

NOUVEAUX COMPLEXES DE STRUCTURE η^4 -TRIMETHYLENEMETHANE OBTENUS A PARTIR DU TETRACARBONYLFERRATE DE SODIUM PAR INSERTION D'ALLENE DANS UNE LIAISON METAL—CARBONE

A. GUINOT, P. CADIOT et J.L. ROUSTAN *

*Laboratoire de Recherche de Chimie Organique de l'E.N.S.C.P.-E.R.A. 390 11, rue P. et M.
 Curie-75231, Paris Cédex 05 (France)*

(Reçu le 26 mai 1978)

Summary

The mechanism of formation of α,β -unsaturated ketones in the reaction of disodium tetracarbonylferrate, with an alkyl bromide and allene, is investigated; new intermediate complexes are isolated. In the anion resulting from insertion of allene into an iron—acyl bond the negative charge is delocalised over the metallic center and the organic ligand and confirms an η^4 -trimethylenemethane type behaviour. Reactions with $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ and proton yield neutral η^4 -trimethylenemethane complex. In the case of proton a subsequent sigmatropic shift yields a η^4 -heterodiene complexe. The anion is isolated as its ionic crystalline PPN^+ salt.

Résumé

Le mécanisme de formation de cétones α,β -insaturées par réaction entre le tétracarbonylferrate de sodium, un halogénoalcane et un dérivé allénique a été étudié; de nouveaux complexes intermédiaires ont été isolés. Le complexe anionique formé par insertion d'allène dans la liaison fer acyle présente une délocalisation de charge électronique entre le centre métallique et le ligand organique qui confirme la structure de type η^4 -triméthylène méthane qui lui a été attribuée. Les réactions avec le proton et Me_3SiCl donnent des complexes de type η^4 -triméthylène-méthane neutres. Dans le cas du proton, une étape supplémentaire conduit à la formation d'un complexe de type η^4 -hétérodiénique. L'anion a été isolé sous la forme cristallisée de son sel de PPN^+ .

Nous avons signalé récemment [1] une nouvelle voie d'accès aux cétones α,β -insaturées non cycliques par réaction entre le tétracarbonylferrate de sodium, un halogénoalcane et un dérivé allénique.

La réaction met en jeu une alkylation classique du tétracarbonylferrate de

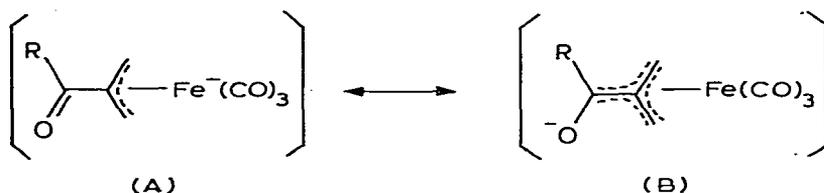
* Adresse actuelle: Université d'Ottawa, Département de Chimie, Ottawa K1N 6N5 Ontario (Canada).

sodium [2], suivie d'une insertion d'allène dans une liaison fer—acyle pour donner un intermédiaire anionique IV. Celui-ci, par protonation est transformé en un complexe η^4 -hétérodiène tricarbonyfer VII dont la structure a été décrite [1].

L'étude du mécanisme réactionnel nous a permis d'isoler des complexes de structure η^4 -triméthylèneméthane qui présentent des taux de délocalisation électronique variables en fonction de leur environnement. Cette structure partiellement délocalisée existe dans l'anion lui-même alors que la structure η^4 -triméthylèneméthane correspondant à une délocalisation électronique totale se retrouve dans les complexes obtenus par réaction de l'anion avec le proton et le chlorure de triméthylsilyle.

Les diverses étapes réactionnelles sont représentées sur le Schéma 1, dans le cas de la réaction avec l'allène et le bromure d'éthyle.

Pour l'intermédiaire IV, la fréquence de vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ anormalement basse * et les fréquences $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ plus élevées (cf. Tableau 1) que celles de l'anion (η^3 -allyl) $\text{Fe}(\text{CO})_3^-$ [4] suggèrent une délocalisation appréciable de la densité électronique du centre métallique vers le ligand organique ce qui conduit à adopter comme représentation de la structure de l'anion IV les deux formules mésomères limites η^3 -allylique A et η^4 -triméthylèneméthane B représentées ci-dessous **.



Lorsque l'on remplace le cation Na^+ , dur et polarisant par le cation PPN^+ [6] *** beaucoup plus mou et polarisable, moins apte à former des paires d'ions de contact [7–9], on observe une diminution des fréquences $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ et une augmentation de la fréquence $\nu(\text{C}=\text{O})$. Ceci vérifie l'hypothèse de deux formes mésomères limites possibles pour l'anion IV et démontre les interactions préférentielles entre Na^+ et l'atome d'oxygène cétonique qui est le centre le plus riche en électrons dans la forme B.

Les effets de solvants apportent également une confirmation de la mobilité de la charge électronique dans l'anion IV. Le remplacement du tétrahydrofuranne par la *N*-méthylpyrrolidone entraîne une diminution des $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ et une augmentation de $\nu(\text{C}=\text{O})$, alors que le remplacement par l'éthanol provoque des variations inverses (cf. Tableau 1).

Dans la *N*-méthylpyrrolidone, solvant aprotique dipolaire solvatant bien le cation Na^+ et ne favorisant pas la création de paires d'ions de contact, on observe une délocalisation électronique du ligand organique vers le centre métal-

* Une fréquence de vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ analogue a été observée dans le cas d'un complexe σ -acyle tétracarbonylfer [3].

** Une telle représentation a également été proposée pour le complexe anionique intermédiaire dans la synthèse de la méthyl-2 cyclopentène-2 one [5].

*** Complexe V, cristaux jaunes, F. 114–116, relativement stable à l'air. PPN^+ = cation bis(triphénylphosphine)iminium.

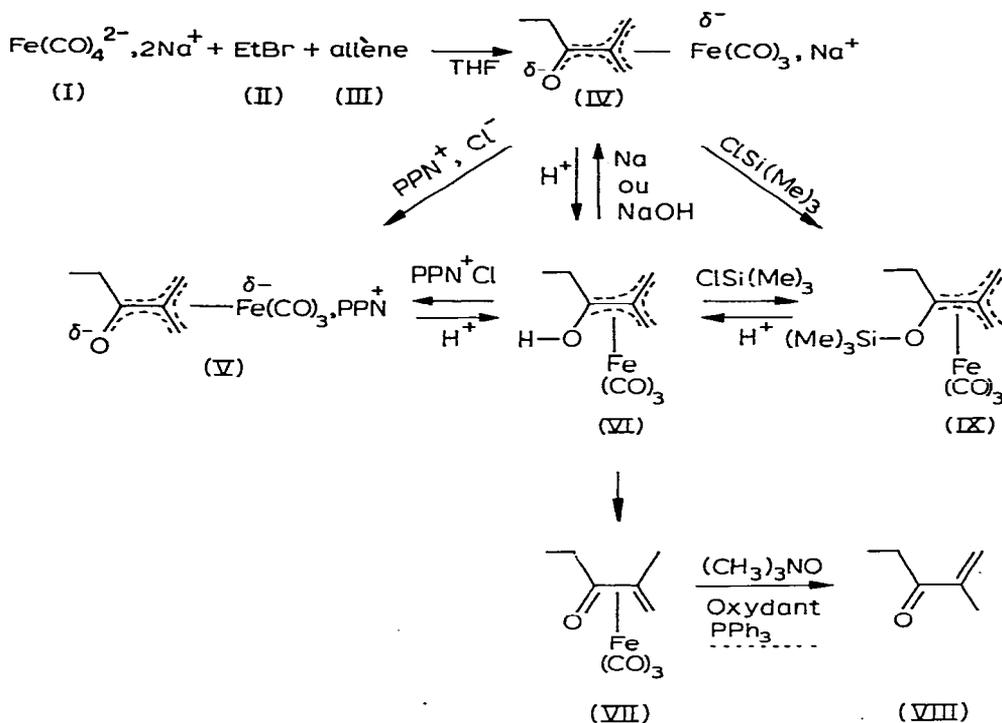
TABLEAU 1

DONNEES DE SPECTROSCOPIE IR ^a DES COMPLEXES IV, V, VI ET IX

Complexe	Solvant	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	O—H
IV	Tetrahydrofuranne	1980 et 1890	1560	
IV	N-Méthylpyrrolidone	1965 et 1875	1600	
IV	Ethanol	1990 et 1900		
V	Tetrahydrofuranne	1965 et 1875	1605	
VI	Pentane	2050, 1985, 1975		3590
IX	Pentane	2055, 1990, 1980		

^a Perkin—Elmer 457; ν , cm^{-1} .

SCHEMA 1



lique. Par contre l'éthanol, solvant protique polaire forme des liaisons hydrogène avec l'atome d'oxygène cétonique ce qui provoque un mouvement inverse de la densité électronique du centre métallique vers le ligand organique*.

Le caractère de liaison partiellement double de C(2)—C(4) (cf. Tableaux 1 et 2) est confirmé par l'étude RMN à différentes températures du composé V qui met en évidence une rotation restreinte autour de cette liaison. Les protons $\text{H}_{\text{b}1}$, $\text{H}_{\text{b}3}$ et $\text{H}_{\text{a}1}$, $\text{H}_{\text{a}3}$ deviennent équivalents à une température supérieure à -30°C . L'énergie libre d'activation de la rotation à la température de coalescence des protons (ΔG_c^\ddagger) est de $11 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$.

* De telles observations sont parallèles à celles effectuées dans le cas d'un complexe formyle du fer [10].

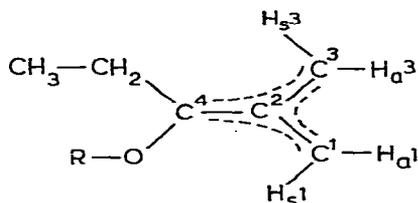
La protonation de l'intermédiaire anionique IV a lieu sur l'atome d'oxygène et conduit au complexe VI. Cette réaction est réversible, le traitement de VI par le sodium métallique dans le THF ou par la soude à température ambiante forme à nouveau le complexe IV (réaction rapide, suivie par IR). L'intermédiaire VI est instable et s'isomérisé lentement en complexe η^4 -hétérodiénique VII.

L'action de l'anion IV sur le chlorure de triméthylsilyle réactif électrophile dur, conduit également au produit de réaction sur l'atome d'oxygène IX. Les complexes VI et IX ont des caractéristiques spectroscopiques IR et RMN ^1H très analogues (Tableaux 1, 2). Par comparaison avec les données de la littérature [11–15] une structure de type η^4 -triméthylèneméthane leur est attribuée (un complexe de structure η^4 -triméthylèneméthane portant une fonction hydroxyle, tel que VI, a été obtenu sous la forme d'un dérivé cationique du cobalt [16]).

Le complexe VI constitue la pierre angulaire d'un tel schéma réactionnel: les réactions de cet intermédiaire avec PPN^+Cl^- et avec $\text{ClSi}(\text{Me})_3$ conduisent aux complexes V et IX respectivement, lesquels donnent à nouveau VI par protonation.

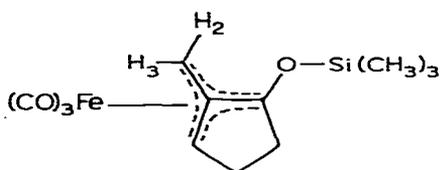
Le comportement de réactifs électrophiles durs tels que H^+ et $(\text{Me})_3\text{SiCl}$ vis à vis de l'anion IV est une attaque sur le centre le plus dur qu'est l'atome d'oxygène. Une réaction sur le centre métallique par des réactifs électrophiles mous sera envisagée dans la poursuite de cette étude.

TABLEAU 2

DONNEES DE SPECTROSCOPIE RMN ^1H ^{a,b} DES COMPLEXES IV, V, VI ET IX

Com- plexe	T (°C)	Solvant	H _{a1}	H _{a3}	H _{s1}	H _{s3}	J(H _{s1} H _{s3})	J(H _{a3} H _{s3})
V	25	CD ₂ Cl ₂	0.9(s)		2.16(s)			
V	-90	CHClF ₂	1.06(s)	0.94 (s large)	2.37(d)	1.94(d)	4	
VI	-20	CDCl ₃	1.91(s)	1.51 (s large)	2.81(d)	1.69(d)	4.5	
IX	-25	CDCl ₃	1.91(s)	1.54(d)	2.64(d)	1.72(dd)	4.5	1.5

^a Varian XL 100, TMS réf. interne; δ ; ppm; J, Hz; s, singulet; d, doublet; dd, doublet de doublet. ^d L'attribution des protons portés par les carbones 1 et 3 des composés V ($T^\circ\text{C} = -90$, conformation figée), VI et IX est proposée sur les bases d'une comparaison avec le spectre RMN ^1H du complexe de type η^4 -triméthylèneméthane cyclique [5]:



Bibliographie

- 1 A. Guinot, P. Cadiot et J.L. Roustan, *J. Organometal. Chem.* 128 (1977) C 35.
- 2 J.P. Collman, *Acc. Chem. Res.*, 8 (1975) 342.
- 3 W.O. Siegl et J.P. Collman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2516.
- 4 S.P. Gubin et L.I. Denisovitch, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 471.
- 5 J. Collin, Thèse, Paris, 1977.
- 6 J.K. Ruff, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1818; J.K. Ruff et W.J. Schlientz, *Inorg. Synth.*, 15 (1974) 84.
- 7 J.P. Collman, J.N. Cawse et J.I. Brauman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5905.
- 8 M. Darenbourg, H. Barros et C. Borman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 1647.
- 9 K.H. Pannell, Y. Chen et K.L. Belknap, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 362.
- 10 J.P. Collman et S.R. Winter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4089.
- 11 I.I. Kritskaya, *Russ. Chem. Rev.*, 41 (1972) 102 et références cités.
- 12 J.S. Ward et R. Pettit, *Chem. Commun.*, (1970) 1410.
- 13 R. Ehrlich et G.F. Emerson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2464.
- 14 E. Magyar et P. Lillya, *J. Organometal. Chem.*, 116 (1976) 99.
- 15 S. Otsuka, A. Nakamura et K. Tani, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 154.
- 16 S. Otsuka et A. Nakamura, *Inorg. Chem.*, (1972) 644.