

### Preliminary communication

## REACTIVITE DE COMPLEXES $\sigma$ -YNE-OLS TERTIAIRES BENZYLIQUES: CYCLISATIONS ET PREUVES INDIRECTES POUR LA FORMATION DE COMPLEXES $\pi$ -CUMULENIQUES

J. BENAÏM et F. GIULIERI

*U.E.R. Sciences et Techniques, Université de Toulon, 83130 La Garde (France)*

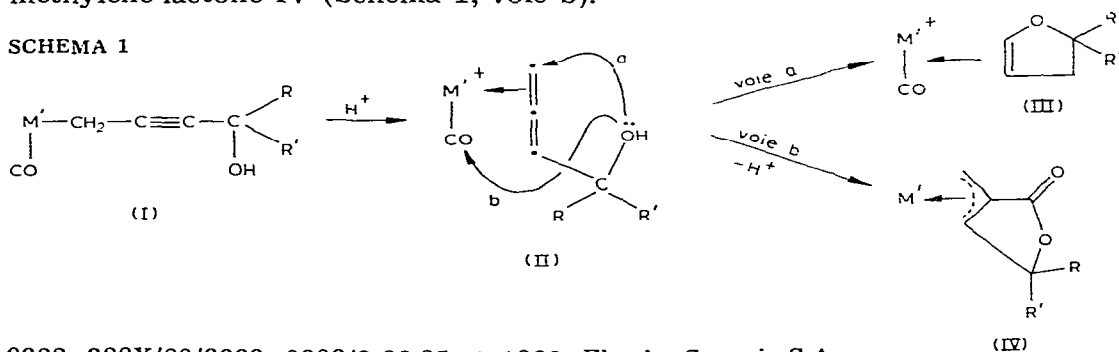
(Reçu le 29 juillet 1980)

### Summary

The reactivity of  $\sigma$ -yne-ols complexes has been studied in the case of tertiary benzylic alcohols. Isomerization into new cyclised  $\eta^1$ -1,5-dihydrofuran complexes has been observed with molybdenum compounds. When protonated at low temperature, the iron compounds yield isolable but thermally unstable cationic complexes. Strong evidences for a  $\pi$ -cumulene structure of these complexes are given from their reactions with nucleophiles: methoxide ion yields different products by alkoxyacylation reactions at the C(2) or C(3) carbon atom of the coordinated cumulene while amines readily add to the C(4) terminal carbon atom.

Les complexes du fer et du molybdène à ligands bi-fonctionnels du type yne-ol (I) présentent une grande variété dans leur réactivité en fonction de la nature du métal et de la fonction alcool. Lorsque le groupe hydroxyle de la fonction alcool n'est pas suffisamment labile, nous avons pu montrer que l'on pouvait obtenir dans le cas du fer [1] des complexes  $\eta^2$ -dihydro-2,3-furane III (Schéma 1, voie a) et dans le cas du molybdène [2] des complexes  $\eta^3$ -méthylène-lactone IV (Schéma 1, voie b).

SCHEMA 1



La réaction de protonation conduisant aux complexes allène-ols intermédiaires du type II se fait alors essentiellement sur un atome de carbone acétylénique.

Nous examinons ici le cas des complexes I comportant une fonction alcool tertiaire benzylique pour lesquels de nouvelles réactions sont possibles.

On observe pour le molybdène (en quelques heures à 37°C dans le chloroforme ou plus rapidement en présence d'alumine), une isomérisation totale des complexes  $\sigma$  Ic en complexes  $\sigma$ -cyclisés de structure V\*. La structure  $\eta^1$ -dihydro-2,5-furanne des complexes V ainsi obtenus a été établie à partir de leurs spectres infra-rouge et de résonance magnétique nucléaire (Tableau 1).

Comme nous l'avons montré dans le cas de la formation des lactones IV [2] on peut supposer que l'obtention des composés V passe également par l'intermédiaire de complexes alléniques globalement neutres (Schema 2).

Dans le cas des complexes du fer Id\*\*, en effectuant les réactions de protonation à basse température (-50°C) par  $\text{HBF}_4$  anhydre dans le diméthyl-éther,

TABLEAU 1  
COMPLEXES  $\sigma$  DU MOLYBDÈNE

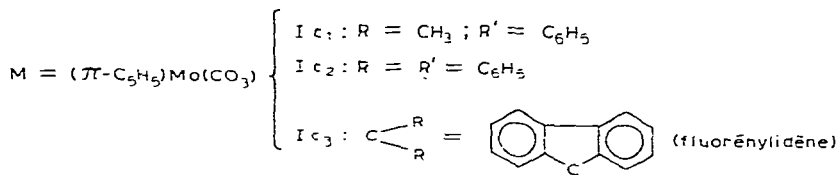
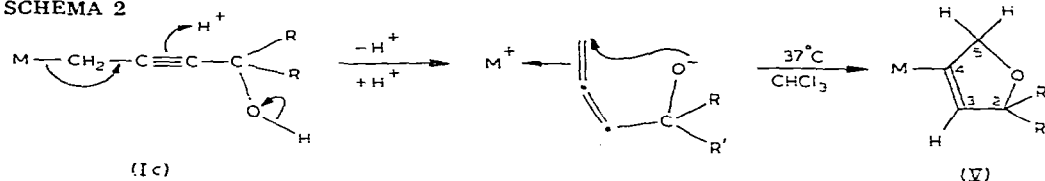
	IR ( $\text{CHCl}_3$ ) $\nu(\text{CO})(\text{cm}^{-1})$	RMN, $^1\text{H}$ , $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ (ppm)					OH	=C-H
		$\pi\text{-C}_5\text{H}_5$	$\text{CH}_2$	R	R'			
Ic <sub>1</sub>	2010, 1940 <sup>b</sup>	5.22	1.87	1.72	7.3 à 7.8	2.5		
Ic <sub>2</sub>	2010, 1940	5.15	1.80	7.3 à 7.8		2.7		
Ic <sub>3</sub>	2010, 1940	5.0	1.70	7.1 à 7.4		2.2		
V <sub>1</sub>	2010, 1940	5.30	4.65d <sup>a</sup>	1.80	7.2 à 7.4	—	5.75t <sup>a</sup>	
V <sub>2</sub>	2010, 1940	5.25	4.65d <sup>a</sup>	7.2 à 7.4		—	5.95t <sup>a</sup>	
V <sub>3</sub>	2010, 1940	5.25	4.85d <sup>a</sup>	7.1 à 7.4		—	c	

	RMN, $^{13}\text{C}$ , $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ (ppm)						
	CO	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$	CRR'	=C-H	>C=
V <sub>1</sub>	225.68d; 237.07	92.34	86.51	27.67	76.99	145.28	146.90

<sup>a</sup>J = 2 Hz. <sup>b</sup> $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ . <sup>c</sup>Vraisemblablement dans le massif aromatique.

SCHEMA 2



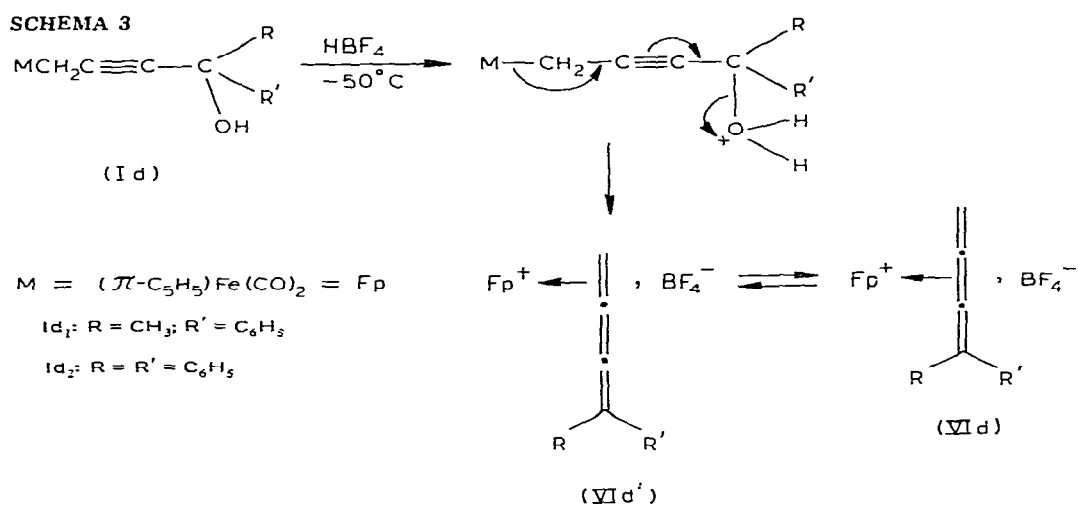
\*Les complexes Ic, non chromatographiables, ont été obtenus bruts avec des rendements de 80 à 90% et les rendements en complexes cyclisés V sont de 50 à 70% après chromatographie.

\*\*Ces complexes ne sont généralement pas isolés, la protonation s'effectuant mieux directement sur le mélange réactionnel obtenu par réaction de l'anion métallique sur la chlorhydrine acétylénique.

on observe la formation de complexes cationiques VI d (solides jaunes dont seuls les spectres infra-rouge ont pu être obtenus pour le moment: enregistrés rapidement vers 0°C dans CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>:  $\nu(\text{CO})$  (cm<sup>-1</sup>) (R = CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): 2 040, 2 080).

Lavés à l'éther anhydre et maintenus à -80°C, ces complexes cationiques réagissent bien avec divers nucléophiles (Schémas 4 et 5). Les structures des produits VII à X obtenus sont compatibles avec une structure  $\pi$ -cumuléniq ue pour les complexes VI d.

La réaction de protonation des complexes  $\sigma$ -Id doit alors se faire sur le groupe hydroxyle plutôt que sur le carbone acétylénique. Comme pour la protonation d'époxydes ou de  $\beta$ -alcools conduisant à l'obtention de complexes  $\pi$ -éthyléniques [3], on observe dans ce cas homologue une réaction de dés-hydratation assistée par le métal (Schéma 3).



En dehors des méthodes usuelles de préparation de complexes cumuléniq ues à partir des cumulènes correspondants [4] peu d'autres méthodes sont disponibles [5] surtout pour l'obtention des cumulènes dissymétriques.

En présence d'ion méthylate dans le méthanol à -80°C les complexes cationiques VI d donnent très rapidement des réactions d'alkoxycarbonylation (Schéma 4) analogues à celles précédemment observées [5b,6].

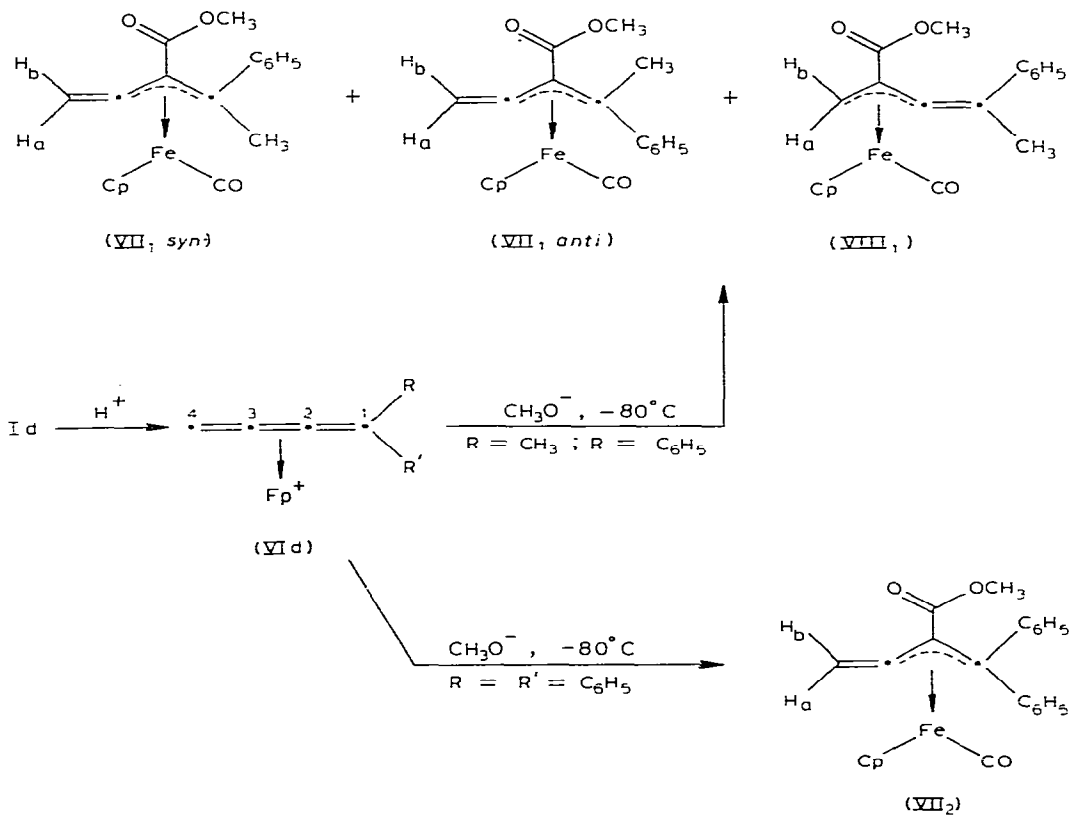
Lorsque R = CH<sub>3</sub> et R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, on isole avec un rendement global de 65% un mélange de 3 produits notés VII<sub>1</sub> *syn*, VII<sub>1</sub> *anti* et VIII<sub>1</sub> dans les proportions respectives de 29, 27 et 44%. Ces 3 complexes ont été séparés par chromatographie sur colonne. Pour les isomères VII<sub>1</sub> *syn* et *anti*, la réaction d'alkoxycarbonylation s'est effectuée sur l'atome de carbone cumuléniq ue C(2), et pour l'isomère VIII<sub>1</sub>, elle s'est effectuée sur C(3).

Lorsque R = R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, seul le composé de structure VII<sub>2</sub> a été obtenu par réaction sur C(2).

Les structures des complexes VII et VIII ont été établies à partir de leurs spectres de masse (incorporation d'une molécule de méthanol et perte d'une

\*La nomenclature "syn-anti" proposée ici tient compte de la position des groupes prioritaires COOCH<sub>3</sub> et C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> et non de la position du groupe méthyle.

## SCHEMA 4



molécule d'eau) et de leurs spectres infra-rouge et RMN (Tableau 2). Les valeurs observées sont en effet compatibles avec celles des complexes  $\eta^3$ -allyle du fer du même type déjà décrits [5b].

La différenciation entre les deux isomères  $VII_1 \text{ syn}$  et  $VII_1 \text{ anti}$  a été effectuée à partir du déplacement chimique du groupe méthyle qui résonne toujours à champs plus forts lorsqu'il est en position anti [7].

En présence d'amines (Schema 5), nous avons obtenu les complexes IX et X par addition nucléophile sur le carbone C(4) suivie d'une déprotonation dans le cas des amines secondaires.

Les structures des composés IX et X ont été confirmées par leurs données spectrales (Tableau 3). Les résultats obtenus sont compatibles avec une réac-

TABLEAU 2

COMPLEXES  $\eta^3$ -ALLYLE DU FER

	IR (CHCl <sub>3</sub> ) (cm <sup>-1</sup> ) $\nu(C\equiv O)$ $\nu(C=O)$	RMN, <sup>1</sup> H, CDCl <sub>3</sub> , $\delta$ (ppm)					
		$\pi$ -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	R	R'	OCH <sub>3</sub>	H <sub>a</sub>	H <sub>b</sub>
$VII_1 \text{ syn}^a$	1980, 1720	4.30	1.30	7.1 à 7.4	3.65	5 <sup>b</sup>	6 <sup>b</sup>
$VII_1 \text{ anti}^a$	1980, 1720	4.55	2.2	7	3.70	4.3 <sup>b</sup>	6 <sup>b</sup>
$VIII_1^a$	1980, 1720	4.60	2.45	7.1 à 7.4	3.55	1.2 <sup>b</sup>	3.7 <sup>b</sup>
$VII_2$	1980, 1700	4.50		7.1 à 7.4	3.80	4.8d <sup>c</sup>	6d <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Spectres de masse identiques  $m^+/e$  350; 322 (-CO) et 263 (-COOCH<sub>3</sub>). <sup>b</sup> Singulet large. <sup>c</sup>  $J$  3 Hz.

SCHEMA 5

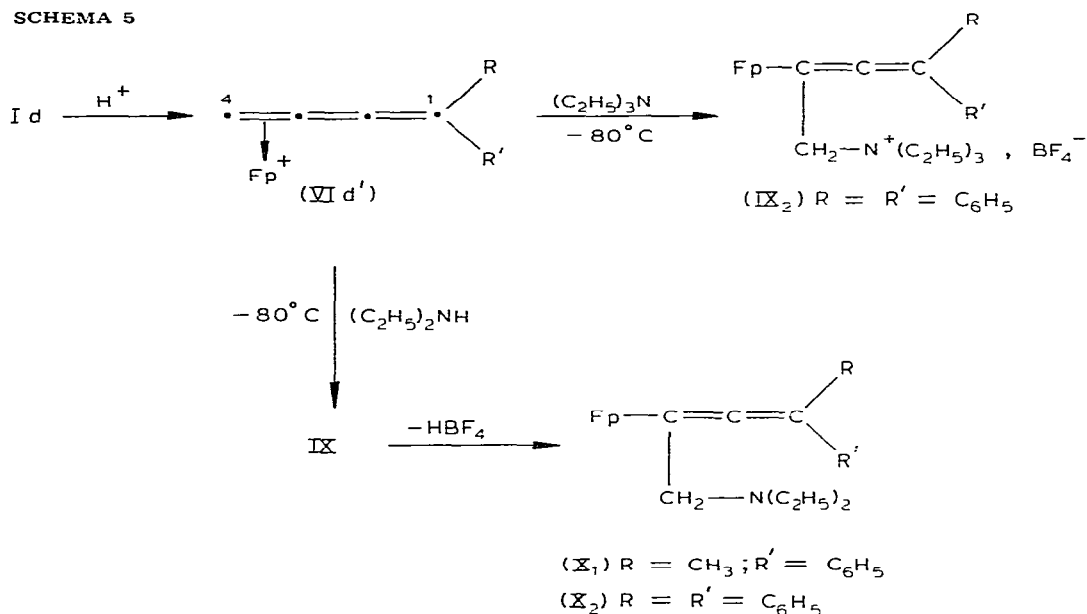


TABLEAU 3

COMPLEXES  $\eta^1$ -ALLENE DU FER

	IR, $CHCl_3$ $\nu(CO)(cm^{-1})$	RMN, $^1H$ , $\delta$ (ppm), $CDCl_3$				
		$\pi-C_2H_5$	R	R'	$CH_2$	$C_2H_5$
$IX_2$ <sup>b</sup>	2010; 1970	5.30 <sup>a</sup>	7.4	7.4	4.1	1.3 et 3.5
$X_1$ <sup>b</sup>	2010; 1980	4.70	2.0	7.1 à 7.4	3.2	1 et 2.6
$X_2$	2010; 1980	4.70		7.1 à 7.4	3.2	1 et 2.5

<sup>a</sup> Acétone- $d_6$ . <sup>b</sup> Spectre de masse  $m^+/e$  453; 397 ( $-2CO$ ); 325 ( $-(C_2H_5)_2N$ ).

tion sur la forme VI d' du complexe cumulénique en équilibre avec VI d.

Une étude par résonance magnétique nucléaire de ces complexes cumuléniques pourrait confirmer l'hypothèse de cet équilibre mais elle est rendue difficile par l'instabilité thermique de ces composés.

L'introduction de substituants du type:  $CRR' = \text{fluorénylidène}$ \* améliore considérablement cette stabilité et l'étude des réactions des complexes correspondants est en cours.

Dans le cas du molybdène également, où il est possible de protoner les complexes Ic avant leur cyclisation en V, l'amélioration de la stabilité des complexes cationiques correspondants devrait faciliter l'étude de leur structure et de leur réactivité.

## Bibliographie

- 1 J. Benaïm et A. L'Honoré, J. Organometal. Chem., 202 (1980) C53.
- 2 J. Benaïm et F. Giulieri, J. Organometal. Chem., 165 (1979) C28.
- 3 W.P. Giering, M. Rosenblum and J. Tancrede, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 7170.

\*Par réaction de la fluorénone sur  $ClCH_2C\equiv CLi$  à basse température, on obtient la chlorhydrine acétylénique correspondante que l'on fait ensuite réagir sur des anions métalliques.

- 4 (a) K.K. Joshi, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 594 and (1966) 598; (b) A. Nakamura, P.J. Kim and N. Hagihara, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 7 and 3 (1965) 355; (c) A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38 (1965) 1868; (d) R.B. King and C.H. Harmon, *J. Organometal. Chem.*, 88 (1975) 93.
- 5 (a) T.D. Bauch, H. Konowitz and W.P. Giering, *J. Organometal. Chem.*, 114 (1976) C14; (b) T.E. Bauch and W.P. Giering, *ibid.*, 144 (1978) 335.
- 6 J. Collin, C. Charrier, M.J. Pouet, P. Cadiot et J.L. Roustan, *J. Organometal. Chem.*, 168 (1979) 321 et 162 (1978) 57 et 67.
- 7 J.Y. Merour, J.L. Roustan, C. Charrier, J. Benaïm et D. Coumereuc, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 321 et réf. citées.