

Isomerisation de diènes-1,5 fonctionnalisés par le fer pentacarbonyle

J. Rodriguez, P. Brun et B. Waegell

*Laboratoire de Stéréochimie associé au CNRS, L.A.S.C.O., Université d'Aix-Marseille,
Avenue Escadrille Normandie Nièmen, Boîte 532, 13397, Marseille Cédex 13 (France)*

(Reçu le 27 mai 1988)

Abstract

A series of various, fonctionalized 4-vinylcyclohexene derivatives, substituted with electron-withdrawing or -donating groups on the exocyclic double bond, have been isomerized by pentacarbonyliron, under thermodynamic control with heating, into a mixture of conjugated cyclohexadiene tricarbonyliron complexes, of which the 2-substituted derivative is the predominant. When ferrous chloride is used as the co-catalyst, the isomerisation proceeds under kinetic control to give the 1-substituted cyclohexadienetricarbonyliron complex as the major derivative. Reaction mechanisms, have been proposed for these isomerisation processes, which provide a new selective route to such derivatives. The formation of η^4 -1,4-cyclohexadienetri-carbonyl complexes as intermediates has been excluded, and it is shown that the thermal isomerisation proceeds via η^2 -complexes that are formed by successive 1,3-hydrogen shifts.

Résumé

Différents dérivés vinyl-4 cyclohexéniques substitués par divers substituants électrodonneurs ou électroattracteurs sur la double liaison extracyclique ont été isomérisés avec du fer pentacarbonyle dans des conditions de contrôle thermodynamique. On obtient ainsi un mélange de complexes cyclohexadiène-1,3 fer tricarbonyle, où le dérivé substitué en position 2 est prédominant. Lorsque du chlorure ferreux est utilisé en tant que cocatalyseur, l'isomérisation se fait sous contrôle cinétique donnant le complexe cyclohexadiène-1,3 fer tricarbonyle substitué en position 1 comme produit majeur.

Nous proposons un mécanisme pour ces processus d'isomérisation qui permettent d'accéder sélectivement à ce type de dérivés.

L'intervention d'un complexe η^4 -cyclohexadiène-1,4 fer tricarbonyle comme intermédiaire réactionnel a pu être rejetée et il est démontré que l'isomérisation thermique se fait par une succession de migrations-1,3 d'hydrogène.

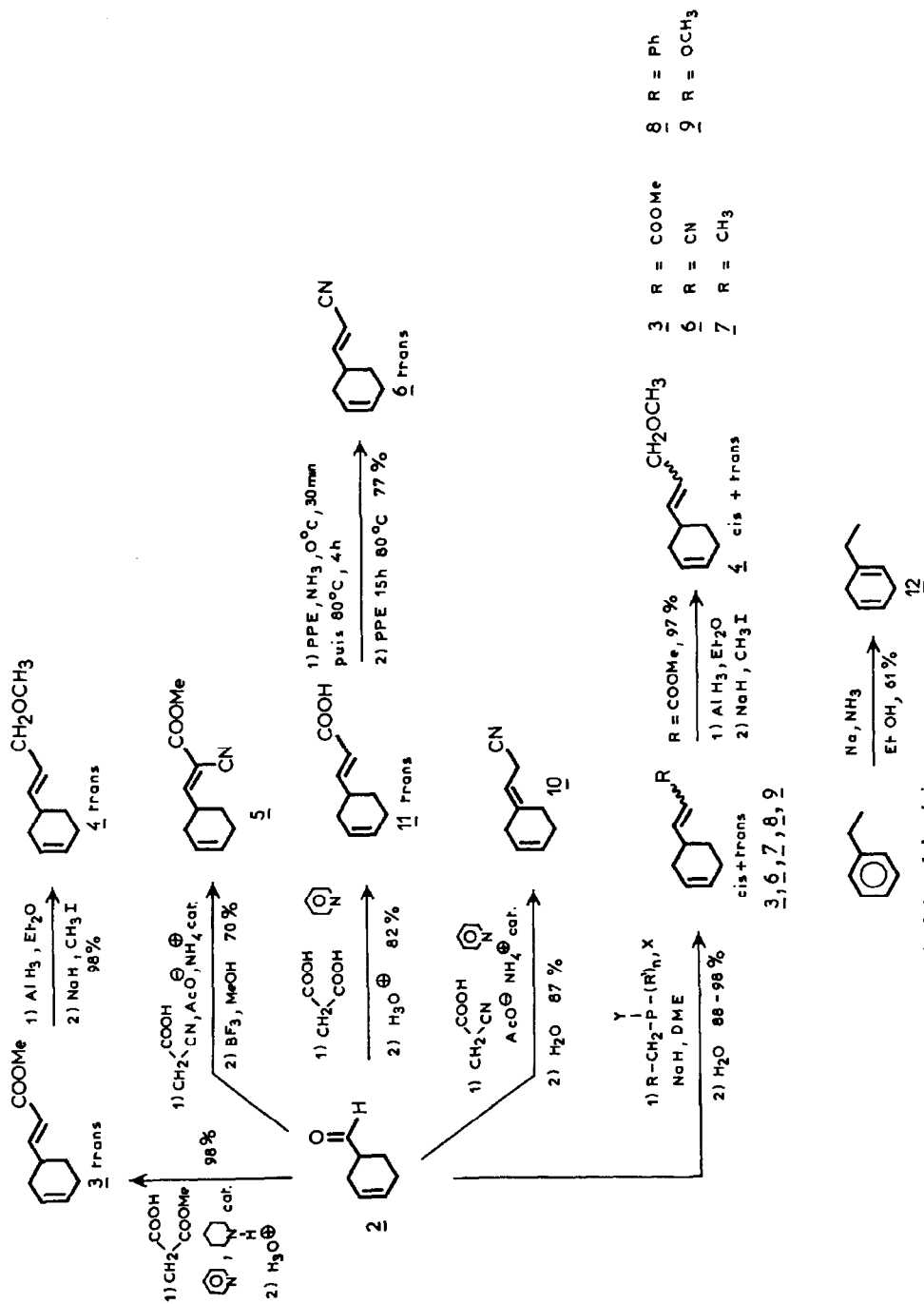


Schéma 4. Préparation des substrats vinyl-4 cyclohexéniques.

L'étude du comportement des complexes diéniques substitués en 1 ou 2 permet de proposer un mécanisme général d'isomérisation thermique qui exclut l'intervention de complexes η^4 -cyclohexadiène-1,4 du fer, en accord avec les résultats décrits en série non substitués [16].

Résultats

(a) Synthèse des produits de départ

Le Schéma 4 décrit la préparation d'une part des dérivés vinyl-4 cyclohexéniques et d'autre part des diènes **12** [17] et **10** [18] à partir respectivement de l'éthyl benzène et du cyclohexène-3 carboxaldéhyde commercial. Les diènes-1,3 qui ont servi à l'identification des complexes extracycliques sont préparés selon le Schéma 5.

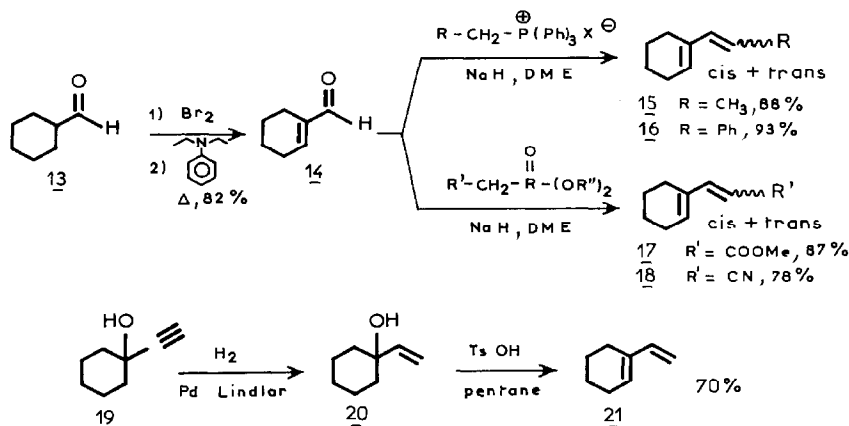


Schéma 5. Préparation des diènes conjugués.

Nous avons préparé les complexes de type η^4 -vinyl-1 cyclohexène fer tricarbonyle [20] (échantillons de référence) comme indiqué dans le Schéma 6.

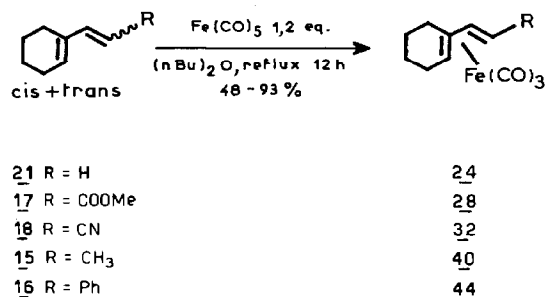


Schéma 6. Préparation des complexes vinyl-1 cyclohexène fer tricarbonyle diversément substitués.

(b) Isomérisation des systèmes vinyl-4 cyclohexéniques

Lorsque les diènes-1,5- sont chauffés au reflux du $(n\text{-Bu})_2\text{O}$ pendant 24 h en présence de 1,2 équivalents de Fe(CO)_5 (Tableau 1, entrées a), les complexes diéniques **23**, **27**, **31**, **35**, **39**, et **43** substitués en position-2 sont obtenus avec des rendements élevés et une bonne sélectivité (opposée à celle observée par McArdle et

Higgings [14b]) lors de l'isomérisation du vinyl-4 cyclohexène 1. Lorsqu'on fait passer un courant d'HCl gazeux dans le mélange réactionnel (conditions *b*, Tableau 1) on observe la formation d'un précipité et une inversion totale de la sélectivité de la réaction (comparer les entrées 1 et 1'). Ce précipité a été identifié par diffractométrie des rayons X comme étant du chlorure ferreux parfaitement stable à l'air et sous forme très divisée ($\phi < 1 \mu$). La surface spécifique qui en résulte semble être à l'origine des propriétés catalytiques observées (vide infra). Lorsque la granulométrie est plus élevée (0.1–0.6 mm) comme cela est le cas des échantillons commerciaux, il faut utiliser au moins un équivalent de FeCl_2 pour observer une activité comparable (entrées 1'' et 1'''). Ce chlorure ferreux préparé indépendamment a une action comparable à celle résultant de l'addition de HCl (comparer les entrées 1' et 2), et possède des propriétés catalytiques qui permettent d'inverser la sélectivité de la réaction d'isomérisation conduisant à la formation majoritaire des complexes substitués en position 1 (entrées 2, 4, 6, 14 et 21, Tableau 1). Cette sélectivité n'est pas inversée dans le cas du diène 8 mais la proportion de l'isomère substitué en position 1 est augmentée (Tableau 1, entrée 16). Les diènes 5 et 9 (entrées 7–10, 17 et 19) ne conduisent pas aux résultats attendus mais sont généralement dégradés en produits non identifiés. Toutefois, chauffé pendant 5 h en présence de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, 9 donne le complexe substitué en 1 comme produit majeur (entrée 18).

Les expériences d'équilibration en milieu acide [21] ou dans des conditions thermiques [22] rapportées dans le Tableau 2 montrent que les complexes substitués en position 2 formés majoritairement sont les produits thermodynamiques. Par conséquent et comme le confirme l'examen du Tableau 3, les complexes substitués en 1 formés lors de l'isomérisation thermique des vinyl-4 cyclohexènes sont nécessairement des produits cinétiques [23] de cette réaction, en équilibre avec les produits thermodynamiques présents en majorité [24]. La distribution des produits

(continué sur la page 350)

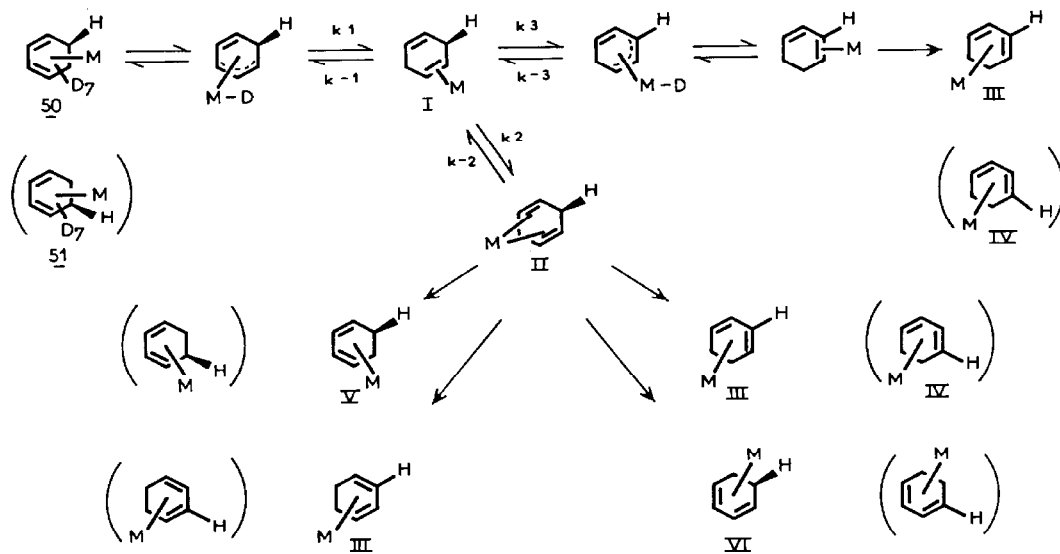
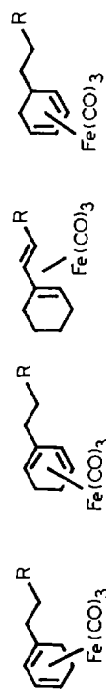


Schéma 7. Mécanisme de l'isomérisation thermique des complexes cyclohexadiènes-1,3 fer tricarbylène non substitués d'après Karel, Brookart et Aumann. Les produits entre parenthèses correspondent à l'évolution de l'énantiomère 51.

Tableau 1

Résultats obtenus lors de l'isomérisation thermique de diènes non conjugués par le fer pentacarbonyle sous contrôle cinétique ou thermodynamique

Entrées	R	Produits de départ	Rendements		Produits obtenus (proportions)			
			Conditions	%	B	C	A	
1	H	1	a, 24 h	90	21(1.16)	23(8.75)	24(0.09)	25(-)
1'	H	1	b, 24 h	35	22(7.10)	23(2.60)	24(0.30)	35(-)
1''	H	1	c, 24 h	84	22(2.80)	23(6.20)	24(1.00)	25(-)
1'''	H	1	c, 24 h	80	22(5.30)	23(3.20)	24(1.50)	25(-)
2	H	1	d, 24 h	91	22(5.90)	23(3.90)	24(0.20)	25(-)
3	COOMe	3	a, 24 h	76	26(1.50)	27(8.50)	28	29(-)
4	COOMe	3	d, 24 h	77	26(7.00)	27(3.00)	28	29(-)
5	CH ₃ OCH ₃	4	a, 24 h	78	34(2.50)	35(7.50)	36(-)	37(-)
6	CH ₂ COCH ₃	4	d, 24 h	91	34(7.00)	35(3.00)	36(-)	37(-)
7		5	a, 24 h	-	Produit de départ dégradé			
8		5	b, 24 h	-	Produit de départ dégradé			



9		5	a, 5 h	-	Produit de départ dégradé		
10		5	d, 24 h	-	Produit de départ dégradé		
11	CN	6	a, 24 h	60	30(1.80)	31(7.40)	32(0.80)
12	CN	6	d, 24 h	86	30(3.90)	31(5.40)	32(0.70)
13	CH ₃	7	a, 24 h	61	38(2.00)	39(5.00)	40(3.00)
14	CH ₃	7	d, 24 h	87	38(4.70)	39(2.50)	40(2.80)
15	Ph	8	a, 24 h	61	42(1.40)	43(5.80)	44(2.40)
16	Ph	8	d, 24 h	76	42(2.10)	43(4.90)	44(3.00)
17	OCH ₃	9	a, 24 h	-	Produit de départ dégradé		
18	OCH ₃	9	a, 5 h	11	46(5.40)	47(3.60)	48(1.00)
19	OCH ₃	9	d, 24 h	-	Produit de départ dégradé		
20		10	a, 24 h	91	30(2.00)	31(8.00)	32(-)
21		10	d, 24 h	85	30(8.00)	31(2.00)	32(-)
22		12	a, 24 h	34	22(4.00)	23(5.00)	24(-)
							25(1.0)

^a Diène-1,2 équivalents Fe(CO)₅, reflux du (n-Bu)₂O (30 ml). ^b On fait passer un courant d'HCl gazeux pendant 5 min. dans une solution de diène et de Fe(CO)₅ (1,2 équiv.) dans 30 ml de (n-Bu)₂O avant de porter au reflux. Bien que le rendement soit faible le reliquat est constitué par du produit de départ non transformé. ^c Diène + Fe(CO)₅ (1,2 équiv.) + FeCl₂ (Fluka puriss.), 0.4 équiv. entrée 1'' 1 équiv. entrée 1''' 1 équiv. entrée 1'''' 1 équiv. entrée 1'''''. ^d Diène + Fe(CO)₅ (1,2 équiv.) + FeCl₂ préparé par action de HCl gazeux sur Fe(CO)₅. Pour une concentration de 0.012 m de Fe(CO)₅, dans 30 ml de (n-Bu)₂O, il se forme entre 200 et 500 mg de FeCl₂ (1.6 × 10⁻³ à 4 × 10⁻³ mole) suivant l'amplitude du débit gazeux.

Tableau 2

Isomérisation sous contrôle thermodynamique des complexes diéniques substitués en position 1

Entrées	R	Mélange initial (proportions)	Conditions ^a	Mélange final (proportions)
1	H	22 (6) + 23 (4)	A	22 (0,5) + 23 (9,5)
2	H	22 (6) + 23 (4)	B	22 (1,1) + 23 (8,9)
3	COOMe	26 (7) + 27 (3)	A	26 (1) + 27 (9)
4	COOMe	26 (7) + 27 (3)	B	26 (1,5) + 27 (8,5)
5	CN	30 (8) + 31 (2)	A	30 (1) + 31 (9)
6	CN	30 (8) + 31 (2)	B	30 (2) + 31 (8)
7	CH ₂ OCH ₃	34 (7) + 35 (3)	A	34 (2,5) + 35 (7,5)
8	CH ₂ OCH ₃	34 (7) + 35 (3)	B	34 (2,5) + 35 (7,5)

^a A: 1 g de complexe, 1.5 ml de H₂SO₄ à 95%, sans solvant, température ambiante B: reflux de (n-Bu)₂O pendant 24 h.

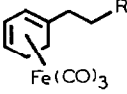
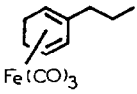
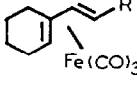
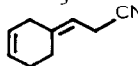
montre que l'isomérisation thermique est sous contrôle thermodynamique. L'examen de la répartition des produits que l'on observe dans les conditions expérimentales *d* (Tableau 1) montre que tout se passe comme si l'addition de FeCl₂ bloquait l'équilibration des produits cinétiques en produits thermodynamiques (Tableau 1, entrées 2, 4, 6, 14 et 21) mais que cette influence est fonction de la polarité du groupe R.

Discussion

Le mécanisme des isomérisations décrites dans le présent travail a fait l'objet de nombreuses controverses [16,25]. Dans le cas des complexes diéniques non-substitués η^4 -(*d*-5 *exo*-H cyclohexadiène-1,3) fer tricarbonyle **50** et **51** qui sont énantiomères (Schéma 7), Karel, Brookart et Aumann [16] observent la formation exclusive des produits III et IV ce qui implique une évolution par des intermédiaires du type η^2 -Fe(CO)₃. Le passage par des intermédiaires symétriques du type η^4 -Fe(CO)₃ précédemment postulés [25] conduirait à un mélange de III, IV, V et VI; c'est à dire à une répartition différente des atomes d'hydrogènes [16].

Tableau 3

Proportions des différents complexes diéniques obtenus après 5 h de reflux

Substrats		Conversion (%)	Produits obtenus (proportions) ^a		
R					
			B	C	A
H	1	16	22 (8)	23 (2)	24 (-)
COOMe	3	20	26 (9,5)	27 (0,5)	28 (-)
CH ₂ OCH ₃	4	18	34 (7)	35 (3)	36 (-)
CH ₃	7	18	38 (4,5)	39 (3)	40 (2,5)
OCH ₃	9	11	46 (5,4)	47 (3,6)	48 (1)
	10	26	30 (5,5)	31 (4,5)	32 (-)

^a Déterminées par chromatographie en phase gazeuse sur colonne OV 1 de 50 m.

Nos résultats démontrent (vide infra) la généralité du mécanisme de Karel, Brookart et Aumann qui s'applique ainsi également aux diènes substitués. Dans ces derniers c'est en fait le substituant qui sert de marqueur, en lieu et place de l'hydrogène dans **50** et **51** (Schéma 7).

Nous avons déjà discuté l'influence du chlorure ferreux sur l'évolution de la réaction d'isomérisation (vide supra et Tableau 1). Ce sel semble intervenir uniquement au niveau des complexes formés, et on peut penser qu'il empêche la formation d'espèces η^2 -Fe(CO)₃ telles que I nécessaires à cette isomérisation (Schéma 7). Par ailleurs des espèces du type η^4 -Fe(CO)₃ n'interviennent pas dans l'équilibre entre le produit cinétique **22** et le produit thermodynamique **23** (vide infra) comme le suggère le blocage de l'équilibration thermique d'un mélange riche en **22** (Schéma 8) par addition de FeCl₂.

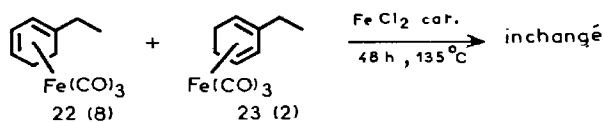


Schéma 8. Inhibition de l'équilibre cinétique-thermodynamique entre **22** et **23**, par des quantités catalytiques de FeCl₂.

Cependant, la présence de complexes extracycliques lors des réactions d'isomérisation des systèmes vinyl-4 cyclohexéniques permet d'envisager l'existence d'un intermédiaire η^4 -diène-1,5 **D** au niveau duquel l'isomérisation de la double liaison intracyclique conduirait au complexe **A** (Schéma 9). Les complexes intracycliques **B** et **C** proviendraient de l'isomérisation de la double liaison extracyclique.

Bien que de tels complexes **D** soient isolables avec le rhodium [26] et le palladium [27], il n'est pas raisonnable ici d'envisager un tel intermédiaire commun **D** qui interviendrait nécessairement dans l'interconversion de **22**, **23** et de **24** ce qui n'est pas observé comme le montre le Schéma 9. En effet lorsqu'on chauffe à 135 °C pendant 24 h un mélange de **24** ($0,82 \times 10^{-3}$ mole) préparé indépendamment et de

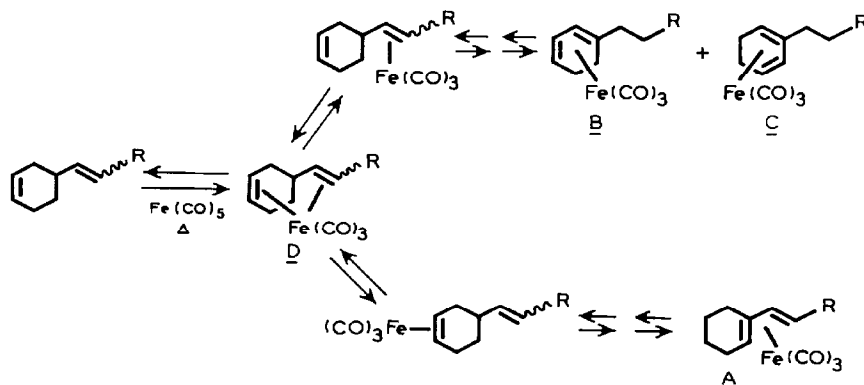


Schéma 9. Formation des différents complexes diéniques par un éventuel intermédiaire η^4 -diène-1,5 **D**.

22 (0.164×10^{-3} mole) et **23** (0.656×10^{-3} mole) on n'observe aucun changement des proportions du mélange (Schéma 10).

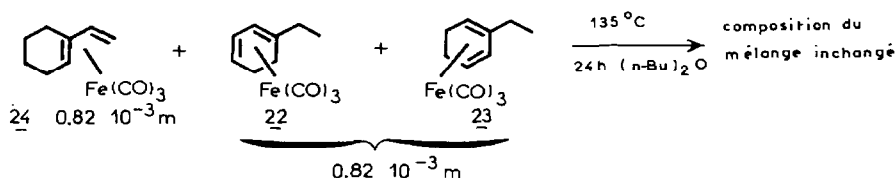


Schéma 10. Réaction d'échange entre le complexe extracyclique **24** et les isomères cinétique **22** et thermodynamique **23**.

Par contre, si on ajoute 1 ml (7.67×10^{-3} mole) de vinyl-4 cyclohexène **1** au mélange précédent, on constate après 24 h de reflux un échange de ligand qui se traduit par une augmentation des proportions relatives des complexes intracycliques **22** et **23** et libération de vinyl-1 cyclohexène **21** (Schéma 11). Ces résultats montrent que les complexes intracycliques **22**, **23** du type B et C et l'isomère extracyclique **24** du type A, sont obtenus par des processus compétitifs et non pas par un intermédiaire commun **D**.

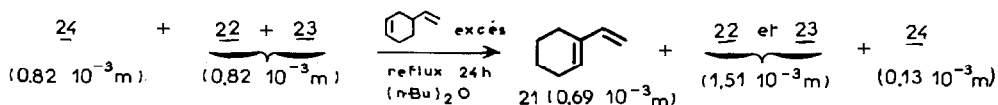


Schéma 11. Réaction d'échange entre les trois complexes **22**, **23**, **24** et le vinyl-4 cyclohexène.

On sait que le benzylidène acetone fer tricarbylène est utilisé comme agent de transfert d'une unité $\text{Fe}(\text{CO})_3$ [10]. Il est donc possible d'envisager un mécanisme réactionnel tel que celui représenté par le Schéma 12 où les doubles liaisons extracycliques les moins substituées se complexent préférentiellement (vide infra).

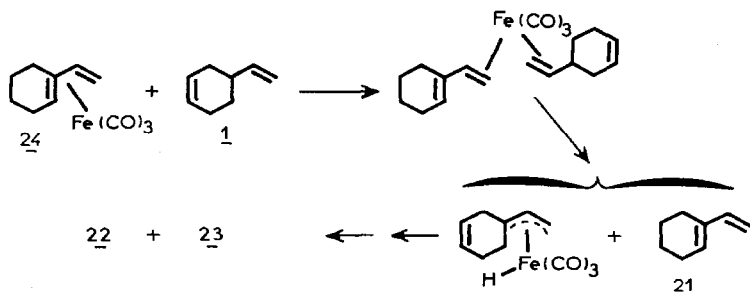


Schéma 12. Mécanisme postulé pour l'isomérisation du vinyl-4 cyclohexène **1** par le vinyl-1 cyclohexène-fer tricarbylène **24**.

Par ailleurs la proportion de complexe extracyclique augmente avec le caractère donneur d'électrons des substituants de la double liaison exocyclique. En effet, avec l'ester **3** (Tableau 1, entrée 3) le complexe extracyclique **28** représente moins de 1%. En revanche, les diènes **7** et **8** qui possèdent tous deux un groupe électrodonneur, conduisent respectivement à **40** et **44** dans des proportions nettement plus élevées

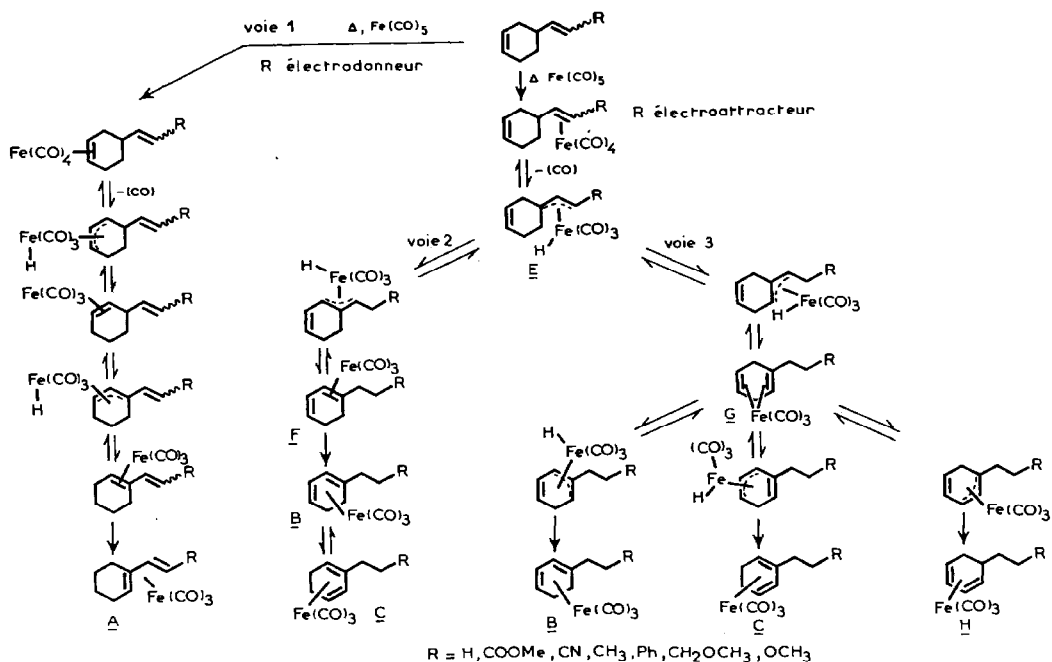


Schéma 13. Différentes voies possibles pour le processus d'isomérisation des systèmes vinyl-4 cyclohexéniques conduisant à la formation de complexes diène-1,3 fer tricarbonyle.

(entrées 13 et 15) que celles de **24**, obtenu à partir du vinyl-4 cyclohexène **1** (entrée 1) ou celles de **32** dérivant du nitrile **6** (entrée 11). Bien que le rendement soit faible, les 10% de **48** peuvent être obtenus à partir de **9** en 5 h au lieu de 24 h (entrée 18, Tableau 1). Ces résultats mettent en évidence l'influence du caractère électronique du substituant de la double liaison extracyclique, lors de la formation des différents complexes diéniques. En effet il est connu que la liaison métal-oléfine est d'autant plus stabilisée (rétrodonation efficace) que la densité électronique de l'oléfine est faible [29,30]. Il n'est donc pas étonnant que le nitrile **10** dont la double liaison extracyclique est moins pauvre en électrons, puisque non conjuguée, ne donne pas le dérivé extracyclique **32** (entrée 20, Tableau 1). D'une façon générale la double liaison la plus pauvre en électrons se complexent donc sélectivement pour donner les différents produits de la réaction par une suite d'intermédiaires π -allyl-hydrure de fer [28].

Trois chemins réactionnels sont envisageables (Schéma 13). La voie 1 qui fait intervenir la complexation de la double liaison endocyclique plus pauvre en électrons devient le processus compétitif lorsque R est électrodonneur conduisant à la formation de quantités significatives de complexes extracycliques A. La complexation sélective de la double liaison extracyclique lorsque R est électroattracteur va conduire à un intermédiaire π -allyle E, déterminant la voie 2 qui fait intervenir un complexe η^2 -Fe(CO)₃ F, et la voie 3 qui évolue par une espèce η^4 -Fe(CO)₃ G.

De tels intermédiaires η^4 -Fe(CO)₃ G ayant été mis en évidence récemment [31] dans le cas des diènes-1,4 nous avons comparé la réactivité de l'éthyl-1 cyclohexadiène-1,4 **12** [17] (Tableau 1, entrée 22) vis à vis de Fe(CO)₅ avec celle des substrats vinyl-4 cyclohexéniques. En effet, puisqu'il est connu que les diènes-1,4 s'isomérisent par l'intermédiaire d'un complexe η^4 -Fe(CO)₃ [31] l'isomérisation de

Tableau 4

Influence de la stéréochimie de la double liaison exocyclique sur la réaction d'isomérisation des systèmes vinyl-4 cyclohexéniques par $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Conditions: Diène + 1,2 équivalents de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, reflux de $(n\text{-Bu})_2\text{O}$.

Entrées	Produits de départ	Stéréochimie	Répartition des produits ^a (proportions)			Rdt. ^b (%)
			B	C	A	
1	3 (R = COOCH ₃)	<i>trans</i>	26 (1.5)	27 (8.5)	28 (-)	78
2	3 (R = COOCH ₃)	<i>cis</i>	26 (1.6)	27 (8.4)	28 (-)	76
3	6 (R = CN)	<i>trans</i>	30 (2.3)	31 (6.8)	32 (0.9)	61
4	6 (R = CN)	<i>trans + cis</i> (65 + 35) ^c	30 (1.8)	31 (5.4)	32 (0.8)	60
5	4 (R = CH ₂ OCH ₃)	<i>trans</i>	34 (2.5)	35 (7.5)	36 (-)	75
6	4 (R = CH ₂ OCH ₃)	<i>trans = cis</i> (70 + 30) ^c	34 (2,7)	35 (7,3)	36 (-)	78

^a Déterminées par CPG sur colonne capillaire OV 1 50 m. ^b En produit pur isolé. ^c Le dérivé *trans* n'a pu être obtenu qu'en tant que produit majeur d'un mélange *cis + trans*.

l'éthyl-1 cyclohexadiène-1,4 **12** par $\text{Fe}(\text{CO})_5$, devrait conduire à trois complexes isomères **B** (**22**), **C** (**23**) et **H** (**25**) ($\text{R} = \text{H}$) à partir de **G** ($\text{R} = \text{H}$) ce qui est effectivement observé (Tableau 1, entrée 22). Le fait qu'un complexe du type **H** (ou **25**) n'ai jamais été détecté dans les autres cas (entrées 1 à 21, Tableau 1) permet d'exclure le passage par des intermédiaires $\eta^4\text{-Fe}(\text{CO})_3$ **G** (Schéma 13) dans l'isomérisation des vinyl-4 cyclohexènes substitués. Lorsque R est électroattracteur la réaction évolue donc essentiellement par la voie 2 pour conduire au complexe cinétique **B** en équilibre avec le produit thermodynamique **C** (cf. Schéma 7). La voie 1 devient compétitive lorsque R est électrodonneur.

Nous avons montré (Tableau 4) que la stéréochimie *cis* ou *trans* de la double liaison extracyclique des dérivés vinyl-4 cyclohexéniques est sans effet sur la sélectivité et les rendements de la réaction. Cependant les dérivés *cis* réagissent plus vite que leurs isomères *trans*. En effet, dans le cas du diène **4** sous forme d'un mélange *trans* / *cis* (70/30) (entrée 6) on observe après 5 h de reflux une transformation partielle de l'isomère *cis* en *trans* (*trans* / *cis* 80/20). La même observation est faite avec le diène **8** (voir Tableau 1) dont le rapport *trans* / *cis* passe de 80/20 à 92/8. Il semble donc que la réaction entre le fer pentacarbonyle et un mélange *trans* / *cis* de diène-1,5 débute par l'isomérisation de l'oléfine *cis* en oléfine *trans*. Ceci peut s'expliquer en considérant que les dérivés *cis* forment un intermédiaire π -allyl-hydrure de fer de stéréochimie *anti*, cinétiquement favorisé, qui évolue soit vers l'isomère *syn*, thermodynamiquement plus stable [32], soit vers un dérivé $\eta^2\text{-Fe}(\text{CO})_3$ **J** par transfert d'un atome d'hydrogène (Schéma 14). Ce dernier est le précurseur des complexes diéniques.

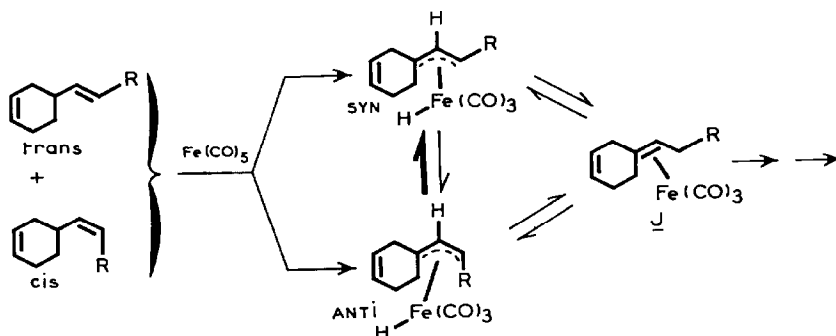


Schéma 14. Formation des complexes π -allyles *syn* et *anti* à partir des diènes *trans* ou *cis*.

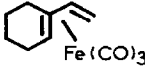
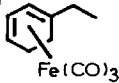
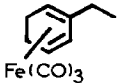
(c) Influence des acides de Lewis sur la sélectivité de l'isomérisation du vinyl-4 cyclohexène

Le chlorure ferreux étant un acide de Lewis, nous avons cherché à généraliser ce type d'influence sur l'isomérisation du vinyl-4 cyclohexène. Les résultats obtenus (Tableau 5) montrent clairement l'effet de l'espèce métallique qui se traduit par une augmentation de la proportion relative du complexe **24** (16%) (entrées 1 et 9, Tableau 5).

Par ailleurs la formation préférentielle du produit cinétique **22**, en présence de sels métalliques montre que tout se passe comme si on bloquait l'équilibre qui permet de passer du produit cinétique **22** au produit thermodynamique **23**. Lorsqu'on dépasse 1 équivalent de sel rajouté, on n'observe que de faibles variations dans la

Tableau 5

Influence des acides de Lewis sur la réaction d'isomérisation du vinyl-4 cyclohexène **1** par le fer pentacarbonyle

Entrées	Conditions	Répartition des produits			Rdt. (%)
					
		24	22	23	
1	Fe(CO) ₅	0.9	11.6	87.5	90
	Fe(CO) ₅ + FeCl ₂				
2	0.4 équiv.	9.6	28.4	62.0	84
3	1 équiv.	15.0	53.0	32.0	80
4	5 équiv.	14.7	56.3	29.0	70
	Fe(CO) ₅ + FeCl ₃				
5	0.4 équiv.	9.5	61.9	28.6	71
6	1 équiv.	9.2	61.2	29.6	60
	Fe(CO) ₅ + FeSO ₄				
7	1 équiv.	9.5	63.3	27.2	81
	Fe(CO) ₅ + MgSO ₄				
8	0.4 équiv.	13.3	58.0	28.7	92
9	1 équiv.	16.9	37.5	45.6	88
	Fe(CO) ₅ + AlCl ₃				
10	BF ₃ SnCl ₂	Polymérisation			

distribution des produits (comparer les entrées 3 et 4 du Tableau 5). Nous nous sommes donc en général contentés de rapporter la répartition des produits d'isomérisation dans le domaine où on est susceptible d'observer les plus grandes variations, ce qui correspond à l'addition de 0.4 ou 1 équivalent de sels métalliques (comparer les entrées 2 et 3 ainsi que 8 et 9 du Tableau 5). L'addition de AlCl₃, BF₃ et SnCl₂ (entrée 10) est à l'origine de la polymérisation du milieu réactionnel bien qu'il soit connu que l'action de AlCl₃ sur les complexes diéniques du fer tricarbonyle conduise à l'insertion de CO dans le substrat organique [33].

Au niveau du mécanisme réactionnel on peut envisager deux types d'interactions entre les acides de Lewis que constituent les sels rajoutés, et les bases de Lewis [34] que sont les dérivés du fer pentacarbonyle (Schéma 15):

(a) dissociation d'une molécule de CO pour conduire à l'intermédiaire coordinativement insaturé Fe(CO)₄ **K** [35].

(b) complexation du sel métallique directement avec l'atome de fer **L**, ou avec un ou plusieurs ligands CO **M**. De tels complexes ont été isolés et décrits dans le cas du fer [36], du cobalt [37] et du molybdène [38].

En l'absence d'acide de Lewis, la réaction d'isomérisation du vinyl-4 cyclohexène **1**, débute par la complexation sélective de la double liaison extracyclique et conduit au complexe cinétique **22** en équilibre **23**. L'addition dans le milieu réactionnel des divers acides de Lewis [39] diminue la densité électronique au niveau de l'atome de fer (intermédiaires **L** ou **M**, Schéma 15) favorisant la complexation sélective de la double liaison intracyclique plus riche en électrons. La réaction d'isomérisation du vinyl-4 cyclohexène **1** évolue alors par l'intermédiaire **N** (Schéma 16) d'où une augmentation significative de la proportion relative de **24**. L'acide de Lewis peut

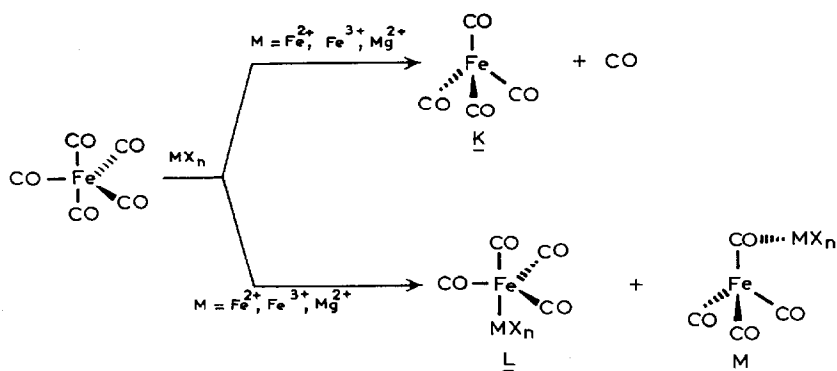


Schéma 15. Différentes évolutions de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, en présence d'acides de Lewis.

également favoriser la dissociation d'une molécule de CO, au niveau de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [28,40] conduisant aux complexes **O** et **P** [29] qui évoluent respectivement vers **Q** et **S**. Bien entendu le processus d'isomérisation conduisant à **22** et **23** peut également se faire par l'intermédiaire de **T**.

L'ensemble des processus réactionnels proposé dans le Schéma 16 est en accord avec le mécanisme proposé dans le Schéma 13. Nous avons vu, en effet, que la réactivité variait en fonction du caractère donneur ou accepteur des substituants R de la double liaison extracyclique; dans le cas présent il est possible de modifier la réactivité du substrat non pas en modifiant sa structure, mais par l'adjonction de sels métalliques qui favorisent la complexation avec la double liaison la plus riche en électrons.

L'inhibition de l'équilibre $\mathbf{22} \rightleftharpoons \mathbf{23}$ par l'addition de sels métalliques (Tableau 5) peut être rationalisée en considérant la complexation de l'acide de Lewis avec le dérivé **22** (Schéma 17). On peut envisager une coordination au niveau d'une molécule de CO ou directement sur le fer [36,37]. La polarisation ainsi introduite favorise le flux d'électrons de l'oléfine vers le métal et stabilise le complexe η^4 -diène-1,3 **22**. Ce dernier ne s'équilibre alors pas avec l'intermédiaire η^2 -diène-1,3 qui rend possible l'isomérisation entre le produit cinétique **22** et le produit thermodynamique **23** [16].

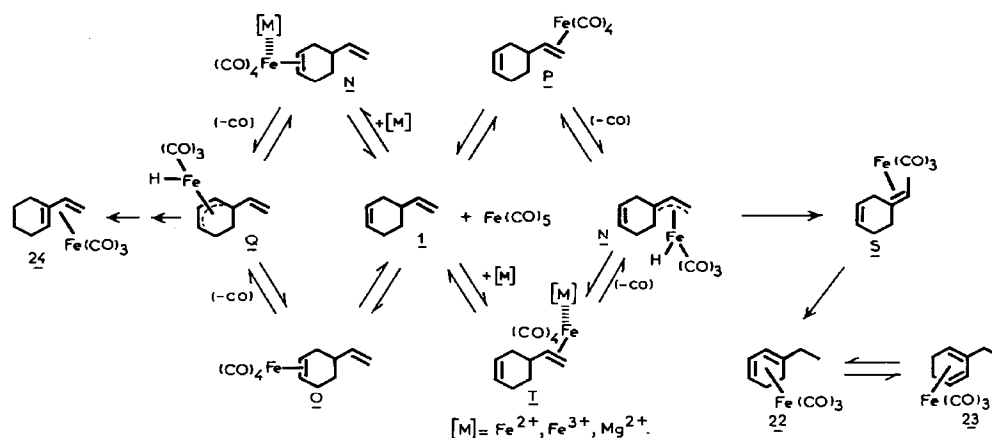


Schéma 16. Différentes évolutions possibles pour l'isomérisation du vinyl-4 cyclohexène avec ou sans adjonction de sels métalliques.

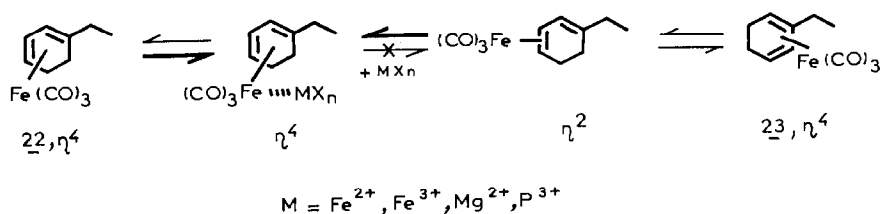


Schéma 17. Influence des acides de Lewis sur l'équilibre cinétique-thermodynamique.

Les résultats obtenus avec les phosphines et les phosphites confirment cette interprétation (Tableau 6) bien que la situation soit quelque peu différente. Les complexes fer-phosphore sont probablement plus stables que les complexes fer-oléfine. Par conséquent le dérivé phosphoré peut d'une part réagir avec $\text{Fe}(\text{CO})_5$ pour donner $\text{PR}_3\text{Fe}(\text{CO})_4$ ou $(\text{PR}_3)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ [41], et d'autre part détruire des intermédiaires du type η^2 -diène- $\text{Fe}(\text{CO})_n$ avec formation de $\text{Fe}(\text{CO})_n(\text{PR}_3)_m$ et libération du substrat organique [22]. Il n'est donc pas surprenant d'observer dans ces deux cas une chute importante des rendements. Toutefois, il faut noter qu'il ne se produit pas d'échange de ligand entre une molécule de CO et le dérivé phosphoré pour donner des complexes du type diène- $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ [42].

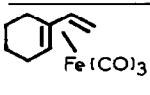
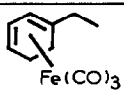
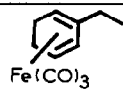
Bien que les ligands phosphorés aient un faible caractère π -accepteur la comparaison de la réactivité de ces deux ligands phosphorés montre que l'acidité relative de ces dérivés selon l'échelle de Tolman [43] joue le même rôle que le caractère acide de Lewis des sels métalliques. En effet, le triphénylphosphite comme FeCl_2 , FeCl_3 , FeSO_4 et MgSO_4 bloque l'isomérisation du complexe cinétique **22**; tandis que la triphénylphosphine ayant une acidité moindre selon la classification de Tolman est sans effet sur cet équilibre.

Conclusion

La réaction d'isomérisation des systèmes vinyl-4 cyclohexéniques diversement substitués par le fer pentacarbonyle constitue en définitive une nouvelle voie d'accès sélective aux complexes η^4 -cyclohexadiène-1,3 fer tricarbonyle substitués en

Tableau 6

Influence de PPh_3 et $\text{P}(\text{O}Ph)_3$ sur la sélectivité de la réaction d'isomérisation du vinyl-4 cyclohexène **1**

Conditions ^a	Distribution des produits ^b			Rdt. (%) ^c
				
	24	22	23	
$\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{FeCl}_2$ 0.4 équiv.	10	62	28	84
$\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{P}(\text{O}Ph)_3$ 1 équiv.	11.4	60.4	27.9	28
$\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{PPh}_3$ 1 équiv.	7.4	23.9	68.7	39

^a Cf. partie expérimentale. ^b Déterminés par CPG sur colonne capillaire OV 1.50 m. ^c Produits isolés par flash chromatographie sur silice.

position 2; l'action catalytique de FeCl_2 permettant la préparation des isomères substitués en position 1. Ces complexes qui possèdent une asymétrie planaire sont d'intéressants intermédiaires pour la synthèse diastéréosélective. Le contrôle de la sélectivité de cette réaction permet donc d'accéder, après décomplexation, à une série de diènes cycliques diversement substitués dont nous avons précédemment rappelé l'intérêt synthétique, notamment lors des réactions de cycloadditions. Ce domaine est actuellement en cours d'étude au laboratoire.

En comparant la réactivité de l'éthyl-1 cyclohexadiène-1,4 **12** avec celle des substrats vinyl-4 cyclohexéniques il a été possible de rejeter des intermédiaires réactionnels du type η^4 -diène-1,4 fer tricarbonyle, et d'élucider le processus réactionnel qui régit la formation des complexes diéniques du fer à partir de ces dérivés diéniques-1,5. Le mécanisme que nous proposons pour l'isomérisation des vinyl-4 cyclohexènes substitués est en accord avec celui de Karel, Brookart et Aumann [16] et fait intervenir une succession de migrations-1,3. Le caractère électronique des substituants de la double liaison extracyclique des diènes substitués joue un rôle important sur le processus d'isomérisation en orientant la formation du premier intermédiaire η^2 . Nous avons également pu montrer qu'il est possible, dans le cas du vinyl-4 cyclohexène **1**, de modifier la sélectivité de l'isomérisation par l'adjonction d'espèces métalliques. Ces sels favorisent la complexation sélective de la double liaison intracyclique, plus riche en électrons, avec l'espèce réactive $\text{Fe}(\text{CO})_4$ conduisant à la formation de quantités significatives du complexe extracyclique **24** qui n'avait jusqu'alors jamais été détecté. Un processus similaire bloque l'isomérisation du complexe cinétique **22** en thermodynamique **23**.

Partie expérimentale

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 297 en solution dans le chloroforme avec des cellules scellées en NaCl (0.1 mm) pour les dérivés solides ou en film liquide entre deux lames de NaCl pour les liquides. Les fréquences d'absorption sont exprimées en cm^{-1} mais n'ont pas été attribuées dans le texte. D'une façon générale les bandes correspondent entre 3190 et 3000 aux $\mu(\text{C-H})$ des systèmes insaturés, entre 2260 et 2220 aux $\mu(\text{C}\equiv\text{N})$, entre 2070 et 1960 aux $\mu(\text{C=O})$ du fer carbonyle, de 1750 à 1720 aux $\mu(\text{C=O})$ et de 1150 à 1115 aux $\mu(\text{C-O})$. Les spectres de RMN du ^1H ont été enregistrés sur un appareil Varian EM 360 ou sur un Varian XL 200 et ceux du ^{13}C sur un appareil Varian XL200 avec des échantillons en solution dans le CDCl_3 . Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en ppm par rapport au TMS pris comme référence interne. L'astérisque qui suit les valeurs des déplacements chimiques des différents atomes de carbone signifie qu'une interconversion est possible. La signification des lettres qui suivent la valeur des déplacements chimiques est la suivante: s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, massif; l, largeur à mi hauteur d'un signal mal résolu. Les constantes de couplage en Hertz sont indiquées entre parenthèses. Un certain nombre de mélange d'isomères *cis* + *trans* (par exemple **8**) peuvent être facilement distingués et identifiés par RMN du ^{13}C alors que ceci n'est pas le cas en IR ou en RMN du ^1H . Ces dernières données sont alors rapportées pour le produit majeur avec le sigle *c* + *t*. Les analyses élémentaires ont été effectuées au Service de microanalyse du département de chimie organique de la Faculté des Sciences et Techniques de Marseille. Les spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés

sur un diffractomètre à compteur Siemens Crystalloflex 4 par les services du professeur J. Cabane, Laboratoire de métallurgie de la faculté des Sciences et Techniques de Marseille qui ont également réalisé les observations au microscope optique. Les spectres de masse ont été enregistrés par le centre régional de mesures physiques de l'Ouest, Université de Rennes 1. Les analyses chromatographiques en phase gazeuse ont été réalisées sur un appareil Delsy, à ionisation de flamme, avec une colonne CW 20M capillaire de 25 m.

Le vinyl-4 cyclohexène **1**, le formyl-4 cyclohexène **2**, le formyl cyclohexane **13** et l'éthylbenzène sont des produits Fluka.

Vinyl-1 cyclohexène, 21

Il est préparé par déshydratation du vinyl-1 cyclohexanol **20** obtenu par réduction de l'éthynyl-1 cyclohexanol commercial **19** (Aldrich).

Réduction de l'éthynyl-1 cyclohexanol (19)

A l'alcool (12.4 g, 0.1 m) dissous dans 150 ml d'hexane on ajoute 0.62 g (5%) de catalyseur de Lindlar. Le milieu réactionnel est placé sous atmosphère d'hydrogène et agité. Lorsque la quantité stoechiométrique d'hydrogène (2.24 l) est consommée, on filtre le mélange puis chasse le solvant sous pression réduite. Le produit brut est purifié par distillation Eb. 72°C/16 mmHg. Rdt. 98%.

20: IR: 3400, 3100, 1645, 955. RMN ¹H: 1.50, s élargi, 10H; 4.80, dd (*J* 10, *J* 2), 1H; 5.03, dd (*J* 16, *J* 2), 1H; 5.2, s, 1H; 5.80, dd (*J* 16, *J* 10), 1H.

Déshydratation du vinyl-1 cyclohexanol, 20

A l'alcool (9 g, 0.07 m) dissous dans 40 ml de pentane on ajoute l'acide *para*-toluène sulfonique (2 g). Le mélange est maintenu au reflux pendant 5 h. Après ce temps on décante, lave la phase organique par deux fois 50 ml d'eau, sèche sur MgSO₄ et chasse le solvant sous pression réduite. Le produit brut est purifié par distillation Eb. 32°C/10 mmHg. Rdt. 81%.

21: IR: 3100, 1650, 1615, 1455, 1440, 990, 900. RMN ¹H: 1.40–2.27, m, 8H; 4.56–5.08, m, 2H; 5.58 s élargi, 1H; 6.12, dd (*J* 18, *J* 10), 1H.

Ethyl-1 cyclohexadiène-1,4, 12

Ce complexe est préparé par réduction de Birch de l'éthyl benzène [17]. Rdt. 61%.

(Propène-2 oate de méthyle) yl-4 cyclohexène, 3 (trans)

Le formyl-4 cyclohexène (0.1 mole), le monoester méthylique de l'acide malonique [21] (0.18 mole), la pipéridine (0.5 ml) et 50 ml de pyridine sont mis en contact une nuit sans agitation. Après ce temps on chauffe au reflux pendant 2 h puis on distille la pyridine sous pression réduite. Le résidu ainsi obtenu est jeté dans 100 ml d'eau et extrait par trois fois 100 ml de pentane. La phase organique est alors lavée avec l'eau acidulée. Après séchage sur MgSO₄ on évapore le solvant sous pression réduite. L'ester **3** est purifié par distillation. Eb. 96–98°C/3 mmHg. Rdt. 96%

IR: 3030; 1725; 1650; 1270. RMN ¹H: 1.50–2.45, m, 7H; 3.68, s, 3H; 5.62, s élargi, 2H; 5.64, d (*J* 16), 1H; 6.90, dd (*J* 16, *J* 10), 1H. RMN ¹³C: 24.5 (CH₂); 27.6 (CH₂); 30.2 (CH₂); 36.5 (CH); 51.4 (OCH₃); 119.3 (C–H); 125.3 (CH); 127.0 (CH); 153.4(CH); 167.1 (C=O).

Analyse: Trouvé: C, 72.7; H, 7.9; O, 19.4. C₁₀H₁₄O calc.: C, 72.7; H, 7.9; O, 19.4%.

(Propène-2 oate de méthyle)-yl-4 cyclohexène, 3 (cis + trans)

A une suspension de NaH (2.64 g; 0.055 m) préalablement lavé, dans 100 ml de DME distillé sur NaH, on ajoute goutte à goutte sous atmosphère d'azote 8.9 ml (0.0549 m) de $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOMe}$ (Jansen) en maintenant la température entre 0 et 5°C. Il se produit un dégagement gazeux assez violent et la solution devient gélatineuse. Après la coulée on laisse sous agitation magnétique pendant 45 min à la même température. Le formyl-4 cyclohexène **2** (6.8 ml; 0.06 mole) est alors ajouté goutte à goutte, en maintenant la température aux environs de 10°C, en solution dans 30 ml de DME sec. L'évolution de la réaction est contrôlée par CCM. Le mélange réactionnel filtré est concentré sous pression réduite. Le résidu ainsi obtenu est extrait au pentane (3 × 100 ml) et la phase organique lavée par trois fois 50 ml d'eau acidulée. On sèche sur MgSO_4 et le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange pentane/éther (98/2) comme éluant. Rdt. 92% (30% *cis* + 70% *trans*, CPG).

IR: 3030, 1730, 1655, 1270. RMN ^{13}C (*cis*): 23.9 (CH_2); 27.9 (CH_2); 30.3 (CH_2); 32.8 (CH); 50.7 (OCH_3); 117.8 (C-H); 125.1 (CH); 126.7 (CH); 154.7 (C-H); 166.3 (C=O).

(Propène-2 oate de méthyle) yl-1 cyclohexène, 17 (cis + trans)

On utilise le mode opératoire précédent sur le formyl-1 cyclohexène **14** [19]. Rendement: 87% (3% *cis* + 97% *trans*, CPG). Le dérivé *cis* n'est pas détectable en RMN.

IR: 3050; 1740; 1645; 1630; 1280; 1180. RMN ^1H : 1.42–1.73, m, 4H; 1.90–2.34, m, 4H; 3.68, s, 3H; 5.65, d (*J* 16), 1H; 5.90–6.20, m, 1H; 7.18, d (*J* 16), 1H. RMN ^{13}C (*trans*): 22.0 (2CH_2); 24.1 (CH_2); 26.5 (CH_2); 51.4 (CH_3); 114.2 (CH); 134.9 (C); 138.9 (CH); 148.3 (CH); 168.1 (C=O).

Analyse: Trouvé: C, 72.5; H, 7.9; O, 19.6. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ calc.: C, 72.7; H, 7.9; O, 19.4%.

(Méthoxy-3 propène) yl-4 cyclohexène, 4 (trans):

Ce substrat est obtenu par méthylation [44], de l'alcool obtenu par réduction avec AlH_3 [45] de l'ester **3**. L'éther méthylique est purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange pentane/éther 90/10 comme éluant. Rdt. 98% (100% *trans*).

IR: 3025; 1650; 1675; 1125; 970. RMN ^1H : 1.50–2.44, m, 7H; 3.28, s, 3H; 3.85, d, 2H (*J* 5); 5.40–5.63, m, 4H. RMN ^{13}C : 24.9 (CH_2); 28.7 (CH_2); 31.3 (CH_2); 36.5 (CH); 57.6 (OCH_3); 73.3 (CH_2O); 124.6 (C-H); 126.0 (CH); 126.8 (CH); 139.15 (C-H).

Analyse: Trouvé: C, 78.7; H, 10.6; O, 10.6. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ calc.: C, 78.9; H, 10.5; O, 10.6%.

(Méthoxy-3 propène)yl-4 cyclohexène. 4 (cis + trans)

Ce dérivé est obtenu en partant de l'ester **3** (*c + t*) par le mode opératoire précédent [44,45]. Le diène **4** est purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange pentane/éther 95/5 comme éluant. Rdt. 97% (30% *cis* + 70% *trans*, CPG).

Diène **11**: ce complexe est préparé par condensation de l'acide malonique sur le formyl-4 cyclohexène selon la méthode de Wiley [46]. Rdt. 82%.

(Cyano-2 éthylène)yl-4 cyclohexène, 6 (trans)

Le nitrile **6** est préparé à partir de l'acide **11** selon le réf. 47. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange pentane/éther 95/5 comme éluant. Rdt. 77%.

IR: 3030, 2225, 1635, 975. RMN ¹H: 1.40–2.65, m, 7H; 5.20, d (*J* 16), 1H; 5.63, s élargi (*J* 3), 2H; 6.6, dd (*J* 16, *J* 6.4), 1H. RMN ¹³C: 24.1 (CH₂); 27.1 (CH₂); 29.6 (CH₂); 37.5 (CH); 98.4 (CH); s, 117.7 (C≡N) 124.7 (CH); 127.1 (CH); 159.7 (CH).

(Cyano-2 éthylène) yl-4 cyclohexène, 6 (cis + trans)

Le mélange de nitriles est préparé par action de l'anion du diethyl phosphono-acetonitrile sur le formyl-4 cyclohexène selon [48]. Une distillation sous pression réduite permet d'obtenir le mélange de nitriles **6**. Eb. 70 °C/1.5 mmHg. Rdt. 88% (*cis* 35% + *trans* 65%, CPG).

RMN ¹H: 1.30–2.60, m, 6H; 2.60–3.20, m, 1H; 5.18 d (*J* 12); 5.10, d (*J* 11), 1H (*cis* + *trans*); 5.58, s élargi (*l* 4), 2H; 6.30 dd (*J* 11, *J* 9), 1H. RMN ¹³C: isomère *cis*: 24.1; 27.1; 29.6; 37.4; 98.4; 117.5; 124.9; 126.9; 159.7.

Analyse: Trouvé: C, 81.2; H, 8.3; N, 10.6. C₉H₁₁NO; calc.: C, 81.2; H, 8.3; N, 10.6%.

(Cyano-2 éthylène) yl-1 cyclohexène, 18 (cis + trans)

On utilise le même mode opératoire que pour le nitrile **6** [49].

Le nitrile **18** est purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange pentane/éther 90/10 comme éluant. Rdt. 78% (30% *cis* + 70% *trans*, CPG).

IR: 3060; 2220; 1630; 1600; 965. RMN ¹H *c* + *t*: 1.50–2.45, m, 8H; 4.90–5.23, m, 1H; 6.00–6.28, m, 1H; 6.50–7.18, m, 1H.

Analyse: Trouvé: C, 79.8; H, 8.3; N, 10.2. C₉H₁₁NO calc.: C, 81.2; H, 8.3; N, 10.2%.

(Cyano-3 éthylidène)-4 cyclohexène, 10 (cis + trans)

Le complexe **10** (*c* + *t*) est préparé selon le réf. 18. Rdt. 81% (40% *cis*, 60% *trans*, CPG).

IR: 3040; 2260; 1680; 1660; 920. RMN ¹H *c* + *t*: 1.3–1.90, m, 4H; 2.72, s élargi, 2H; 3.02, d (*J* 7), 2H; 4.90–5.32 m, 1H; 5.56, s élargi, 2H. RMN ¹³C: Isomère *trans*: 15.7 (CH₂); 26.7 (CH₂); 27.9 (CH₂); 32.5 (CH₂); 110.2 (CH); 118.4 (C≡N); 124.5 (CH); 127.45 (CH); 142.2 (C). Isomère *cis*: 15.3; 25.5; 26.6; 34.9; 109.5; 118.7; 126.0; 126.7; 142.4.

Analyse: Trouvé: C, 81.2; H, 8.3; N, 10.6. C₉H₁₁NO calc.: C, 81.2; H, 8.3; N, 10.5%.

Propényl-4 cyclohexène, 7 (cis):

A 2.6 g de NaH dans 65 ml de DME sec, on ajoute sous agitation et atmosphère d'azote, 20 g de bromure d'éthyltriphenylphosphonium par petites portions. Le milieu se colore progressivement en orange par chauffage à 60 °C pendant 1 h. On ajoute alors goutte à goutte 6 ml de formyl-4 cyclohexène dissous dans 15 ml de DME sec et on abandonne le mélange réactionnel une nuit à température ambiante. Le milieu incolore, est alors filtré sur célite puis concentré sous pression réduite. On fait cristalliser Ph₃P(O) en rajoutant du pentane froid au résidu huileux. L'oxyde de

triphényl phosphine est éliminé par filtration et le filtrat dilué dans 100 ml de pentane est lavé 3 fois avec 100 ml d'eau puis séché sur MgSO_4 . Le solvant est éliminé sous vide et l'oléfine **7** purifiée par distillation sous pression réduite. Eb. $48^\circ\text{C}/12\text{ mmHg}$. Rdt. 92%.

IR: 3030; 1655; 710. RMN ^1H : 1.55, d, 3H (*J* 6); 1.75–2.3, m, 6H; 2.30–2.90, m, 1H; 4.99–5.50, m, 2H; 5.58, s élargi (*l* 1), 2H. RMN ^{13}C : 12.9 (CH_3); 24.9 (CH_2); 29.0 (CH_2); 31.7 (CH_2); 31.8 (CH); 122.6 (CH); 126.4 (CH); 126.9 (CH); 136.1 (CH).

Analyse: Trouvé: C, 88.5; H, 11.5. C_9H_{14} , calc.: C, 88.5; H, 11.5%.

Propényl-1 cyclohexène. 15 (cis + trans)

Le complexe **15** (*c + t*) est préparé par condensation de l'ylure d'éthyltriphénylphosphonium sur le formyl-1 cyclohexène [19] selon le mode opératoire précédent. Le mélange d'oléfine *cis/trans* est purifié par distillation sous pression réduite. Eb. $58\text{--}60^\circ\text{C}/14\text{ mmHg}$. Rdt. 88% (70% *cis* + 30% *trans*, CPG).

IR: 3000; 1640. RMN ^1H : 1.38–2.87 m, 7H; 2.00–2.34 m, 4H; 5.02–5.98 m, 3H. RMN ^{13}C : Isomère *cis*: 14.9 (CH_3); 22.4 (CH_2); 23.1 (CH_2); 25.7 (CH_2); 29.25 (CH_2); 123.1 (CH); 127.2 (CH); 132.8 (CH); 135.4 (C). Isomère *trans*: 18.2; 22.8; 22.8; 24.75; 25.8; 120.9; 126.7; 134.9; 135.7. Analyse: Trouvé: C, 86.2; H, 11.4. C_9H_{14} calc.: C, 88.5; H, 11.5%.

(Phényl-2 éthylène)yl-4 cyclohexène. 8 (cis + trans)

Le complexe **8** (*c + t*) est préparé par action de l'ylure de benzyltriphénylphosphonium sur le formyl cyclohexène selon le mode opératoire précédent. Le diène est purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange pentane/éther 98/2 comme éluant. Rdt. 94% (20% *cis* + 80% *trans*, CPG).

IR: 3090; 3060; 3025; 1650; 1600. RMN ^1H *c + t*: 1.50–2.60 m, 7H; 5.45–5.55 m, 2H; 6.0–6.3 m, 2H; 7.18 s élargi, (*l* 4), 5H. RMN ^{13}C : Isomère *trans*: 24.8 (CH_2); 28.8 (CH_2); 31.4 (CH_2); 37.2 (CH); 126.0 (2CH); 126.8 (2CH); 126.9 (CH); 128.1 (CH); 128.4 (2CH); 135.5 (CH); 137.8 (C). Isomère *cis*: 24.4; 29.0; 31.7; 32.7; le reste est masqué par l'isomère *trans*.

Analyse: Trouvé: C, 90.3; H, 9.1. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}$ calc.: C, 91.3; H, 8.7%.

(Phényl-2 éthylène)yl-1 cyclohexène, 16 (cis + trans)

Le complexe **16** (*c + t*) est préparé par action de l'ylure de benzyltriphénylphosphonium sur le formyl-1 cyclohexène [19] selon le mode opératoire précédent. Le diène est purifié par chromatographie sur colonne de silice avec un mélange pentane/éther 98/2 comme éluant. Rdt. 93% (20% *cis* + 80% *trans*, CPG).

IR: 3080; 3060; 3030; 2945; 1635; 1600; 960. RMN ^1H *c + t*: 1.40–1.83, m, 4H; 1.98–2.40, m, 4H; 5.60–5.98, m, 1H; 6.02–6.93, m, 2H; 7.00–7.48, m, 5H. RMN ^{13}C : Isomère *trans*: 22.5 (CH_2); 22.6 (CH_2); 24.5 (CH_2); 26.2 (CH_2); 124.6 (CH); 126.15 (CH); 126.8 (CH); 128.5 (CH); 130.7 (CH); 132.6 (CH); 135.8 (C); 135.0 (C). Isomère *cis*: 22.2; 22.9; 25.8; 28.2; 126.4; 127.2; 127.7; 128.9; 129.1; 133.7; 135.6; 138.7.

Analyse: Trouvé: C, 90.6; H, 8.9. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ calc.: C, 91.3; H, 8.7%.

(Méthoxy-2 éthylène)yl-4 cyclohexène, 9 (cis + trans)

Le complexe **9** (*c + t*) est préparé par action de l'ylure de methoxy methyl éther de triphénylphosphonium et du formyl-4 cyclohexène selon le mode opératoire

précédent. Le diène **9** est purifié par distillation sous pression réduite. Eb. 48°C/2 mmHg. Rdt. 73% (55% *cis* + 45% *trans*: CPG).

IR: 3070; 3040; 1660; 1150; 1115. RMN ¹H: *c + t*: 1.20–2.30, m, 6H; 2.35–2.80, m, 1H; 3.32 et 3.42, s, 3H, 4.00–4.80, m, 1H; 5.50 s élargi, (*l* 3), 2H; 5.52–6.32, m, 1H.

(Cyano-2 propène-2 oate de méthyl)yl-4 cyclohexène. 5 [49]

Préparation de l'acide. Dans un ballon on introduit le formyl-4 cyclohexène (0.1 mole), l'acide cyanoacétique (0.1 mole), l'acetate d'ammonium (300 mg) et 70 ml de benzène. Le mélange réactionnel est maintenu au reflux et l'eau éliminée par une distillation azéotropique. Le reflux est maintenu 5 h au total. Après refroidissement on ajoute 100 ml d'éther et lave avec 2 fois 10 ml d'eau chaude puis on concentre sous pression réduite. Le résidu huileux ainsi obtenu cristallise en le refroidissant à 10°C. On filtre et lave le gâteau avec du benzène froid. On récupère après séchage 14 g d'acide cristallisé. F 122°C. Rdt. 79%.

L'acide est transformé en ester méthylique **11** par la méthode de Kadaba [50]. Le diène **11** est purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange éther/pentane 95/5 comme éluant. Rdt. 99%.

IR: 3050, 2245, 1750, 1635. RMN ¹H: 1.55–2.28, m, 6H; 2.68–3.25, m, 1H; 3.82, s, 3H; 5.65, s élargi, 2H; 7.50, d (*J* 11) 1H.

Méthode générale de préparation des complexes diéniques

Toutes les réactions sont effectuées sous atmosphère d'azote dans de l'éther butylique Prolabo préalablement distillé. La proportion relative de chacun des isomères a été déterminée par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire OV 1 (50 m) et Carbowax 20M (25 m). Sauf indication contraire, les complexes diéniques sont généralement des liquides jaunes-orangés.

Dans un ballon de 100 ml muni d'un système d'agitation magnétique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit l'éther butylique (40 ml), le diène (15 mmol), Fe(CO)₅ (18 ou 45 mmol) et éventuellement l'acide de Lewis. Le mélange réactionnel est porté au reflux sous agitation de 5 à 48 h. En fin de réaction on filtre sur 20 g de silice, concentre le filtrat sous pression réduite (40°C/15 mmHg) et le produit brut est purifié par flash chromatographie sur silice avec un mélange pentane/éther comme éluant ou cristallisé dans l'hexane.

Remarque. Sans la présence des acides de Lewis le milieu réactionnel devient rapidement noir et le reste pendant 24 h. Lorsqu'on ajoute le sel métallique, le mélange prend une coloration jaune canari qui peut être utilisée comme test de bon déroulement de la réaction. En effet, lorsqu'elle disparaît avant les 24 h de chauffage, le complexe cinétique substitué en position 1 n'est pas obtenu comme produit majeur.

Les isomères cinétiques, substitués en position 1 sont toujours obtenus sous forme de mélange avec les produits thermodynamiques à l'exception du nitrile **28** qui est obtenu par cristallisation dans l'hexane. Ceci explique pourquoi dans la description qui suit les données IR et RMN ¹H ne sont rapportées que pour le mélange, sauf indication contraire. L'identification des divers isomères a été réalisée par comparaison des spectres de RMN ¹³C avec les données de la littérature [24].

Préparation des complexes extracycliques (20)

On utilise le mode opératoire précédent. Diène conjugué (0.01 mole), Fe(CO)₅ (0.012 mole) (n-Bu)₂O (40 ml); reflux 12 h. Ces complexes ont servi d'échantillon de

référence pour l'identification de structure de ceux obtenus par isomérisation des systèmes vinyl-4 cyclohexéniques.

Isomérisation des complexes η^4 -diène-1,3 fer tricarbonyle

L'isomérisation en présence d'acide sulfurique est réalisée selon Birch [21]. L'équilibre thermodynamique est obtenu thermiquement selon le mode opératoire ci-dessous.

Dans un ballon bicol de 100 ml muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un système d'agitation magnétique on introduit les complexes diéniques (0.01 mole) et 30 ml d'éther butylique. La solution est alors portée au reflux pendant 24 h. Après refroidissement le mélange réactionnel est filtré sur 10 g de silice.

Préparation du chlorure ferreux

Les opérations qui suivent doivent être réalisées sous une hotte équipée d'un bon système d'aspiration car la réaction produit un dégagement de CO. Dans un Erlenmeyer de 250 ml on introduit 60 ml de (n-Bu)₂O et 4 ml de Fe(CO)₅ et on fait passer dans cette solution un courant de HCl gazeux pendant 5 min. Après ce temps un précipité se développe. On filtre et rince à l'éther éthylique anhydre. On obtient ainsi une poudre blanchâtre dont la quantité varie de 2 à 5 g suivant le débit de HCl qui n'a pas été contrôlé. Ceci explique le manque apparent de reproductibilité. Cette poudre est directement utilisée dans les réactions d'isomérisation des diènes-1,5. Rdt. 33 à 84%.

Spectre de masse, *m/e*: 124 (6.1%); 126 (100%); 127 (2.3%); 128 (62.4%); 129 (1.5%); 130 (10.1%); 131 (0.23%); 132 (0.04%). $M^+ = 128$, $^{56}\text{Fe}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$. $M^{++} = 126$, $^{56}\text{Fe}^{35}\text{Cl}_2$.

Données spectrales des complexes diéniques de fer

η^4 -Ethyl-1 cyclohexadiène-1,3 fer tricarbonyle, 22

RMN ¹H: 0.8–1.3 m, 3H; 1.4–2.5, m, 6H; 2.8–3.2, m, 2H; 4.8–5.2, m, 1H. RMN ¹³C: C(1) 85.8; C(2) 87.8; C(3) 81.5; C(4) 61.1; C(5) 24.7*; C(6) 26.2*; C(7) 33.2; C(8) 14.3; CO 212.2.

η^4 -Ethyl-2 cyclohexadiène-1,3 fer tricarbonyle, 23

IR: 2980; 2940; 2860; 2040; 1970; 1465; 1175. RMN ¹H: 1.20, t (*J* 7), 3H; 1.67, s élargi (*l* 5), 4H; 2.00–2.50, m, 2H; 2.92–3.23, m, 2H; 5.10, d (*J* 7) 1H. RMN ¹³C: C(1) 64.3, C(2) 108.7, C(3) 83.9, C(4) 59.0, C(5) 24.0, C(6) 24.8*, C(7) 29.0*, C(8) 14.2, CO 212.3.

Analyse. Trouvé: C, 53.3; H, 4.9. C₁₁H₁₂O₃Fe calc.: C, 53.3; H, 4.8%.

η^4 -Vinyl-1 cyclohexène fer tricarbonyl, 24

IR: 3060; 3010; 2945; 2040; 1975. RMN ¹H: 0.12, d (*J* 8) 1H; 1.30–2.30, m, 8H; 2.65–3.30, m, 2H; 5.14, t (*J* 8), 1H. RMN ¹³C: C(1) 36.1, C(2) 78.3; C(3) 106.1, C(4) 62.0, C(5) 26.6, C(6) 22.7*, C(7) 22.6*, C(8) 29.5, CO 212.6.

Analyse. Trouvé: C, 53.3; H, 4.9. C₁₁H₁₂O₃Fe calc.: C, 53.3; H, 4.8%.

η^4 -(Propanoate de méthyle)-1 cyclohexadiène-1,3 fer tricarbonyle, 26

RMN ¹³C: C(1) 81.0, C(2) 88.1, C(3) 82.0, C(4) 61.4, C(5) 24.7, C(6) 26.4*, C(7) 34.1*, C(8) 35.3, C(9) 127.8, C(10) 51.6, CO 212.4.

η^4 -(Propanoate de méthyle)-2 cyclohexadiène-1,3 fer tricarbonyle, 27

IR: 3000; 2060; 1970; 1745; 1200; 1175. RMN ^1H : 1.60 s élargi, (*I* 6), 4H; 2.55 s élargi, (*I* 2), 4H; 2.90–3.23 m, 2H; 3.65 s, 3H; 5.12 d, (*J* 7), 1H. RMN ^{13}C : C(1) 64.5, C(2) 105.0, C(3) 85.14, C(4) 59.4, C(5) 23.8, C(6) 24.7, C(7) 35.2, C(8) 31.8, C(9) 172.8, C(10) 51.7, CO 212.0.

Analyse. Trouvé C, 52.1; H, 4.8. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Fe}$ calc.: C, 51.0; H, 4.6%.

 η^4 -(Acrylate de méthyle)-1 cyclohexène fer tricarbonyle, 28

IR: 3030; 2060; 1960; 1720; 1200; 1180. RMN ^1H : 1.15–2.50 m, 8H; 2.70–3.10 m, 2H; 3.68 s, 3H; 5.68 d, (*J* 8 Hz), 1H. RMN ^{13}C : C(1) 62.7, C(2) 105.4, C(3) 29.2, C(4) 22.2*, C(5) 22.3*, C(6) 26.4, C(7) 80.2, C(8) 42.6, C(9) 173.3, C(10) 51.51, CO 210.45.

Analyse: Trouvé: C, 51.2, H, 4.7. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Fe}$ calc.: C, 51.0; H, 4.6%.

 η^4 -(Propionitrile)-1 cyclohexadiène-1,3 fer tricarbonyle, 30

Un échantillon de cet isomère est obtenu pur par cristallisation dans l'hexane. F 73 °C, aiguilles jaunes orangées opaques.

IR: 3060; 3020; 2940; 2900; 2860; 2250; 2050; 1940; 1200. RMN ^1H : 1.48–1.93, m, 4H; 2.24–2.67, m, 4H; 3.00–3.28, m, 1H; 5.00–5.38, m, 2H. RMN ^{13}C : C(1) 77.0, C(2) 88.0, C(3) 82.6, C(4) 61.8, C(5) 24.8, C(6) 26.1, C(7) 35.8, C(8) 17.2, $\text{C}\equiv\text{N}$ 119.4, CO 211.8.

Analyse. Trouvé: C, 52.7; H, 4.0; N, 5.2. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{Fe}$ calc.: C, 52.7; H, 4.0; N, 5.1%.

 η^4 -(Propionitrile)-2 cyclohexadiène-1,3 fer tricarbonyle, 31

IR: 3020; 2950; 2915; 2870; 2260; 2060; 1980; 1470; 1455; 1435; 1185. RMN ^1H : 1.65–2.02, m, 4H; 2.60–2.90, m, 4H; 3.10–3.43, m, 2H; 5.20–5.58, m, 1H. RMN ^{13}C : C(1) 64.5, C(2) 102.3, C(3) 85.6, C(4) 60.0, C(5) 23.6, C(6) 24.5, C(7) 32.7, C(8) 19.5, $\text{C}\equiv\text{N}$ 118.7, CO 211.5.

Analyse. Trouvé: C, 52.8; H, 4.0; N, 5.0. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{Fe}$ calc.: C, 52.8; H, 4.0; N, 5.1%.

 η^4 -(acrylonitrile)-1 cyclohexène fer tricarbonyle, 32

Un échantillon pur de ce complexe est obtenu pur par cristallisation dans l'hexane. F 78–80 °C, aiguilles orangées translucides.

IR: 3030; 2960; 2890; 2870; 2230; 2070; 1995; 1470; 1455; 1440. RMN ^1H : 0.10, d (*J* 8), 1H; 1.45–2.30, m, 8H; 2.60–2.83 m, 1H; 5.36, d (*J* 8), 1H. RMN ^{13}C : C(1) 63.5, C(2) 106.1, C(3) 28.8, C(4) 22.0, C(5) 22.0, C(6) 26.3, C(7) 77.9, C(8) 21.1, $\text{C}\equiv\text{N}$ 122.1, CO 197.5.

Analyse: Trouvé: C, 53.0; H, 4.1; N, 5.1. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{Fe}$ calc.: C, 52.8; H, 4.0; N, 5.1%.

 η^4 -(Methoxypropane)-1 cyclohexadiène-1,3 fer tricarbonyle, 34

RMN ^{13}C : C(1) 77.1, C(2) 88.0, C(3) 81.6, C(4) 61.0, C(5) 26.7, C(6) 29.9, C(7) 32.4, C(8) 26.7, C(9) 72.5, C(10) 58.5, CO 212.7.

 η^4 -(Methoxypropane)-2 cyclohexadiène-1,3 fer tricarbonyle, 35

IR: 3005; 2950; 2910; 2880; 2060; 1980; 1130. RMN ^1H : 1.3–1.9, m, 8H; 2.72–3.18, m, 2H; 3.18, s, 3H; 3.30, t (*J* 7), 2H; 5.07, d (*J* 7), 1H. RMN ^{13}C : C(1): 64.6, C(2)

106.5, C(3) 85.0, C(4) 59.1, C(5) 23.8, C(6) 24.7, C(7) 33.3, C(8) 31.2, C(9) 71.8, C(10) 58.6, CO 212.2.

Analyse. Trouvé: C, 53.4; H, 6.0. $C_{13}H_{16}O_4Fe$ calc.: C, 53.4; H, 5.5%.

η^4 -(Propyl)-1 cyclohexadiène-1,3 fer tricarbonyle, **38**

RMN ^{13}C : C(1) 84.3, C(2) 88.0, C(3) 81.4, C(4) 60.9, C(5) 24.8, C(6) 26.7, C(7) 42.8, C(8) 23.2, C(9) 14.3, CO 212.7.

η^4 -(Propyl)-2 cyclohexadiène-1,3 fer tricarbonyle, **39**

IR: 3030; 2995; 2980; 2920; 2900; 2880; 2060; 1960; 1480; 1190. RMN 1H : 1.12, t (*J* 8), 3H; 1.6–1.9, m, 6H; 2.27, q, (*J* 8), 2H; 3.06–3.37, m, 2H; 5.22, d (*J* 7), 1H. RMN ^{13}C : C(1) 64.7, C(2) 107.1, C(3) 85.0, C(4) 59.0, C(5) 23.8, C(6) 24.7*, C(7) 38.9, C(8) 24.6*, C(9) 13.8, CO 212.3.

Analyse. Trouvé: C, 55.2; H, 5.4. $C_{12}H_{14}O_3Fe$ calc.: C, 54.9; H, 5.3%.

η^4 -(Propényl-2)-1 cyclohexène fer tricarbonyle, **40**

IR: 3010; 2940; 2875; 2820; 2030; 1930. RMN 1H : 0.60–1.1 m, 1H; 1.30 d, (*J* 8), 3H; 1.2–2 m, 8H; 2.60–3.00 m, 1H; 4.95 d, (*J* 8), 1H. RMN ^{13}C : C(1) 60.3, C(2) 101.9, C(3) 29.6, C(4) 22.7, C(5) 22.9, C(6) 26.4, C(7) 83.3, C(8) 53.1, C(9) 213.3, C(9): 19.0.

Analyse. Trouvé: C, 54.9; H, 5.4. $C_{12}H_{14}O_3Fe$ calc.: C, 54.9; H, 5.3%.

η^4 -(Phenyl-2 éthane)-1 cyclohexadiène-1,3 fer tricarbonyle, **42**

RMN ^{13}C : C(1) 82.7, C(2) 87.9, C(3) 87.6, C(4) 61.1, C(5) 24.9, C(6) 28.8, C(7) 42.8, C(8) 31.4, C(9) 130.1, C(10), C(11), C(12) masqués par les signaux de **43** et **44**, CO 212.1.

η^4 -(Phenyl-2 éthane)-2 cyclohexadiène-1,3 fer tricarbonyle, **43**

IR: 3100; 3070; 3040; 2940; 2900; 2860; 2050; 1975; 1605; 760; 750; 700. RMN 1H : 1.0–2.0, m, 5H; 2.2–3.2, m, 4H; 5.0, d, (*J* 7), 2H; 7.18, s, 5H. RMN ^{13}C : C(1) 64.9, C(2) 105.8, C(3) 85.0, C(4) 59.1, C(5) 23.6, C(6) 24.7, C(7) 38.9, C(8) 37.7, C(9) 140.9, C(10) 128.6*, C(11) 128.5*, C(12) 126.3*, CO 212.2.

η^4 -(Phenyl-2 éthylène)-1 cyclohexène fer tricarbonyle, **44**

Un échantillon pur a été obtenu par recristallisation dans l'hexane: F 69°C (cristaux oranges).

IR: 3080; 3060; 3030; 3020; 2940; 2040; 1970; 1600; 960; 900. RMN 1H : 1.40–2.20, m, 8H; 2.55–3.00, m, 2H; 5.50, d (*J* 9), 1H, 7.03, s, 5H. RMN ^{13}C : C(1) 60.7, C(2) 102.1, C(6) 26.4, C(4) 22.6*, C(5) 22.7*, C(3) 29.9, C(7) 77.4, C(8) 57.0, C(9) 104.3, C(10) 128.5, C(11) 126.3*, C(12) 126.1*, C=O 212.4.

η^4 -(Methoxy-2 éthane)-1 cyclohexadiène-1,3 fer tricarbonyle, **46**

IR: 2050; 1975; 1740; 1190; 1180; 1120. RMN 1H : 1.55–1.85, m, 4H; 2.10, t (*J* 7) 2H; 2.92–3.30, m, 1H; 3.32 s, 3H; 3.47, t (*J* 7) 2H; 5.00–5.38, m, 2H. RMN ^{13}C : C(1) 77.1, C(2) 88.0, C(3) 81.6, C(4) 61.0, C(5) 26.7, C(6) 29.9, C(7) 32.4, C(8) 37.0, C(9) 72.5, C(10) 58.5, C=O 212.6.

η^4 -(Methoxy-2 éthane)-2 cyclohexadiène-1,3 fer tricarbonyle, **47**

IR: 2060; 1975; 1150. RMN 1H : 1.53–1.8, m, 4H; 2.43, t, 2H; 2.90–3.30, m, 2H; 3.40, s, 3H; 3.58, t, 2H; 5.25, d, 1H. RMN ^{13}C : C(1) 64.6, C(2) 106.5, C(3) 84.9,

C(4) 59.0, C(5) 23.8, C(6) 24.7, C(7) 33.3, C(8) 31.2, C(9) 71.8, C(10) 58.6, C=O 212.8.

η^4 -(Methoxy-2 éthylène)-1 cyclohexène fer tricarbonyle, **48**

Le complexe **48** est obtenu pur par séparation sur silice à partir d'un mélange de **46–48** avec un mélange pentane/ether 90/10.

IR: 3010; 2950; 2040; 1970; 1115. RMN ^1H : 1.33–2.10, m, 8H; 2.60–3.00, m, 2H; 3.37, s, 3H; 5.07, d (*J* 6), 1H. RMN ^{13}C : C(1) 71.2, C(2) 98.7, C(3) 29.3, C(4) 22.6, C(5) 22.6, C(6) 26.3, C(7) 98.7, C(8) 57.8, C(9) 60.3, C=O 213.1.

η^4 -Ethyl-5 cyclohexadiène-1,3 fer tricarbonyle, **25**

IR: 3005; 2035; 1970; 1460; 1175. RMN ^{13}C : C(1) 67.0, C(2) 84.7* C(3) 85.5*, C(4) 60.0, C(5) 32.7, C(6) 40.1, C(7) 30.5, C(8) 12.6, CO 212.8.

Bibliographie

- O. Reihlen, A. Grühl, G. Hessling et O. Pfrengle, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **482** (1930) 161.
- S.G. Davies, dans *Organotransition Metal Chemistry: applications to organic synthesis*, Organic Chemistry series, Vol. 2, Pergamon Press, Londres, 1984.
- F. Asinger et O. Berg, *Chem. Ber.*, **88** (1955) 445; F. Asinger, B. Fell et G. Collin, *ibid.*, **96** (1963) 716; Asinger, B. Fell et K. Schlange, *ibid.*, **99** (1966) 3688; C.P. Casey et C.R. Cyr, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 2248; T.A. Manuel, *J. Org. Chem.*, **27** (1962) 3941.
- (a) R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **81** (1959) 1266; (b) R. Burton, M.L.H. Green, E.W. Abeler, G. Wilkinson, *Chem. Ind.*, (London), (1958) 1592; (c) J.E. Arnet et R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **83** (1961) 2954; (d) G.F. Emerson, J.E. Malher, R. Kochhar et R. Pettit, *J. Org. Chem.*, **29** (1964) 3620; (e) E.K. Von Gustorf et J.C. Hogan, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 3191; (f) R.B. King, T.A. Manuel et F.G.A. Stone, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **16** (1961) 233; (g) J. Kiji et M. Iwamoto, *Bull. Soc. Chem. Jpn.*, **41** (1968) 1483; (h) pour une revue voir: R.B. King dans E. Koerner von Gustorf, F.W. Gewels et I. Fischler (Eds.), *The Organic Chemistry of Iron*, vol. I, 1968, Academic Press Inc.
- A.J. Birch et G.S.R. Subbarao, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 3797; D. Martina et F. Brion, *ibid.*, **23** (1982) 865; S. Boulaajaj, T. Le Gall, M. Vaultier, R. Grée, L. Toupet et R. Carrié, *ibid.*, **28** (1987) 1761.
- (a) R. Pettit et J. Henry, *Org. Synth.*, **50** (1970) 21; (b) G.F. Emerson, K. Ehlich, W.P. Giering et P.C. Lauterbur, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** (1966) 3172; (c) S.V. Ley, C.M.R. Low et A.D. White, *J. Organomet. Chem.*, **302** (1986) C13.
- A. Musco, R. Palumbo et G. Paiaro, *Inorg. Chem. Acta*, **5** (1971) 157; A.J. Birch et R.M.R. Bandara, *Tetrahedron Lett.*, **21** (1980) 2981.
- (a) J. Rodriguez, P. Brun et B. Waegell, *J. Organomet. Chem.*, **333** (1987) C25; (b) J. Rodriguez, Thèse de Doctorat en Sciences, 1987, Marseille.
- Réf. 4(h), p. 525.
- Y. Shuo et E. Hazum, *Chem. Commun.*, (1975) 829.
- M. Brookhart et G.O. Nelson, *J. Organomet. Chem.*, **164** (1979) 193.
- M.F. Semmelhack et J. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 935.
- A.J. Birch et K.B. Chamberlain, *Org. Synth.*, **57** (1977) 16.
- (a) N.S. Nametkine, V.D. Tyurine, A.I. Nekhaev, V.I. Ivanov et F.S. Bayaouava, *J. Organomet. Chem.*, **107** (1976) 377; (b) P. McArdle et T. Higgins, *Inorg. Chim. Acta*, **30** (1978) L303.
- J. Rodriguez, P. Brun et B. Waegell, *Tetrahedron Lett.*, **27** (1986) 835.
- K.J. Karel, M. Brookhart et R. Aumann, *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (1981) 2695.
- R.A. Benkeser, M.L. Burrous, J.J. Hazdra et E.M. Kaiser, *J. Org. Chem.*, **28** (1963) 1094.
- J. Whyte et C. Cope, *J. Am. Chem. Soc.*, **65** (1943) 2002.
- Sir I. Heilbron, E.R.H. Jones, R.W. Richardson et F. Sondheimer, *J. Chem. Soc.*, (1949) 737.
- D.V. Banthorpe, H. Fitton et Lewis, *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1973) 2051.
- A.J. Birch et M.A. Haas, *J. Chem. Soc.*, (1971) 2465.
- T.H. Whitesides et J.P. Neilan, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 5811.

- 23 A.J. Birch, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 333 (1980) 107, A.J. Birch, B.M. Ratnayake Bandara, K. Chamberlain, B. Chauvey, P. Dahler, A.I. Day, I.D. Jenkins, L.F. Kelly, T.C. Khor, G. Kretschmer, A.J. Liepa, A.S. Narula, W.D. Raverty, E. Rizzardo, C. Sell, G. Richard Stephenson, D.J. Thompson et D.H. Williamson, *Tetrahedron*, 37 supplement N. 1, (1981) 289.
- 24 A.J. Pearson, *Aust. J. Chem.*, 29 (1976) 1679; A.J. Pearson, *ibid.*, 30 (1977) 407.
- 25 T.H. Whitesides et J.P. Neilan, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 63.
- 26 B.F.G. Johnson, J. Lewis et D.J. Yarrow, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 1054.
- 27 W.P. Wipke et G.L. Goeke, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 3243.
- 28 H. Alper, P.C. Lepore et S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7553.
- 29 G.O. Schenek, E. Koerner von Gustorf et M.J. Jun, *Tetrahedron Lett.*, (1962) 1059; E. Weiss, K. Stark, J.E. Lancaster et H.D. Murdoch, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 288.
- 30 M.J.S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. France*, 18 (1951) C79; J. Chatt et L.A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, (1953) 2939.
- 31 H. Fleckner, F.W. Grevels et D. Hess, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2027.
- 32 C.A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 6785.
- 33 P. Eilbracht, R. Jelitte et P. Trabold, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 169.
- 34 K.F. Purcell et J.C. Kotz, *Inorganic Chemistry*, Saunders Golden Sunburst Series, 1977, chapitre 5, p. 213, chapitre 17, p. 910.
- 35 T.V. Ashworth et E. Singleton, *J. Organomet. Chem.*, 217 (1981) 385.
- 36 Réf. 34, chapitre 17, p. 915, D. Nicholls dans R.M.C. Maxwell (Ed.), *Organic Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel*, Pergamon Press, Oxford, 1975, p. 24, 999.
- 37 P. Chini et R. Ecoli, *Gazz. Chim. Ital.*, 88 (1958) 1170.
- 38 J. Kotz et D. Pedrotty, *J. Organomet. Chem.*, 22 (1970) 425.
- 39 G.W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 361; M. Cais et N. Maoz, *J. Organomet. Chem.*, (1966) 370; G.N. Schauzer, B.N. Bastian et G.A. Fosselius, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4890.
- 40 R. Pettit, G.F. Emerson et J.E. Malher, *J. Chem. Educ.*, 40 (1963) 175; A.J. Birch, P.E. Cross, J. Lewis, D.A. White et S.B. Wild, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 332; S.M. Nelson et M. Sloan, *Chem. Commun.*, (1972) 745.
- 41 F.A. Cotton et R.V. Parish, *J. Chem. Soc.*, (1960) 1440.
- 42 A.J. Pearson et P.R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1981) 884.
- 43 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- 44 C.A. Braun et D. Barton, *Synthesis*, (1974) 434.
- 45 M.J. Jorgenson, *Tetrahedron Lett.*, (1962) 559.
- 46 R.H. Wiley et N.R. Smith, *Org. Synth. Col. Vol. IV*, p. 731. Edit. N. Rabjohn, 1955.
- 47 T. Imamoto, T. Takaoka et M. Yokoyama, *Synthesis*, (1983) 142.
- 48 K.L. Erickson, J. Markstein et K. Kim, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 1024.
- 49 A.C. Cope et A.A. D'addieco, *Org. synth. Col. Vol. IV*, p. 234. Edit. N. Rabjohn, 1955.
- 50 P.K. Kadaba, *Synthesis*, (1971) 316.