

Preliminary communication

VOIE D'ACCES AUX BENZYLIDENE-1 CYCLOHEXADIENE-2,4 FER TRI-CARBONYLE ET AUTRES COMPOSES APPARENTES. STABILISATION SINGULIERE D'UNE FORME TAUTOMERE D'UN AROMATIQUE

GERARD JAOUEN*, BRIAN F.G. JOHNSON et JACK LEWIS

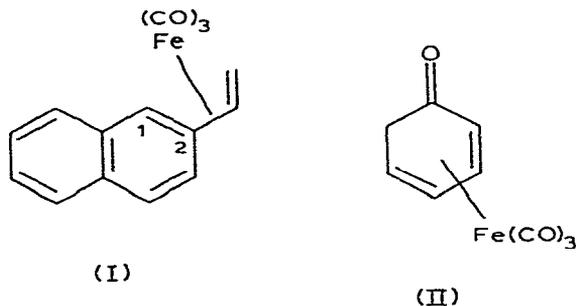
University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB2 1EW Cambridge (Great Britain)

(Reçu le 5 janvier 1982)

Summary

2,4-Cyclohexadien-1-yl-diméthylphénylphosphonium tétrafluoroborate obtenu à partir de la réaction de 2,4-cyclohexadien-1-yl-tricarbonylfer avec PMe_2Ph en 96% de rendement, réagit facilement avec le benzaldéhyde en présence de base pour donner le 1-benzylidène-2,4-cyclohexadiène-tricarbonylfer en 90% de rendement; ceci et d'autres réactions apparentées fournissent les premiers exemples de la réaction de Wittig adjacente à un groupement tricarbonyl.

La possibilité pour l'entité $\text{Fe}(\text{CO})_3$ de coordonner des systèmes à quatre électrons ouvre des perspectives jusqu'en chimie arénique pourtant généralement caractérisée par des ligandages à six électrons. Par exemple le vinylnaphtalène $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (I) est obtenu par complexation de l'une des doubles liaisons C(1)—C(2) formelles du noyau [1] tandis que la cyclohexadiénone $\text{Fe}(\text{CO})_3$ (II) est un tautomère stabilisé du phénol [2] (Schéma 1).

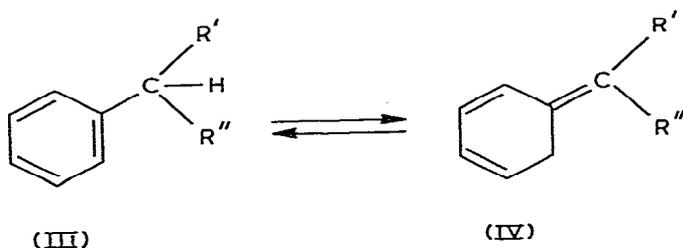


SCHEMA 1

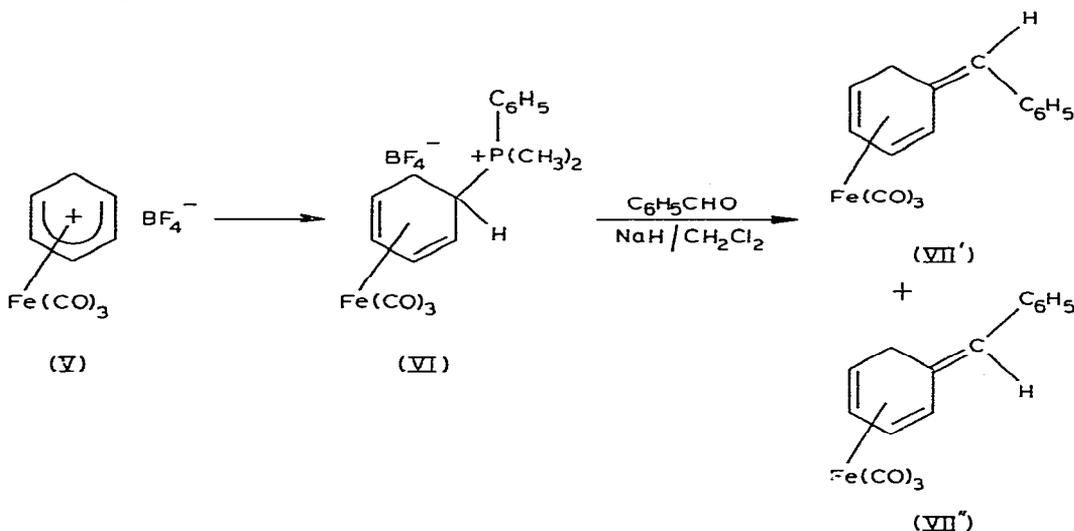
*Adresse actuelle: Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05 (France).

Ce dernier complexe II autorise des transformations sur le ligand coordonné lui-même [3] mais, surtout, a démontré récemment sa possibilité d'utilisation en chimie organique [4] en particulier dans un procédé doux d'arylation des amines [5]. Nous présentons ici la préparation rapide d'un coordinat tautomère de l'aromatique III stabilisé par le groupe $\text{Fe}(\text{CO})_3$ sous une forme II riche en énergie. Ce qui, ipso facto, rend cette espèce potentiellement très réactive (Schéma 2). Ce composé présente comme élément essentiel de différenciation avec II une double liaison $\text{C}=\text{C}$ exocyclique.

Le cyclohexadiényle fer tricarbonyle tétrafluoroborate V, complexe stable et d'accès facile, est connu pour réagir aisément avec une variété de nucléophiles [4]. Avec les phosphines, il subit instantanément une attaque nucléophile à l'une des extrémités du système diényle pour donner des sels de phosphonium avec de hauts rendements (> 95%). On s'attend théoriquement à ce que ces sels puissent conduire à des ylures de phosphore en milieu basique utilisables dans les conditions de Wittig [6]. Malheureusement toute tentative en ce sens s'est jusqu'à présent soldée par des échecs [7].



SCHEMA 2



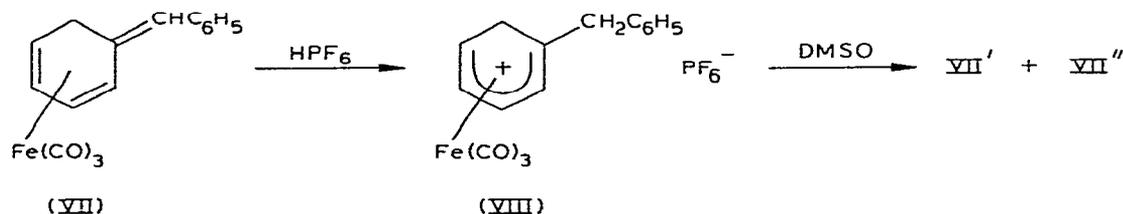
SCHEMA 3

Cependant, lorsque le cyclohexadiène-2,4 yl-1 diméthyl phényl phosphonium tétrafluoroborate (Schéma 3) (solide jaune pâle, F 157–160°C; IR: $\nu(\text{CO})$ 2060, 1989 cm^{-1} (CHCl_3 ; Rdt. 95%) est traité par de l'hydruide de sodium et du benzaldéhyde dans le dichlorométhane à -78°C et que le mélange est laissé

sous agitation jusqu'à atteinte de la température de la pièce, une réaction rapide se produit pour donner, avec un rendement de 90%, du benzylidène-1 cyclohexadiène-2,4 fer tricarbonyle VII. Ce solide jaune (F. 77–84°C) est en fait, ainsi que l'indique la RMN: τ 3.80; 4.18 (CDCl₃), un mélange 4/1 d'isomères VII' + VII'' qui n'ont pas été séparés (IR: $\nu(\text{CO})$ 2047, 1984, 1971 cm⁻¹ (CCl₄)). On peut le conserver sans problème particulier au congélateur sous azote. Pour obtenir une bonne conservation à la température de la pièce il est nécessaire de transformer VII en benzyl-1 cyclohexadiényl fer tricarbonyle (VIII) (Schéma 4) par traitement avec HPF₆ (Rdt. 90%). La dissolution de VIII dans le DMSO régénère le diène original avec cependant une différence dans la proportion des isomères (3/2).

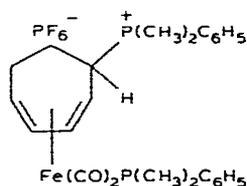
La séquence réactionnelle reportée au Schéma 3 est possible au départ des cycloheptadiényl fer tricarbonyle tétrafluoroborate IX mais non avec le sel du cyclopentadiényl complexé [C₅H₅Fe(CO)₃]⁺[B(C₆H₅)₄]⁻. On observe alors une attaque de la diméthyl phényl phosphine en excès sur le métal et formation de [(C₅H₅)Fe(CO)(PMe₂C₆H₅)₂]⁺[B(C₆H₅)₄]⁻ (Rdt. 75%).

L'action de P(Me)₂C₆H₅ sur les complexes cycliques V et IX hexa- et heptacarbonés conduit à des sels de phosphonium qui offrent un bon compromis entre la possibilité d'abstraction du proton en position 1* et une stabilité en solution de l'ylure de phosphore obtenu suffisante pour autoriser sa réactivité avec les aldéhydes**. En raison de la proximité du centre réactionnel du groupe Fe(CO)₃, considéré comme globalement électrodonneur, ce compromis apparaissait comme délicat à définir. Ce qui explique d'ailleurs que les approches synthétiques via la réaction de Wittig aient été à ce jour inexistantes en chimie de coordination du fer carbonyle. Nous tentons en ce moment de préciser les limites et perspectives de cette démarche.



SCHEMA 4

*Par exemple dans le cas du (diméthyl phényl phosphine fer dicarbonyle) cycloheptadiène-2,4 yl-1 diméthyl phényl phosphonium hexafluorophosphate (X) (F. > 200°C; IR (CH₂Cl₂); $\nu(\text{CO})$: 1977, 1918 cm⁻¹) l'hydrogène singulier en position 1 n'est pas mobile dans les mêmes conditions que ci-dessus par suite d'une acidité insuffisante consécutive à la substitution d'un carbonyle par la phosphine au meilleur pouvoir donneur global.



**Jusqu'à présent ces ylures n'ont pas montré de réactivité avec les cétones. En particulier lorsque la phosphine est P(C₆H₅)₃, l'abstraction de proton est possible mais nul complexe oléfinique n'est isolable en raison de la trop grande instabilité de l'ylure.

Bibliographie

- 1 R.E. Davis et R. Pettit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 716.
- 2 A.J. Birch and K.B. Chamberlain, *Org. Synth.*, 53 (1973) 1859.
- 3 R.J.H. Cowles, B.F.G. Johnson, J. Lewis and A.W. Parkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1768.
- 4 Pour une revue voir: A.J. Birch and I.D. Jenkins, *Transition Metal Complexes of olefinic compounds*, dans H. Alper (Ed.), *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, vol. 1, Academic Press, 1976.
- 5 A.J. Birch et I.D. Jenkins, *Tetrahedron Letters*, (1975) 119.
- 6 (a) G. Wittig et G. Geissler, *Ann.*, 44 (1953) 580; (b) A.W. Johnson, *Ylid Chemistry*, Academic Press, New-York, 1966.
- 7 J. Evans, D.V. Howe, B.F.G. Johnson et J. Lewis, *J. Organometal. Chem.*, 61 (1973) C48.