

Preliminary communication

SYNTHESE ET REACTIVITE DE NITRONES PORTANT EN α UN GROUPE BUTADIENE-FER TRICARBONYLE

A. MONPERT, J. MARTELLI et R. GREE*

*Groupe de Recherche de Physicochimie Structurale, ERA 389, Laboratoire No. 3,
Université de Rennes, 35042 Rennes Cedex (France)*

(Reçu le 9 février 1981)

Summary

Nitrones bearing a butadieneiron tricarbonyl moiety in the α position are easily prepared. These stable compounds show good reactivity in 1,3-dipolar cycloaddition reactions.

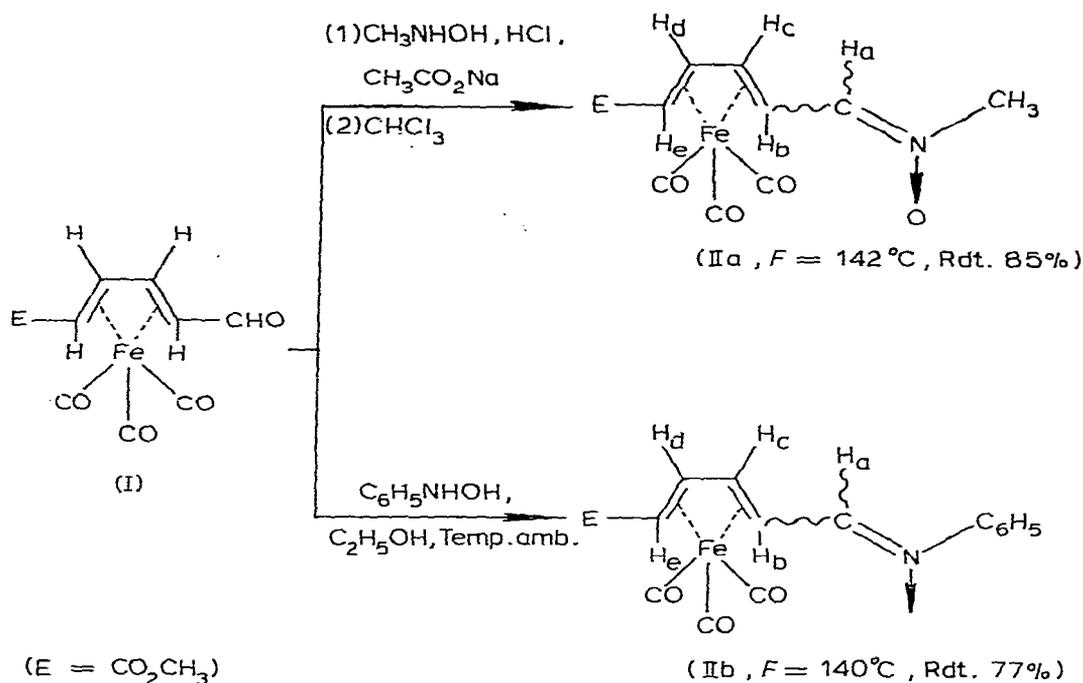
Les complexes de métaux de transition sont susceptibles de modifier la réactivité ou la sélectivité dans les réactions de cycloaddition. Un certain nombre de travaux ont déjà montré quelques unes de ces possibilités, en utilisant des dipolarophiles liés à des complexes de métaux de transition [1 à 5]; il n'existe pas, à notre connaissance, de travaux visant à l'utilisation en synthèse de dipôles 1,3 directement liés à un complexe de métal de transition. Nous rapportons dans cette note les résultats préliminaires concernant la synthèse et la réactivité des nitrones (II), ces dipôles 1,3 ayant été retenus en raison de l'intérêt que présentent en synthèse organique les isoxazolidines formées par cycloaddition [6,7].

I. Synthèse et propriétés physiques des nitrones II

Les nitrones IIa et IIb sont préparées avec d'excellents rendements par condensation de l'aldéhyde I [8.9] avec les hydroxylamines correspondantes* (Schéma 1).

Les caractéristiques spectroscopiques de ces composés qui figurent au Tableau 1 confirment parfaitement les structures indiquées; elles ne permettent cependant pas d'établir la configuration *Z* ou *E* au niveau de la nitrone.

*Lors de la préparation de IIa on isole avec un faible rendement (2%) un produit secondaire dont les caractéristiques spectroscopiques (IR, RMN, spectrométrie de masse) sont très différentes de celles de IIa. La structure de ce produit est en cours d'étude.



SCHEMA 1. Synthèse des nitrones.

TABLEAU I

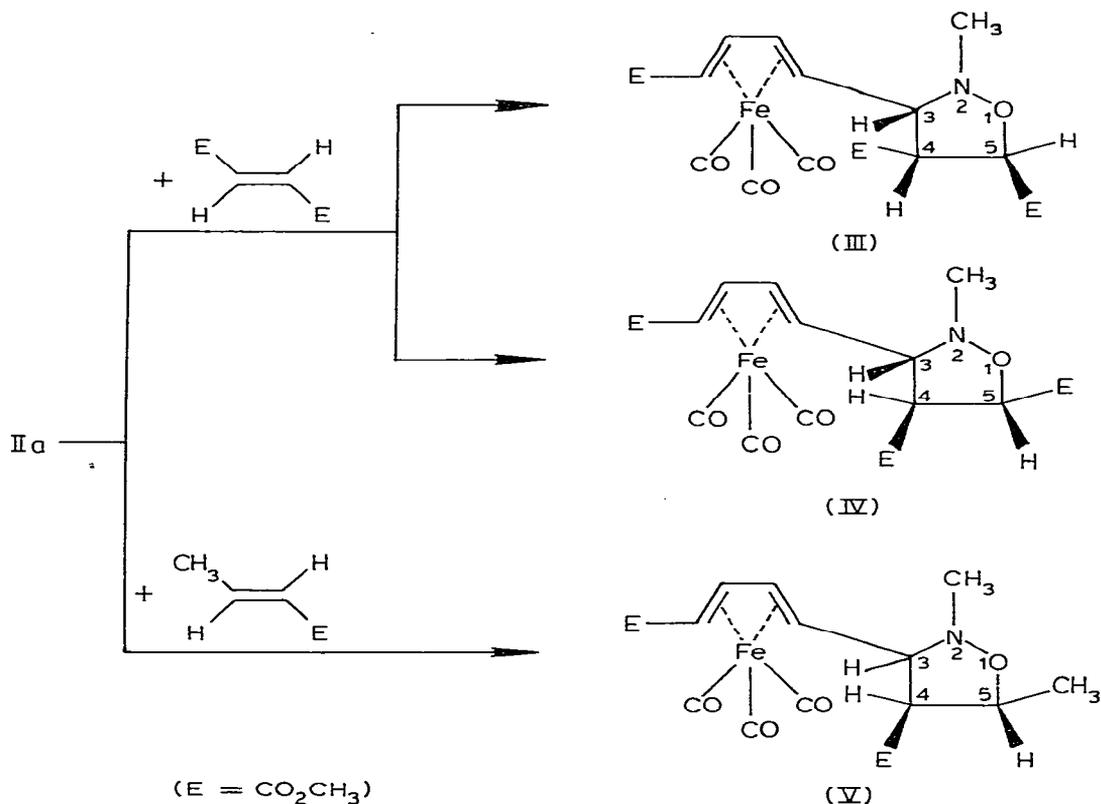
CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES^{a,b} DES NITRONES II

	H ^a	H ^b	H ^c	H ^d	H ^e	J _{ab}	J _{bc}	J _{cd}	J _{de}	COOCH ₃ N-R
IIa	6.79	2.53	5.75	5.94	1.50	8.3	9.5	5.0	8.0	3.62 et 3.68
IIb	7.90	2.92	6.28	6.05	1.66	8.3	9.5	5.5	8.7	3.66 7.4~7.8

^a RMN. Solvant CDCl_3 (IIa) et CD_3COCD_3 (IIb); δ en ppm, J en Hz. ^b IR (Nujol): IIa: CO (ester) intense 1700 cm^{-1} . CO (du complexe): 2045 cm^{-1} fine, intense; 1980 cm^{-1} large, intense. Nitronne, 1570 cm^{-1} . IIb: CO (ester) intense, 1708 cm^{-1} . CO (du complexe), 2049 cm^{-1} fine, intense; 1990 cm^{-1} large, intense. Nitronne 1543 cm^{-1} .

II. Réactions de cycloaddition

Afin de tester la réactivité de ces dipôles 1,3 en cycloaddition, nous les avons fait réagir avec deux oléfines. Les deux nitrones présentant un comportement quasi identique, nous rapporterons ici les résultats obtenus avec IIa. Celui-ci réagit avec le fumarate de méthyle dans le benzène à reflux (14 h) pour conduire quantitativement (contrôle RMN) au mélange 10/90 des deux isoxazolidines III ($F = 132\text{--}133^\circ\text{C}$) et IV ($F = 85^\circ\text{C}$) qui ont été séparées par cristallisation fractionnée (Schéma 2).



SCHEMA 2. Réactions de cycloaddition.

Les principales caractéristiques de RMN* de ces composés (Tableau 2) confirment la structure isoxazolidine; les constantes de couplage J_{34} permettent en outre d'attribuer, par analogie avec des isoxazolidines de configurations connues [10], les stéréochimies indiquées au niveau des atomes de carbone 3 et 4.

Avec le crotonate de méthyle (10 équivalents, sans solvant, une nuit à 60°C), IIa conduit quantitativement à l'isoxazolidine V ($F = 89^\circ\text{C}$). Il est intéressant de noter qu'une seule orientation est observée dans cette cycloaddition; la multiplicité des signaux de RMN montre que le groupe CH₃ est en position 5 dans l'isoxazolidine. Un seul diastéréoisomère est obtenu mais dans ce cas, la constante J_{34} ne permet pas d'attribuer sans ambiguïté la configuration relative au niveau des atomes de carbone 3 et 4.

La configuration relative du groupe diène complexé et du carbone portant l'hydrogène H³ n'a pas été établie jusqu'à présent. On notera cependant qu'un seul diastéréoisomère à ce niveau est obtenu dans ces réactions.

En conclusion, les nitrones de type II sont facilement accessibles, stables et présentent une bonne réactivité en tant que dipôles 1,3. Nous développons

*Les autres caractéristiques de RMN, correspondant notamment à la partie butadiène-fer tricarbonyl, sont également en accord avec les structures indiquées. Elles seront données ainsi que les caractéristiques IR dans le mémoire définitif.

TABLEAU 2

PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DE RMN DE III, IV ET V

	Solvant	H ³	H ⁴	H ⁵	J ₃₄	J ₄₅	N-CH ₃	COOCH ₃
III	CDCl ₃	3.07	4.08	4.97	7.4	7.7	2.74	3.66; 3.76; 3.79
IV	C ₆ D ₆	2.91	3.87	4.84	6.4	4.1	2.80	3.38; 3.42; 3.46
V	C ₆ D ₆	2.59	2.95	4.47	8.5	8.5	2.70	3.34 (6H)

actuellement l'utilisation en synthèse organique des isoxazolidines formées tant en série racémique que chirale puisque l'aldéhyde I peut être résolu en anti-podes optiques [8,9,11].

Bibliographie

- 1 M. Franck-Neumann et D. Martina, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 1759.
- 2 M. Franck-Neumann, F. Brion et D. Martina, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 5033.
- 3 M. Bonadeo, C. de Micheli et R. Gandolfi, *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1977) 939.
- 4 M. Franck-Neumann et D. Martina, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 2293.
- 5 J. Martelli, R. Grée et R. Carrié, *Tetrahedron Lett.*, (1980) 1953.
- 6 A.I. Meyers, *Heterocycles in Organic Synthesis*, Wiley-Interscience, New-York, 1974.
- 7 J.J. Tufariello, *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 396.
- 8 H.W. Whitlock Jr et R.L. Markezich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 5290.
- 9 R.L. Markezich, Ph.D. Thesis, University of Wisconsin, 1971, *Diss. Abst. Int. B* 32(4) 2075 B.
- 10 M. Joucla, D. Grée et J. Hamelin, *Tetrahedron*, 29 (1973) 2315.
- 11 A. Monpert, J. Martelli, R Grée et R. Carrié, *Tetrahedron Lett.*, soumis pour publication.