

Aspects de la chimie organométallique des métaux de transition

Troisième partie. Cinq familles typiques : métallo-carbènes, métallo-carbynes, ylures, clusters, métallo-carboranes et quelques applications

par Jean Tirouflet

(Laboratoire de polarographie organique, Université de Dijon)

Pierre Dixneuf

(Laboratoire de chimie des organométalliques, Université de Rennes)

et Pierre Braunstein *

(Laboratoire de chimie de coordination, Université Louis Pasteur, Strasbourg)

La famille des métallocènes et de tous les complexes organométalliques apparentés qui présentent au moins un ligand organique π -lié sur un métal, constitue indiscutablement la cohorte la plus nombreuse des complexes organométalliques des éléments de transition. Des recherches intensives continuent dans ce domaine, mais on peut considérer que ces composés font maintenant partie intégrante de la chimie classique et de nombreuses revues leur ont été consacrées depuis la découverte du ferrocène par Pauson il y a 25 ans.

Par contre, les complexes carbéniques, les complexes carbyniques, les ylures dérivés des éléments de transition, les clusters organométalliques et les métallo-carboranes sont en fait des acquisitions de la dernière décennie. Cette troisième partie traitera exclusivement de ces derniers composés.

Dans le dernier chapitre, nous donnerons quelques applications typiques des dérivés organométalliques des éléments de transition à la synthèse organique. Le choix des exemples sera alors uniquement guidé par l'intérêt des structures organiques obtenues, et non par la nature de l'organométallique mis en jeu.

III.1. Les complexes carbéniques des métaux de transition

Dans ces complexes, $L_nM - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{X} \\ \diagdown \end{array}$, un carbène, :CXY , est coordonné

à un métal de transition M, lui-même porteur de divers autres ligands L. Plusieurs revues traitent de divers aspects de la chimie des complexes carbéniques des métaux de transition (1 à 7). Nous examinerons ici uniquement des aspects généraux et certains développements récents particulièrement remarquables.

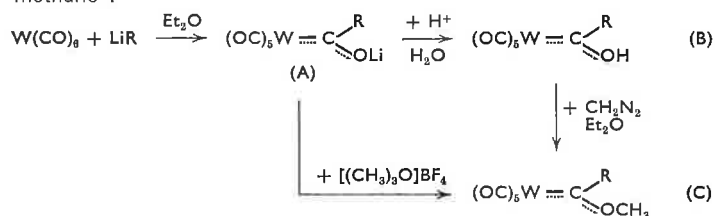
III.1.1. Synthèses

La préparation du premier complexe formulé comme carbène ne remonte qu'à 1964 avec le (méthoxy-phénylcarbène) pentacarbonyl-tungstène $(\text{OC})_5\text{WC}(\text{OMe})\text{Ph}$ de Fischer et Maasböl (8). Six ans plus tard, on montrait que les complexes préparés en 1915 par Chugaev (9) appartenaient également à la famille des métallo-carbènes (10, 11).

* Adresse actuelle : Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität, München.

III.1.1.1. Attaque d'un CO coordiné

C'est la méthode originellement utilisée par Fischer (8). Les organolithiens réagissent sur l'un des carbonyles d'un complexe $M(CO)_n$ pour donner l'acylcarbonylmétallate de lithium correspondant (A). Celui-ci était initialement transformé par acidification en l'hydroxycarbène (B), non isolé, puis en méthoxycarbène (C) par le diazo-méthane :



Tout récemment, on a pu isoler les complexes hydroxycarbènes (12). Une méthode plus élégante et plus efficace pour passer de (A) à (C) consiste à utiliser le tétrafluoroborate de trialkyloxonium (13). Il a ainsi été possible de préparer une gamme très étendue de carbènes, en faisant appel à de nombreux réactifs organolithiens et à divers métaux carbonylés (14-20).

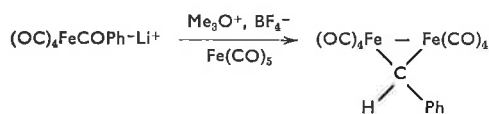
La labilité du complexe carbène dépend de la nature du métal. Elle croît selon la séquence $W < Cr < Mo$ (14).

Des métaux carbonylés substitués conduisent également à des complexes carbéniques (21-24) et des complexes possédant deux entités carbènes ont pu être isolés (19).

Parmi les nombreux organolithiens utilisés, signalons le ferrocényllithium qui, opposé à $Cr(CO)_6$, conduit à $(CO)_5Cr \equiv C \begin{array}{l} OEt \\ \diagup \\ Fc \end{array}$ (25, 26),

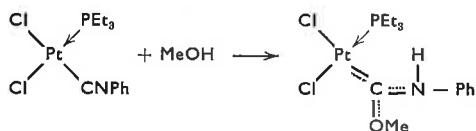
et les dialcoylamidolithiens qui permettent d'atteindre la famille des aminocarbènes $M \equiv C \begin{array}{l} OR' \\ \diagup \\ NR_2 \end{array}$ (15).

Le site de réaction des acylmétallates $[RCOM(CO)_n]^-$ n'est pas toujours l'oxygène. Pour les dérivés de $Fe(CO)_5$ et $Ni(CO)_4$, la fixation du réactif électrophile se fait sur le carbone (27, 28) et il n'y a pas formation de dérivés carbéniques attendus. Le dérivé du fer donne un complexe dinucléaire (29) :



III.1.1.2. Attaque d'un isonitrile coordonné

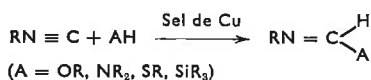
En 1969, fut publiée une nouvelle méthode de synthèse qui utilise l'attaque d'un alcool sur un isonitrile coordonné (30) :



Le remplacement de l'alcool par une amine primaire ou secondaire conduit à un complexe diaminocarbène (31).

Cette méthode a été étendue à d'autres complexes du platine (10, 32, 33, 34), du palladium (35-37), du mercure (38), de l'or (39) et du fer (40, 41). Mais on ne peut l'appliquer aux complexes isonitriles du chrome (O) ou du molybdène (O) (42).

Il est intéressant de remarquer ici que, si les isonitriles sont normalement stables vis-à-vis des alcools et des amines, ils conduisent, en présence des sels de cuivre, à des dérivés d'acides formamidiques par addition 1,1 sur le carbone (43).

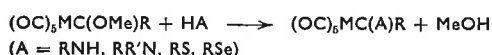


Il y a vraisemblablement coordination intermédiaire de l'isonitrile au cuivre.

Au contraire, une coordination au platine conduit, comme on vient de le voir, à une addition 1,2 sur la liaison $N \equiv C$ avec formation d'un complexe carbénique (30). Cette différence résulte sans doute de l'aptitude du platine à former des liaisons stables avec le carbone ainsi que de la modification des liaisons par coordination du ligand.

III.1.1.3. Réactions sur un carbène coordiné

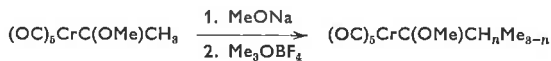
Par réaction avec les amines primaires et secondaires (44-48), les thiols (49) et les sélénols (50), les alkoxy-carbènes coordonnés à Cr, Mo et W, donnent les aminocarbènes, les thiocarbènes et les sélénocarbènes :



Ce comportement montre une analogie de fait entre alkoxy-carbènes

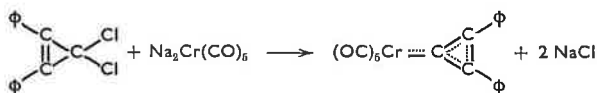
et esters carboxyliques. La longueur de la liaison $C_{acyl}-O$ est d'ailleurs, très voisine de celle de la liaison $C_{carb}-O$.

L'acidité tout à fait remarquable des atomes d'hydrogène portés par le carbone α du carbène coordonné permet de les remplacer par le deutérium (51) ou d'autres groupes (2, 4, 85) :



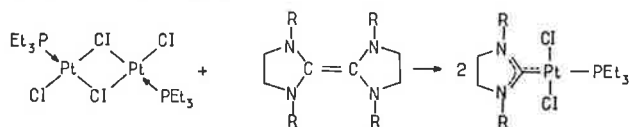
III.1.1.4. Réactions d'un précurseur de carbène

Une réaction particulièrement intéressante a conduit en 1968 à la synthèse du premier complexe carbène ne contenant plus d'hétéro-atome « stabilisateur » (52) :



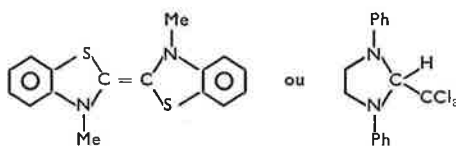
On observe des réactions du même type entre Me_2NCHCl_2 et $Na_2Cr(CO)_5$ ou $Na_2Fe(CO)_4$. Elles conduisent à la formation de complexes carbéniques secondaires (53).

En utilisant des oléfines riches en électrons, Lappert et coll. ont réussi à préparer de nouveaux dérivés carbéniques par réaction sur un complexe de métal de transition jouant le rôle de « piège à carbènes ». Le premier complexe de cette famille a été obtenu à partir d'un complexe binucléaire du platine (54) :



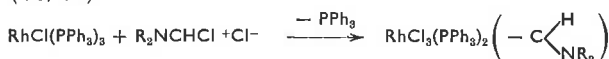
Des complexes variés de CrO , FeO , Irl , $NiII$, $PdII$, $PtII$, AuI (55) et de RhI (56) ont pu être préparés par application de cette méthode à des complexes mononucléaires.

D'autres oléfines riches en électrons ou des molécules susceptibles de libérer des motifs analogues sont également des précurseurs pour la synthèse de carbènes coordonnés, par exemple (57) :

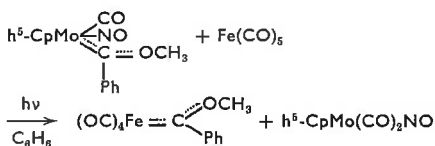


III.1.1.5. Méthodes diverses

On peut citer ici des réactions d'addition oxydante effectuées sur le palladium ($PdO \rightarrow PdII$) (58) et sur le rhodium ($RhI \rightarrow RhIII$) (53, 59)



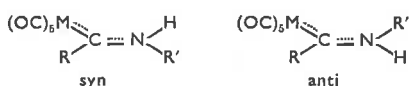
Le transfert d'un carbène d'un métal à un autre a été observé pour la première fois en 1970 (60, 61) :



Un tel transfert a permis de préparer le premier complexe carbénique du nickel (60).

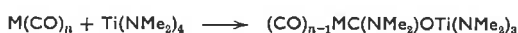
Deux types de réaction d'isomérisation pouvant conduire à de nouveaux carbènes ont été observés : un réarrangement des ligands liés au métal et l'interconversion de deux rotamères dans un aminocarbène. Le premier cas est illustré par l'isomérisation *trans* $\rightarrow$ *cis* des complexes de $PdII$ et de $PtII$ (54, 63).

Dans le deuxième cas, le caractère de double liaison $C_{carb}-N$ permet de mettre en évidence, à l'état solide comme en solution, les formes *syn* et *anti* (64) :



Ce passage *syn* $\rightarrow$ *anti*, catalysé par les bases, a également été observé avec un ligand méthoxyméthylcarbène (65).

$Ti(NMe_2)_4$ réagit sur les métaux carbonylés, sans dégagement de CO, pour donner des complexes carbènes présentant un enchaînement $C-O-Ti$ (66) :



Cette méthode récente de synthèse présente des analogies avec la

synthèse de Fischer. Elle est applicable aux dérivés de Mo, W, Fe, mais le produit d'addition avec $\text{Ni}(\text{CO})_4$ n'est stable qu'en solution.

III.1.2. Nature des liaisons chimiques

De nombreuses données structurales sur les complexes carbéniques sont maintenant disponibles (1-7). La première détermination cristallographique a porté sur le [méthoxy(phényl)carbène] pentacarbonyl-

chrome $(\text{OC})_5\text{Cr} \equiv \text{C} \begin{smallmatrix} \text{OCH}_3 \\ \text{Ph} \end{smallmatrix}$ (67). La géométrie de la molécule et

les longueurs de liaisons indiquent clairement le caractère sp^2 du $\text{C}_{\text{carb.}}$, qui, avec une orbitale p vacante, présente un caractère électrophile. Il en résulte un recouvrement important d'orbitales $\pi\text{-}p\text{-}\pi$ entre l'oxygène du groupe méthoxy et le $\text{C}_{\text{carb.}}$. La rétrocoordination $d\pi\text{-}p\pi$, d'une orbitale d pleine de bonne symétrie du métal vers l'orbitale p vide du $\text{C}_{\text{carb.}}$, ne contribue que faiblement à compenser le déficit électronique du $\text{C}_{\text{carb.}}$.

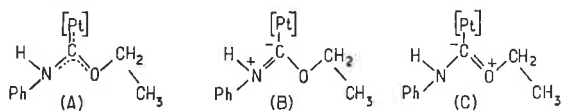
La liaison $\text{C}_{\text{carb.}}\text{-O}$ a un caractère double très net qui explique la possibilité de l'isométrie géométrique *syn* et *anti* (64, 65, 68) que nous avons déjà signalée (cf. III.1.1.5.).

L'étude spectroscopique des vibrations d'élongation $\nu(\text{C}-\text{O})$ montre que le ligand carbène a un plus grand pouvoir donneur σ /accepteur π que CO . Il en résulte une charge résiduelle δ^- sur le groupe métal-carbonyle et δ^+ sur le ligand carbène. L'existence de la charge δ^+ sur le ligand carbène est manifeste en R.M.N. du ^{13}C . Les valeurs des déplacements chimiques observés sont en effet parfois de l'ordre de celles des carbocations (1, 62, 69).

La multiplicité de l'ordre des liaisons $\text{C}_{\text{carb.}}\text{-O}$ et $\text{C}_{\text{carb.}}\text{-N}$, la valeur élevée de la barrière de rotation autour de ces liaisons, l'interaction $\pi\text{-}p\text{-}\pi$, $\text{O}-\text{C}_{\text{carb.}}$, d'ailleurs plus faible que $\text{N}-\text{C}_{\text{carb.}}$, sont des caractéristiques structurales essentielles de tous les complexes carbéniques.

Les dérivés du platine ont également fait l'objet de nombreuses études structurales. On retrouve un environnement trigonal autour du $\text{C}_{\text{carb.}}$, et l'on peut, dans cette série, situer généralement l'influence *trans* d'un ligand carbène nucléophile au niveau de celle d'une phosphine aliphatique tertiaire (5, 7, 30-33).

Il est intéressant de remarquer que, dans un complexe tel que *cis*- $\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)[\text{C}(\text{OEt})\text{NHPh}]$ (A), le recouvrement π se fait beaucoup plus entre atomes du ligand carbène qu'entre Pt et $\text{C}_{\text{carb.}}$. De plus, sur la base de données spectroscopiques, compatibles avec les différences d'électro-négativité entre l'azote et l'oxygène, on peut conclure que la contribution de la forme canonique (B) l'emporte sur celle de la forme (C) (30-33).



Certains métallocarbènes possèdent une structure beaucoup plus inattendue. Par exemple, on a décrit un complexe bimétallique du fer

dans lequel le système conjugué $(\text{CO})_4\text{Fe} \equiv \text{C} \begin{smallmatrix} \text{OEt} \\ \text{A} \end{smallmatrix}$ est π -lié au

groupement $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (70), et le cluster trimétallique $\text{Ru}_3(\text{CO})_9[\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4]$ (71)

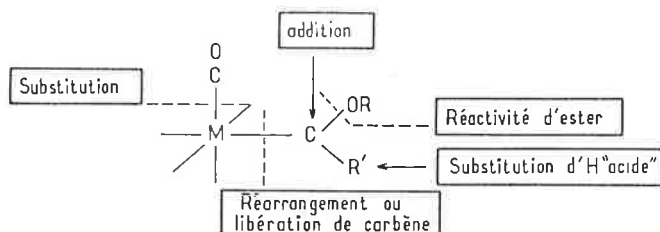
dans lequel il y a interaction du carbène avec les trois atomes métalliques.

Signalons enfin que, si dans la plupart des complexes carbéniques le $\text{C}_{\text{carb.}}$ est lié à un hétéroatome, la présence de l'hétéroatome n'est pas une condition indispensable pour l'isolement de complexes stables. Nous avons déjà signalé plus haut le cas du (diphényl-2,3 cyclopropénylidène) pentacarbonylchrome (52), thermiquement stable jusqu'à 200 °C. D'autres exemples sont connus où le ligand diphénylcarbène est coordonné au rhodium (72) au tungstène (73) et au chrome (1, 69) et on a indiqué récemment la formation d'un alcoylcarbène coordonné, sur le tantale, $(\text{Me}_2\text{CCH}_2)_3\text{Ta}[\text{CHCMe}_2]$, par abstraction intramoléculaire d'un hydrogène en α (68).

III.1.3. Réactivité des complexes carbéniques

Un nombre impressionnant de réactions chimiques ont été effectuées sur les métallocarbènes et ont souvent conduit à des résultats inattendus. Si les complexes carbéniques des métaux carbonyles des groupes VI, VII et VIII (actuellement connus) sont très réactifs, il n'en est pas de même des complexes du platine.

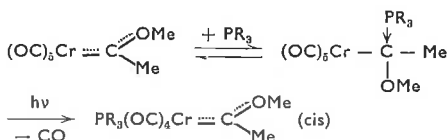
La réactivité des complexes carbéniques a été remarquablement analysée par Fischer (1), et on peut la schématiser comme suit :



Dans ces complexes, le $\text{C}_{\text{carb.}}$ est un centre électrophile et devrait, de ce fait, être le siège, dans un premier temps tout au moins, de l'attaque par les agents nucléophiles. Or, si l'action de certaines phosphines (74) et d'amines tertiaires (75) peut effectivement conduire aux produits d'addition correspondants, on peut aussi envisager le remplacement d'un groupe CO avec conservation du ligand carbène. Quant à l'analogie entre complexe alkoxy-carbénique et ester carboxylique, elle explique le remplacement possible du groupe alkoxy par les groupes amino (44-48) thio (45, 49) ou sélénio (50). L'acidité des protons liés au carbone α de R' a déjà été soulignée et la rupture de la liaison $\text{M}-\text{C}_{\text{carb.}}$ peut conduire soit à un réarrangement soit à la libération du ligand carbène. Cette dernière possibilité est particulièrement prometteuse pour des applications en synthèse organique.

III.1.3.1. Addition au $\text{C}_{\text{carb.}}$ et substitution de CO

L'action d'une phosphine tertiaire sur un complexe carbène de Cr ou Mo peut, dans certaines conditions, conduire au produit d'addition sur le $\text{C}_{\text{carb.}}$. On obtient un complexe présentant l'enchaînement $\text{P}-\text{C}-\text{M}$ dans lequel le carbone primitivement carbénique présente les caractéristiques d'une « hybridation sp^3 » (74).

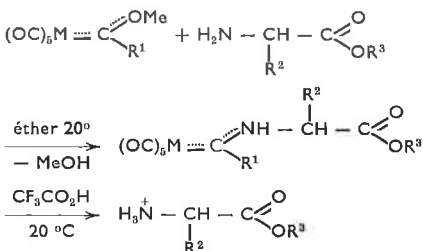


Sous activation photochimique, le complexe « ylure » se transforme en un nouveau carbène par migration de la phosphine sur le métal et expulsion d'un groupe CO (76). Les conditions d'obtention de l'isomère *cis* et de l'isomère *trans* ont été précisées (77, 78) et le mécanisme de l'isomérisation *cis-trans* a pu être élucidé (79).

III.1.3.2. Réactivité d'ester

Nous avons indiqué plus haut que, par substitution du groupe $-\text{OR}$ d'un complexe alkoxy-carbène, on pouvait obtenir des aminocarbènes (44-48) des thiocarbènes (45-49) et des sélénocarbènes (50). Signalons ici une application tout à fait remarquable de cette propriété à la biochimie. Il a été montré tout récemment que ce groupe $-\text{OR}$ pouvait être substitué par le groupe amino des esters aminés ou des dérivés peptidiques (80, 81).

Le complexe obtenu peut ensuite être très facilement scindé :

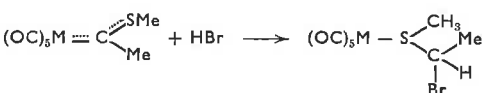


On dispose de la sorte d'un nouveau groupe protecteur qui s'est déjà révélé très intéressant (1). A partir d'un complexe carbène-aminoester, il a en effet déjà été possible de synthétiser certains aminoesters que l'on rencontre dans la proinsuline humaine (81).

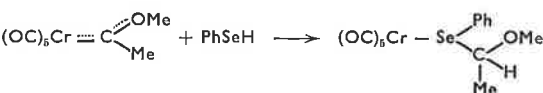
L'application des complexes carbènes à ce type de réaction présente de nombreux avantages, tant du point de vue de la synthèse que de l'analyse (1), et ouvre d'intéressantes perspectives.

III.1.3.3. Réactions de réarrangement

Le méthylthio(méthyl)carbène pentacarbonylchrome (ou tungstène) réagit avec HBr avec transposition. La liaison $\text{M}-\text{C}_{\text{carb.}}$ initiale est remplacée par une liaison $\text{M}-\text{S}$ (82) :



A partir d'aminocarbènes complexés, on peut obtenir des sels d'iminium (83), et l'« insertion » du sélénophénol dans la liaison $\text{M}-\text{C}_{\text{carb.}}$ a pu être réalisée (84) :

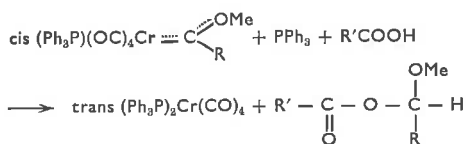


III.1.3.4. Substitution des H du $\text{C}\alpha$

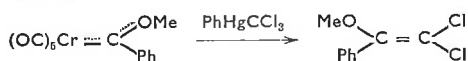
Nous avons déjà constaté la possibilité de substitution, catalysée par les bases, des hydrogènes portés en α du carbone carbénique (2, 4, 85). L'acidité de ces hydrogènes va de pair avec la déficience électronique du carbone carbénique voisin qui est d'ailleurs manifeste dans les données R.M.N. du ^{13}C (62, 69).

III.1.3.5. Libération du ligand carbène

La réaction suivante réalise formellement « l'insertion » d'un carbène dans le groupe — OH d'un acide carboxylique (86) :



La rupture de la liaison M — C_{carb.} peut également résulter de l'action de la pyridine (87), de l'oxygène, du soufre et du sélénium (88). On obtient ainsi des dérivés organiques difficilement accessibles par d'autres voies. Des dérivés cyclopropaniques ont été obtenus par réaction entre un métallcarbène et une oléfine appropriée (89) et il est possible, après décomposition thermique d'un complexe, d'isoler les oléfines « dimères » du carbène correspondant (90). On peut également faire un couplage (91) entre un carbène nucléophile vis-à-vis de son métal (type Fischer) et un carbène électrophile obtenu selon Seyferth (92) à partir du phényl(trichlorométhyl)mercure :

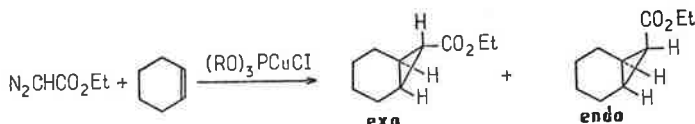


Indiquons enfin la décomposition par action de H₂S, de carbènes coordonnés au mercure en deux fragments que l'on peut ensuite recombiner au mercure par action d'acétate mercurique (93).

III.1.4. Les complexes carbéniques, intermédiaires réactionnels

On a proposé la formation d'intermédiaires carbènes pour interpréter de nombreuses réactions catalysées par les complexes des métaux de transition.

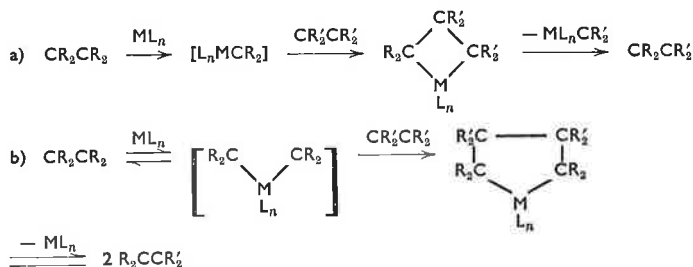
Cette hypothèse a été retenue par exemple pour la décomposition catalytique des diazoalcanes (94) :



Les critères suivants ont été avancés : le rapport *exo/endo* est différent pour la réaction photochimique et pour la réaction catalysée; une augmentation de l'encombrement stérique du ligand phosphite accroît le pourcentage de l'isomère *endo* et l'utilisation d'un phosphite optiquement actif donne (avec le styrène) des dérivés du cyclopropane optiquement actifs. L'étude cinétique montre en outre que l'état de transition doit être un complexe formé de l'oléfine, du métal et du carbéthoxyméthylène et que la décomposition de l'intermédiaire est monomoléculaire. On retrouve la même hypothèse pour interpréter la décomposition du diazoacétate d'éthyle par les complexes π-allyliques du palladium (95) et dans la décomposition catalytique du diazo-méthane par le nickelocène (96).

Des intermédiaires carbènes rendent également compte de la nature des produits de décomposition de carbocycles tendus tels que ceux obtenus à partir des dérivés du dicyclobutane sous l'action de [(CO)₂RhCl]₂ (97).

Parmi les mécanismes proposés pour interpréter la catalyse de métathèse des oléfines, deux chemins ont été envisagés* :

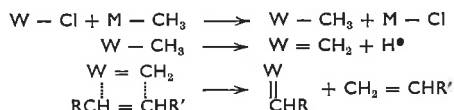


L'hypothèse du chemin a) repose sur la possibilité d'isoler un mono-carbène L(Ph₃P)Rh(CR₂)Cl dans la réaction de C₂R₄ sur L(Ph₃P)₃RhCl dans les conditions d'une dismutation (56). Le chemin b) est également plausible car on a isolé des complexes dicarbènes et il est significatif que les métaux hexacarbonyles du groupe VI ne peuvent être considérés comme des catalyseurs de dismutation que s'il existe une possibilité de perte de deux CO.

La formation d'oléfines α dans les produits de la réaction entre WCl₆, LiCH₃ ou Sn(CH₃)₄ et les oléfines disubstituées-1,2 (98) suggère

* Deux notes préliminaires viennent d'être publiées sur la métathèse des oléfines (J. L. Bihou, J. M. Basset et R. Mutin, *J. Organometal. Chem.*, 1975, 87, C 4 et J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemin, *Ibid.*, 1975, 87, C 7).

également l'existence transitoire de composés métallcarbéniques :



Enfin, l'un des rares exemples connus d'élimination réversible d'un hydrogène porté par l'atome de carbone en α d'un métal de transition s'interprète au mieux en considérant la formation intermédiaire d'un complexe carbène-hydrure (99) :



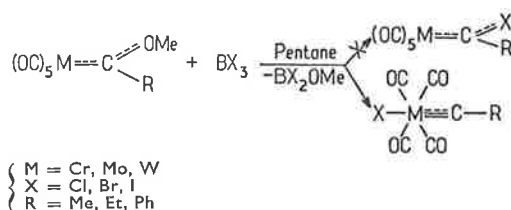
Il nous apparaît important de signaler ici un autre aspect de l'utilisation des complexes carbéniques en synthèse organique. Contrairement à ce qui se passe pour les autres métaux, les entités qui dérivent de l'action de RLi sur Fe(CO)₅ (27) et Ni(CO)₄ (28), ne peuvent être transformées en métallcarbènes correspondants. Mais elles sont utilisables pour la synthèse de divers composés (aldéhydes, cétones, etc...), car, dans ce cas, c'est le carbone carbénique, et non plus l'oxygène, qui devient le site réactionnel vis-à-vis des halogénures d'alcyles ou d'acyles (27) :



III.2. Les complexes carbyniques des métaux de transition

Ce type de complexes tout à fait nouveau est apparu dans la littérature en 1973, à la suite des travaux de Fischer et coll. (100).

L'intention première des auteurs était d'obtenir des complexes d'halogénocarbènes par réaction entre un complexe de méthoxycarbène et un trihalogénure de bore. En opérant à très basse température, ils isolèrent des composés dont la formule différait de celle des halogénocarbènes attendus :

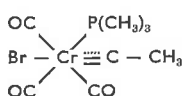


Les études physico-chimiques indiquaient la présence d'un dérivé de métal hexacarbonyle *trans* disubstitué, par l'halogène X d'une part, et par un groupe CR d'autre part. Le diamagnétisme du complexe permettait d'envisager l'existence d'une liaison *formellement triple* entre le métal et le carbone, et c'est cette particularité structurale qui est à l'origine de l'appellation complexes carbyniques (1).

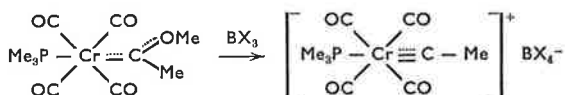
L'étude cristallographique confirmait ces présomptions avec le *trans*(iodo)(phénylcarbyne)tétracarbonyltungstène (100, 101). La distance W—C_{carbène} est effectivement très courte (1,90 Å), alors

que, assez curieusement, l'angle W C_{carbène} R est de 162° au lieu des 180° attendus. Cette caractéristique disparaît dans le deuxième complexe étudié par rayons X : le *trans*(iodo)(méthylcarbyne)tétracarbonylchrome (101). Dans ce cas, l'enchaînement Cr—C_{carbène}—CH₃ est bien linéaire et la distance Cr—C_{carbène} (1,69 Å) est la plus courte longueur de liaison chrome-carbone rencontrée à ce jour.

En partant d'un métallcarbène où un carbonyle en position *cis* a été substitué par un autre ligand (phosphine, arsine, stibine), on obtient le complexe carbynique correspondant (101).



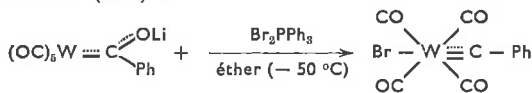
Par contre, si la phosphine est en *trans* du ligand carbène, il n'y a plus fixation de l'halogène sur le chrome car la phosphine est plus fortement fixée au métal que le carbonyle en position *trans* (102). La réaction conduit alors à un complexe métallcarbène cationique :



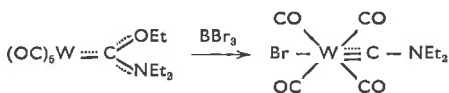
Les trihalogénures de bore conduisent également à des métallcarbènes au départ des (alcoxy), (hydroxy) (103) ou (amino) (104) carbènes complexés correspondants.

Dans la synthèse des complexes carbyniques, on peut remplacer les trihalogénures de bore par les halogénures d'aluminium ou le trichlorure de gallium (1, 105). Il est même possible d'obtenir directe-

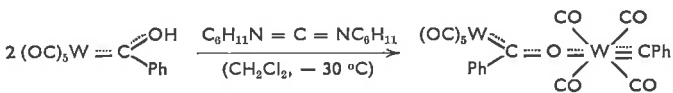
ment le complexe carbyne à partir du benzoylcarbonylmétallate de lithium (106) :



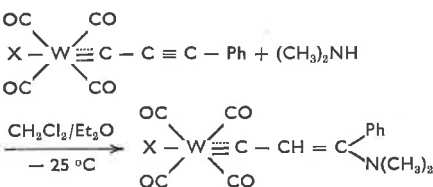
Une réaction particulièrement significative est celle de l'éthoxy (diéthylamino)carbène pentacarbonyltungstène avec les trihalogénures de bore. Dans ce cas, le complexe carbyne pourrait être obtenu aussi bien par rupture de la liaison C_{carbène}-éthoxy que par rupture de la liaison Cr_{carbène}-amino. Le produit isolé est le *trans*-(bromo) (diéthylamino carbyne) tétracarbonyltungstène (107) :



Un complexe *carbène-carbyne* vient d'être signalé (108) dans la réaction de l'hydroxy-phényl carbène pentacarbonylchrome avec la dicyclohexylcarbodiimide :

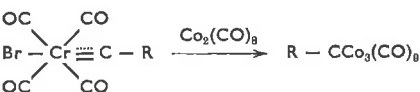


Le complexe carbène correspondant du chrome donne par contre une entité du type anhydride $(\text{CO})_5\text{Cr} - \text{C}(\text{Ph})\text{OC}(\text{Ph})\text{Cr}(\text{CO})_5$ (109). La réactivité de la liaison triple métal-carbyne a pu être comparée à celle de la liaison triple carbone-carbone sur un complexe porteur de ces deux fonctions. A -25°C , la diméthylamine s'additionne uniquement à la triple liaison carbone-carbone (110) :



La décomposition d'un complexe carbyne peut donner lieu à la dimérisation du fragment organique comme cela a été signalé plus haut (cf. III.3.5) pour les complexes carbènes, et on obtient des alcynes (1). Il est possible de détecter une liaison métal-carbyne *en solution* en mesurant les constantes de couplage ^{13}C - ^{189}W . Ce résultat important a été obtenu par une étude comparative des liaisons tungstène-alcoyle, -carbène, et -carbyne (111).

Le transfert d'un ligand carbyne d'un métal sur un autre vient d'être réalisé pour la première fois (112) en opposant un métallo-carbyne à $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. On obtient un cluster dérivé du méthynylèneacarbonyl-tricobalt (cf. III.4.1) :

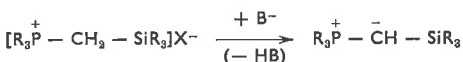


Il a pu être établi que, pendant ce transfert, il n'y a pas « libération » de carbyne dans le milieu.

Les développements spectaculaires que connaît actuellement la chimie organométallique des éléments de transition trouvent une illustration remarquable avec les complexes carbyniques (113). Il est à peine besoin de souligner le rôle fondamental de la synthèse dans ce domaine et l'apport considérable des techniques physico-chimiques appropriées.

III.3. Espèces à enchaînement P-C-M (type ylures)

Les ylures de phosphore ($\text{Ph}_3\text{P} = \text{CRR}' \longleftrightarrow \text{Ph}_3\text{P} = \text{CRR}'$), d'azote, d'arsenic et de soufre sont des entités dont on connaît l'importance en chimie organique pour la synthèse d'aldéhydes, de cétones, de chlorures d'acides, d'époxydes et d'oléfinés. On connaît également bien les ylures de phosphore silylés. Ces derniers composés sont accessibles au départ des sels de phosphonium correspondants (114) :



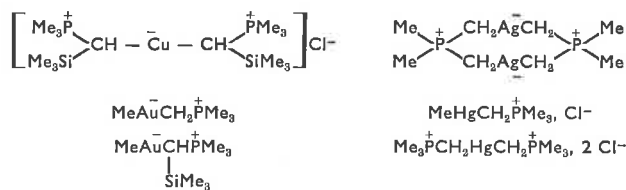
Il est remarquable que l'acidité de ces sels de phosphonium soit exaltée, et que la déprotonation par les bases opère seulement sur l'atome de carbone situé entre le centre onium et le métalloïde et non sur les carbones portés par les groupes R. En d'autres termes, le groupe silylé exerce un effet stabilisateur sur la fonction carbanionique de l'ylure.

La chimie des espèces analogues dérivées des métaux de transition est d'acquisition beaucoup plus récente. On peut faire à ce sujet

une remarque préliminaire. Les espèces du type $(\text{CH}_3)_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{M}$ sont isoélectroniques des espèces $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{M}$. Or, nous avons signalé dans la première partie que le groupe $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ stabilise la liaison σ entre le carbone et le métal de transition. On doit donc s'attendre à une influence analogue pour $(\text{CH}_3)_3\text{P}^+$.

Effectivement, le complexe cationique $[(\text{CH}_3)_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}_2\text{P}^+(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}^-$ formé par action de $(\text{CH}_3)_3\text{P}^+\text{CH}_2$ sur Cu(I) est stable tant à l'état solide qu'en solution (115a, 115b), alors que les composés du type $[\text{RCuR}]^-$ n'ont pu être isolés à l'état pur.

On connaît par ailleurs déjà de nombreux complexes analogues (115a) dérivés du cuivre, de l'argent, de l'or (I) et du mercure :



L'accès aux espèces analogues dérivées des métaux de transition a été cherché essentiellement au départ des métaux carbonylés.

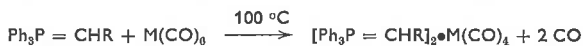
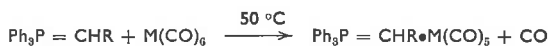
Les ylures $\text{R}_3\text{P} = \text{CH}_2$ réagissent avec $\text{Ni}(\text{CO})_4$ pour conduire à un complexe qui résulte du remplacement d'un ligand CO par le ligand $\text{R}_3\text{P} = \text{CH}_2$ (116) :



La structure du complexe formé a été établie par spectroscopies I.R. et R.M.N. et confirmée par analyse cristallographique (117). La liaison $\sigma\text{Ni} - \text{CH}_2$ est un peu plus longue que les autres liaisons $\sigma\text{Ni} - \text{C}$. La distance carbone-phosphore est relativement courte, mais plus longue que celle observée dans l'ylure libre.

Pour les autres métaux carbonylés, les résultats dépendent essentiellement des conditions expérimentales utilisées.

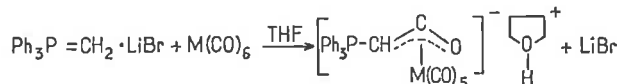
On a tout d'abord signalé des produits de simple et de double substitution des ligands CO par l'ylure (118) :



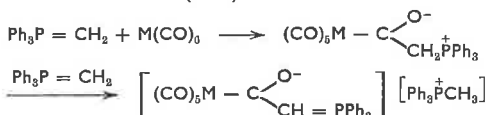
(M = Cr, Co, W)

Si on opère à plus basse température, on obtient des espèces qui diffèrent selon les modes opératoires.

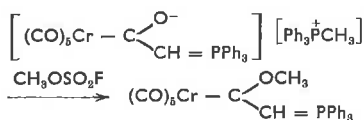
Avec des ylures générés « in situ », donc en présence de LiBr, et pour des proportions ylure/métal carbonylé = 1/1, Greco (119) a isolé des complexes anioniques auxquels il a attribué une structure du type π -allyle :



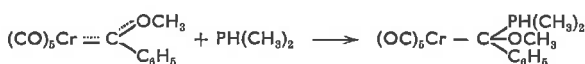
Mais Mitchell et Kaska (120) ont montré que si on utilise un ylure exempt d'halogénure alcalin et pour des rapports ylure/métal carbonylé = 2/1, on obtient un complexe du type β -oxydoylure analogue à celui décrit par Schlosser comme intermédiaire dans les réactions « SCOOPY » * (121) :



Le complexe intermédiaire a d'ailleurs été isolé dans le cas du tungstène et pour une réaction faite dans des rapports 1/1. Ce complexe donne le β -oxydo ylure par action d'une deuxième molécule de $\text{Ph}_3\text{P} = \text{CH}_2$. Enfin, le β -oxydo ylure peut être méthylé et on atteint finalement une entité qui présente la remarquable propriété d'être à la fois un ylure et un carbène :



Une autre voie d'accès à des enchaînements du type $\text{P} - \text{C} - \text{M}$ utilise l'action des phosphines sur les métallo-carbènes (122) (cf. III.1.3.1.) :



* SCOOPY : α -Substitution plus Carbonyl Olefination via β -Oxydo Phosphorus Ylids.

Mais le premier exemple d'un complexe ylure du type $\text{Ph}_3\text{P} = \text{CHML}_n$ a été signalé par Kaska (123) :



Lindner a étudié l'action de $\text{Ph}_3\text{P} = \text{C} = \text{CO}$ et $\text{Ph}_3\text{P} = \text{C} = \text{CS}$ sur

les complexes $(\text{OC})_5\text{ML}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}, \text{Co}$) (124) et Malisch (125) celles des ylures $\text{R}_3\text{P} = \text{CHX}$ ($\text{X} = \text{H}$ ou SiMe_3) sur les complexes L_nMEMe_3 ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$).

il est enfin important de noter que l'exaltation de l'acidité de l'hydrogène du pont CH_2 des sels de phosphonium $\text{R}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{SiR}_3$ que nous avons signalée au début, ne se retrouve pas dans les espèces présentant l'enchaînement $\text{R}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{ML}_n$.

Toutes les tentatives faites pour obtenir l'ylure correspondant par action d'une base échouent, et il y a invariablement abstraction de l'hydrogène sur le carbone non métallé*.

III.4. Les « Clusters » organométalliques

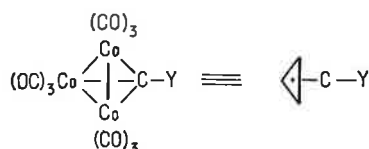
On sait que les clusters sont des agrégats (ou « grappes ») d'atomes qui contiennent au moins trois atomes métalliques, semblables ou différents, disposés au sommet d'un polygone ou d'un polyèdre. Dans ces composés, les atomes métalliques sont reliés les uns aux autres par des liaisons fortes. Ces clusters suscitent actuellement un intérêt certain en vue d'applications possibles en catalyse car leur forte densité en atomes métalliques suggère une analogie avec une surface métallique.

Nous n'envisagerons ici que les « clusters » dont le squelette est constitué par *trois* atomes métalliques et *un* atome de carbone. Ces complexes appartiennent à double titre à la chimie organométallique. On y rencontre en effet deux types de liaisons métal-carbone : celles qui lient les ligands « accessoires » à chacun des atomes métalliques et celle qui lie l'atome de carbone aux trois atomes métalliques.

III.4.1. Clusters du type $(\text{OC})_9\text{Co}_3\text{CY}$

Les dérivés du méthinyl enneacarbonyltricobalt, $(\text{OC})_9\text{Co}_3\text{CY}$ constituent une famille de clusters organométalliques remarquable pour son originalité. Nous lui porterons une attention toute spéciale. Du point de vue formel, un atome de carbone et trois atomes de cobalt, fortement liés entre eux, occupent les sommets d'un tétraèdre. Cet ensemble Co_3C constitue une entité anormalement stable vis-à-vis de l'oxydation ou de la chaleur, comparativement aux autres composés carbonylés du cobalt ou aux autres clusters tétraédriques.

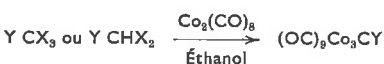
Les premiers dérivés isolés ($\text{Y} = \text{alkyle}$) ont été obtenus en 1958 par dégradation en milieu acide des complexes acétyléniques de l'hexacarbonyldicobalt (126). Leur structure proposée dès 1960 (127) n'a été établie avec certitude que beaucoup plus tard par analyse cristallographique (128). Il apparaît que ces dérivés possèdent une symétrie C_{3v} et que, sur chaque atome de cobalt, un carbonyle est coordonné en position axiale et les deux autres en position équatoriale.



L'ensemble $\text{Co}_3(\text{CO})_9$ sera, conventionnellement, représenté dans la suite par un triangle. Mais cette formulation ne doit nullement suggérer une analogie avec un édifice présentant une liaison de type π .

III.4.1.1. Préparation

La synthèse originelle reste d'application limitée et la méthode la plus générale de préparation oppose $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ou $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ à des composés trihalogénés dans l'éthanol (129-131). La synthèse directe peut également être réalisée à partir des dérivés gemdihalogénés (131) :



Deux mécanismes de formation ont été proposés. Le premier fait intervenir la substitution nucléophile des halogènes par l'anion tétracarbonylcobaltate présent dans des solutions de l'octacarbonyldicobalt (129). Le second suggère un intermédiaire radicalaire (132). En fait, l'apport externe de carbone n'est pas nécessaire pour la formation de l'entité $[\text{Co}_3\text{C}]$, qui peut se faire directement à partir de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ou de $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ (133). L'anion $[\text{OCCo}_3(\text{CO})_9]^-$, pour lequel on admet une dispersion de la charge dans le cluster, a pu être préparé au départ de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (134) :



* Une nouvelle synthèse d'ylures de $\text{Pd}(\text{II})$ vient d'être publiée (H. Nishiyama, Kenji Itoh et Y. Ishii, *J. Organometal. Chem.*, 1975, 87, 129).

Le carbone apical provient vraisemblablement du pontage d'un carbonyle préalablement coordonné à un seul atome de cobalt.

La synthèse et l'étude de quelques propriétés de ces clusters ont déjà fait l'objet d'une mise au point (133). Une autre revue plus récente porte spécialement sur l'analyse de leurs propriétés essentielles (135).

III.4.1.2. Réactivité des clusters $(\text{OC})_9\text{Co}_3\text{CY}$

La réactivité de ces clusters met en évidence le caractère « ménéidique » de l'entité $[\text{Co}_3\text{C}]$, c'est-à-dire que ce fragment reste « inaltéré » au cours de nombreuses réactions. Ces clusters présentent par ailleurs un caractère organométallique réel car les transformations réalisées portent à la fois sur la substitution des carbonyles coordonnés aux atomes de cobalt et sur la modification de l'entité organique $\text{C} - \text{Y}$.

III.4.1.3. Modification des clusters $(\text{OC})_9\text{Co}_3\text{CY}$ par substitution des carbonyles

Trois ligands carbonyles, probablement les carbonyles axiaux, s'échangent facilement avec ^{14}CO (136). Ces échanges montrent que la nature du groupe apical Y influe sur la facilité des substitutions. Leurs vitesses relatives varient avec Y selon la séquence : $\text{H} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$ et, lorsque $\text{Y} = \text{CO}_2\text{CH}_3$, un seul carbonyle peut être échangé.

L'influence électronique de Y se répercute sur la fréquence des carbonyles et sur l'énergie d'activation de la substitution, de type $\text{S}_{\text{N}}1$, d'un carbonyle par une base de Lewis : un groupement apical Y donneur abaisse la fréquence $\nu(\text{CO})$ et renforce la liaison $\text{Co} - \text{CO}$ (137).

La stéréochimie adoptée par les produits de substitution semble celle qui minimise l'interaction entre les carbonyles. En général, dans les clusters $\text{YCCo}_3(\text{CO})_8\text{L}$ à l'état solide, la base de Lewis L est coordonnée en position équatoriale. Lorsque $\text{Y} = \text{CH}_3$ il peut y avoir isomérisation et trois des carbonyles prennent la configuration pontée entre deux cobalts. Ce phénomène se retrouve pour tous les dérivés polysubstitués quelle que soit la nature de Y . Un effet donneur σ important doit être plus efficacement dissipé dans le cluster par pontage des carbonyles (137).

Des carbonyles ont pu être également substitués par des arènes ou des polyènes. Par exemple, le mésitylène conduit à un complexe π : $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CCo}_3(\text{CO})_8\pi - (\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)$ par substitution des trois carbonyles coordonnés au même atome de cobalt (138). Par contre, dans le complexe du cyclooctatétraène $\text{C}_8\text{H}_5\text{CCo}_3(\text{CO})_8(\text{C}_8\text{H}_5)$, les trois carbonyles en position axiale ont été substitués. À l'état solide, trois doubles liaisons du cyclooctatétraène, en conformation bateau, sont coordonnées aux trois atomes métalliques (138), et, en solution, la R.M.N. montre que le ligand organique est stéréochimiquement non rigide (139).

Les liaisons métal-ligand de ces clusters restent faibles et un bon nombre de ces dérivés présentent une très grande affinité pour l'oxyde de carbone.

III.4.1.4. Réactivité du groupe apical $\text{C} - \text{Y}$ des clusters $\text{YCCo}_3(\text{CO})_9$

Des données tendent à prouver que le caractère du carbone apical s'écarte de celui d'un carbone sp^3 . Elles sont compatibles avec une forte liaison $\text{Co} - \text{Co}$ et une délocalisation des électrons à travers le cluster, et montrent la possibilité d'une polarisation dans la direction apicale.

Ces conclusions s'appuient sur les faits suivants (133, 135, 140, 141) :

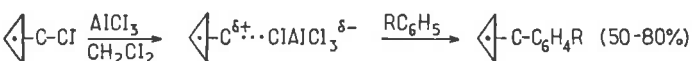
- la liaison apicale $\text{C} - \text{Y}$ est plus courte qu'une simple liaison,
- la fréquence de vibration longitudinale de la liaison $\text{C} - \text{Y}$ ($\text{Y} = \text{halogène}$) est anormalement élevée et celle de la liaison $\text{C} = \text{O}$ ($\text{Y} = \text{CO}_2\text{R}$) est anormalement basse,
- les protons méthyliques des dérivés du cluster $\text{CH}_3\text{CCo}_3(\text{CO})_9$ sont fortement déblindés.

III.4.1.4.1. Réaction de substitution du groupement Y

Si l'on fait référence aux réactions de substitution habituelles d'un groupement Y fixé sur un carbone aliphatique, on doit s'attendre à des modifications sensibles. La protection de la liaison apicale $\text{C} - \text{Y}$ vis-à-vis d'une attaque « par l'arrière » doit favoriser en particulier les mécanismes dissociatifs.

La substitution de Y peut résulter de l'action des réactifs *électrophiles* et des réactifs *nucléophiles*.

L'action de AlCl_3 sur un halocluster active l'élimination de l'halogène et permet l'attaque électrophile du carbone apical sur les arènes (140) :



Cette réaction, facilitée par la stabilisation du cation intermédiaire, constitue une voie d'accès intéressante aux arylclusters. Le dérivé *para* est le plus stable thermodynamiquement, vraisemblablement en raison d'interactions défavorables de Y avec les carbonyles équatoriaux de l'isomère *ortho*.

Les organomagnésiens aryliques conduisent aux mêmes arylclusters lorsqu'ils sont opposés aux haloclusters sous atmosphère d'azote (142). Cette réaction présente une meilleure stéréosélectivité que la précédente, mais elle n'est pas généralisable aux organomagnésiens aliphatiques. Une nouvelle méthode de formation de ces clusters, à partir de dérivés

mercuriques sous atmosphère d'oxyde de carbone, vient d'être proposée (143) :

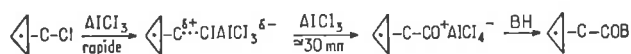


Elle permet la synthèse directe de dérivés alcoylés et, pour un groupe R aryle, la substitution se fait sélectivement sur le carbone initialement lié au mercure.

III.4.1.4.2. Insertion de carbonyle sur le carbone apical

Un autre type de substitution du groupement Y intervient par fixation d'une molécule d'oxyde de carbone sur le carbone apical sous l'influence des réactifs *nucléophiles* ou *électrophiles*. Elle semble générale pour tous ces clusters.

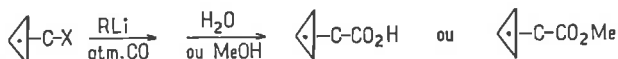
Deux équivalents de $AlCl_3$ transforment lentement $CICCO_3(CO)_9$ en une entité qui résulte d'un transfert inter ou intramoléculaire d'un groupe CO. Cet intermédiaire, opposé à un nucléophile, conduit à un dérivé acylé sur le carbone apical (144) :



Cette réaction est possible pour $BH = ROH, RSH, NH_3$ ou R_3NH . Dans les mêmes conditions, les dérivés alcoylés de l'étain R_4Sn donnent des clusters cétoniques.

On a suggéré que la seconde molécule de $AlCl_3$ se complexerait sur un ligand carbonyle en l'entraînant dans une configuration pontée où il apparaît plus basique. Ce changement de structure observé dans d'autres cas (137) amène le carbonyle dans une position idéale pour une insertion intramoléculaire.

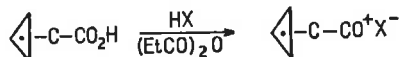
Le même type de transformation peut être obtenu par action d'un dérivé lithien sur un halocluster sous atmosphère d'oxyde de carbone. L'addition ultérieure d'eau ou d'alcool conduit à un groupe carboxylique ou carboxylate en position apicale (142, 145) :



Un abaissement de température et l'utilisation d'un seul équivalent de RLi favorisent la réaction. L'attaque nucléophile se fait vraisemblablement sur un carbonyle équatorial avec formation d'un carbène métallique intermédiaire instable.

L'augmentation de la charge apportée par le nucléophile est au mieux répartie dans une configuration pontée des carbonyles qui favorise l'insertion moléculaire.

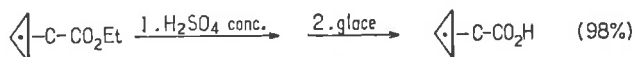
Dans les deux cas, l'insertion du carbonyle doit être favorisée par la stabilité de l'ion acylium. Ce cation acylium $[(CO)_9Co_3CCO]^+$ a d'ailleurs pu être isolé à l'état de sels ($X^- = PF_6^-, BF_4^-$) à partir de l'acide carboxylique (146).



Le spectre I.R. présente une bande à $2\,260\text{ cm}^{-1}$ attribuée à la vibration du groupe carbonyle acylium ($X^- = BF_4^-; (CH_3Cl)_2$). L'action de nucléophiles (H_2O, ROH, RSH, RNH_2) sur le sel conduit aux produits signalés précédemment lors de l'insertion d'un carbonyle sur le carbone apical. Cet ion acylium permet de différencier dans un peptide la liaison NH d'un groupement aminé, avec lequel il réagit, de celle d'un groupement amide plus encombré et moins réactif. L'ion acylium peut également servir d'agent acylant pour des molécules très réactives telles que le ferrocène, l'indole ou le pyrrole dans les réactions de Friedel et Crafts (146b).

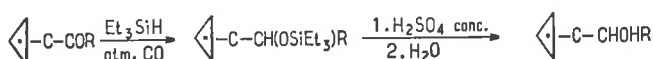
III.4.1.4.3. Modification du seul groupement apical Y

Certaines réactions transforment uniquement le groupement apical Y et permettent d'analyser l'influence globale du groupe $(CO)_9Co_3C$. L'hydrolyse dans des conditions normales d'un ester est impossible et il faut recourir aux conditions d'hydrolyse applicables aux esters très encombrés (146) :



Cette gêne stérique peut être attribuée à la répulsion exercée, vis-à-vis d'une attaque latérale sur le groupement apical, par les six carbonyles équatoriaux qui se trouvent orientés, au moins à l'état solide (128), au-dessus du plan contenant les atomes de cobalt.

Les réductions d'un groupement acyle ($Y = COR$) mettent en évidence une autre originalité de l'entité $(CO)_9Co_3C$. La synthèse directe d'alcools ($Y = CHOH$) ne semble pas possible. Mais ces alcools sont accessibles à partir du dérivé acylé par action initiale du triéthylsilane (147, 148).

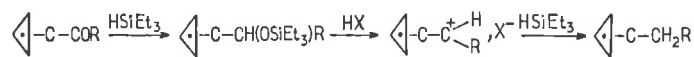


On sait que la réduction d'un carbonyle cétonique par un silane n'est possible, dans des conditions douces, qu'en présence d'un catalyseur

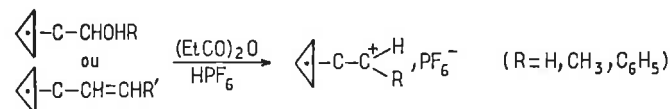
métallique et le résultat précédent montre le rôle exceptionnel du substituant $(OC)_9Co_3C$.

Dans la deuxième phase, l'acide sulfurique concentré contribue à former l'ion carbonium, hydrolysé ensuite en alcool.

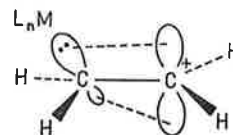
La formation de cet ion carbonium a été proposée lors de la réduction complète du groupement acylé par action conjuguée de deux équivalents de silane et de l'acide trifluoroacétique (147, 148) :



La possibilité de telles réactions suggère une grande stabilité de l'ion carbonium. De fait, cet ion carbonium a pu être isolé à l'état de sel ($X^- = PF_6^-$) à partir de l'alcool (147) et même à partir de dérivés vinyliques par protonation (149) :



La stabilisation des ions carbonium dont le carbone est lié à un système π coordonné sur un métal est bien connue; c'est en particulier le cas des ions ferrocénylcarbonium (150). Mais cette stabilisation est exceptionnelle si la liaison vers l'atome métallique est du type σ .

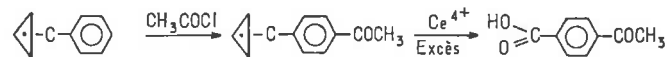


Dans le cas qui nous intéresse, les liens avec le métal sont, formellement tout au moins, du type σ . Mais on a suggéré (147) que la structure de l'ion carbonium dérivé du cluster présente une situation favorable à une stabilisation par conjugaison $\sigma - \pi$ due au recouvrement de l'orbitale pleine σ ($Co - C$) et de l'orbitale vacante p du carbone exo : la rotation autour de la liaison $C - C$ permet en effet d'imaginer trois conformations favorables à une telle interaction. Cette interaction serait analogue à celle, schématisée ici, qui a été proposée pour interpréter la stabilisation des centres carbonium situés en β d'un atome métallique. C'est probablement des interactions du même type qui sont à l'origine de la stabilité du cation $[(CO)_9Co_3C - C = O]^+$. Les données R.M.N. (1H et ^{13}C) des ions carbonium (151) confirment cette hypothèse. Le proton et le carbone « exocuster » apparaissent très peu déblindés par rapport à ceux de l'alcool correspondant. Le carbone exocuster est donc peu déficient en électrons, et ceci suppose que la charge positive a été délocalisée à travers le cluster vers les atomes de cobalt. L'addition des nucléophiles (ROH, RSH, RNH_2) se fait toutefois normalement et exclusivement sur le carbone exo, et on isole les éthers, sulfures et amines attendus (147).

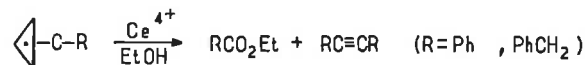
III.4.1.4.4. Libération du groupement C — Y

Des essais ont été tentés pour séparer le groupe apical du résidu cobalt carbonyle et examiner son utilisation possible comme réactif intermédiaire en chimie organique.

Une oxydation douce par $KMnO_4$ et Ce^{4+} dans l'acétone aqueuse permet de récupérer l'entité organique sous forme d'acide carboxylique (143). C'est un procédé d'identification de la substitution sur un groupement aryle. Par exemple, l'acylation par Friedel et Crafts, qui est nettement activée par l'entité $CCO_3(CO)_9$, conduit à la substitution *para* (152).



Une oxydation avec le minimum de Ce^{4+} dans l'éthanol conduit à la formation inattendue d'un dérivé acétylénique (153) :



Le même dérivé acétylénique peut être formé en faible proportion par décomposition thermique ou par carboxylation du cluster (153). Ce résultat met en évidence le couplage de deux fragments méthinyle, mais on ignore si ce couplage se fait à partir des fragments libres ou coordonnés.

L'analyse précédente nous semble faire ressortir quelques données essentielles.

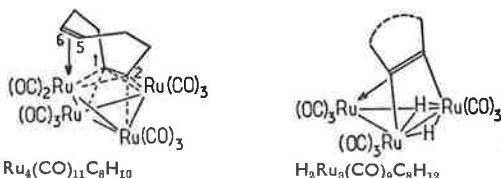
La possibilité de polarisation dans la direction apicale qui permet de compenser une déficience électronique du groupement apical Y ou de lui faire jouer un rôle dans la substitution des carbonyles, est sans doute la caractéristique la plus originale des clusters $YCCO_3(CO)_9$. La combinaison Co_3C présente une individualité certaine et constitue en quelque sorte un *réservoir à électrons*. La délocalisation des électrons sur les quatre atomes du squelette Co_3C est sans doute responsable de la stabilité inattendue de cette entité. Mais la description des liaisons à l'intérieur de ce bloc tétraédrique reste un problème non

résolu. Sans tenir compte de l'hybridation du carbone, une bonne approche devrait sans doute considérer l'entité globale $\text{Co}_3\text{C} - \text{Y}$ puisque la liaison apicale semble participer, comme le bloc Co_3C , aux modifications des propriétés du cluster.

III.4.2. Autres types de clusters organométalliques

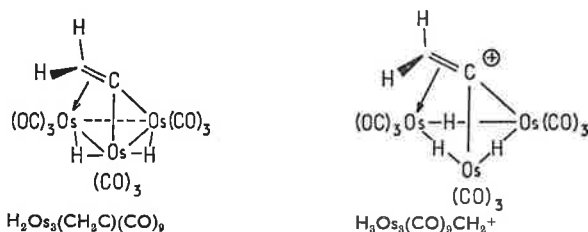
Pour les autres métaux, le nombre de clusters organométalliques, pour lesquels l'entité cluster renferme au moins un atome de carbone lié aux atomes métalliques, est encore limité. Nous en donnerons quelques exemples pour illustrer leurs préparations et leurs propriétés. La réaction de dérivés éthyléniques avec des métaux carbonylés de type $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) conduit en général à la déshydrogénation des carbones oléfiniques, avec coordination de l'entité « alkyne » ainsi formée aux atomes métalliques.

Le cyclooctadiène-1,5 réagit avec $\alpha\text{-H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ pour donner le cluster $\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}(\text{C}_8\text{H}_{10})$ (154) dont la structure à l'état solide (155) montre un arrangement du même type que celui déjà observé pour le cluster $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{Et}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Et})$ (156). Les deux atomes C_1 et C_2 sont pontés entre trois atomes métalliques. Dans les produits de la réaction, un autre cluster $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{C}_8\text{H}_{12})$ a pu être isolé. Il s'obtient aussi à partir de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (154, 157) et présente un arrangement beaucoup plus général. Cet arrangement comporte un pont $\text{C}-\text{C}$ lié au triangle de base par une liaison π et deux liaisons σ . Les hydrogènes sont transférés sous forme d'hydrures non équivalents pontés entre deux (ou trois) atomes métalliques.



Cette structure se retrouve dans les produits d'addition de nombreux alcènes aux complexes $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$. Des structures analogues ont été proposées pour le complexe $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{C}_8\text{H}_8)$ obtenu à partir du bicyclo[3.2.1]octadiène-2,6 (158) et pour les produits de réaction de $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ avec le cyclopentène et le benzène : $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{C}_5\text{H}_6)$ et $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{C}_6\text{H}_4)$ (159). Le cluster $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{C}_6\text{H}_9)$ préparé à partir de l'hexadiène-2,4 a une structure voisine. Le ligand insaturé forme un pont lié aux trois atomes de ruthénium par une liaison π allyle et deux liaisons σ (160).

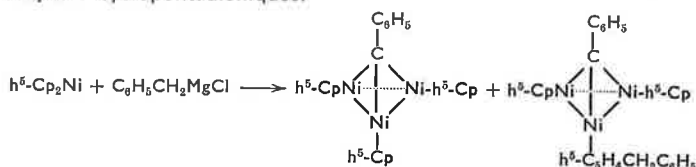
Par contre, la réaction de $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ sur l'éthylène donne un résultat inattendu (159, 161). Dans le cluster obtenu $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CH}_2\text{C})(\text{CO})_9]$, un atome de carbone est lié aux trois atomes d'osmium, mais l'autre atome de carbone occupe un site dont la position ne peut autoriser des liaisons qu'avec un seul atome d'osmium. Une description raisonnable envisage que les deux hydrogènes de l'un des atomes de l'éthylène ont été substitués par deux atomes d'osmium et qu'il s'établit une interaction oléfine-métal de type π avec le troisième atome d'osmium. Mais on peut également considérer une alternative où n'apparaîtraient que des liaisons du type σ . Les hydrogènes de ce complexe ont un caractère fluctuant : l'échange entre les protons vinyliques est plus rapide que celui des « hydrures » pour lesquels on a suggéré la position pontée indiquée (162, 163). Par addition d'hydrogène moléculaire, ce complexe se transforme en un cluster $\text{H}_3\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{C}-\text{CH}_3$ (163) analogue au dérivé du ruthénium isolé dans l'action de l'éthylène sur $\alpha\text{-H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (164). La structure obtenue (165) devient alors comparable à celle de $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCH}_3$ (128).



Par contre, la protonation réversible par l'acide trifluoroacétique (152) conduit à un cluster cationique $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{CH}_2^+$ dont la structure proposée sur la base de données R.M.N. diffère de celle de l'ion carbonium dérivé du cobalt $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{CH}_2^+$ signalé plus haut (147). A basse température, un des hydrures n'est pas équivalent aux deux autres, ce qui élimine la structure symétrique. On observe une coalescence à 70 °C. Elle peut résulter d'un échange simple $\text{M}-\text{H}-\text{M}$ ponté $\rightleftharpoons \text{M}-\text{H}$ terminal ou du passage par un intermédiaire cationique analogue à l'espèce $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{CH}_2^+$ (152).

Le mécanisme de la substitution des hydrogènes éthyléniques lors de la formation du cluster organométallique n'est pas éclairci. Signalons seulement que l'hydrovinylcluster $\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}\text{CH}=\text{CH}_2$ pourrait être un intermédiaire. Ce complexe a été isolé très récemment par addition d'acétylène (159) ou d'éthylène (166) sur $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$. Il se transforme en complexe vinylidène $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{C}=\text{CH}_2$ par reflux dans l'octane (166). De plus, l'action de $\text{D}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ sur l'éthylène n'entraîne pas d'incorporation d'atome de deutérium dans le cluster final (166).

Signalons enfin l'existence des clusters dérivés du tris-(π -cyclopentadiényl nickel)méthane (167) dont le squelette fondamental est analogue à celui des clusters dérivés du ruthénium $\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{CCH}_3$ (164) ou du cobalt $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCH}_3$ (128). Ils sont préparés par action d'un magnésien sur le nickelocène et sont réactifs vis-à-vis de l'attaque nucléophile d'un excès de magnésien. Cette attaque constitue une méthode inhabituelle d'alcoylation des noyaux cyclopentadiéniques.



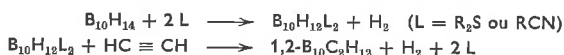
III.5. Les métallo-carboranes *

III.5.1. Préparation et propriétés générales

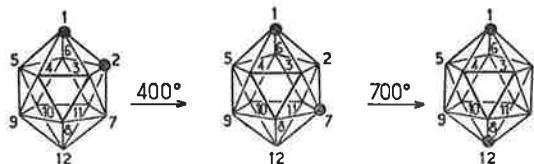
Après la deuxième guerre mondiale, un programme de recherches sur les carburants à haute énergie a été développé aux U.S.A. pour produire de grandes quantités de composés hydrogénés du bore. Ce programme devait conduire Hawthorne à la découverte des anions boranes $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$, des carboranes $\text{B}_{n-2}\text{C}_2\text{H}_n$ (qui, formellement, dérivent des boranes par remplacement de deux groupes BH, par deux groupes isoélectroniques CH^+) et des métallo-carboranes. La chimie des métallo-carboranes, bien que d'acquisition récente, apparaît déjà comme un chapitre très original et très riche de la chimie organométallique des métaux de transition (168, 169). Il existe d'ailleurs un parallélisme de fait entre la chimie des métallo-cènes et celle des métallo-carboranes.

Les métallo-cènes sont des complexes entre les métaux de transition et des espèces aromatiques. Les métallo-carboranes allient de même les métaux de transition et des systèmes électroniques délocalisés à trois dimensions.

L'un des composés de départ essentiel est le carborane $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ à squelette icosaédrique. Cette espèce est préparée à partir de $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$:



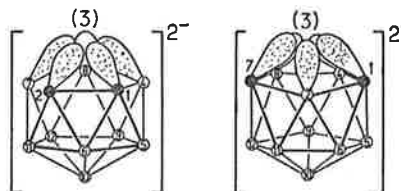
On obtient l'isomère 1,2, mais cet isomère se transforme par chauffage en dérivé 1,7 puis 1,12 :



Les dérivés 1,2 et 1,7 sont dégradés par les bases en solution alcoolique, et donnent les anions $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{12}^-$. Cette réaction peut être considérée comme une attaque nucléophile sur les atomes de bore les plus déficitaires en électrons, c'est-à-dire sur les atomes voisins des carbones (positions 3 et 6, ou 3 et 2 respectivement pour les dérivés 1,2 ou 1,7).

Dans ces ions, l'un des atomes d'hydrogène occupe sans doute la région proche de la face ouverte et Hawthorne a proposé de numérotiser systématiquement ce site par « 3 ». Avec cette convention, la numérotation désignant les atomes de carbone de l'ion $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{12}^-$ reste 1,2 et 1,7 comme dans les carboranes de départ.

Les anions $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{12}^-$ ont un hydrogène labile et peuvent être transformés en $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}^-$ à l'aide du sodium métallique ou de l'hydrure de sodium. Les deux ions $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}^-$ présentent une analogie de structure avec les ions C_5H_5^- car leur face ouverte contient vraisemblablement six électrons délocalisés dans cinq orbitales atomiques sensiblement équivalentes (170).

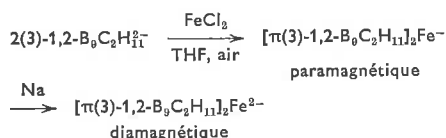


Structures proposées par Hawthorne pour les deux ions isomères $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}^-$ ($\circ = \text{BH}$; $\bullet = \text{CH}$)

Hawthorne a proposé de désigner ces ions par le vocable *dicarborollide* (de l'espagnol « olla », jarre) et c'est l'analogie signalée qui est à l'origine de la synthèse des métallo-carboranes.

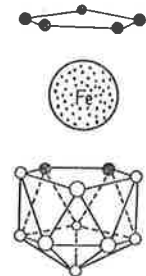
* La commission de Nomenclature de Chimie Inorganique de l'I.U.P.A.C. recommande d'utiliser le terme *carbaborane* pour les espèces du type $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$.

La première synthèse d'un complexe entre les ions *dicarbollides* et un métal de transition réalisée en 1965 (186) est analogue à la synthèse du ferrocène :



Les deux ions obtenus sont isoélectroniques respectivement avec l'ion ferricinium et le ferrocène.

Le complexe mixte paramagnétique $\pi-C_5H_5Fe\pi(3)-1,2-B_9C_2H_{11}$ a été obtenu par oxydation du produit issu d'un mélange équimoléculaire de $FeCl_3$, de l'ion $C_5H_5^-$ et de l'ion dicarbollide. Son analyse cristallographique a confirmé la structure « sandwich » primitivement proposée (171). Curieusement, l'isomère 1,7 n'a pas été préparé avec le fer, mais on connaît les complexes correspondants avec le chrome, le cobalt et le nickel.



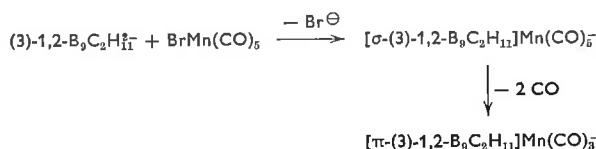
$\pi-C_5H_5Fe\pi(3)-1,2-B_9C_2H_{11}$

Les complexes du « dicarbollide » 1,2 sont plus stables que ceux qui dérivent du « dicarbollide » 1,7. En particulier les dérivés de Fe^{3+} et Co^{3+} résistent aux acides, aux bases et aux agents oxydants. Une telle stabilité est l'indice indiscutable d'une grande énergie de délocalisation.

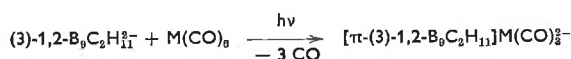
La réaction de l'ion $Cu^{2+}(d^9)$ sur l'ion $(3)-1,2-B_9C_2H_{11}^-$ conduit à un complexe bleu paramagnétique qui est oxydable en un complexe rouge $[1,2-B_9C_2H_{11}]_2Cu^+$, un des rares complexes du $Cu(III)(d^8)$. Ces espèces sont les premiers composés « sandwich » connus pour le cuivre, et l'analyse cristallographique a montré qu'elles avaient une structure « ripée » (le métal est excentré par rapport à l'axe de chacun des ions). Wing (172) a expliqué ce glissement par analogie avec les complexes π -allyles, mais cette interprétation a été contestée (173).

L'analogie entre l'ion cyclopentadiényle et les ions « dicarbollides » devait tout naturellement conduire à préparer les analogues des cyclopentadiényl-carbonylmétallates.

Les premiers représentants de cette série ont été isolés au départ des bromomanganèse et bromorhénium pentacarbonyles (174). Dans cette réaction, il se forme tout d'abord un composé σ qui perd ensuite deux CO pour conduire au complexe π :



On a préparé depuis les complexes du chrome, du molybdène et du tungstène par réaction photochimique (170) :



Ces complexes ioniques fixent des protons en donnant des hydrures acides, réagissent sur les halogénures et déplacent l'un des CO des métaux carbonyles en donnant des espèces dinucléaires mixtes, par exemple $[\pi(3)-1,2-B_9C_2H_{11}](CO)_3Mo - W(CO)_3^-$.

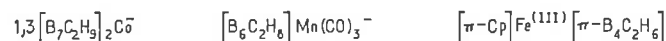
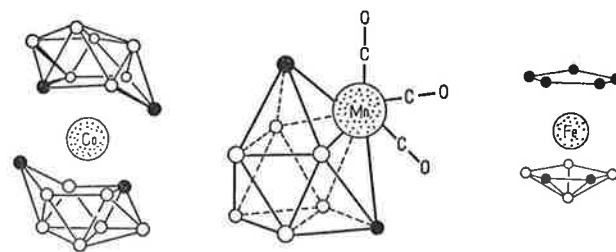
La face pentagonale des ions « dicarbollides », aptes à la complexation sur les métaux de transition, se retrouve pour toute la série des ions $B_n-C_2H_n^{2-}$: par exemple pour $B_7C_2H_5^{2-}$, $B_6C_2H_4^{2-}$ et $B_4C_2H_2^{2-}$, et on a isolé des complexes correspondant à ces différents types.

Les complexes des anions $B_7C_2H_5^{2-}$ sont obtenus au départ de $B_7C_2H_{13}$ par l'intermédiaire de l'ion $B_7C_2H_{11}^-$ (175a). La géométrie de ces complexes, définie par analyse cristallographique suggère la forme d'une chaussure pour les ligands $B_7C_2H_5^{2-}$ et Hawthorne a proposé le qualificatif « dicarbapapate » pour désigner cet ion (de l'espagnol zapato, chaussure).

Lorsque l'on traite les ions $B_7C_2H_{11}^-$ par $BrMn(CO)_5$, on n'obtient pas l'espèce attendue mais on isole un nouveau complexe $[B_6C_2H_8]Mn(CO)_3$ qui résulte d'une réaction de contraction du polyèdre et dont la structure indiquée (175b) a été proposée sur la base des données R.M.N. [1H et ^{13}B].

Un dernier représentant de cette formule (pour $n = 6$) a été isolé

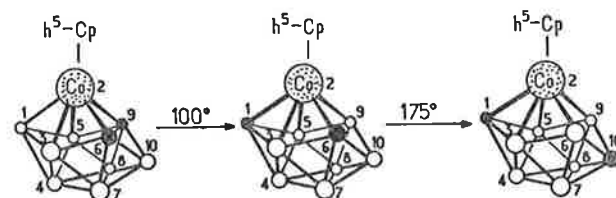
sous forme de composé « sandwich » mixte $\pi-CpFe^{III}\pi-B_4C_2H_6$ (176) :



La chimie des metallocarboranes semble essentiellement caractérisée par des réactions de réarrangements, de contraction et d'expansion des polyèdres.

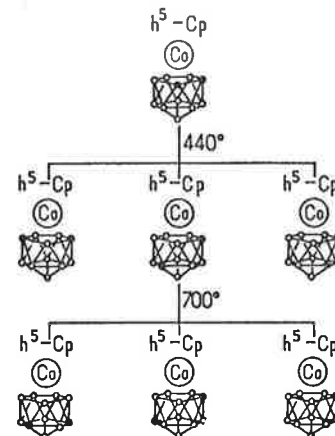
III.5.2. Réactions de réarrangements

Ces réarrangements entraînent le déplacement des atomes de carbone sur les divers sommets des polyèdres de base, et ont été observés sur de nombreux systèmes (177), et en particulier sur les dérivés des ions $B_7C_2H_5^{2-}$ et $B_9C_2H_{11}^{2-}$. Le complexe « sandwich » mixte $\pi-C_5H_5CoB_7C_2H_9$ donne deux réarrangements successifs (187) :



On remarquera que, dans ce cas, la migration des atomes de carbone se fait progressivement vers les positions qui correspondent à la coordination la plus petite pour les atomes de carbone.

Les réarrangements observés au départ de $\pi-CpCo\pi-B_9C_2H_{11}$ sont particulièrement spectaculaires car ils ont permis d'accéder à 6 des 9 isomères possibles et connus. Ces isomères ne diffèrent que par la position relative des deux atomes de carbone (178) :



L'étude de l'isomérisation de ce système a été faite sur un courant gazeux à haute température, c'est-à-dire dans des conditions qui ne permettent pas l'équilibration, et la distribution observée est donc de nature cinétique et non thermodynamique.

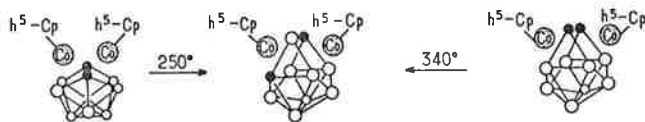
On remarquera qu'aucun des isomères signalés ne présente deux carbones adjacents situés tous les deux hors de la face ouverte. Pour obtenir une espèce de ce type, il est nécessaire de lier les deux atomes de carbone par un pont triméthylène. On a pu ainsi accéder à des structures portant les deux carbones en 5,6 ou 5,10 (177, 178).

L'accès à ces différents isomères a permis d'établir des relations systématiques entre la position des atomes de carbone et certaines propriétés physico-chimiques, telles que le potentiel de réduction et la longueur d'onde du maximum d'absorption (177). Ces relations sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

Nombre d'atomes de C adjacents au Co	2	1	0
Potentiel de réduction (V)	-1,00 à -1,25	-1,33 à -1,45	-1,75 à -1,80
λ max. (nm)	430 à 414	414 à 402	386 à 381

Ces valeurs indiquent que la densité de charge électronique transférée au métal croît lorsque les atomes de carbone s'éloignent, et ceci prouve que la charge négative est plus grande sur les atomes de bore que sur les atomes de carbone.

On a également observé des réarrangements dans des espèces plus complexes constituées par des polyèdres à 13 ou 12 atomes, dont 4 sommets sont occupés par 2 atomes de carbone et 2 atomes de cobalt, par exemple (177) :



Il est remarquable que ces réarrangements puissent cumuler la migration des atomes de carbone et celle des atomes de cobalt (177).

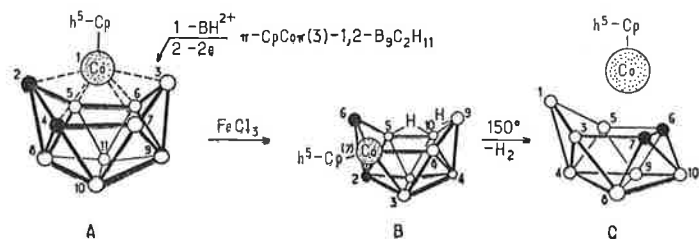
Hawthorne a fait remarquer que les réarrangements observés dans les carboranes et les métallo-carboranes traduisaient une force de répulsion d'origine coulombienne entre les atomes de carbone. Cette répulsion, qui semble aller à l'encontre des concepts de la chimie organique classique, s'interprète par contre facilement si l'on considère que, dans les carboranes et les métallo-carboranes, les groupes CH^+ (isoélectroniques des groupes BH) sont *séquestrés* dans le polyèdre. Ceci ne signifie pas pourtant qu'il existe un site ayant des propriétés analogues à celles des ions carbonium classiques, puisqu'on n'observe pour ces composés ni la solvolysse, ni les autres propriétés caractéristiques des ions carbonium « normaux ». Mais il est certain que les atomes de carbone portent un excédent (relatif) de charge positive. Cette affirmation est étayée par des données déjà anciennes sur les moments dipolaires (179) et la fréquence élevée de la vibration CH (180). Le fait que les propriétés de l'ion « carbonium » soient masquées résulte de la délocalisation électronique globale. Il est d'autre part évident que les lignes qui joignent les atomes ne doivent pas être considérées comme des liaisons au sens de Lewis. Elles traduisent seulement la géométrie moléculaire de l'ensemble. Des données cinétiques sur les réarrangements ont par ailleurs montré que l'enthalpie d'activation est en général élevée (20 à 60 kcal/mole). Cette caractéristique montre que les états de transition doivent correspondre à des modifications importantes des liaisons, et à des distorsions du squelette polyédrique (avec formation de polyèdres à face carrée ou rectangulaire de haute énergie comparativement aux faces triangulaires).

Hawthorne (177) a résumé l'essentiel des données relatives aux réarrangements en quelques règles :

- Dans les polyèdres pour lesquels tous les sommets ont le même nombre de coordination, les hétéroatomes (atomes de carbone en particulier), migrent pour rendre minimales les répulsions électrostatiques.
- Dans les polyèdres pour lesquels les sommets ont des nombres de coordination différents, les atomes de carbone migrent vers les positions de faible coordination, et les atomes métalliques migrent vers les positions de coordination élevée.
- La présence de substituants encombrants sur les atomes de carbone diminue l'énergie d'activation, mais ne modifie pas les deux règles précédentes.

III.5.3. Réactions de contraction et d'expansion

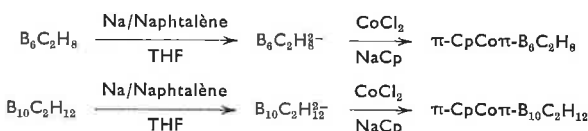
Nous avons cité plus haut une réaction de contraction pour la préparation des complexes dérivés de l'ion $\text{B}_6\text{C}_2\text{H}_8^{2+}$ à partir de l'ion $\text{B}_7\text{C}_2\text{H}_9^{2+}$. On a signalé d'autres types de contraction par exemple des transformations $\text{B}_9\text{C}_2 \rightarrow \text{B}_8\text{C}_2 \rightarrow \text{B}_7\text{C}_2$. Ainsi, le complexe $\pi\text{-CpCo}\pi\text{-(3-1,2-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})$ donne par dégradation alcaline suivie d'oxydation un complexe A. Une deuxième dégradation par FeCl_3 dans l'éthanol donne B qui perd d'ailleurs de l'hydrogène en se réarrangeant en C (181) :



Récemment, Hawthorne a ajouté une nouvelle dimension à la chimie des carboranes en réalisant des réactions d'expansion des polyèdres (182).

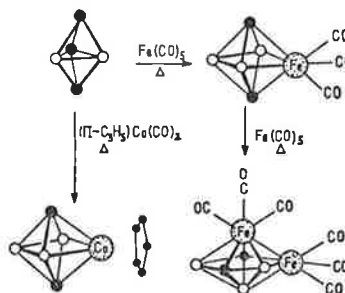
En traitant les closo-carboranes $\text{B}_6\text{C}_2\text{H}_8$ ou $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ (le qualificatif *closo* indique que ces polyèdres sont fermés, par opposition aux composés *nido* qui sont des composés ouverts) par le sodium dans le naphthalène, il obtient les ions $\text{B}_6\text{C}_2\text{H}_8^{2-}$ et $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}^{2-}$ qui ont une structure de polyèdres ouverts. L'action de CoCl_2 en présence de NaC_5H_5 sur ces deux anions conduit finalement à des composés « sandwich ».

Le bilan global de la réaction est donc constitué par une *insertion de l'atome de cobalt* dans le carborane de départ et réalise une expansion du polyèdre (respectivement $8 \rightarrow 9$ et $12 \rightarrow 13$ sommets).



L'expansion du polyèdre de certains carboranes peut résulter de l'action de complexes du nickel, du palladium et du platine (183). Les réactions d'expansion (184) ou de contraction (185) permettent également d'accéder à des complexes polymétalliques.

Enfin, certains réactifs organométalliques réagissent sur les carboranes peu volumineux ($1,5\text{-B}_3\text{C}_2\text{H}_5$, $1,6\text{-B}_4\text{C}_2\text{H}_5$ et $2,4\text{-B}_6\text{C}_2\text{H}_7$) en phase gazeuse ou en solution avec insertion directe d'un ou plusieurs atomes métalliques et expansion du polyèdre (188) par exemple :

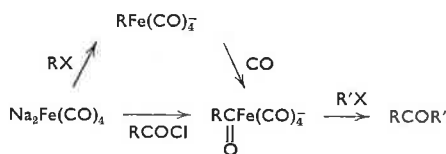


III.6. Quelques applications des complexes organométalliques en synthèse organique

Dans ce vaste domaine en pleine expansion, nous devons nous limiter à quelques exemples typiques. Un traité français d'enseignement récent consacre d'ailleurs un chapitre aux réactions de condensation faisant intervenir les **métaux de transition en chimie organique** (189). Par ailleurs, une revue a été consacrée à l'utilisation des organocobalt et des organocobaltates en **synthèse** (190). Les exemples que nous citerons ici seront **classés arbitrairement** selon la nature alicyclique et cyclique ou **hétérocyclique du composé organique final**.

III.6.1. Composés alicycliques

Les aldéhydes (191), les cétones dissymétriques (192), les acides, les esters et les amides (193) sont obtenus par action du tétracarbonyl ferrate disodique $\text{Na}_2\text{Fe(CO)}_4$ sur les halogénures d'alcoyles (ou les tosylates) et les **halogénures d'acides**. Ce complexe utilisé d'abord par Cooke (191), mais surtout par Collman, est actuellement accessible commercialement sous forme de dioxanate (réactif de Collman). L'équation suivante indique par exemple deux voies d'accès aux cétones :



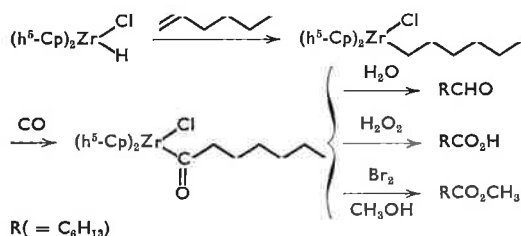
Les rendements sont en général excellents (80 à 100 %). Les réactions se font dans des conditions très douces et le réactif est spécifique. Par exemple, les groupes CHO , CO_2R , CN , Cl , NH_2 et OH ne sont pas touchés. La rupture des intermédiaires anioniques RFe(CO)_4^- et RCOFe(CO)_4^- qui conduit aux aldéhydes, aux acides et à leurs dérivés est rapide et presque quantitative. Les rendements en produits finaux ne sont limités que par le rendement de la réaction qui donne ces intermédiaires. Cette réaction s'apparente à un déplacement SN_2 sur un atome de carbone et la réactivité de $\text{Na}_2\text{Fe(CO)}_4$ sur les substrats RX suit l'ordre $\text{ROT} \approx \text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl}$ et $\text{R primaire} > \text{R secondaire} \gg \text{R tertiaire}$. On a montré, au moins dans un cas, que la réaction entraîne à ce stade une inversion sur un carbone chiral (192).

Les halogénures aromatiques ou vinyliques ne peuvent être utilisés et les rendements obtenus avec les iodures secondaires et les substrats allyliques apparaissent médiocres.

Une autre synthèse d'aldéhydes, d'acides et d'esters vient d'être signalée (194). Elle utilise au départ une réaction d'hydrozirconation.

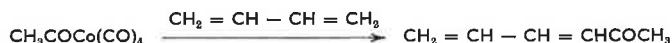
L'hydruide $\text{h}^5\text{-Cp}_2\text{Zr} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ réagit sur les alcènes et le complexe fixe CO par une réaction d'insertion. La rupture de la liaison zirconium-COR

conduit, selon les réactifs, aux divers dérivés carbonylés :

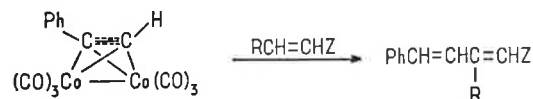


R (= C₆H₁₃)

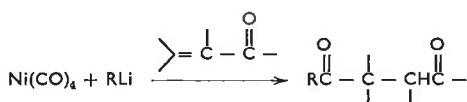
La synthèse des acyldiènes utilise les tétracarbonylacetylcobalts (195) :



On obtient des diènes conjugués par action des complexes acétylène hexacarbonyldicobalt sur les aldéhydes, les cétones, les esters et les nitriles (196) :

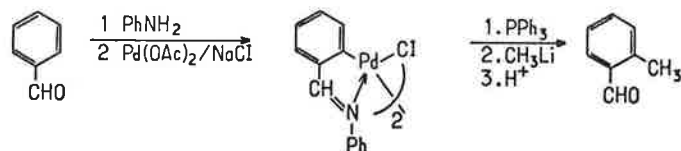


Corey (197) a indiqué une méthode directe de préparation des dérivés dicarbonylés 1,4 en opposant les complexes du nickel carbonyle avec les organolithiens aux composés carbonylés α,β -insaturés :



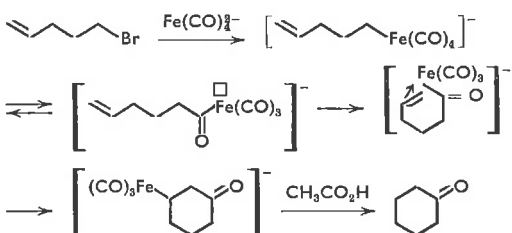
Dans le cadre général de la formation de la liaison carbone-carbone, on doit citer l'utilisation des complexes du palladium (198). Ces complexes ont été très étudiés depuis 1960 à la suite de la découverte du procédé Wacker (synthèse de l'éthanal à partir d'éthylène). L'oxyde de carbone réagit avec les alcènes et les alcynes en présence de Pd(II) (stœchiométriquement) ou de Pd(O) (catalytiquement) pour former des composés carbonylés. De plus, lorsqu'une oléfine est coordonnée sur Pd(II), elle devient susceptible d'attaque nucléophile.

Une application nouvelle des complexes du palladium vient d'être signalée. Elle permet de préparer des aldéhydes aromatiques α -alcoylés difficilement accessibles par d'autres méthodes (199) :

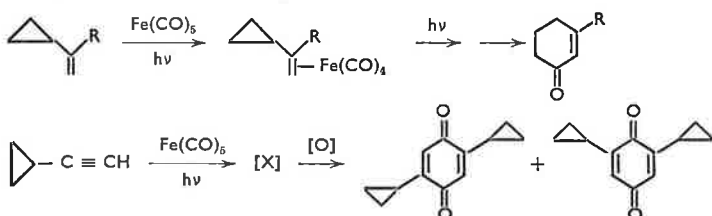


III.6.2. Composés cycliques et hétérocycliques

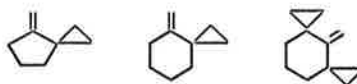
Nous avons cité dans la deuxième partie plusieurs exemples généraux de réactions de cycloaddition catalysées par les métaux de transition (cf. II.4.). Nous retiendrons ici des cas plus spécifiques. Le dianion du tétracarbonylfer réagit sur les dérivés bromés γ -éthyléniques ou β -alléniques pour donner des cétones cycliques diversement substituées (200). La réaction suit vraisemblablement le chemin suivant ($\square$ symbolise un site de coordination vacant) :



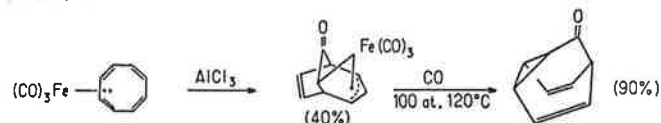
La synthèse de divers types de cyclénones utilise également des dérivés carbonylés du fer. Des variations sur le substrat de départ peuvent d'ailleurs entraîner des différences sensibles sur la structure des composés carbonylés atteints. La comparaison des produits obtenus à partir des vinylcyclopropanes (201a) et du cyclopropylacétylène (201b) est caractéristique à ce sujet :



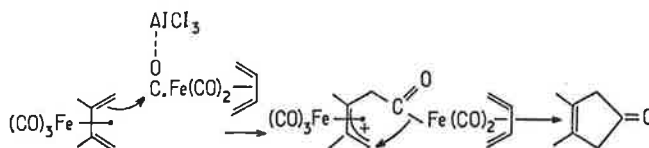
Les mécanismes de la photolyse du cycle cyclopropane en présence de Fe(CO)₅ ont été étudiés très récemment (202) sur les monospiranes et le dispirane oléfiniques schématisés ci-dessous. Diverses cétones ou complexes intermédiaires ont été isolés dans les trois cas.



Dans le domaine de la synthèse des cétones cycliques, il faut également signaler deux intéressantes contributions du groupe de J. Lewis. La première (203) réalise la synthèse de la barbaralone en deux étapes à partir du cyclooctatétraène tricarbonylfer (alors que la synthèse originale utilise de nombreux étapes et donne un rendement global faible) :

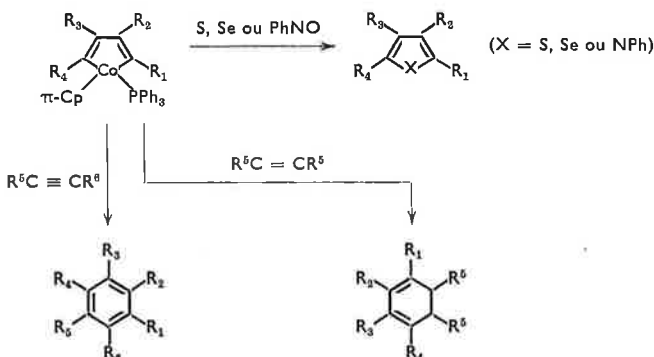


La deuxième (204) propose un mécanisme pour la transformation du système butadiène fer tricarbonyl en cyclopenténones :



D'autres voies d'accès à des cyclopenténones complexes (205) et à des cyclohexénones substituées par des groupes vinyliques (206) ont été indiquées. Elles utilisent respectivement des complexes acétyléniques neutres du carbonylcobalt ou des complexes cationiques du cyclohexadiène tricarbonylfer.

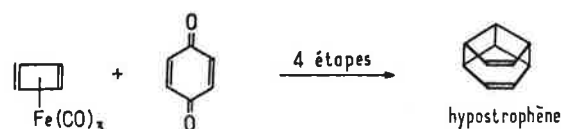
La synthèse des composés *hétérocycliques* par l'intermédiaire des complexes des métaux de transition a fait l'objet d'une revue récente (207). Dans ce domaine, les complexes du cobaltacyclopentadiène jouent un rôle important. Ils réagissent avec les nitriles, le sulfure de carbone et l'isothiocyanate de méthyle pour donner respectivement des pyridines, des dithio-1,2 pyrones et des N-méthylthiopyridones (208). Le soufre, le sélénium et le nitrobenzène conduisent à des thiophènes, des sélénophènes et des pyrroles substitués. Les mêmes complexes réagissent normalement avec les alcynes et les alcènes pour donner les benzènes et cyclohexadiènes substitués (209) :



L'utilisation systématique des complexes organométalliques en synthèse organique exigerait de connaître avec exactitude les *modifications des propriétés du ligand* par coordination et le rôle du métal dans les différentes étapes intermédiaires.

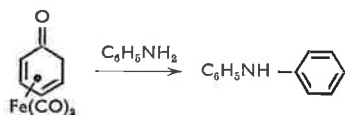
Les effets résultant de la coordination d'un ligand organique sont de différents types.

L'effet le plus spectaculaire est un effet de *stabilisation* d'entités labiles. Un exemple typique est celui de la stabilisation de l'entité cyclobutadiène à l'état de cyclobutadiène tricarbonylfer. Ce complexe, support d'un ligand très réactif, a permis l'accès à des systèmes très divers (210) et en particulier à l'hypostrophène (211) :

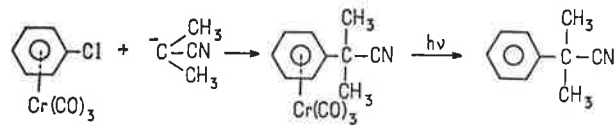


Un autre exemple caractéristique est la stabilisation de la forme cétonique du phénol à l'état de cyclohexadiénone tricarbonylfer (212). Cette possibilité est à l'origine d'une nouvelle méthode de phénylation des amines. La phénylation est difficile par les méthodes classiques car l'attaque nucléophile de l'amine sur le composé aromatique

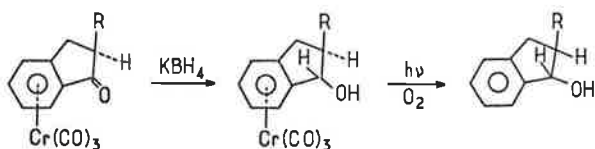
entraîne très vraisemblablement la formation d'un complexe σ avec perte de l'aromaticité. Par contre, lorsqu'on oppose l'aniline au complexe en présence d'acide acétique, la phénylation se fait dans des conditions très douces et avec un rendement de 90 % (213) :



La coordination entraîne également des effets électroniques et stéréo-électroniques notables. D'une façon générale, elle accroît la sensibilité aux attaques nucléophiles. Par exemple, la coordination du noyau benzénique à $\text{Cr}(\text{CO})_3$ active le noyau vis-à-vis de l'attaque des carbanions (214) :



Le fait que les attaques nucléophiles se font en général en *exo* par rapport au métal et les attaques électrophiles en *endo* permet d'orienter le cours stéréochimique (215) :



Certains isomères aromatiques relativement simples qui n'avaient pu être séparés ont été isolés par l'intermédiaire des complexes benchrotréniques (216).

La présence du métal entraîne par ailleurs une géométrie précise pour les coordinats. Elle réduit l'entropie d'activation en imposant aux réactifs une place définie dans la sphère de coordination (cf. II.4, réf. 113).

Certains exemples signalés apparaissent remarquables par suite du caractère insolite des structures atteintes (barbaralène, hypostrophène). Doit-on en déduire que la synthèse organique classique cédera peu à peu le pas à des synthèses supportées ou catalysées par les complexes des éléments de transition ?

Le temps où sera réalisé le vieux rêve des chimistes, la synthèse systématique de structures très sophistiquées dans « un seul pot », est certainement encore éloigné. Certains résultats doivent être considérés avec réalisme. Par exemple la voie qui conduit du cyclo-octatétraène à l'hypostrophène par l'intermédiaire du cyclobutadiène tricarboxylique donne un rendement global de 0,7 %, alors qu'on vient d'atteindre le même hypostrophène par des synthèses classiques au départ du cyclopentadiène avec un rendement de 12 % (217) ! Dans un domaine tout différent, les quelques tentatives faites pour atteindre des composés azotés par activation puis fixation directe de l'azote atmosphérique en présence de dérivés du titane (218) ont été décevantes. S'il a été effectivement possible de synthétiser un aminoacide par fixation d'azote sur un acide cétonique, le rendement reste très faible (219).

Mais le support expérimental s'accumule chaque jour. En 1974 par exemple, on a signalé et caractérisé à l'état cristallin le complexe $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{diphos})\text{FeMgBr} \cdot 3 \text{ THF}$ l'un des premiers réactifs de Grignard inorganique (220).

Des applications fondamentales des réactifs organomagnésiens ont été découvertes plus d'un demi siècle après la première synthèse de Grignard. Cette réalité constitue un augure favorable pour les composés organométalliques des métaux de transition eux-mêmes.

Nous remercions MM. P. Fournari et J. P. Monin qui ont bien voulu relire et critiquer le manuscrit. Nous sommes reconnaissants au Professeur E. O. Fischer de nous avoir autorisés à faire état de certains résultats qui n'avaient pas encore été publiés au moment de la rédaction de cet article. L'un de nous (P. B.) tient tout particulièrement à remercier le Professeur E. O. Fischer de l'avoir accueilli dans son laboratoire pour un séjour financé par le C.N.R.S. et la fondation Alexander von Humboldt.

Bibliographie

- (1) E. O. Fischer, *Nobel-Vortrag, Angew. Chem.*, 1974, **86**, 651.
- (2) E. O. Fischer, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 1972, **30**, 353.
- (3) C. G. Kreiter et E. O. Fischer, *Pure Appl. Chem.*, Suppl. 1971, **6**, 151.
- (4) E. O. Fischer, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 1970, **24**, 407.
- (5) D. J. Cardin, B. Cetinkaya et M. F. Lappert, *Chem. Rev.*, 1972, **72**, 545.
- (6) F. A. Cotton et C. M. Lukehart, *Progress in Inorg. Chem.*, 1972, **16**, 487.

- (7) D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. J. Doyle et M. F. Lappert, *J. C. S. Rev.*, 1973, 99.
- (8) E. O. Fischer et A. Massböl, *Angew. Chem.*, 1964, **76**, 645; *Angew. Chem. int. Ed.*, 1964, **3**, 580.
- (9) L. Chugaev et M. Skanavy-Grigorizeva, *J. Russ. Chem. Soc.*, 1915, **47**, 776.
- (10) G. Rouschias et B. L. Shaw, *Chem. Comm.*, 1970, 183.
- (11) A. Burke, A. L. Balch et J. H. Enemark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 2555.
- W. M. Butler et J. H. Enemark, *Inorg. Chem.*, 1971, **10**, 2416.
- (12) E. O. Fischer, G. Kreis et F. R. Kreissl, *J. Organometal. Chem.*, 1973, **56**, C 37.
- (13) R. Aumann et E. O. Fischer, *Chem. Ber.*, 1968, **101**, 954.
- (14) E. O. Fischer et A. Massböl, *Chem. Ber.*, 1967, **100**, 2445.
- (15) E. O. Fischer et H. J. Kollmeier, *Angew. Chem.*, 1970, **82**, 325; *Angew. Chem. internat. Edit.*, 1970, **9**, 309.
- (16) E. O. Fischer, E. Winkler, C. G. Kreiter, G. Huttner et B. Krieg, *Angew. Chem.*, 1971, **83**, 1021; *Angew. Chem. internat. Edit.*, 1971, **10**, 922.
- (17) E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. J. Kollmeier, J. Muller et R. D. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 1971, **28**, 237.
- (18) E. O. Fischer et F. R. Kreissl, *J. Organometal. Chem.*, 1972, **35**, C 47.
- (19) E. O. Fischer, F. R. Kreissl, C. G. Kreiter et E. W. Meineke, *Chem. Ber.*, 1972, **105**, 2558.
- (20) J. W. Wilson et E. O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 1973, **57**, C 63.
- (21) E. O. Fischer, F. R. Kreissl, E. Winkler et C. G. Kreiter, *Chem. Ber.*, 1972, **105**, 588.
- (22) E. O. Fischer et A. Riedel, *Chem. Ber.*, 1968, **101**, 156.
- (23) E. O. Fischer et R. Aumann, *Chem. Ber.*, 1969, **102**, 1495.
- (24) E. O. Fischer et H. J. Beck, *Chem. Ber.*, 1971, **104**, 3101.
- (25) G. A. Moser, E. O. Fischer et M. D. Rausch, *J. Organometal. Chem.*, 1971, **27**, 379.
- (26) J. A. Connor, E. M. Jones et J.-P. Lloyd, *J. Organometal. Chem.*, 1970, **24**, C 20.
- (27) Y. Sawa, I. Hashimoto, M. Ryang et S. Tsutsumi, *J. Org. Chem.*, 1968, **33**, 2159.
- (28) E. J. Corey et L. S. Hegedus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 4926.
- (29) E. O. Fischer et V. Kiener, *J. Organometal. Chem.*, 1970, **23**, 215.
- E. O. Fischer, V. Kiener et R. D. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 1969, **16**, P 60.
- (30) E. M. Badley, J. Chatt, R. L. Richards et G. A. Sim, *Chem. Comm.*, 1969, 1322.
- (31) E. M. Badley, J. Chatt et R. L. Richards, *J. Chem. Soc.*, (A), 1971, 21.
- (32) E. M. Badley, B. J. L. Kilby et R. L. Richards, *J. Organometal. Chem.*, 1971, **27**, C 37.
- H. C. Clark et L. E. Manzer, *J. Organometal. Chem.*, 1971, **30**, C 89.
- (33) G. Rouschias et B. L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (A), 1971, 2097.
- (34) F. Bonati et G. Minghetti, *J. Organometal. Chem.*, 1970, **24**, 251.
- (35) J. Chatt, R. L. Richards et G. H. D. Royston, *Inorg. Chim. Acta.*, 1972, **6**, 669.
- (36) B. Crociani, T. Boschi et U. Belluco, *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 2021.
- (37) F. Bonati, G. Minghetti, T. Boschi et B. Crociani, *J. Organometal. Chem.*, 1970, **25**, 255.
- (38) U. Schöllkopf et F. Gerhart, *Angew. Chem.*, 1967, **79**, 578, 819, 990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1967, **6**, 560, 805, 970.
- (39) J. E. Parks et A. L. Balch, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **71**, 453.
- (40) R. J. Angelici et L. M. Charley, *J. Organometal. Chem.*, 1970, **24**, 205.
- (41) P. M. Treichel et J.-P. Stenson, *Chem. Comm.*, 1969, 423.
- (42) J. A. Connor, E. M. Jones, G. K. McEwen, M. K. Lloyd et J. A. McCleverty, *J. C. S. Dalton*, 1972, 1246.
- (43) T. Saegusa, Y. Ito, S. Kobayashi et K. Hirota, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 2240.
- (44) J. A. Connor et E. O. Fischer, *J. Chem. Soc.*, 1969, (A), 578.
- (45) U. Klabunde et E. O. Fischer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 7141.
- (46) E. O. Fischer, B. Heckl et H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 1971, **28**, 359.
- (47) E. O. Fischer et M. Leupold, *Chem. Ber.*, 1972, **105**, 599.
- (48) E. O. Fischer et S. Fontana, *J. Organometal. Chem.*, 1972, **40**, 367.
- (49) E. O. Fischer, M. Leupold, C. G. Kreiter, U. J. Muller, *Chem. Ber.*, 1972, **105**, 150.
- (50) a) G. Kreis, *Thèse, Technische Universität Munich*, Janvier 1974.
b) E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreissl, C. G. Kreiter et J. Muller, *Chem. Ber.*, 1973, **106**, 3910.
- (51) C. G. Kreiter, *Angew. Chem.*, 1968, **80**, 402; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1968, **7**, 390.
- (52) K. Ofele, *Angew. Chem.*, 1968, **80**, 1032; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1968, **7**, 950.
- (53) B. Cetinkaya, M. F. Lappert et K. Turner, *J. C. S., Chem. Comm.*, 1972, 851; B. Cetinkaya, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin et K. Turner, *J. C. S. Dalton*, 1974, 1591.
- (54) D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, L. J. Manojlovic-Muir et J. W. Muir, *Chem. Comm.*, 1971, 400.

- D. J. Cardin, B. Cetinkaya, E. Cetinkaya, M. F. Lappert, L. J. M. Muir et K. W. Muir, *J. Organometal. Chem.*, 1972, **44**, C 59.
- (55) B. Cetinkaya, P. Dixneuf et M. F. Lappert, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1973, 206;
- B. Cetinkaya, P. Dixneuf et M. F. Lappert, *J. C. S. Dalton.*, 1974, 1827.
- (56) D. J. Cardin, M. J. Doyle et M. F. Lappert, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1972, 927.
- (57) D. J. Cardin, B. Cetinkaya, E. Cetinkaya et M. F. Lappert, *J. C. S. Dalton.*, 1973, 514.
- (58) K. Ofele, *J. Organometal. Chem.*, 1970, **22**, C 9.
- (59) M. F. Lappert et A. J. Oliver, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1972, 274.
- (60) E. O. Fischer et H. J. Beck, *Angew. Chem.*, 1970, **82**, 44; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1970, **9**, 72.
- (61) K. Ofele et M. Herberhold, *Angew. Chem.*, 1970, **82**, 775; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1970, **9**, 739.
- (62) D. J. Cardin, B. Cetinkaya, E. Cetinkaya, M. F. Lappert, E. W. Randall et E. Rosenberg, *J. C. S. Dalton.*, 1973, 1982.
- (63) B. Cetinkaya, E. Cetinkaya et M. F. Lappert, *J. C. S. Dalton.*, 1973, 906.
- (64) E. Moser et E. O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 1969, **16**, 275; 1968, **15**, 147; 1968, **13**, 387; 1968, **13**, 209.
- (65) C. G. Kreiter et E. O. Fischer, *Angew. Chem.*, 1969, **81**, 780; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1969, **8**, 761.
- (66) W. Petz, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **72**, 369.
- (67) O. S. Mills et A. D. Redhouse, *J. Chem. Soc.*, 1968, (A), 642.
- (68) R. R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 6796.
- (69) E. O. Fischer, W. Held, S. Riedmüller et F. Köhler, *non publié*.
- (70) a) E. O. Fischer, E. Winkler, G. Huttner et D. Regler, *Angew. Chem.*, 1972, **84**, 214; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1972, **11**, 238; b) G. Huttner et D. Regler, *Chem. Ber.*, 1972, **105**, 2726.
- (71) A. W. Parkins, E. O. Fischer, G. Huttner et D. Regler, *Angew. Chem.*, 1970, **82**, 635; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1970, **9**, 633.
- (72) P. Hong, N. Nishii, K. Sonogashira et N. Hagihara, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1972, 993.
- (73) C. P. Casey et T. J. Burkhardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 5833.
- (74) F. R. Kreissl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter et H. Fischer, *Chem. Ber.*, 1973, **106**, 1262.
- (75) F. R. Kreissl et E. O. Fischer, *Chem. Ber.*, 1974, **107**, 183.
- (76) H. Fischer, E. O. Fischer et F. R. Kreissl, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **64**, C 41.
- (77) H. Werner et H. Rascher, *Inorg. Chim. Acta.*, 1968, **2**, 181.
- (78) E. O. Fischer et H. Fischer, *Chem. Ber.*, 1974, **107**, 657.
- (79) H. Fischer, E. O. Fischer et H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **73**, 331.
- (80) K. Weiss et E. O. Fischer, *Chem. Ber.*, 1973, **106**, 1277.
- (81) K. Weiss et E. O. Fischer, *à paraître*.
- (82) E. O. Fischer et G. Kreis, *Chem. Ber.*, 1973, **106**, 2310.
- (83) E. O. Fischer, K. R. Schmid, W. Kalbfus et C. G. Kreiter, *Chem. Ber.*, 1973, **106**, 3893.
- (84) E. O. Fischer et V. Kiener, *Angew. Chem.*, 1967, **79**, 982; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1967, **6**, 961.
- (85) C. P. Casey, R. A. Boggs et R. L. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 8947.
- (86) U. Schubert et E. O. Fischer, *Chem. Ber.*, 1973, **106**, 3882.
- (87) E. O. Fischer et A. Massböl, *J. Organometal. Chem.*, 1968, **12**, P 15.
- (88) E. O. Fischer et S. Riedmüller, *Chem. Ber.*, 1974, **107**, 915.
- (89) E. O. Fischer et K. H. Dötz, *Chem. Ber.*, 1972, **105**, 3966.
- (90) E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller et H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 1969, **16**, P 29.
- (91) A. de Renzi et E. O. Fischer, *Inorg. Chim. Acta.*, 1974, **8**, 185.
- (92) D. Seyferth, J. M. Burlitch, R. Y. Minas, J. Yick-Pui Mui, H. D. Simmons Jr; A. J. H. Treiber et S. R. Dowd, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 4259.
- (93) H. W. Wanzlick et H. J. Schönherr, *Angew. Chem.*, 1968, **80**, 154; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1968, **7**, 141.
- (94) W. R. Moser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 1135 et 1141.
- (95) R. K. Armstrong, *J. Org. Chem.*, 1966, **31**, 618.
- (96) H. Werner et J. H. Richards, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 4976.
- (97) P. G. Gassmann et T. Nakai, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 5897.
- (98) J. P. Soufflet, D. Commereux et Y. Chauvin, *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1973, **276**, Série C, 169.
- (99) L. Sun Pu et A. Yamamoto, *Chem. Comm.*, 1974, 9.
- (100) E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner et H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 1973, **85**, 618; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1973, **12**, 564.
- (101) G. Huttner, H. Lorenz et W. Gartzke, *Angew. Chem.*, 1974, **86**, 667; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1974, **13**, 609.
- (102) E. O. Fischer et K. Richter, *Angew. Chem.*, *sous presse*.
- (103) E. O. Fischer et G. Kreis, *non publié*.
- (104) E. O. Fischer et K. Weiss, *non publié*.
- (105) E. O. Fischer et S. Walz, *non publié*.
- (106) H. Fischer et E. O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **69**, C 1.
- (107) E. O. Fischer, G. Kreis, F. R. Kreissl, W. Kalbfus et E. Winkler, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **65**, C 53.
- (108) E. O. Fischer, K. Weiss et C. G. Kreiter, *Chem. Ber.*, 1974, **107**, 3554.
- (109) K. Weiss, E. O. Fischer et J. Müller, *Chem. Ber.*, 1974, **107**, 3548.
- (110) E. O. Fischer, H. J. Kalder et F. H. Köhler, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **81**, C 23.
- (111) F. H. Köhler, H. J. Kalder et E. O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 1975, **85**, C 19.
- (112) E. O. Fischer et A. Däweritz, *Angew. Chem.*, *à paraître*.
- (113) Une revue bibliographique sur les complexes carbéniques du Laboratoire du Professeur E. O. Fischer paraîtra courant 1975.
- (114) H. Schmidbaur, *Advances in Organometal. Chem.*, Vol. 9, pp. 321 à 326.
- (115) a) H. Schmidbaur, *Abstracts of papers of the VIth Int. Conf. on organometal. Chem.* (Ed. by M. D. Rausch et S. A. Garner), Amherst 1973, P 5; b) H. Schmidbaur et W. Tronich, *Chem. Ber.*, 1968, **101**, 595.
- (116) F. Heydenreich, A. Mollbach, G. Wilke et col., *Israel Journ. of Chem.*, 1972, Vol. 10, p. 293.
- (117) C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1972, **11**, 387.
- (118) K. A. Ostoja Starzewski, H. Tom Dieck, K. D. Franz et F. Hohmann, *J. Organomet. Chem.*, 1972, **42**, C 35.
- (119) A. Greco, *J. Organometal. Chem.*, 1972, **43**, 351.
- (120) D. K. Mitchell et W. C. Kaska, *J. Organometal. Chem.*, 1973, **49**, C 73.
- (121) M. Schlosser et coll., *Synthesis*, 1971, 29.
- (122) F. R. Kreissl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter et H. Fischer, *Chem. Ber.*, 1973, **106**, 1262.
- (123) W. C. Kaska, R. F. Reichelderfer et D. K. Mitchell, *Abst. VIth Int. Conf. on Organometal. Chem.* (Amherst Mass. 1973), Comm. 3.
- (124) E. Lindner et H. Berke, *Abstracts of the VIth Int. Conf. on organometal. Chem.*, Comm. 4.
- (125) W. Malisch, *Abstracts of the VIth Int. Conf. on Organometal. Chem.*, Comm. 20.
- (126) R. Markby, I. Wender, R. A. Friedel, F. A. Cotton et H. W. Sternberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 6529.
- (127) U. Krücker et W. Hübel, *Chem. and Ind.*, 1960, 1264.
- (128) P. W. Sutton et L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 261.
- (129) G. Bor, B. Marko et L. Marko, *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1961, **27**, 395; G. Bor, L. Marko et B. Marko, *Chem. Ber.*, 1962, **95**, 333.
- (130) W. T. Dent, L. A. Duncanson, R. G. Guy, H. W. B. Reed et B. L. Shaw, *Proc. Chem. Soc. London*, 1961, 169.
- (131) D. Seyferth, J. E. Hallgren et P. L. K. Hung, *J. Organometal. Chem.*, 1973, **50**, 265.
- (132) D. Seyferth et M. D. Millar, *J. Organometal. Chem.*, 1972, **38**, 373.
- (133) G. Palyi, F. Piacenti et L. Marko, *Inorg. Chim. Acta. Rev.*, 1970, **4**, 109.
- (134) S. A. Fieldhouse, B. H. Freeland, C. D. M. Mann et R. J. O'Brien, *Chem. Comm.*, 1970, 181.
- (135) B. R. Penfold et B. H. Robinson, *Accounts of Chem. Res.*, 1973, **6**, 73.
- (136) G. Cetini, R. Ercoli, O. Gambino et G. Vaglio, *Atti. Accad. Sci. Torino, Cl. Sci. Fis. Mat. Natur.*, 1964, **99**, 1123.
- (137) T. W. Matheson, B. H. Robinson et W. S. Tham, *J. Chem. Soc.*, A, 1971, 1457.
- (138) a) M. D. Brice, R. J. Dellaca, B. R. Penfold et J. L. Spencer, *Chem. Comm.*, 1971, 72. b) R. J. Dellaca et B. R. Penfold, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, 1855.
- (139) B. H. Robinson et J. L. Spencer, *J. Chem. Soc.*, A, 1971, 2045.
- (140) R. Dolby et B. H. Robinson, *J. C. S. Dalton trans.*, 1972, 2046; R. Dolby et B. H. Robinson, *Chem. Comm.*, 1970, 1058.
- (141) B. H. Robinson et J. L. Spencer, *J. Organometal. Chem.*, 1971, **30**, 267.
- (142) R. Dolby et B. H. Robinson, *J. C. S. Dalton trans.*, 1973, 1794.
- (143) D. Seyferth, J. E. Hallgren, R. J. Spohn, G. H. Williams, M. O. Nestle et P. L. K. Hung, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **65**, 99.
- (144) D. Seyferth et G. H. Williams, *J. Organometal. Chem.*, 1972, **38**, C 11.
- (145) R. Dolby, T. W. Matheson, B. K. Nicholson, B. H. Robinson et J. Simpson, *J. Organometal. Chem.*, 1972, **43**, C 13.
- (146) a) J. E. Hallgren, C. S. Eschbach et D. Seyferth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 2547. b) D. Seyferth, J. E. Hallgren et C. S. Eschbach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 1730.
- (147) D. Seyferth, G. H. Williams et J. E. Hallgren, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 266.
- (148) D. Seyferth, G. H. Williams, P. L. K. Hung et J. E. Hallgren, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **71**, 97.
- (149) D. Seyferth, C. S. Eschbach, G. H. Williams, P. L. K. Hung et Ying Ming Cheng, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **78**, C 13.
- (150) N. M. D. Brown, T. D. Turbitt et W. E. Watts, *J. Organometal. Chem.*, 1972, **46**, C 19; P. Dixneuf et R. Dabard, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, 2847; G. H. Williams, D. D. Traficante et D. Seyferth, *J. Organometal. Chem.*, 1973, **60**, C 53 et références citées.
- (151) D. Seyferth, G. H. Williams et D. D. Traficante, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 604.
- (152) D. Seyferth, A. T. Wehman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 5520.
- (153) I. U. Khand, G. R. Knox, P. L. Pauson et W. E. Watts, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **73**, 383.
- (154) A. J. Canty, A. J. P. Domingos, B. F. G. Johnson et J. Lewis, *J. C. S. Dalton.*, 1973, 2056.

- (155) R. Mason et K. M. Thomas, *J. Organometal. Chem.*, 1972, **43**, C 39.
- (156) L. F. Dahl et D. L. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 2450.
- (157) A. J. Canty, B. F. G. Johnson et J. Lewis, *J. Organometal. Chem.*, 1972, **43**, C 35.
- (158) A. J. P. Domingos, B. F. G. Johnson et J. Lewis, *J. Organometal. Chem.*, 1972, **36**, C 43.
- (159) A. J. Deeming et M. Underhill, *J. C. S. Dalton.*, 1974, 1415.
- (160) M. Evans, M. Hursthouse, E. W. Randall, E. Rosenberg, L. Milone et M. Valle, *J. C. S., Chem. Comm.*, 1972, 545.
- (161) A. J. Deeming et M. Underhill, *J. Organometal. Chem.*, 1972, **42**, C 60.
- (162) A. J. Deeming, S. Hasso, M. Underhill, A. J. Canty, B. F. G. Johnson, W. G. Jackson, J. Lewis et T. W. Matheson, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1974, 807.
- (163) A. J. Deeming et M. Underhill, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1973, 277.
- (164) A. J. Canty, B. F. G. Johnson et J. Lewis, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1972, 1331 ;
A. D. Buckingham, J. P. Yesinowski, A. J. Canty et A. J. Rest, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 2732.
- (165) Y. P. Yesinowski et D. Bailey, *J. Organometal. Chem.*, 1974, **65**, C 27.
- (166) J. B. Keister et J. R. Shapley, *J. Organometal. Chem.*, 1975, **85**, C 29.
- (167) T. I. Voyevodskaya, I. M. Pribytkova et Yu. A. Ustynyuk, *J. Organometal. Chem.*, 1972, **37**, 187.
- (168) F. Hawthorne, *Accounts Chem. Res.*, 1968, **1**, 281-288.
- (169) Lee J. Todd, *Advances in organometal. Chem.*, 1970, Vol. 8, pp. 87-115.
- (170) M. F. Hawthorne et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 879.
- (171) A. Zalkin, D. H. Templeton et T. E. Hopkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 3988.
- (172) R. M. Wing, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 5599 ; 1968, **90**, 4828.
- (173) L. F. Warren et M. F. Hawthorne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 4823.
- (174) M. F. Hawthorne et T. D. Andrews, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 2496.
- (175) a) M. F. Hawthorne et T. Ageorge-Ageorge, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 7114 ;
b) M. F. Hawthorne et A. D. Pitts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 7115.
- (176) L. G. Sneddon et R. N. Grimes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 7161.
- (177) M. F. Hawthorne, K. P. Callahan et R. J. Wiersema, *Tetrahedron*, 1974, **30**, 1795.
- (178) M. K. Kaloustian, R. J. Wiersema et M. F. Hawthorne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 6679.
- (179) A. W. Laubengayer et W. R. Rysz, *Inorg. Chem.*, 1965, **4**, 1513 ;
R. Maruca, H. Schroeder et A. W. Laubengayer, *Ibid.*, 1967, **6**, 572.
- (180) H. Schroeder, T. L. Heying et J. R. Reiner, *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 1092.
- (181) C. J. Jones, J. N. Francis et M. F. Hawthorne, *Chem. Comm.*, 1972, 900 ; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 8391.
- (182) M. F. Hawthorne et G. B. Dunks, *Science*, 1972, **178**, 462.
- (183) J. L. Spencer, M. Green et F. G. A. Stone, *Chem. Comm.*, 1972, 1178.
- (184) W. J. Evans et M. F. Hawthorne, *Chem. Comm.*, 1972, 611.
- (185) D. F. Dustin et M. F. Hawthorne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 3462.
- (186) M. F. Hawthorne, D. C. Young et P. A. Wegner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 1818.
- (187) D. F. Dustin et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 3085.
- (188) V. R. Miller, L. G. Sneddon, D. C. Beer et R. N. Grimes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 3090.
- (189) J. Mathieu, R. Panico et J. Weill-Raynal, *Les grandes réactions de la synthèse organique*, Hermann, Paris, 1975, pp. 192-207.
- (190) J. F. Normant, *Synthesis*, 1972, pp. 62 à 80.
- (191) M. P. Cooke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 6080.
- (192) J. P. Collman, S. R. Winter et D. R. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 1788.
- (193) J. P. Collman, S. R. Winter et R. G. Komoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1973, **95**, 249.
- (194) C. A. Bertelo, et J. Schwartz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 228.
- (195) I. Wender et P. Pino, *Organic synthesis via metalcarbonyls Inters-Publishers.*, New York, 1968, pp. 388-395.
- (196) I. U. Khand et P. L. Pauson, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1974, 379.
- (197) E. J. Corey et L. S. Hegedus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 4926.
- (198) J. Tsuji, *Accounts of Chem. Res.*, 1969, **2**, 144.
- (199) S. I. Murahashi, Y. Tanba, M. Yamamura et I. Moritani, *Tetrahedron Letters*, 1974, 3749.
- (200) J. Y. Merour, J. L. Roustan, C. Charrier, J. Collin et J. Benaïm, *J. Organometal. Chem.*, 1973, **51**, C 24.
- (201) a) R. Victor, R. Ben-Shoshan et S. Sarel, *Tetrahedron Letters*, 1970, 4253 ;
b) R. Victor, R. Ben-Shoshan et S. Sarel, *Tetrahedron Letters*, 1973, 4211.
- (202) S. Sarel, A. Felzenstein, R. Victor et J. Yovell, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1974, 1025.
- (203) V. Heil, B. F. G. Johnson, J. Lewis et D. J. Thompson, *J. C. S. Chem. Soc.*, 1974, 270.
- (204) B. F. G. Johnson, J. Lewis et D. J. Thompson, *Tetrahedron Letters*, 1974, 3789.
- (205) I. U. Khand, G. R. Knox, P. L. Pauson, W. E. Watts et M. I. Foreman, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1973, 977.
- (206) A. Pelter, K. J. Gould et L. A. P. Kane-Maguire, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1974, 1029.
- (207) C. W. Bird, *J. Organometal. Chem.*, 1973, **47**, 281-307.
- (208) Y. Wakatsuki et H. Yamazaki, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1973, 280.
- (209) Y. Wakatsuki, T. Kuramitsu et Y. Yamazaki, *Tetrahedron Letters*, 1974, 4549.
- (210) R. Reeves, J. Henery et R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 5888 et références citées ; R. H. Grubbs, T. A. Pancoast et R. A. Grey, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 2425.
- (211) J. S. McKennis, L. Brener, J. S. Ward et R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 4957.
- (212) A. J. Birch, P. E. Cross, J. Lewis, D. A. White et S. R. Wild, *J. Chem. Soc., (A)*, 1968, 332.
- (213) A. J. Birch et I. D. Jenkins, *Tetrahedron Letters*, 1975, 119.
- (214) L. Tchissambou, G. Jaouen et R. Dabard, *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, 1972, **274**, 866 ; M. F. Semmelhack et H. T. Hall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 7091 et références citées.
- (215) B. Caro et G. Jaouen, *Tetrahedron Letters*, 1974, 1229.
- (216) J. Besançon, S. Top et J. Tirouflet, *C. R. Acad. Sci. Série C.*, 1974, **278**, 1161.
- (217) L. A. Paquette, R. F. Davis et D. R. James, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 1615.
- (218) E. E. Van Tamelen, *Accounts of Chemical Research*, 1970, **3**, 361 ;
E. E. Van Tamelen et H. Rudler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 5253.
- (219) A. Dormond, J.-C. Leblanc, F. Le Moigne et J. Tirouflet, *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, 1972, **274**, 1707 ;
A. Dormond et F. Le Moigne, *Bull. Soc. Chim.*, 1974, 2^e partie, 232.
- (220) H. Felkin, P. J. Knowles, B. Meunier, A. Mitschler, L. Ricard et R. Weiss, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1974, 44.