

## DOUBLE ADDITION DU METHANOL SUR DES COMPLEXES $\eta^5$ -CYCLOPENTADIENYL $\eta^1$ -HEXADIYNE-2,4-YL TRICARBONYL MOLYBDENE ET DICARBONYL FER

F. GIULIERI et J. BENAÏM

*U.E.R. Sciences et Techniques, Université de Toulon, 83 130 LA GARDE (France)*

(Reçu le 15 mai 1984)

### Summary

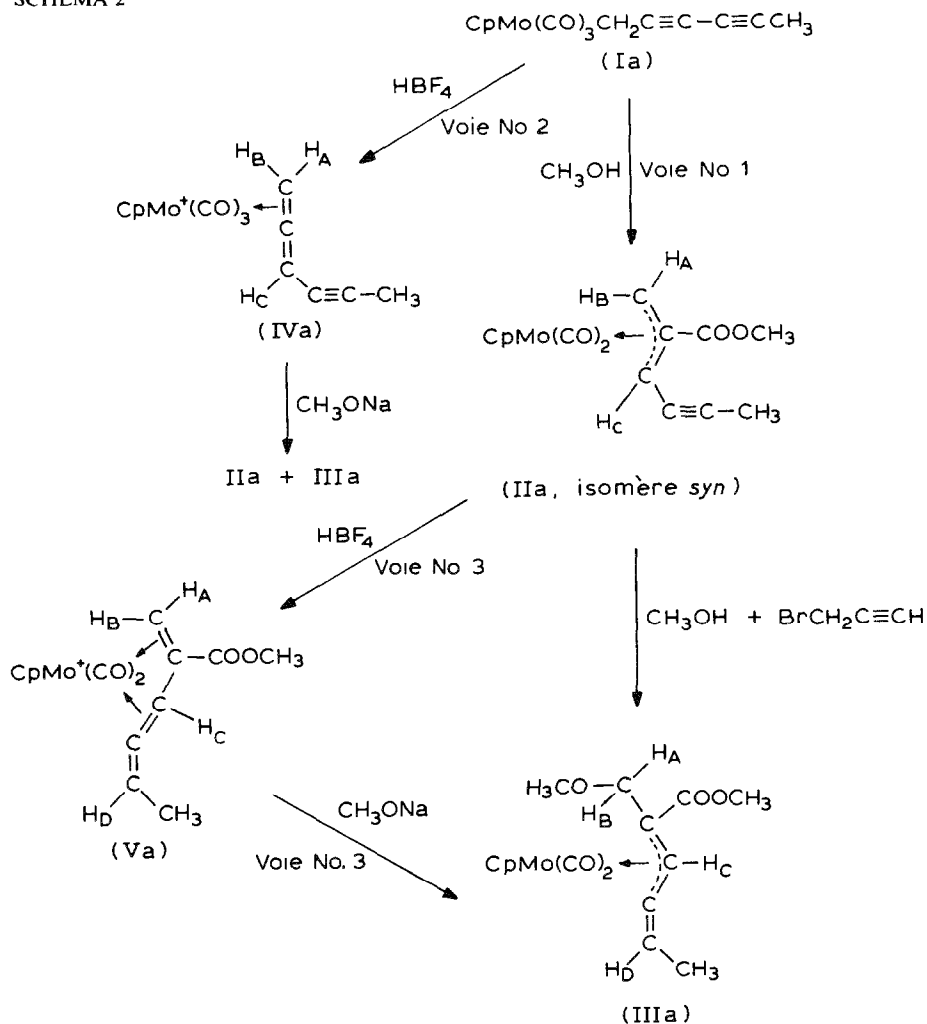
The  $\eta^1$ -diacetylenic molybdenum complexes  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>3</sub>MoCH<sub>2</sub>C≡C-C≡CCH<sub>3</sub> (Ia) can add two methanol molecules successively. The first addition, with CO insertion, gives a usual  $\eta^3$ -allyl-alkoxycarbonylated compound,  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>-Mo- $\eta^3$ -CH<sub>2</sub>-C(COOCH<sub>3</sub>)=CHC≡CCH<sub>3</sub> (IIa). The second reaction needs propargyl bromide as catalyst. It is a 1,5-methanol addition on the unsaturated  $\eta^3$ -allyl ligand to give the new complex  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mo- $\eta^3$ -CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>C(COOCH<sub>3</sub>)=CH-C=CHCH<sub>3</sub> (IIIa). The synthesis of the two unstable cationic intermediates and their reactions with methoxide yielding the same addition products have been achieved and have confirmed the mechanism postulated. With the iron analogue ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>FeCH<sub>2</sub>C≡C-C≡CCH<sub>3</sub> (Ib), direct addition of methanol is not possible, but the same reactions are obtained by protonation followed by methoxide addition to give complexes IIb and IIIb. In this case, the more stable cationic intermediates IVb and Vb can be fully characterised.

### Résumé

Le complexe  $\eta^1$ -diacétylénique du molybdène  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>3</sub>MoCH<sub>2</sub>C≡C-C≡CCH<sub>3</sub> (Ia) peut additionner successivement deux molécules de méthanol. La première addition se fait normalement avec insertion de CO (alcoxy-carbonylation), et donne le complexe à structure  $\eta^3$ -allylique  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mo- $\eta^3$ -CH<sub>2</sub>-C(COOCH<sub>3</sub>)=CHC≡CCH<sub>3</sub> (IIa). La seconde réaction nécessite une catalyse par le bromure de propargyle: le méthanol s'additionne en 1,5 sur le coordinaat  $\eta^3$ -allyl substitué par donner ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Mo- $\eta^3$ -CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>C(COOCH<sub>3</sub>)=CH-C=CHCH<sub>3</sub> (IIIa). La synthèse des intermédiaires cationiques et leurs réactions sur l'ion méthylate conduisant aux mêmes composés d'addition ont été effectuées et ont confirmé le mécanisme supposé. Avec le complexe analogue du fer ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>FeCH<sub>2</sub>C≡C-C≡CCH<sub>3</sub> (Ib), l'addition directe du méthanol n'est pas possible. Cependant, les mêmes réactions peuvent être obtenues par protonation



SCHEMA 2



complexe cationique IVa qui a pu être isolé. Par réaction du méthylate de sodium sur ce composé on obtient un mélange de IIa et IIIa.

Le complexe IIa a été isolé puis protoné (voie 3). On obtient vraisemblablement un nouveau type de complexe cationique Va qui réagit sur le méthylate de sodium pour donner le complexe à structure  $\eta^3$ -allylique IIIa.

*Structure de IIa:* Les valeurs observées pour les fréquences  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  et  $\nu(\text{C}=\text{O})$  (Tableau 1) confirment une structure  $\eta^3$ -allylique substituée par une fonction ester. La stéréochimie *syn* a été attribuée par comparaison de son spectre RMN avec ceux de composés similaires précédemment obtenus [10]: le déplacement chimique du proton H<sub>C</sub> vers les champs forts est caractéristique.

*Structure de IIIa.* Les spectres de masse et de résonance magnétique nucléaire ont confirmé l'addition en 1,5 d'une seconde molécule de méthanol. L'inéquivalence magnétique des protons portés par le carbone 1 et la valeur du couplage observée montre que le groupement methoxy s'est fixé sur ce carbone. Le couplage H<sub>D</sub>-CH<sub>3</sub>

TABLEAU I  
 DONNÉES RMN  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , ppm) ET IR

Composé	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{C}=\text{O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{H}_\text{A})$	$\delta(\text{H}_\text{B})$	$\delta(\text{H}_\text{C})$	$\delta(\text{OCH}_3)$	$\delta(\text{COOCH}_3)$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{H}_\text{D})$
Ia	2020		5.3 <sup>c</sup>	1.85	1.85				1.92	
	1940-1930 <sup>h</sup>									
Ib	2000		4.6 <sup>a</sup>	1.5	1.5				1.8	
	1945 <sup>h</sup>									
IIa	1975	1700	5.26 <sup>a</sup>	3.06	1.26	2.3		3.73	1.93	
	1915 <sup>h</sup>									
IIb	1960 <sup>h</sup>	1710	4.45 <sup>c</sup>	2.1	0.4		4.7		1.9 <sup>e</sup>	
IIIa	1970	1685	5.3 <sup>a,4</sup>	3.4	1.9	4.16	4.6		1.6 <sup>f</sup>	6.84
	1980 <sup>h</sup>			4.40 <sup>c</sup>	3.42 <sup>e</sup>		3.38	3.40	1.92 <sup>e</sup>	
IIIb	1960 <sup>h</sup>	1690	4.5 <sup>b</sup>	4 <sup>e</sup>	1.6 <sup>a</sup>	4.85	3.1	3.6	2	5.4
IVa	2090		5.7 <sup>b</sup>							
IVb	2050 <sup>c</sup>		5.8 <sup>b</sup>	3.3	3.3	6.9			2.2	
Va			5.7, 5.8 <sup>b</sup>							
Vb	2065 <sup>f</sup>	1733	5.4 <sup>d</sup>	4.2	3.9	6.5		4	2.1	6.5
VI	2010, 1955 <sup>h</sup>		4.8 <sup>a</sup>	3.05	3.05	6.3			2	

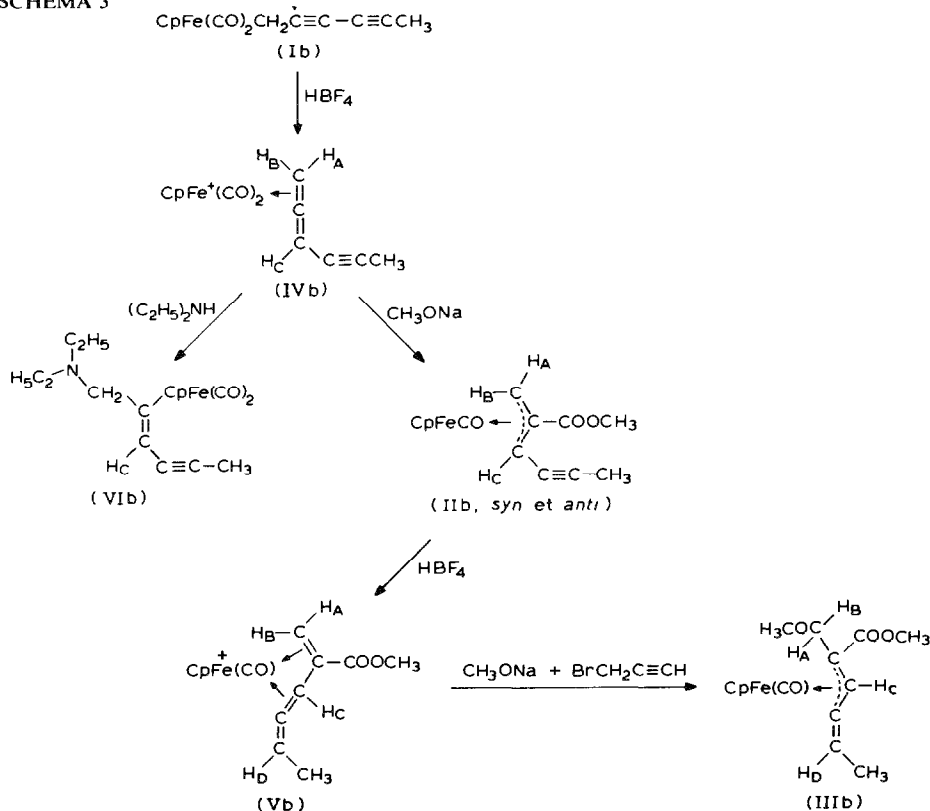
<sup>a</sup> Solvant  $\text{CDCl}_3$ , <sup>b</sup> Solvant  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ , <sup>c</sup>  $J(\text{H}_\text{A}-\text{H}_\text{B})$  10 Hz, <sup>d</sup> solvant  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ , <sup>e</sup> Complexe *syn*, <sup>f</sup> Complexe *anti*, <sup>g</sup>  $J(\text{H}_\text{A}-\text{H}_\text{B})$  10 Hz,  $J(\text{H}_\text{C}-\text{H}_\text{D})$  2.7 Hz;  $J(\text{H}_\text{D}-\text{CH}_3)$  6.8 Hz;  $J(\text{H}_\text{C}-\text{CH}_3)$  2.2 Hz. <sup>h</sup> Solvant  $\text{CHCl}_3$ , <sup>i</sup> Solvant  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , <sup>j</sup> Solvant  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , <sup>k</sup> Enregistré a 250 MHz (spectro CAMECA)

montre que le proton du méthanol s'est additionné en 5. Giering et al. [7] ont obtenu un complexe dinucléaire du fer de structure analogue VIII:  $\eta^3\text{-CH}_3\text{OCH}_2\text{CFp}\equiv\text{C}(\text{CO}_2\text{CH}_3)\equiv\text{CH}_2\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{Fe}$  dont les données spectroscopiques permettent de confirmer cette attribution ( $\text{Fp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2$ ).

### Complexes du fer (Schéma 3)

L'obtention des composés  $\eta^3$ -allyliques IIa et IIIa est possible pour les complexes

SCHEMA 3



du molybdène par trois voies différentes. La voie 1 ne nécessitant pas la synthèse de complexes cationiques, est toujours la plus intéressante. Dans le cas du fer, par contre, la fixation de la première et de la deuxième molécule de méthanol exige au préalable une protonation suivie d'une addition de méthylate de sodium. Les composés ainsi obtenus IIb et IIIb sont similaires à ceux du molybdène. Leurs données spectroscopiques (Tableau 1) sont compatibles avec les structures attribuées. Pour IIb il faut cependant noter la présence de deux isomères *syn* et *anti*. Comme précédemment c'est le déplacement chimique du  $\text{CH}_3$  qui a permis cette attribution [11]. L'isomère *syn* est présent majoritairement à 68%. La protonation des complexes neutres IIb et IIIb donne les complexes cationiques stables IVb et Vb que l'on fait réagir sur l'ion méthylate. On observe toutefois que le passage de Vb à IIIb nécessite une catalyse par le bromure de propargyle. La diéthylamine s'additionne sur le complexe cationique IVb en position 1 pour donner le complexe neutre VIb.

*Structure de IVb.* La complexation du coordinat allène-yne en position C(1)–C(2) pour ce complexe cationique, a été établie à partir des valeurs observées pour les déplacements chimiques des protons H<sub>A</sub> et H<sub>B</sub> (Tableau 1).

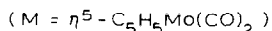
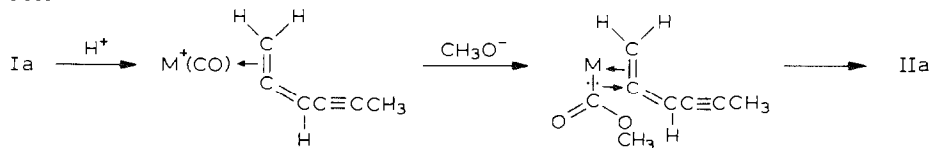
*Structure de Vb.* Nous avons dans ce cas un complexe cationique dont nous n'avons pas trouvé d'équivalent structural dans la littérature. Le déplacement des fréquences d'absorption  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  et  $\nu(\text{C}=\text{O})$  vers les fortes énergies par rapport au complexe neutre ainsi que la position de résonance du cyclopentadiényle en RMN nous permettent d'attribuer une structure cationique à ce complexe (Tableau 1). La structure diénique ainsi que les sites de complexation sont confirmés par les déplacements chimiques des protons éthyléniques.

## Discussion

### Obtention des composés IIa et IIIa

Le complexe diacétylénique Ia du molybdène additionne une molécule de méthanol pour former le composé  $\eta^3$ -allylique IIa. Le mécanisme proposé (Schéma 4) suppose

SCHEMA 4

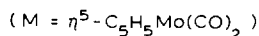
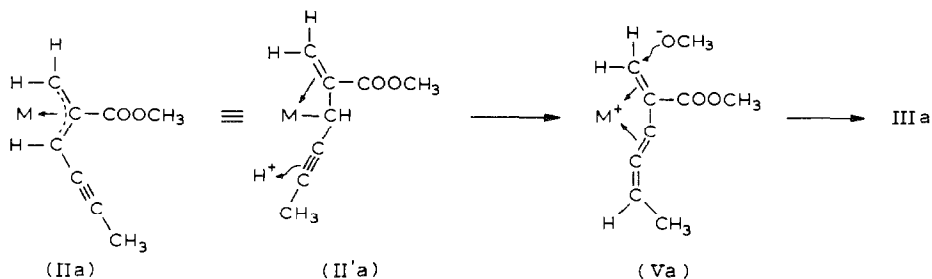


le passage par un intermédiaire cationique qui rend le métal électropositif et favorise ainsi l'attaque du méthylate sur un carbonyle. Le coordinat  $\eta^1$ -carbométhoxy peut alors migrer sur le carbone central allénique pour conduire à IIa.

Pour expliquer l'addition d'une seconde molécule de méthanol avec fixation d'un proton sur le carbone 5, il est utile d'écrire le composé IIa sous la forme trihapto ( $\sigma, \pi$ ) II'a (Schéma 5). Cela nous permet de mettre en évidence une structure  $\eta^1$ -propargylique susceptible de se protoner en position habituelle pour donner Va. L'attaque de l'ion méthylate peut alors se faire soit sur la chaîne soit sur un coordinat carbonyle. Dans ce dernier cas une seconde réaction d'alcoycarbonylation aurait été observée; cette dernière hypothèse est éliminée à partir du spectre IR du composé obtenu. L'attaque directe du méthylate sur la chaîne est donc retenue. Elle se fait préférentiellement sur le carbone 1. Pour l'intermédiaire  $\eta^4$ -diénique, seules les additions sur le carbone central allénique C(4) ou sur le carbone primaire C(1) peuvent être retenues a priori. L'attaque sur le carbone primaire est favorisée car le carbonyle du groupement ester est en position conjuguée avec la double liaison C(1)–C(2) (effet mésomère électro-attracteur).

Les différents essais effectués jusqu'à présent afin d'isoler les intermédiaires  $\eta^2$ -alléniques cationiques par protonation directe s'étaient avérés infructueux; la possibilité d'obtenir une réaction d'alcoycarbonylation plus facile en remplaçant un coordinat carbonyle par une phosphine [12] avait été remarquée et donnée à l'appui d'un intermédiaire cationique ainsi stabilisé.

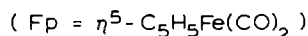
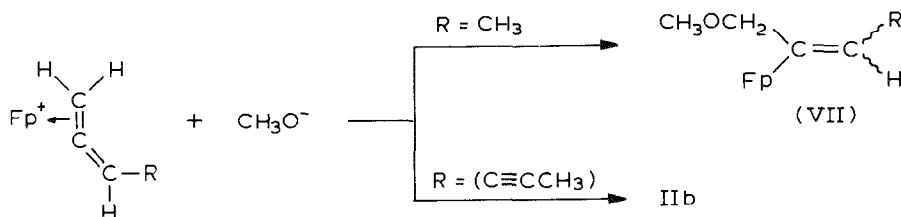
Nous avons pu confirmer le mécanisme réactionnel proposé en synthétisant tous les intermédiaires cationiques et en faisant réagir le méthylate de sodium sur ces derniers. Dans le cas du molybdène, les complexes cationiques bien qu'isolés, sont



SCHEMA 5

difficiles à caractériser, cependant les complexes cationiques analogues du fer, plus stables, permettent une étude complète par résonance magnétique nucléaire et infra-rouge.

La réaction du méthylate de sodium sur un complexe allénique du fer donne le plus fréquemment une addition directe sur la chaîne carbonée [7]. Cependant une réaction d'alcoycarbonylation a été observée en utilisant de l'éthylate de sodium [6]. Dans le cas qui nous intéresse, l'attaque du méthylate se fait sur un coordinat carbonyle pour conduire au seul complexe IIb, à l'exclusion d'un complexe du type VII attendu (Schéma 6).



SCHEMA 6

Nous avons toutefois observé que l'addition nucléophile de la diéthylamine sur IVb se fait bien sur le carbone 1 et conduit au composé VIb analogue à VII (Schéma 3).

Nous rapprochons ces résultats de ceux obtenus pour des complexes cumuléniques [7,5]. Dans le cas du fer, la réaction d'alcoycarbonylation semble donc favorisée lorsque l'on se trouve en présence d'un système plus conjugué.

#### Catalyse par le bromure de propargyle

L'emploi du bromure de propargyle s'est déjà avéré intéressant pour accélérer ou orienter des réactions d'alcoycarbonylation. Nous avons donc décidé de l'utiliser pour favoriser la formation du complexe IIa qui s'effectuait avec de faibles rendements. Tout en ayant facilité cette réaction, nous avons également mis en évidence la formation d'un nouveau complexe IIIa. Dans le cas du molybdène, le bromure de propargyle a ainsi rendu possible l'addition de la deuxième molécule de méthanol (voie 1).

Dans le cas du fer, ce bromure permet la réaction du méthylate de sodium sur le

cationique Vb. En effet, sans catalyseur, cette addition se fait avec un rendement faible (2 à 3%).

Etant donnée la faible acidité de ce catalyseur et sa faible fonctionnalité, il nous semble difficile de bien préciser son rôle dans cette réaction bien qu'il ait un effet expérimental remarquable. Une simple comparaison des cas où l'utilisation du bromure de propargyle est nécessaire pour les diverses réactions étudiées nous a permis de montrer qu'il facilite généralement la deuxième étape des mécanismes réactionnels, c'est à dire l'addition nucléophile de l'ion méthylate sur un complexe déjà protoné. Cette étape doit donc se faire relativement plus lentement que celle de la protonation.

D'une manière générale, il a été observé que pour les additions nucléophiles sur des complexes cationiques  $\eta^2$ -éthyléniques ou  $\eta^3$ -allyliques, les anions délocalisés du type malonate d'éthyle sodé réagissent toujours mieux que les ions méthylates [13]. Le bromure de propargyle peut donc vraisemblablement intervenir par association avec le méthylate ou plutôt avec le centre métallique dont il modifierait les effets électroniques pour faciliter cette étape.

## Conclusion

Les complexes diacétyléniques conjugués ont été jusqu'à présent assez peu étudiés. Nous avons montré ici différentes possibilités réactionnelles pour des composés  $\eta^1$ -diacétyléniques du molybdène et du fer. Nous avons particulièrement étudié une double réaction du méthanol: alcoxycarbonylation dans un premier temps, suivie d'une addition 1,5 sur la chaîne carbonée.

Le mécanisme de ces réactions a pu être précisé et justifié grâce à la synthèse des complexes cationiques intermédiaires.

Les nouveaux complexes obtenus possèdent une structure  $\eta^3$ -allylique fonctionnalisée et d'autres réactions sont possibles à partir de ces structures: par exemple des additions nucléophiles stéréospécifiques bien étudiées dans le cas de complexe  $\eta^3$ -allyle du molybdène [14] suivies de la décomplexation du ligande organique  $\eta^2$ -lié. C'est ce type d'étude que nous poursuivons actuellement.

## Partie expérimentale

Les synthèses organométalliques sont effectuées sous atmosphère inerte. Les solvants utilisés sont soigneusement désaérés et séchés. Les spectres RMN ont été faits sur un appareil Perkin-Elmer R24A, 60 MHz. Pour les chromatographies sur colonne l'alumine Merck (force II-III réf. 1097) est utilisée. Les spectres de masse ont été enregistrés sur un Riber R-10-10 généralement à 70 eV et à température ambiante.

*Chloro-1 hexadiyne-2,4.* L'alcool est obtenu par réaction de couplage diacétylénique entre le bromo-1 propyne-1 et le propargylole selon réf. 15. Cet alcool est ensuite chloré par  $\text{SOCl}_2$ .

*$\eta^5$ -Cyclopentadienyl  $\eta^1$ -hexadiyne-2,4 yl tricarbonyl molybdène (Ia).* L'anion du molybdène  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3^-$  est préparé en ajoutant 2.64 g de molybdène hexacarbonyle sur un mélange de 0.28 g de sodium pulvérisé, 1.5 ml de cyclopentadiène fraîchement distillé et 60 ml de THF. Cette solution est chauffée au reflux durant 15 h. Après avoir ajouté 1.2 g de  $\text{ClCH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CCH}_3$  à  $-10^\circ\text{C}$ , le mélange est agité



4 h jusqu'à disparition complète du sodé. Le produit brut est chromatographié sur alumine. L'élution par un mélange ether/pentane 30/70 donne une huile ambrée avec un rendement de 57%.

(I) Réaction directe du méthanol sur le complexe  $\sigma$  du molybdène Ia

$\eta^5$ -Cyclopentadienyl  $\eta^1$ -hexadiyne-2,4 yl dicarbonyl fer (Ib). 1.77 g ( $10^{-2}$  mole) de dimère métallique [ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Fe(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> est ajouté à un amalgame mercure-sodium (90 g/1 g) dans 100 ml de THF. Après 3 h d'agitation la solution est filtrée puis refroidie à  $-20^\circ\text{C}$ . On ajoute 1.2 g de ClCH<sub>2</sub>C≡C-C≡CCH<sub>3</sub> à  $-20^\circ\text{C}$ , une heure après le retour à température ordinaire la réaction est complète. Ib est purifié par chromatographie sur alumine (élution par un mélange ether/pentane 25/75) Rdt. 56% (huile ambrée).

$\eta^5$ -Cyclopentadienyl ( $\eta^3$ -1,2,3 carbométhoxy-2 hexène-2 yne-4 yl) dicarbonyl molybdène (IIa). 0.65 g de complexe Ia est agité à  $50^\circ\text{C}$  durant 24 h en présence de 100 ml de méthanol, après évaporation du méthanol le mélange Ia + IIa est séparé par chromatographie sur alumine (élution ether/pentane 75/25). IIa est obtenu sous forme de cristaux jaunes (rendement 60%; F  $105^\circ\text{C}$ ;  $M^+ / e$   $^{98}\text{Mo}$ : 356;  $M - \text{CO}$ : 328;  $M - 2\text{CO}$ : 300;  $M - 2\text{CO} - \text{CH}_3\text{OH}$ : 268).

$\eta^5$ -Cyclopentadienyl ( $\eta^3$ -2,3,4 carbométhoxy-2 méthoxy-1 hexadiène -3,4 yl) dicarbonyl molybdène (IIIa). 0.65 g de Ia en solution dans 100 ml de méthanol et 0.24 g de bromure de propargyle sont chauffés à  $50^\circ\text{C}$  pendant 2 h. Le solvant est évaporé, l'huile brute obtenue est chromatographiée sur alumine, après élution sont isolés: 0.08 g de Ia 0.3 g de IIa et 0.21 g de IIIa (rendement: 27%; F  $125^\circ\text{C}$ ;  $M^+ / e$   $^{98}\text{Mo}$  388;  $M - \text{CO}$ : 360;  $M - 2\text{CO}$ : 332; ( $M - 2\text{CO} - \text{CH}_3\text{OH}$ ): 300).

(II) Préparation des complexes cationiques.

Mode opératoire général.  $5 \times 10^{-3}$  mole de complexe neutre du fer ou du molybdène (Ia, IIa, Ib, IIb) est mis en solution dans 20 ml d'éther anhydre refroidi à  $-40^\circ\text{C}$ . On ajoute le complexe HBF<sub>4</sub>/éther à 54% dans l'éther en quantité stoechiométrique. Après une lente remontée à température ambiante, le complexe cationique est filtré, lavé 3 fois à l'éther puis évaporé à sec. Des cristaux sont obtenus avec un rendement de l'ordre de 50% dans le cas du fer et de l'ordre de 60% dans le cas du molybdène.

Tétrafluoroborate de [ $\eta^2$ -1,2 hexadiène-1,2 yne-4 yl) tricarbonyl molybdène] (IVa). Aucune recristallisation n'est possible dans ce cas, le complexe étant très peu stable en solution. Les spectres RMN et IR enregistrés sur des produits bruts permettent uniquement de confirmer la structure cationique de ce complexe.

Tétrafluoroborate de [ $\eta^5$ -cyclopentadienyl ( $\eta^4$ -1,2,3,4 carbométhoxy-2 hexatriène-1,3,4 yl) dicarbonyl molybdène] (Va). Le mode opératoire général sur IIa donne un complexe cationique obtenu sous forme de cristaux jaunes se décomposant rapidement. Les mêmes difficultés que précédemment sont rencontrées pour la purification et l'enregistrement des spectres RMN et IR.

Tétrafluoroborate de [ $\eta^5$ -cyclopentadienyl ( $\eta^2$ -1,2 hexadiène-1,2 yne-4 yl) dicarbonyl fer] (Vb). Ce complexe cationique a pu être recristallisé à  $-10^\circ\text{C}$  dans un mélange acétone/éther. Le composé ainsi obtenu est suffisamment stable pour être identifié par résonance magnétique nucléaire et par infra-rouge.

Tétrafluoroborate de [ $\eta^5$ -cyclopentadienyl ( $\eta^4$ -1,2,3,4 carbométhoxy-2 hexatriène-1,3,4 yl) carbonyl fer] (Vb). Par recristallisation dans un mélange acétone/éther à

– 10 °C des critaux blanc-beiges stables à température ambiante sont obtenus. Les spectres RMN et IR doivent toutefois être enregistrés dans le nitro-méthane, ce complexe se décomposant rapidement dans l'acétone (3 min à 37 °C).

(III) Réaction de nucléophiles sur les complexes cationiques.

*Addition de l'ion méthylate.* Mode opératoire général:  $10^{-2}$  mole de méthylate de sodium dans 100 ml de méthanol préalablement refroidi au maximum est ajoutée sur  $5 \times 10^{-3}$  mole du cationique IVa, IVb, Va ou Vb refroidi sous forme cristalline à – 70 °C. Le mélange est agité 1 h. Après retour à température ambiante et évaporation du méthanol, le produit brut est extrait à l'éther.

*Obtention de IIa.* Ce complexe est obtenu en faisant réagir  $\text{CH}_3\text{O}^-$  sur le cationique IVa. Il faut cependant noter la formation simultanée du complexe IIIa. Ces deux composés sont séparés par chromatographie sur alumine.

*Obtention de IIIa.* L'ion méthylate réagit sur Va pour donner IIIa avec un rendement de 75%. La réaction de  $\text{CH}_3\text{O}^-$  sur IVa permet également d'obtenir ce complexe avec un rendement de 30% par rapport au cationique de départ.

$\eta^5$ -Cyclopentadiényl ( $\eta^3$ -1,2,3 carbomethoxy-2 hexène-2 yne-4 yl) carbonyl fer (IIb). L'ion méthylate dans le méthanol réagit sur IVb pour former le composé IIb avec un mélange des deux isomères *syn* et *anti* dans les proportions respectives 62% et 38% (Tableau 1). Ces isomères n'ont pas pu être séparés par chromatographie (rendement 62%;  $M^+ / e$ : 286;  $M - \text{CO}$ : 258).

$\eta^5$ -Cyclopentadiényl ( $\eta^3$ -2,3,4 carbomethoxy-2 methoxy-1 hexadiène-3,4 yl) carbonyl fer (IIIb). Ce complexe est obtenu par réaction de  $\text{CH}_3\text{O}^-$  sur Vb. Sans catalyseur le rendement ne dépasse pas 2%. La réaction s'effectue en présence d'une quantité stoechiométrique de bromure de propargyle: le rendement en complexe IIIb est alors de 47% (huile ambrée;  $M^+ / e$ : 318;  $M - \text{CO}$ : 290;  $M - \text{CO} - \text{CH}_3\text{OH}$ : 258)

$\eta^5$ -Cyclopentadiényl ( $\eta^1$ -2 diethylamine-1 hexène-2 yne-4 yl) dicarbonyl fer (VIb). 10 ml de diethylamine anhydre refroidie au maximum sont ajoutés sur le complexe cationique IVb cristallisé et préalablement refroidi. Après 30 min d'agitation et retour à température ambiante, l'excès de diethylamine est évaporé et le composé brut est purifié par chromatographie sur alumine (eluant ether) (huile ambrée; rendement 56%).

## Bibliographie

- 1 G.P. Chiusoli, Acc. Chem. Res., (1973) 422
- 2 J. Tsuji, Acc. Chem. Res., (1969) 144.
- 3 J.L. Roustan, C. Charrier, J.Y. Merour, J. Benaïm et C. Gianotti, J. Organomet. Chem., 38 (1972) C37.
- 4 C. Charrier, J. Collin, J.Y. Merour et J.L. Roustan, J. Organomet. Chem., 162 (1978) 57
- 5 J. Benaïm et F. Giulieri, J. Organomet. Chem., 165 (1979) C28.
- 6 D.W. Lichtenberg and A. Wojcicki, J. Organomet. Chem., 94 (1975) 311.
- 7 T.E. Bauch et W.P. Giering, J. Organometal. Chem. 144 (1978) 335
- 8 J. Benaïm et F. Guilieri, J. Organomet. Chem., 202 (1980) C9.
- 9 T.E. Bauch et W.P. Giering, J. Organomet. Chem., 114 (1976) 165
- 10 J.Y. Merour, C. Charrier, J. Benaïm, J.L. Roustan et Y. Coumereuc J. Organomet. Chem., 39 (1972) 321.
- 11 J.L. Roustan, J.Y. Merour, C. Charrier, J. Benaïm et P. Cadiot, J. Organomet. Chem. 168 (1979) 61
- 12 J. Collin, thèse Paris, 1977.
- 13 (a) P. Lennon, A.M. Rosan et M. Rosenblum, J. Am. Chem. Soc., 99 (1977) 8426, (b) R.D. Adams, D.F. Chodosh, J.W. Faller et A.M. Rosan, *ibid.*, 101 (1979) 2570; (c) B.M. Trost, Acc. Chem. Res., 13 (1980) 385.
- 14 J.W. Faller et K.H. Chao, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 3893.
- 15 W. Chodkiewicz Ann. Chem., 2 (1957) 819.