol. III*, 1947, p. 698.
- 88 E.F. Kieper et J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 787.
- 89 F.A. Cotton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 6230.
- 90 R.H. Crabtree, H. Felkin, T. Khan et G.E. Morris, *J. Organometal. Chem.*, 144 (1978) C15.
- 91 D.F. Koster, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 486.
- 92 J.Y. Merour, J.L. Roustan, C. Charrier, J. Benaïm, J. Collin et P. Cadiot, *J. Organometal. Chem.*, 168 (1979) 337.