

## COMPLEXES CATIONIQUES

### $\eta^3$ -1',2,3-[(METHYLENE-2 $\gamma$ -BUTYROLACTONE)-YL-3]-( $\eta^5$ -CYCLOPENTADIENYL)CARBONYLNITROSYL MOLYBDENE: SYNTHÈSE ET ÉTUDES DES ADDITIONS NUCLEOPHIQUES STERÉOSELECTIVES

C. BENAMOU et J. BENAIM

*UER Sciences et Techniques, Université de Toulon, et du VAR, 83130 La Garde (France)*

(Reçu le 25 juillet 1984)

#### Summary

Compound  $(\eta^3\text{-CH}_2\overline{\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{Mo}$  is obtained when a carbonyl ligand of the molybdenum complex  $(\eta^3\text{-CH}_2\overline{\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}$  is replaced by the isoelectronic nitrosyl cation. In a polar solvent containing the *exo-endo* conformers of  $\eta^3$ -1',2,3-(2 $\gamma$ -methylenebutyrolacton-3-yl)( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)dicarbonyl molybdenum (I), the reaction is stereoselective and proceeds with conformational interconversion.

The relative *exo-endo* ratios of I and II have been evaluated by NMR spectroscopy at low temperature. The kinetic conformer II(*endo*), predominant at low temperature, is the only one that reacts towards nucleophiles. No reaction is observed with the thermodynamic compound II(*exo*). In all the cases studied, the nucleophilic attack occurs on the methylene carbon atom of the  $\eta^3$ -lactone ligand and yields  $\eta^2$ -olefinic nitrosyl complexes. Isolation of only one diastereoisomer confirms the stereospecificity of this addition step. For the neutral  $\eta^2$ -olefinic complex, a conformational equilibrium has been studied by NMR spectroscopy at low temperature: the ratios of the rotamers about the metal-olefin bond varies with solvent polarity. Oxidation by cerium ions of the  $\eta^2$ -olefinic molybdenum complexes yielding the free organic ligand has been achieved.

#### Résumé

La substitution d'un coordinaat carbonyle par un cation nitrosyle isoélectronique sur le mélange des deux conformères *endo* et *exo* du complexe  $\eta^3$ -1',2,3-[(méthylène-2 $\gamma$ -butyrolactone)yl-3]( $\eta^5$ -cyclopentadiényl)dicarbonyl molybdène (I) conduit au complexe cationique du titre II. Cette réaction est stéréosélective et a lieu avec interconversion conformationnelle. L'étude RMN a permis de déterminer les proportions relatives des conformères *endo-exo* des composés I et II en fonction de la

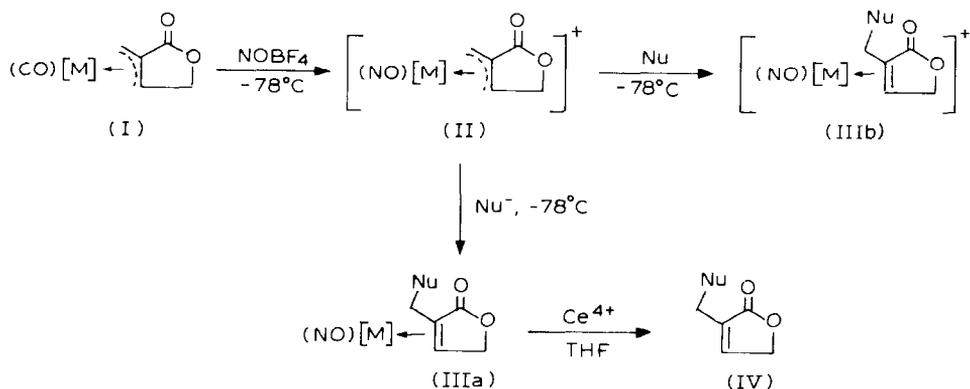
température. Le conformère II(*exo*) est le produit thermodynamique. Seul, le produit cinétique II(*endo*) obtenu majoritairement à basse température est réactif vis à vis de divers agents nucléophiles. Dans tous les cas étudiés, le nucléophile s'additionne sur le carbone méthylénique du coordinat  $\eta^3$ -lactone pour donner des complexes nitrosyles à structure  $\eta^2$ -oléfinique V à XIV. L'obtention d'un seul diastéréoisomère pour ces complexes implique la stéréospécificité de ces additions. Dans le cas du complexe  $\eta^2$ -oléfinique neutre IX ( $\text{Nu} = \text{H}^-$ ), l'étude RMN à basse température met en évidence un équilibre conformationnel: les proportions relatives des deux rotamères autour de la liaison métal-oléfine varient avec la polarité du solvant. L'oxydation par des ions cériques des complexes  $\eta^2$ -lactone du molybdène permet la récupération de la molécule organique dans de bonnes conditions.

## Introduction

Au cours de l'étude de la réactivité de complexes bifonctionnels yne-ols du molybdène, nous avons décrit une nouvelle voie d'accès aux  $\alpha$ -méthylène lactones  $\eta^3$ -liées à partir de chlorhydrines acétyléniques [1]. Nous poursuivons ce travail par une recherche des possibilités de réactions et de décomplexation du coordinat  $\eta^3$ -lactone. Dans les complexes de métaux de transition, la formation d'une liaison carbone-carbone par addition d'un nucléophile sur un fragment insaturé est une réaction largement étudiée en particulier dans un but de synthèses organiques. Par exemple, dans les complexes du fer [2], l'attaque régiosélective du coordinat  $\eta^2$ -éthylène est aussi stéréospécifique. Elle est facilitée quand le métal central est rendu cationique et dans le cas de nucléophiles à charges délocalisées comme un anion malonate ou une énamine. De la même manière, diverses oléfines ont été synthétisées à partir de complexes  $\eta^3$ -allylpalladium [3]. L'utilisation de dérivés  $\eta^3$ -crotyl-molybdène a permis à Faller et coll. [4] de préciser certains mécanismes réactionnels et de réaliser des synthèses asymétriques intéressantes.

Le Schéma 1 résume notre approche du problème à partir du complexe  $\eta^3$ -1',2,3-[(méthylène-2- $\gamma$ -butyrolactone)yl-3]( $\eta^5$ -cyclopentadiényl)dicarbonylmolybdène (I). Par addition de tétrafluoroborate de nitrosyle, on obtient le complexe cationique II qui réagit avec certains nucléophiles pour donner un composé  $\eta^2$ -oléfinique neutre IIIa ou cationique IIIb. L'oxydation de IIIa par les ions cériques libère ensuite la lactone IV.

SCHEMA 1.  $[\text{M}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{Mo}$ .



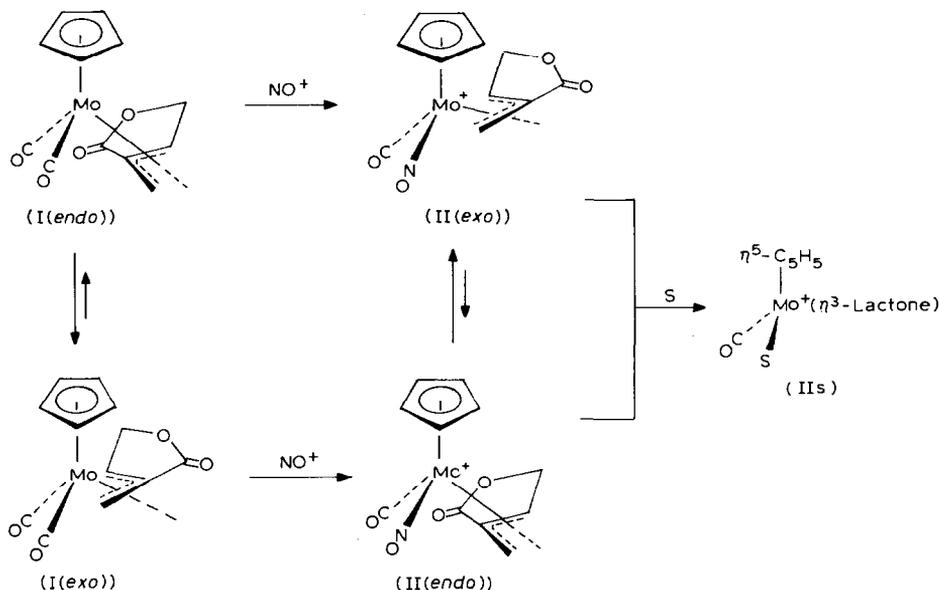
## Résultats et discussion

### 1. Formation de complexes nitrosyles

Il existe diverses méthodes permettant de rendre cationique le complexe dicarbonylé I. Par exemple, l'action du tétrafluoroborate de triphényl-carbonium sur un complexe neutre  $\eta^3$ -allyl-molybdène provoque l'arrachement d'un ion hydrure et la formation d'un dérivé cationique  $\eta^4$ -butadiène coordonné [5]. La substitution d'un coordinat carbonyle par un cation nitrosyle isoélectronique pour le mélange des deux conformères *endo* et *exo* du complexe neutre I présente l'avantage d'augmenter la réactivité du complexe devenu cationique vis à vis des agents nucléophiles, sans modifier le coordinat  $\eta^3$ -lactone. Le réactif utilisé dans cette nitrosylation est un sel à anion peu nucléophile comme  $\text{NOBF}_4$  ou  $\text{NOPF}_6$ .

En milieu apolaire, le conformère I(*exo*), thermodynamiquement le plus stable est majoritaire à 80% (Schéma 2).

SCHEMA 2. [S] = solvant polaire.



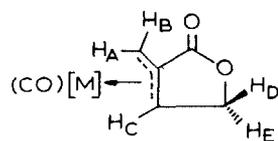
Dans un solvant plus polaire, la proportion de l'isomère I(*endo*) minoritaire peut atteindre 50%. Ce mélange réagit sur une quantité stoechiométrique de  $\text{NOBF}_4$  à  $-78^\circ\text{C}$ . La mise en évidence du ou des isomères cationiques II formés est assez délicate. En effet, la plupart des composés nitrosylés organiques et des complexes cationiques nitrosylés sont le plus souvent hygroscopiques et réactifs [6]. Le cation nitrosyle ( $\text{NO}^+$ ) est un meilleur accepteur d'électrons  $\pi$  que le coordinat carbonyle qu'il remplace. Cet effet électronique accroît la labilité du deuxième carbonyle lié au molybdène. L'étude RMN à basse température met en évidence l'échange rapide de ce carbonyle avec le solvant polaire  $\text{CD}_3\text{CN}$ . Le complexe II(S) :  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NO})(\text{CD}_3\text{CN})\text{Mo}(\eta^3\text{-lactone})]^+ \text{BF}_4^-$  ainsi formé est caractérisé par la résonance

des protons cyclopentadiényles à 6.45 ppm (Schéma 3). Dans les conditions expérimentales choisies (solvant mixte:  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , solution concentrée, basse température), nous avons pu également estimer, par RMN, les proportions relatives des conformères. Les protons cyclopentadiényles résonant à 6.18 et 6.16 ppm ont été respectivement attribués en accord avec les résultats de la littérature [6] aux conformères II(*endo*) (produit cinétique) et II(*exo*) (produit thermodynamique).

Expérimentalement, nous avons observé que le complexe cationique obtenu après purification, sous forme d'une poudre jaune pâle, a toujours la structure II(*exo*). L'étude spectroscopique complète de ce conformère est ainsi facilitée (Tableau 1). La comparaison des spectres RMN des complexes I(*exo*) et II(*exo*) montre un déplacement chimique de tous les pics du cationique vers les champs faibles. De même, le spectre IR de l'isomère II(*exo*) présente les bandes d'absorption caractéristiques  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  et  $\nu(\text{C}=\text{O})$  plus hautes en énergie que celles du complexe neutre de départ ainsi que la bande  $\nu(\text{N}\equiv\text{O})$  attendue.

Pour mettre en évidence la formation, en fonction du temps, des complexes II(*endo*), II(*exo*) et IIs, nous avons suivi, à basse température, l'évolution des intensités relatives des pics cyclopentadiényles du mélange réactionnel, avant purification (Schéma 3 et Fig. 1). A partir d'un mélange équimoléculaire I(*endo*)/I(*exo*) (spectre a), on obtient initialement le complexe II(*endo*) majoritaire (b). Dans le spectre suivant (c), on note la transformation du complexe II(*endo*) en II(*exo*) et l'apparition de IIs. Après trente minutes, le produit cinétique a totalement disparu. Ces résultats montrent que la constante de vitesse  $k_1$  qui conduit initialement au complexe cationique II(*endo*) doit être nettement supérieure à la constante de vitesse  $k'_1$ . Dans le cas présent, l'hypothèse d'une interconversion conformationnelle au cours de la réaction de substitution de (CO) par ( $\text{NO}^+$ ) [4a] a été admise.

TABLEAU 1

DONNEES SPECTROSCOPIQUES IR ET RMN- $^1\text{H}$  DES COMPLEXES I ET II:(I, [M] =  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{MoCO}$ ; II, [M] =  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}^+\text{NO}$ )

Complexes	IR( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup>			RMN $\delta$ (ppm) <sup>b</sup>					Rdt(%) <sup>c</sup>	
	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{N}\equiv\text{O})$	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$	H(A)	H(B)	H(C)	H(D)		H(E)
I( <i>exo</i> )	1940,1860	1750		5.25	1.45	3.31	3.57	4.59	5.16	64 <sup>e</sup>
I( <i>endo</i> )	1940,1860	1750		5.36	2.32	3.48	4.28	4.78	5.11	
II( <i>endo</i> )	2090	1785	1705	6.18 <sup>d</sup>						60
II( <i>exo</i> )	2090	1785	1705	6.16	2.80	3.52	5.10	6.11	6.66	

<sup>a</sup> Spectres IR sur Perkin-Elmer 257 avec S =  $\text{CHCl}_3$  pour I et S =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour II: avec cuves à parois  $\text{CaF}_2$ . <sup>b</sup> Spectres RMN sur Bruker 80 MHz avec S =  $\text{CDCl}_3$  pour I et S =  $\text{CD}_3\text{CN}$  pour II, référence interne TMS. <sup>c</sup> Rendements calculés à partir de la chlorhydrine pour I, de  $\text{NOBF}_4$  pour II. <sup>d</sup> Spectre RMN enregistré à basse température au cours de la transformation II(*endo*)  $\rightarrow$  II(*exo*). <sup>e</sup> 80% pour l'isomère *exo* dans  $\text{CDCl}_3$ .

Nous savons que le complexe neutre de départ est le siège d'un équilibre conformationnel rapide [1] analogue à celui rencontré dans d'autres complexes  $\eta^3$ -allyliques du molybdène [7]. Par contre, le Schéma 3 montre bien que l'équilibre des complexes cationiques  $\text{II}(endo) \rightleftharpoons \text{II}(exo)$  est lent à s'établir.

Le composé de départ possède un centre chiral au niveau du coordinat  $\alpha$ -méthylène  $\eta^3$ -lactone. La substitution du carbonyle par un cation nitrosyle crée un deuxième centre chiral au niveau du métal. Les complexes cationiques  $\text{II}(endo)$  ou  $\text{II}(exo)$  peuvent donc exister sous la forme de deux diastéréoisomères. D'après les résultats spectroscopiques observés, il y a formation d'un seul diastéréoisomère. La réaction de  $\text{NO}^+$  sur le complexe  $\text{I}(exo)$  qui est le plus réactif, se fait donc de manière totalement stéréospécifique. Seule, une étude radio-cristallographique permettrait de préciser le sens d'introduction de  $\text{NO}^+$  et de l'interpréter sur des bases stériques ou électroniques.

## 2. Additions nucléophiles (Tableau 2)

Il existe trois catégories de nucléophiles susceptibles de s'ajouter sur le coordinat  $\alpha$ -méthylène  $\eta^3$ -lactone. Ceux sont des anions du type malonate, des anions à charge non délocalisée: ion hydruure par exemple, et des molécules neutres: énamines, phosphines ou phosphites.

SCHEMA 3. \*  $\text{III}'$  = diastéréoisomère de  $\text{III}$  non observé.

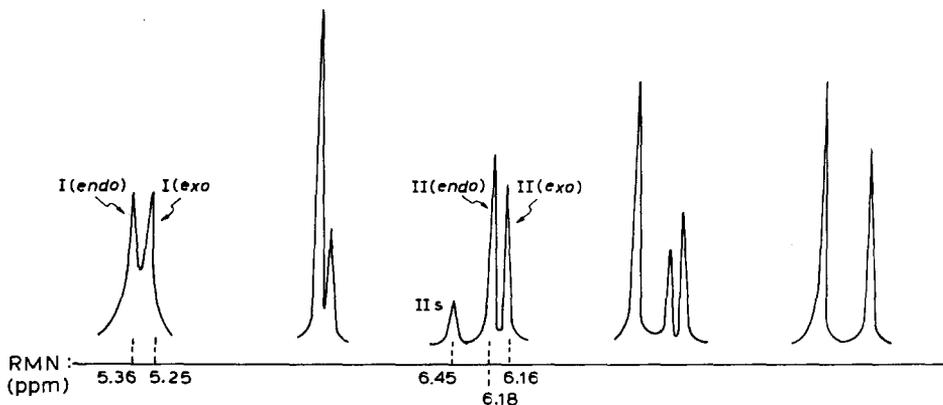
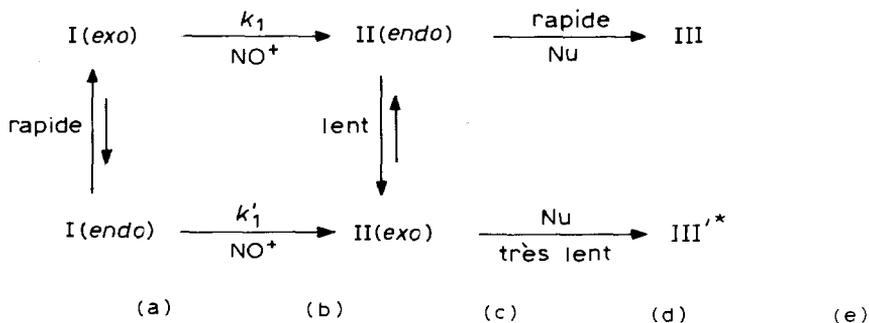


Fig. 1. Complexes I et II: RMN- $^1\text{H}$  à basse température ( $-30^\circ\text{C}$ ). Spectre a: protons cyclopentadiényles  $\text{I}(endo)$  et  $\text{I}(exo)$  du complexe de départ. Spectres b à e: évolution des protons cyclopentadiényles  $\text{II}(endo)$ ,  $\text{II}(exo)$  et  $\text{II}(s)$ . Solvant:  $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (50/50).

La mise en évidence des complexes  $\eta^2$ -oléfiniques neutres ou cationiques formés dépend de conditions expérimentales bien définies. De façon générale, l'attaque du nucléophile est favorisée à très basse température ( $-78^\circ\text{C}$ ), en milieu peu polaire et très concentré.

La variation importante des rendements semble dépendre de la nature du nucléophile utilisé mais aussi de la proportion relative en complexe cationique II(*endo*). Nous avons pu vérifier que dans les conditions expérimentales choisies, le conformère II(*exo*) isolé ne donne pas de réaction (Schéma 3).

L'anion malonate d'éthyle, stabilisé par une charge fortement délocalisée donne de bons résultats. Mais il est à priori difficile d'expliquer les plus mauvais rendements dans le cas du malonate de méthyle ainsi que des autres anions doublement activés. L'ion hydrure est généralement peu favorable à ce type d'addition sauf quand il est employé sous forme de cyanoborohydrure de sodium. L'interprétation de ces résultats est possible si l'on retient l'hypothèse déjà proposée [4g] selon laquelle le nucléophile peut catalyser la transformation II(*endo*)  $\rightarrow$  II(*exo*). Dans les conditions expérimentales utilisées: réactifs en suspension, la concentration en nucléophile dissous peut alors devenir un facteur limitant. La structure des complexes  $\eta^2$ -oléfiniques a été déterminée par analyses spectroscopiques. En infra-rouge,

TABLEAU 2

RENDEMENTS ET DONNEES SPECTROSCOPIQUES IR ET RMN- $^1\text{H}$  DES COMPLEXES  $\eta^2$ -OLEFINIQUES NEUTRES OU CATIONIQUES

Nucléophiles Nu <sup>-</sup> et Nu	Rdt.(%)	IR (cm <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>			RMN (ppm) <sup>b</sup>	Complexes
		$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{N}\equiv\text{O})$	$\delta(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$	
$[\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2]^-$	70	2015	1750	1665	5.60 et 5.80 <sup>c</sup>	V
$[\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2]^-$	30	2020	1760	1665	5.50 et 5.65	VI
$[\text{CH}(\text{CN})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)]^-$	<sup>c</sup>	2010	1750	1660	5.75	VII
$[\text{CH}(\text{CN})_2]^-$	<sup>c</sup>	2020	1740	1660	5.70	VIII
$[\text{BH}_3\text{CN}]^-$	50	2010	1740	1640	5.58 et 5.69 <sup>c</sup>	IX
$[\text{CH}_3\text{O}]^-$	<sup>c</sup>	2010	1740	1650	5.75	X
	<sup>c,d</sup>	2010	1740, 1710	1650	5.75	XI
	<sup>c,d</sup>	2010	1750, 1710	1650	5.50 et 5.70 <sup>c</sup>	XII
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	<sup>c</sup>	2020	1730	1660	5.5 et 5.8 <sup>c</sup>	XIII
$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	<sup>c</sup>	2010	1750	1650	5.80	XIV

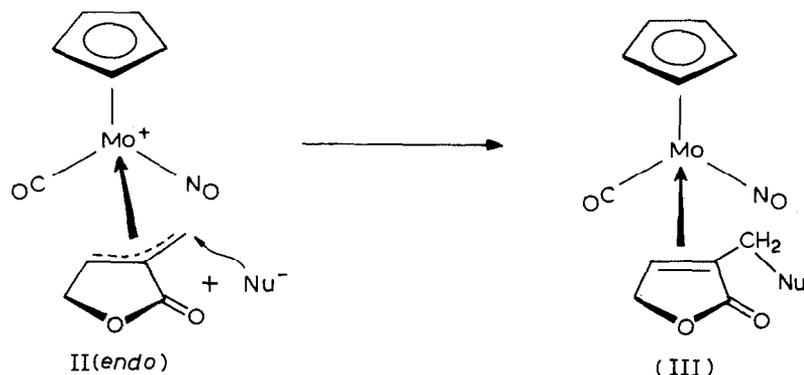
<sup>a</sup> Spectres IR réalisés dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . <sup>b</sup> Spectres RMN réalisés dans  $\text{CDCl}_3$ , référence interne TMS.

<sup>c</sup> Rendements compris entre 5 et 10% en suivant le même mode opératoire général. <sup>d</sup> Spectres obtenus après hydrolyse du produit d'addition (èneammonium transformé en cétone). <sup>e</sup> Isomères de rotation métal-double liaison.

les complexes neutres V à X présentent les trois bandes d'absorption caractéristiques  $\nu(\text{N}\equiv\text{O})$ ,  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  et  $\nu(\text{C}=\text{O})$  plus basses en énergie que celles du complexe cationique II. L'étude RMN du proton en variation de température montre qu'il existe une isomérisation de rotation métal–double liaison identique à celle observée pour d'autres complexes  $\eta^2$ -oléfiniques [8]. Par exemple, dans le cas du complexe IX ( $\text{Nu} = \text{H}^-$ ), la température de coalescence de l'équilibre conformationnel est de 333 K, dans  $\text{CDCl}_3$ . A 37°C, dans deux solvants de polarité différente  $\text{CDCl}_3$  et  $\text{CD}_3\text{CN}$  purs ou en mélange les proportions relatives des deux rotamères présents à l'équilibre varient (Tableau 3).

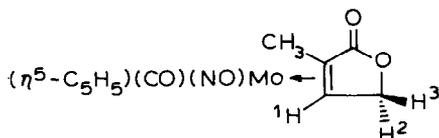
Cette étude RMN permet de confirmer l'hypothèse selon laquelle le nucléophile attaque toujours le carbone  $\alpha$ -méthylène du coordinat  $\eta^3$ -lactone: c'est le carbone le moins encombré (Schéma 4). Dans tous les cas, l'obtention d'un seul diastéréoisomère en équilibre conformationnel a permis de confirmer la stéréospécificité de l'étape d'addition nucléophile. Mais, la stéréochimie des composés III reste à déterminer.

SCHEMA 4



*Additions de nucléophiles neutres.* Dans ce cas, les produits résultent également d'une attaque stéréosélective sur le coordinat  $\alpha$ -méthylène  $\eta^3$ -lactone. Les complexes  $\eta^2$ -oléfiniques correspondants sont cationiques. Les composés XI et XII sont obtenus

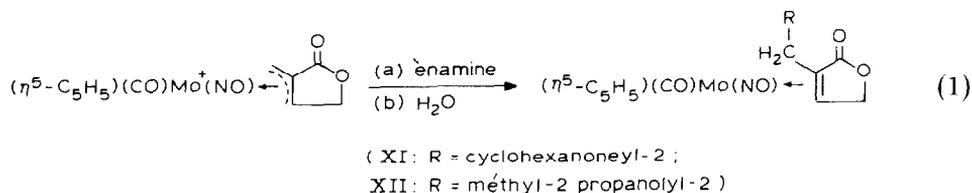
TABLEAU 3  
EFFETS DE SOLVANT SUR LE COMPLEXE IX



Solvant	RMN- <sup>1</sup> H $\delta$ (ppm) <sup>a</sup>					Conformères (%)
	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$	H(1)	H(2)	H(3)	CH <sub>3</sub>	
CDCl <sub>3</sub>	5.58	4.94(q) <sup>b</sup>	4.45(d) <sup>b</sup>	4.60(d) <sup>b</sup>	1.66(s)	65
	5.69	5.05(q)	4.04(d)	5.58(d)	1.98(s)	35
CD <sub>3</sub> CN	5.74	4.86(q)	4.45(d)	4.63(d)	1.56(s)	98

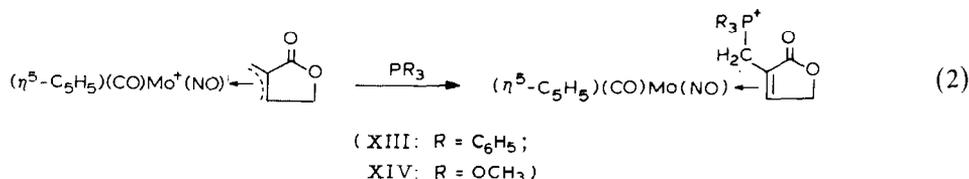
<sup>a</sup> Spectres RMN-<sup>1</sup>H réalisés sur un KAMEKA 250 MHz, référence interne, TMS. s, singlet; d, doublet; q, quadruplet. <sup>b</sup>  $J(\text{H}(1)\text{-H}(2))$  12 Hz;  $J(\text{H}(2)\text{-H}(3))$  3.8 Hz.

par addition d'une énamine suivie d'une hydrolyse. Le sel d'énammionium intermédiaire n'a pas été isolé (réaction 1).



Leur structure est analogue à celle des complexes  $\eta^2$ -oléfiniques précédents. En infra-rouge, ils possèdent une bande d'absorption  $\nu(\text{C}=\text{O})$  supplémentaire à  $1710 \text{ cm}^{-1}$ .

Les complexes XIII et XIV sont respectivement obtenus par addition de la triphénylphosphine et du triméthylphosphite (réaction 2). La comparaison de leurs spectres infra-rouge avec ceux de sels analogues [6b] a permis de retenir, pour ce type de complexes une structure d'ions phosphoniums.



En conclusion, dans toutes les additions nucléophiles étudiées, c'est la présence d'un coordinat nitrosyle d'une électronégativité différente de celle du carbonyle qui permet le contrôle de la stéréochimie d'attaque. Le nucléophile doit se fixer sur le carbone méthylénique. Et son sens d'introduction sur le cation II(*endo*) est fonction de facteurs électroniques.

### 3. Décomplexations

La décomplexation de coordinats  $\eta^3$ -liés par oxydation est généralement difficile à réaliser. Elle donne fréquemment des dimères. Nous avons pu le vérifier dans le cas du complexe I de départ. Par contre, pour les complexes  $\eta^2$ -lactone du molybdène, l'oxydation par des ions cériques Ce<sup>4+</sup> dans le THF permet la récupération de la molécule organique dans de bonnes conditions (Schéma 1). Les structures de  $\gamma$ -butyrolactones correspondantes ont été déterminées par chromatographie gaz couplée à la masse.

### Partie expérimentale

Les synthèses organiques sont toutes effectuées sous argon. Les solvants utilisés sont parfaitement anhydres et dégazés. Les spectres RMN-<sup>1</sup>H ont été enregistrés sur Perkin-Elmer R24A, 60 MHz ou sur Bruker 80 MHz. Le plus souvent, les réactions sont suivies par infra-rouge (Perkin-Elmer 257). L'utilisation de cellules à parois de CaF<sub>2</sub> s'est avérée utile car elle permet d'éviter l'échange possible du coordinat carbonyle avec Cl<sup>-</sup> ou Br<sup>-</sup> [6a]. Les chromatographies des complexes neutres sont

réalisées sur colonne d'alumine Merck (force II-III réf. 1097). Les spectres de masse obtenus en utilisant la technique du couplage avec la CPV ont été enregistrés sur un Ribier R-10-10, à température ambiante (colonne capillaire sil-5).

$\eta^3$ -1',2,3[(méthylène-2 $\gamma$ -butyrolactone)yl-3]( $\eta^5$ -cyclopentadiényl)dicarbonylmolybdène (I)

L'anion du molybdène [ $(\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> est obtenu à partir de 10 mmol de molybdène hexacarbonyle (2.64 g) et d'une solution fraîchement préparée dans 60 ml de THF de cyclopentadiénylsodium (0.28 g de sodium et 1.5 ml de cyclopentadiène dépolymérisé). Après 10 h à reflux du THF, on ajoute à cette solution, à -10°C, une quantité stoechiométrique de chloro-4 butyne-2 ol (1.05 g). Après retour à température ambiante, la formation du complexe  $\eta^1$ -propargylique ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>MoCH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>2</sub>OH est suivie par infra-rouge. La réaction est complète après 12 h. Le THF est évaporé. On ajoute ensuite au résidu du dichlorométhane. Après filtration rapide et évaporation du solvant, on recueille une huile ambrée qui contient déjà un peu de complexe I. A ce stade, la cyclisation en lactone est provoquée, soit par un chauffage à 50°C dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, soit par chromatographie sur alumine. La deuxième méthode donne généralement de meilleurs rendements. Le complexe dimère [ $(\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> est élué en tête par un mélange éther/pentane 50/50. Les complexes neutres  $\sigma$ -ynol et I sont retenus au sommet. L'isomérisation du complexe  $\sigma$  en complexe lactone a lieu au cours de l'éluition au dichlorométhane. Une deuxième chromatographie (éluition pentane) permet d'obtenir des cristaux jaunes de complexe I pur.

Tetrafluoroborate de  $\eta^3$ -1',2,3[(méthylène-2 $\gamma$ -butyrolactone)yl-3]( $\eta^5$ -cyclopentadiényl)monocarbonylmononitrosylmolybdène (II)

*Obtention de l'isomère II(endo) (produit cinétique)*: Pendant tout le mode opératoire, la température doit être soigneusement maintenue entre -78°C et -50°C. 3 mmol (0.94 g) de complexe neutre I est dissous dans 5 ml de solvant mixte CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 50/50 préalablement refroidi (solution 1). La solution 2 est une suspension de 3 mmol (0.35 g) de NOBF<sub>4</sub> anhydre dans 5 ml du même solvant mixte. Puis, cette solution est ajoutée par petites fractions sur la première. La dégagement gazeux observé permet de suivre la substitution du carbonyle par le coordinat nitrosyle (durée 2 h). A ce mélange est ajouté 2 ml d'éther refroidi, ce qui provoque une précipitation partielle du complexe cationique. L'évaporation des solvants a lieu à froid et sous vide. Le résidu jaune obtenu est ensuite dissous dans un mélange CD<sub>3</sub>CN/CDCl<sub>2</sub> 50/50 de manière à identifier le produit cinétique II(endo) de la réaction, par IR et par RMN, à basse température (Schéma 3).

N.B.: Les additions nucléophiles seront toutes réalisées sur le complexe II(endo) majoritaire préparé dans les conditions ci-dessus et avant purification.

*Obtention de l'isomère II(exo) (produit thermodynamique)*: Après évaporation du solvant mixte, le mélange II(endo)/II(exo) que nous venons de préparer est versé très rapidement dans 200 ml d'éther refroidi. On note immédiatement la floculation d'un complexe cationique jaune pâle; on laisse la précipitation se poursuivre durant 12 h à -30°C. Le complexe neutre I et le tétrafluoroborate de nitrosyle qui n'ont pas réagi sont éliminés par plusieurs lavages à l'éther refroidi. Le complexe II(exo) est obtenu pur sous forme d'une poudre jaune pâle après recristallisation rapide dans un mélange acétone/éther.

### Additions nucléophiles

*Mode opératoire général.* Le complexe cationique II(*endo*) est mis en suspension dans du THF refroidi à  $-78^{\circ}\text{C}$ . Une quantité de nucléophile calculée pour un rendement maximal en II(*endo*) (donc en réalité, en léger excès) est ajoutée progressivement à la suspension précédente. L'addition est suivie en infra-rouge, par des prélèvements périodiques. A la fin de la réaction, (10 à 15 h à température ambiante), le solvant est évaporé et le résidu obtenu est purifié par chromatographie sur alumine (élution éther/pentane 50/50).

Exemple 1: Complexe IX. 3 mmol de  $\text{NaBH}_3\text{CN}$  anhydre (0.19 g) sont additionnés sur le complexe cationique II(*endo* majoritaire) en suspension dans 2 ml de THF. La formation du produit d'addition dure 15 h. Après évaporation du solvant, le spectre IR du produit brut présente dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  des bandes d'absorption situées à 2010, 1740 et  $1640\text{ cm}^{-1}$ . Après purification par chromatographie sur colonne, IX est obtenu sous forme de cristaux jaunes brillants.

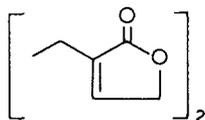
Exemple 2: Complexe XI. L'énamine de la cyclohexanone et de la pyrrolidine est préparée selon le procédé habituel. On ajoute à basse température 3 mmol de *N*-cyclohexénylpyrrolidine (0.45 g) sur le mélange brut II(*endo* majoritaire) en suspension dans 2 ml environ de THF. Après 2 h à  $-78^{\circ}\text{C}$ , on laisse cette solution revenir à température ambiante, sous agitation magnétique pendant 10 h. Le spectre IR d'un échantillon prélevé dans le mélange réactionnel confirme la formation du sel d'énammonium. Ce dernier n'est pas isolé. Après évaporation du THF, il est hydrolysé en milieu acide tamponné. Le complexe XI séché puis chromatographié sur colonne est obtenue sous forme d'huile ambrée.

### Décomplexations

*Mode opératoire général.* Une quantité stoechiométrique de  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6$  anhydre est ajoutée dans une solution du complexe  $\eta^2$ -oléfinique (V à XIV) dans le THF. Ce mélange est chauffé, à  $50^{\circ}\text{C}$ . La fin de la réaction est déterminée par infra-rouge. Le produit brut filtré et concentré est analysé par CPV couplée à la masse.

Exemple 1: méthyl-2 butène-2 olide-4 à partir du complexe IX. Le mode opératoire général est appliqué au complexe IX. Le résultat obtenu par CPV couplée à la masse montre un produit majoritaire correspondant à une masse de 98 g. Son pic CPV a été comparé à celui de la  $\delta$ -valérolactone correspondante. Le rendement chromatographique et  $\gamma$ -lactone est de 80%.

Exemple 2: oxydation cérique du complexe I. Le mode opératoire général a également été appliqué au complexe dicarbonylé I. Le résultat obtenu par CPV couplée à la masse montre un produit majoritaire correspondant à une masse de 194 et attribué au dimère du coordinat  $\eta^3$ -lactone.



### Bibliographie

- 1 J. Benaïm et F. Giulieri, *J. Organomet. Chem.*, 165 (1979) C28.
- 2 P. Lennon, A.M. Rosan et M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 8426 et réf. citées.

- 3 (a) J. Tsuji, H. Takahashi, M. Morikama, *Tétrahedron Lett.*, (1965) 4387; *Acc. Chem. Res.*, 2 (1969) 144; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46 (1973) 1896; (b) B.M. Trost et T.R. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4730 et réf. citées.
- 4 (a) J.W. Faller et A.M. Rosan, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3388; *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 295 (1977) 186; (b) B.E.R. Schilling, R. Hoffmann et J.W. Faller, *J. ibid.*, 101 (1979) 592; (c) R.D. Adams, D.F. Chodosh, J.W. Faller et A.M. Rosan, *ibid.*, 101 (1979) 2570; (d) J.W. Faller, D.F. Chodosh et D. Katahira, *J. Organomet. Chem.* 187 (1980) 227; (e) J.W. Faller et Y. Shvo, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5396; (f) J.W. Faller, Y. Shvo, K.H. Chao et H.H. Murray, *J. Organomet. Chem.*, 226 (1982) 251; (g) J.W. Faller et K.H. Chao, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3893.
- 5 J.Y. Merour, C. Charrier, J. Benaïm, J.L. Roustan et D. Commereuc, *J. Organomet. Chem.*, 39 (1972) 321.
- 6 (a) R.P. Stewart et G.T. Moore, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2699; (b) J.A. Mc Cleverty et A.J. Murray, *J. Organomet. Chem.*, 149 (1978) C29.
- 7 J.W. Faller, Chin-Chin Chen, M.J. Mattina et A. Jakubowski, *J. Organomet. Chem.*, 52 (1973) 361.
- 8 J.W. Faller et B.V. Johnson, *J. Organomet. Chem.*, 88 (1975) 101.