

COMPLEXES DU TYPE ($\eta^3 : \eta^1$ -ALLYLCARBONYL)FER TRICARBONYLE

III *. REACTIONS DE DECOMPLEXATION

MICHEL FRANCK-NEUMANN *, CHRISTIANE DIETRICH-BUCHECKER et ABDEL KADER KHÉMIS

Equipe de Recherche Associée au CNRS No. 687, Institut de Chimie de l'Université Louis Pasteur, 1, rue Blaise Pascal, 67008 - Strasbourg (France)

(Reçu le 22 juillet 1981)

Summary

Several functionalized ($\eta^3 : \eta^1$ -allylcarbonyl)iron tricarbonyl complexes obtained from electrophilic *gem*-dimethylcyclopropenes were oxidized with trimethylamine oxide or iron trichloride in methanol. The products which were obtained in good yields show that these complexes can chemically be regarded as valuable vinylketene precursors, which allows their rapid structure determination.

Résumé

Différents complexes fonctionnalisés du type ($\eta^3 : \eta^1$ -allylcarbonyl)fer tricarbonyle provenant de *gem*-diméthylcyclopropènes électrophiles ont été oxydés par l'oxyde de triméthylamine ou le perchlorure de fer dans le méthanol. Les produits ainsi obtenus, en général avec de très bons rendements, montrent que ces complexes se comportent comme des précurseurs de vinylcétènes, ce qui permet une détermination de structure commode.

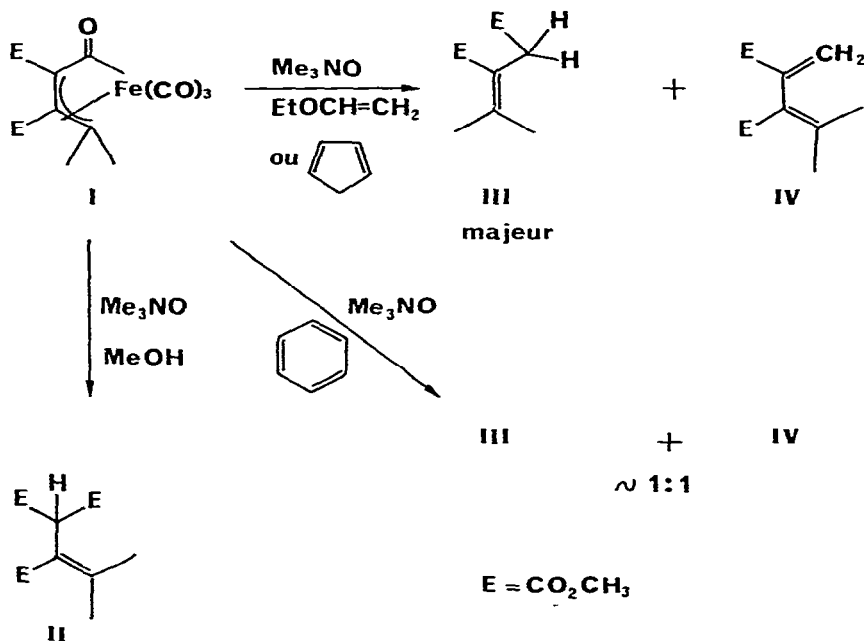
Introduction

Dans une précédente publication [1] nous avons montré que les cyclopropènes électrophiles conduisent aisément avec le difer enneacarbonyle à des complexes du type ($\eta^3 : \eta^1$ -allylcarbonyl)fer tricarbonyle. Ceux-ci résultent de l'ouverture carbonylante des cyclopropènes par rupture plus ou moins régiosélective d'une des liaisons C—C simples du cycle. L'étude de cette régiosélectivité d'ouverture en fonction des substituants de la double liaison cyclopropénique nécessitait

* Pour partie II voir réf. 1.

une attribution de structure sans équivoque. Ceci n'a été possible par les seuls moyens spectroscopiques qu'après coup, c'est-à-dire quand une généralisation de la relation structure-propriétés spectroscopiques avait été établie [1]. Le seul moyen simple d'établir la structure isomérique des complexes obtenus s'est alors trouvé être la décomplexation douce en milieu alcoolique. Au cours d'une étude de décomplexation portant sur le complexe I, résultant de la complexation carbonylante du diméthyl-3,3 dicarbomethoxy-1,2 cyclopropène, nous avons pu constater que ce complexe se comportait chimiquement comme un complexe de ligand vinylicéténique [2]. En effet la décomplexation par l'oxyde de triméthylamine dans le méthanol à reflux conduisait essentiellement au triester II. Nous avons alors cherché à vérifier la présence d'un vinylicétène libre en essayant de le piéger par réaction de cycloaddition. Dans ce but la décomplexation par l'oxyde de triméthylamine a été effectuée successivement dans l'éther vinylique et le cyclopentadiène. A notre surprise ce sont surtout des réactions de réduction de ligand que nous observons dans ces conditions, le produit très majeur isolé étant le diester III accompagné d'un peu de diène IV (voir Schéma 1).

SCHEMA 1



Un examen approfondi de la réaction de décomplexation dans le méthanol montre d'ailleurs que ces mêmes produits III et IV sont présents à l'état de traces à côté du triester II. Dans un solvant comme le benzène, la décomplexation par l'oxyde de triméthylamine conduit à un mélange en proportions presque équivalentes de diester diénique IV et de diester III. L'oxyde de triméthylamine, toujours utilisé en excès sert donc ici, au moins en partie, de réducteur. Le déroulement de ces réactions de décomplexation nous a donc empêché de mettre en évidence un vinylicétène libre par réaction de cycloaddition. Par contre ces réactions de décomplexation s'effectuant dans de bonnes conditions

(bilan en produits récupérés >80%) peuvent servir à attribuer une structure au ligand complexé, les produits obtenus étant très facile à identifier. Ceci est particulièrement vrai pour la décomplexation dans le méthanol, dont nous nous sommes par conséquent servis tout au long de ce travail. Par la suite nous avons également utilisé le perchlorure de fer en milieu méthanolique en obtenant des résultats apparemment différents, par suite d'une réaction secondaire d'ailleurs intéressante.

Ce sont ces deux méthodes de décomplexation, appliquées à nos complexes, qui font l'objet de cet article. Une réaction purement thermique de décarbonylation de complexe, qui accompagne certaines de nos décomplexations, déjà signalée ailleurs [3], sera également reprise ici.

Résultats

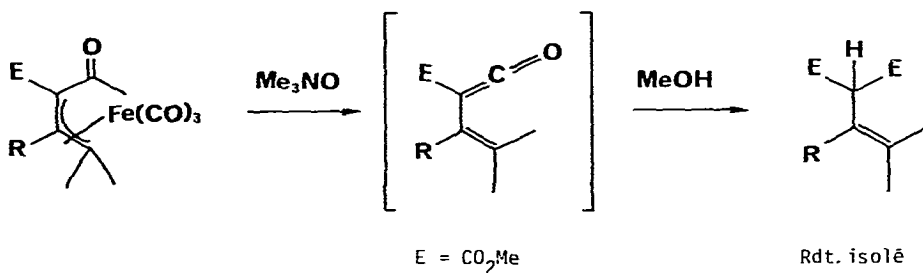
1. Décomplexations par l'oxyde de triméthylamine dans le méthanol

L'oxyde de triméthylamine a d'abord été utilisé comme réactif de décomplexation par Chvo et Hazum [4]. Ce sont donc leurs conditions que nous utilisons, modifiées par le fait que nous travaillons en milieu alcoolique. L'excès d'oxyde de triméthylamine utilisé correspond à 10 moles pour 1 mole de complexe métallique. La réaction de décomplexation est lente (~8 h), bien qu'effectuée à reflux de méthanol.

(a) *Complexes du type 1.* Rappelons que nous avons classé nos complexes de ligands vinylicéténiques fonctionnalisés en deux catégories selon que la fonction additionnelle, ester ou cétone, est directement liée au groupe "céténique" (type 1) ou non (type 2).

Les complexes de type 1 traités (V–IX) sont tous des esters ($E = CO_2Me$), le deuxième substituant étant variable ($R = H, Me, n-Pr, Ph, i\text{-butényle}$). Dans tous les cas on obtient les esters méthyliques que l'on attendait par mise en liberté des ligands vinylicéténiques dans ce milieu (X–XIV). Ces esters sont isolés par chromatographie sur colonne de silice. Les rendements en produits isolés purs sont de ce fait nettement inférieurs à leur évaluation d'après les spectres de RMN des mélanges bruts de décomplexation où ces esters sont des constituants très majoritaires presque quantitativement formés (voir Schéma 2).

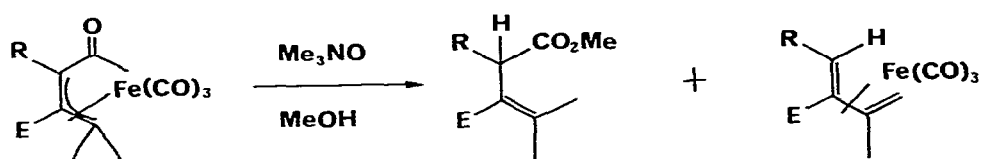
SCHEMA 2



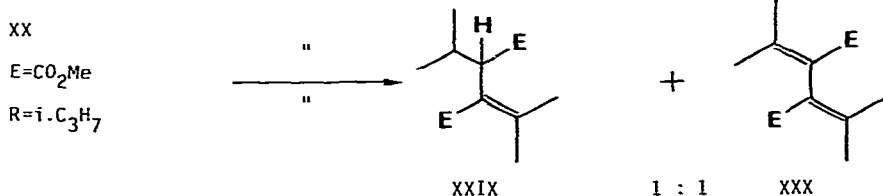
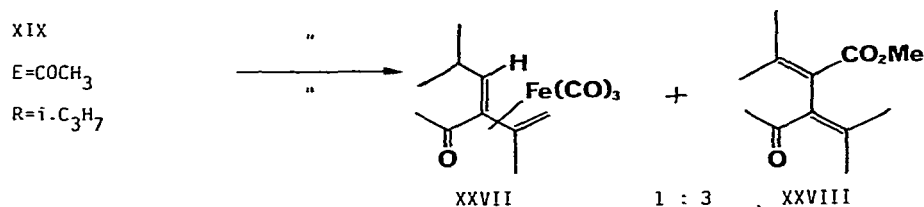
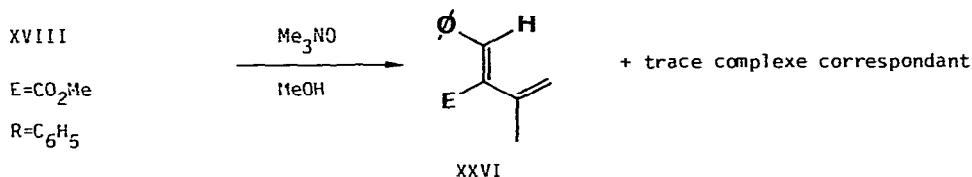
La détermination de structure des produits obtenus ne pose pas de problème: il s'agit de diesters non conjugués (deux bandes d'absorption en IR entre 1735 et 1750 cm^{-1}) dont les spectres de RMN permettent facilement de vérifier que les deux groupes carbométhoxyles sont géminaux. Cette réaction de décomplexation qui se déroule de façon univoque nous a donc permis d'assigner de façon sûre leur structure aux complexes de type 1.

(b) *Complexes du type 2 (XV–XX)*. Là encore la décomplexation par l'oxyde de triméthylamine dans le méthanol permet l'assignation des structures (composés attendus: XXI–XXIII et XXIX) mais deux complications apparaissent: (1) les esters attendus à partir de la forme vinylicéténique sont parfois peu stables dans le milieu réactionnel et subissent une deshydrogénation (XXVIII, XXX) qui n'enlève cependant rien à la valeur analytique de la décomplexation, le squelette restant inchangé. (2) Une réaction assez rapide de décarbonylation transforme les complexes de ce type en complexes diéniques plus stables vis-à-vis de la décomplexation dans ces conditions (XXIV–XXVII) (Schéma 3).

SCHEMA 3



XV	E=CO ₂ Me	R=CH ₃	XXI	1 : 2	XXIV
XVI	E=CO ₂ Me	R=n.C ₃ H ₇	XXII	3 : 2	XXV
XVII	E=CO ₂ Me	R=i.butényle	XXIII	: très majeur	



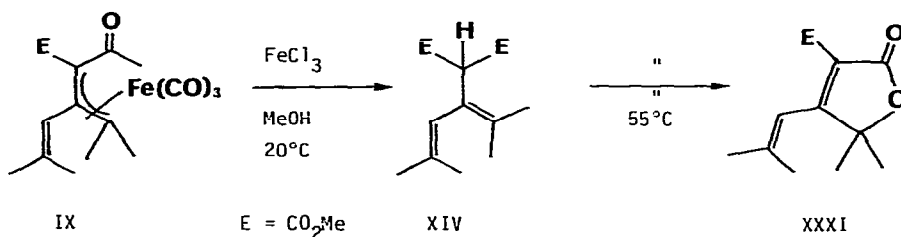
Cette deuxième complication provient en fait d'une réaction purement thermique n'ayant rien à voir avec l'oxyde de triméthylamine comme nous l'avons vu par la suite [3]. De ce fait les proportions entre produits de décomplexation et complexes de décarbonylation obtenus varient formement d'un cas à l'autre. Remarquons que la valeur analytique est conservée également dans ce cas puisque les complexes diéniques obtenus sont faciles à caractériser sans ambiguïté, et que de plus cette réaction thermique en compétition avec la décomplexation ne s'observe dans ces conditions qu'au départ de complexes du type 2.

2. Décomplexation par le perchlorure de fer dans le méthanol

Nos premiers essais ont porté sur des complexes du type 2 comme XIX obtenus au départ de cétones cyclopropéniques. La formation exclusive avec d'excellents rendements de dérivés diméthoxylés qui sont par ailleurs vraisemblablement des lactones à 5 chaînons [5] nous a incité à entreprendre une étude plus complète portant sur des complexes des deux types mais cette fois-ci en série ester.

(a) *Complexes du type 1 à fonction ester.* Le complexe IX traité par un large excès de perchlorure de fer dans le méthanol vers 55°C disparaît complètement après 2 h de contact au profit d'un seul nouveau produit. Il s'agit du buténolide XXXI isolé avec 90% de rendement par filtration sur colonne de silice (IR(CCl₄) : $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1755 et 1725 cm⁻¹; $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1625 cm⁻¹. RMN (CDCl₃): un singulet de 6 H à 1.46 ppm en plus des signaux des groupes carbométhoxyle et isobutényle). Nous sommes donc apparemment passés d'un complexe que l'on peut considérer à la limite comme une ferralactone insaturée, à un buténolide. Le caractère étonnant de ce résultat nous a conduit à établir la structure du produit obtenu avec certitude par corrélation chimique (voir plus loin). En répétant cependant cette réaction de décomplexation par le perchlorure de fer à 20°C, nous n'avons isolé après 3 h de contact que le seul diester XIV, déjà caractérisé précédemment. Ce dernier redonne presque quantitativement le buténolide XXXI dans les conditions de décomplexation d'origine, c'est-à-dire sous l'action de FeCl₃ dans le méthanol à 55°C (Schéma 4).

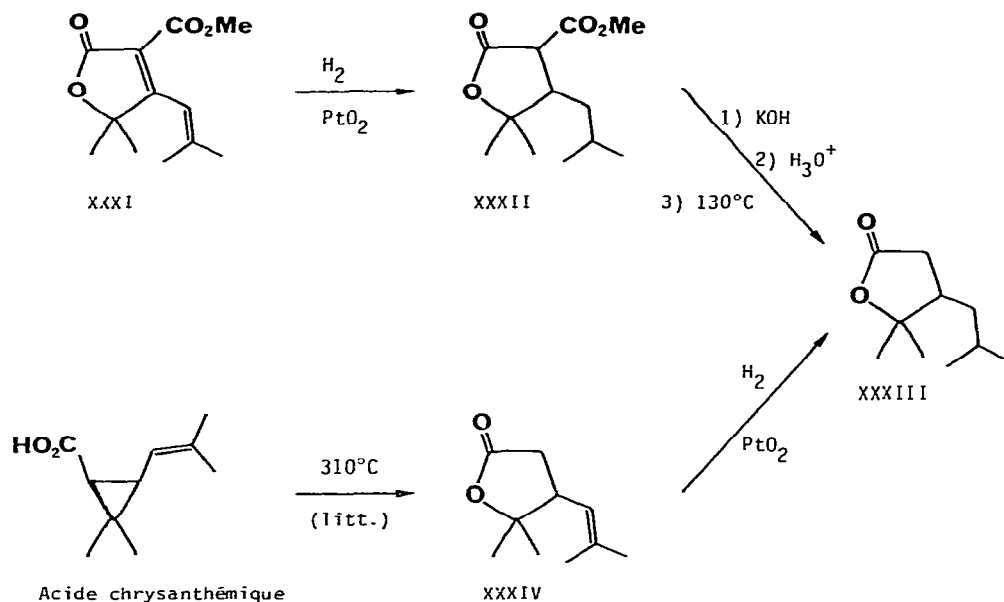
SCHEMA 4



La corrélation chimique avec un produit connu, utilisée pour l'attribution de structure du buténolide XXXI a consisté à le réduire catalytiquement en butyrolactone saturée XXXII dont on saponifie la fonction ester. La décarboxylation conduit alors à la dihydropyrocine XXXIII identique au produit de réduction catalytique de la pyrocine authentique XXXIV obtenue par thermolyse de l'acide chrysanthémique [6] (Schéma 5).

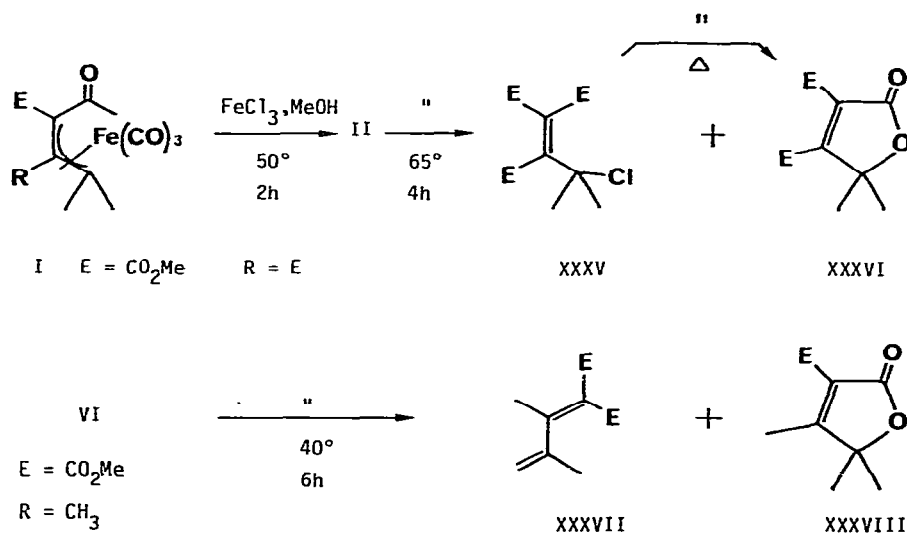
Des résultats analogues mais moins nettement tranchés quant à la séparation

SCHEMA 5



entre les différentes étapes sont observés au départ des complexes I et VI. Dans un premier temps au départ du complexe I, le diester II, isolable avec 80% de rendement, est seul formé. Dans des conditions plus sévères, deux nouveaux produits sont présents, le triester conjugué chloré XXXV et le butenolide XXXVI. Après 4 h de reflux dans le méthanol ces produits peuvent être isolés avec res-

SCHEMA 6



pectivement 60 et 30% de rendement, un chauffage plus prolongé augmentant la proportion de buténolide au détriment de XXXV.

La décomplexation du complexe VI dans des conditions assez douces conduit à un mélange de 4 produits où sont majeurs le diester diénique XXXVII (isolé 35%) et le buténolide XXXVIII (isolé 25%) à côté de deux diesters mineurs dont l'un est à nouveau simplement le produit de réaction du méthanol sur le vinylcétène libéré (XI) (Schéma 6).

Signalons qu'on peut utiliser avantageusement l'éthanol à reflux comme milieu de décomplexation au lieu du méthanol. Dans ce cas le complexe VI conduit, par exemple, essentiellement à un buténolide qui ne diffère du buténolide XXXVIII que par le fait qu'il s'agit maintenant d'un ester éthylique.

(b) *Complexes du type 2 à fonction ester.* Dans les mêmes conditions réactionnelles que précédemment nous n'observons pas la formation de buténolides. La réaction semble en effet s'arrêter au stade de dérivés non cycliques qui peuvent tous résulter de la chloration des esters β,γ -insaturés primaires suivie de réactions de substitution (dérivés méthoxylés) ou d'élimination (diènes).

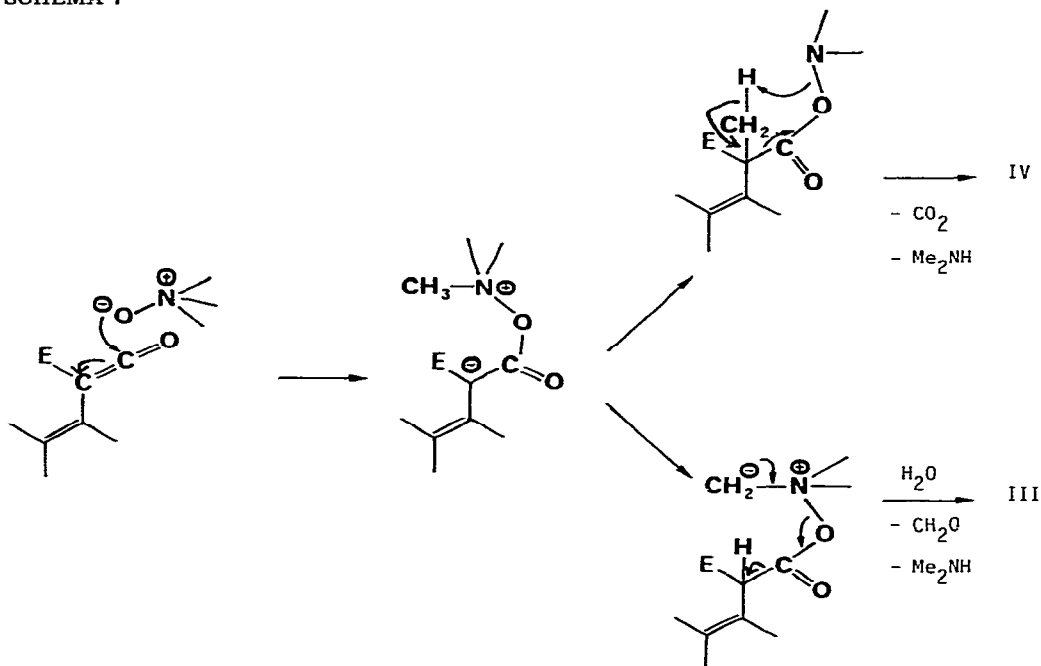
Discussion

Les cyclopropènes électrophiles conduisent avec de très bons rendements à des complexes fonctionnalisés de ligands vinylcéténiques [1]. Cet avantage par rapport aux cyclopropènes non fonctionnalisés se retrouve au niveau des réactions de décomplexation de ces complexes. En effet les rares essais de décomplexations de complexes de ligands vinylcéténiques non fonctionnalisés tentés jusqu'ici se sont soit soldés par des échecs ou effectués avec des rendements très moyens. Ainsi le complexe dérivant du diméthyl-3,3 cyclopropène conduit-il par échange de ligand au moyen de triphénylphosphine dans le méthanol au méthyl-3 butène-2 carboxylate de méthyle, donc à l'ester dérivant de la forme vinylcéténique du ligand, mais à raison de 29% seulement (détecté par CPG).

La décomplexation par le nitrate cérique ammoniacal, toujours dans le méthanol, ne conduit avec le même complexe qu'à la formation de dérivés polymérisés [7]. Par ailleurs si la réaction du tétracyanoéthylène sur le complexe vinylcéténique qui provient du triméthyl-1,3,3 cyclopropène entraîne bien une décomplexation, l'adduit "céténique" du TCNE obtenu n'est isolé qu'avec un faible rendement, non indiqué, et sans détermination de structure [8]. Nos résultats contrastent donc nettement avec ceux de la Littérature portant sur des complexes non fonctionnalisés. En effet si nous n'avons pas réussi à démontrer au moyen de réactions de cycloaddition que des cétènes libres se forment intermédiairement lors de ces décomplexations, cette éventualité est cependant très vraisemblable puisque les deux procédés, très différents, de décomplexation que nous avons utilisés conduisent aux mêmes esters β,γ -insaturés et que le carbonyle cyclique des complexes eux-mêmes est par ailleurs trop peu réactif pour une attaque à ce stade [1,8]. La formation de produits de réduction observée lors des tentatives de décomplexation par l'oxyde de triméthylamine en milieu non alcoolique peut d'ailleurs également être expliquée le plus facilement par des réactions de carbonyle céténique. En effet, un cheminement méca-

nistique qui présente à son début des analogies avec celui proposé pour l'attaque des ligands carbonyles lors des réactions de décomplexation de complexes de diènes-fer tricarbonyle par l'oxyde de triméthylamine [9], et favorisé ici par la présence des substituants électroattracteurs E, permet d'arriver aux structures III et IV à partir du complexe I (Schéma 7). Ces complexes de ligands vinyl-

SCHEMA 7



céténiques offrent donc un comportement particulier vis-à-vis de l'oxyde de triméthylamine, car en général avec ce réactif ce sont plutôt des réactions de deshydrogénations que l'on observe concurremment aux réactions de décomplexations proprement dites (vide infra).

La décomplexation des complexes du type 2 par l'oxyde de triméthylamine dans le méthanol conduit également à des produits que l'on peut faire dériver des vinylcétènes intermédiaires avec les complications déjà signalées. La plus fréquente est l'isomérisation décarbonylante purement thermique en complexes d'isoprène substitués qui n'a rien à voir avec une réaction de décomplexation et que nous avons déjà décrite et discutée ailleurs [3]. La deuxième complication est justement une réaction secondaire de deshydrogénation qui se rapproche de celles que nous avons déjà observées avec ce réactif lors d'autres décomplexations [10,11]. Elle n'est toutefois détectée ici que dans le cas où le groupe deshydrogéné est un ester ou une cétone comportant le motif isobuténilylique (produits XXVIII et XXX).

La décomplexation par le perchlorure de fer dans le méthanol conduit tout d'abord aux esters β,γ -insaturés. La formation d'une lactone insaturée est en fait une réaction secondaire par l'intermédiaire d'un dérivé chloré, isolé dans un cas (produit XXXV) et qui résulte sans doute lui-même d'une transposition allylique après chloration par le perchlorure de fer en α du groupe ester. De

telles chlorations sont connues avec les cétones [12] et la transformation en lactones de dérivés analogues à XXXV sous l'influence de la chaleur ou d'acides de Lewis est également connue [13,14]. Signalons que le nitrate cérique ammoniacal a conduit dans les cas où nous l'avons fait réagir sur nos complexes à des résultats proches de ceux obtenus avec le perchlorure de fer (formation de buténolides), mais en général moins proprement. Nous nous sommes par conséquent limités ici à la description des deux méthodes les plus reproductibles de décomplexation.

Partie expérimentale

Indications générales

Les réactions de décomplexation sont effectuées sous atmosphère d'argon. Le méthanol utilisé est un produit commercial de qualité analytique. Les microanalyses, portant sur les éléments C et H (± 0.2 unité de %), ont été effectuées par le Service de Microanalyse du CNRS de Strasbourg. Les spectres infra-rouge (IR) enregistrés entre 600 et 4000 cm^{-1} ont été mesurés à l'aide de spectrophotomètres Perkin—Elmer IR-177 ou Beckmann IR 8. Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) ont été mesurés à 60 MHz sur un appareil Perkin—Elmer R-12B. Les contrôles analytiques par chromatographie sur couche mince sont faits sur plaques de gel de silice fluorescentes Merck prêtes à l'emploi (solvant: cyclohexane + 10 à 30% acétate d'éthyle; révélation: UV 254 nm + chauffage en présence de SO_4H_2). Les séparations par chromatographie sur colonne d'absorbant sont effectuées généralement au moyen de colonnes chemisées, refroidies à l'eau courante.

Réactifs

L'oxyde de triméthylamine est préparé par oxydation de la triméthylamine par l'eau oxygénée [15].

Le perchlorure de fer utilisé est la variété anhydre du commerce.

L'obtention des différents complexes de vinylcétènes a fait l'objet d'une précédente publication [1].

Décomplexation par l'oxyde de triméthylamine dans le méthanol

Ces réactions sont effectuées sans autre solvant que le méthanol. La quantité d'oxyde de triméthylamine utilisée correspond à 10 moles par mole de complexe. Les décomplexations sont en général effectuées sur une à deux mmoles de complexe dans 100 ml de méthanol. Après mélange des réactifs on laisse à reflux pendant 8 h. La solution brune foncée obtenue est successivement filtrée sur verre fritté puis sur un peu de SiO_2 . Le solvant est éliminé sous pression réduite et un spectre de RMN de contrôle est effectué à ce stade. Le résidu brut est alors chromatographié sur 15 g de SiO_2 en éluant avec de l'hexane contenant des quantités croissantes d'éther (Tableau 1). Les données spectroscopiques caractéristiques figurent dans les Tableaux 2 et 3.

Décomplexation par le perchlorure de fer dans le méthanol

Le méthanol sert à nouveau de solvant. La quantité de perchlorure de fer anhydre utilisée correspond à 20 moles par mole de complexe. Les décomplexa-

TABLEAU 1
DECOMPLEXATION PAR Me_3NO DANS CH_3OH

Complexes (mg)	Me_3NO (g)	Produits formés	Rendements isolés (mg/%)
I (300)	0.73	II	liq. 90/35
V (300)	0.87	X	liq. 104/55
VI (449)	1.24	XI	liq. 146/56
VII (400)	1.03	XII	liq. 240/87
VIII (370)	0.86	XIII	liq. 135/52
IX (360)	0.88	XIV	liq. 155/53
XV (515)	1.43	XXI	liq. 50/16
		XXIV	liq. 154/33
XVI (650)	1.71	XXV	liq. 110
		XXII	liq. 180 }/55
XVII (350)	0.83	XXIII	liq. 108/45
XVIII (250)	0.58	XXVI	liq. 63/30
XIX (400)	1.03	XXVII	liq. 72/20
		XXVIII	liq. 188/63
XX (500)	1.34	XXX	liq. 105/29
		XXIX	lig. 130/36

tions sont effectuées sur environ 1 mmole de complexe dans 10 ml de méthanol. Après mélange des réactifs à température ambiante on porte le mélange vers 40 à 65°C pendant quelques heures (évolution suivie par chromatoplaque) puis rajoute 100 ml d'eau et extrait 3 fois avec de l'éther. On lave les extraits éthers avec de l'eau puis sèche sur MgSO_4 . Après évaporation du solvant et contrôle par RMN, on chromatographie sur 15 g de SiO_2 en éluant avec de l'hexane contenant des quantités croissantes d'éther (Tableau 4). Les données spectroscopiques caractéristiques des différents buténolides sont données sous forme de Tableau (Tableau 5).

Décomplexation du complexe I par l'oxyde de triméthylamine sans alcool

Les réactions de décomplexation effectuées dans l'éther vinylique, le cyclopentadiène ou le benzène sont faites pratiquement comme celles dans le méthanol: on mélange 1 à 2 mmoles du complexe I, 10 à 20 mmoles de triméthylamine-oxyde dans 50 à 100 ml du solvant choisi. Après mélange des réactifs on chauffe 1 à 2 h à 40°C. A la fin de la réaction (disparition totale du complexe I observée sur chromatoplaque analytique) on filtre les résidus solides sur verre fritté puis sur un peu de silice. Après évaporation du solvant et RMN de contrôle du résidu brut, celui-ci est chromatographié sur 15 g de silice (éluant: hexane + éther éthylique). Les composés III et IV sont élués ensemble entre 10 et 20% d'éther sous forme de liquide incolore. La séparation de III et IV nécessite le recours à la chromatographie sous haute pression (SiO_2 60 15–25 μ ; hexane à 35% d'éther),

Composé III: $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$. IR (CHCl_3): $\nu(\text{CO}_2\text{CH}_3)$ à 1722 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1640 cm^{-1} . RMN ^1H (δ ppm/TMS dans CDCl_3): 1.86 (3 H, sl) et 2.14 (3 H, sl); 3.37 (2 H, sl); 3.66 (3 H, s) et 3.70 (3 H, s).

Composé IV: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$. IR (CHCl_3): $\nu(\text{CO}_2\text{CH}_3)$: 1715 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1620

TABLEAU 2

CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES DES ESTERS DE DECOMPLEXATION

Type	No.	R	IR (CCl ₄) ν(C=O) (cm ⁻¹)	RMN (CDCl ₃) (δ/TMS)	H	R
				CH ₃	CO ₂ CH ₃	
	X	H	1730 1750(e) ^a 1720	1.69 (3 H, d; 1.5 Hz) 1.78 (3 H, d; 1.5 Hz) 1.89 (3 H, s) 2.10 (3 H, s) 1.73 (9 H, sl)	3.74 (6 H, s) ^b	5.48 (1 H, dd; 10.0 et 1.5 Hz) 3.70 (3 H, s) ← CH ₃
	II	CO ₂ Me	1740 1750(e)	1.70 (3 H, sl) 1.74 (3 H, sl) 1.58 (3 H, s) 1.80 (3 H, s)	3.70 (6 H, s) ^b	← CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ 0.9-2.4 (7 H) 7.22 (5 H, s)
	XI	CH ₃	1735 1750(e)	1.48(3 H, sl) 1.65 (3 H, sl) 1.74 (6 H, sl)	3.58 (6 H, s) ^b	← CH ₃
	XII	n-C ₃ H ₇	1725, 1740	1.85 (3 H, s) 2.02 (3 H, s)	3.65 (3 H, s) 3.68 (3 H, s)	H vinyl 5.70 (1 H, m) 1.31 (3 H, d, 7 Hz)
	XIII	C ₆ H ₅	1720, 1740(e)	1.86 (3 H, s) 1.99 (3 H, s)	3.66 (3 H, s) 3.70 (3 H, s)	← CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ 0.8-1.8 (7 H)
	XIV	CH=C(CH ₃) ₂	^c	1.66 (3 H, sl) 1.76 (3 H, sl) 1.88 (3 H, s)	3.67 (3 H, s) 3.70 (3 H, s)	← CH ₃
	XXI	CH ₃	1720, 1740(e)	2.02 (3 H, s) 0.88 (3 H, d, 7 Hz) 0.98 (3 H, d, 7 Hz) 1.83 (3 H, s)	3.66 (3 H, s) 3.71 (3 H, s)	H vinyl 5.45 (dl, 7 Hz) ← CH ₃
	XXII	n-C ₃ H ₇	1725, 1680	1.87 (3 H, s) 1.67 (3 H, s) 1.76 (3 H, s) 2.06 (3 H, s)	3.70 (3 H, s)	H isoprop. 1.30(m)
	XXIII	CH=C(CH ₃) ₂	1715	2.17 (3 H, s) 1.73 (6 H, s) 2.18 (6 H, s)	3.67 (6 H, s)	2.11 (3 H, s) ← CO ₂ CH ₃
	XXIX	i-C ₃ H ₇	1720, 1740(e)			
	XXVIII	COCH ₃				
	XXX	CO ₂ CH ₃				

^a (e) = épaulement, sl = singulet large, dl = doublet large. ^b Pas de dédoublement de singulet dans C₆D₆. ^c IR non enregistré, car produit contaminé par isomère XIV.

TABLEAU 3
 CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES DES COMPLEXES D'ISOMERISATION THERMIQUE

Type	No.	R	IR (CCl ₄) (cm ⁻¹)		RMN (CDCl ₃) (δ/TMS)			
			ν(C≡O)	ν(C=O)	CH ₃	H ¹	H ²	H ³
	XXIV	CH ₃	2050 1985 1975	1725	1.44 (3 H, d, 5 Hz) 2.18 (3 H, s)	0.22 (d, 2 Hz)	0.77 (q, 5 Hz)	1.66 (d, 2 Hz)
	XXV	n-C ₃ H ₇	2050 1985 1975	1725	2.18 (3 H, s)	0.20 (d, 3 Hz)	0.91 (m)	1.67 (d, 3 Hz)
	XXVII ^a	t-C ₃ H ₇	2050 1990 1980	1710	1.90 (3 H, s)	-0.14 (d; 2.5 Hz)	0.32 (d; 9.5 Hz)	1.30 (d; 2.5 Hz)

^a Spectre de RMN dans C₆D₆/TMS.

TABLEAU 4
DECOMPLEXATION PAR FeCl₃ DANS CH₃OH

Complexes (mg)	FeCl ₃ (g)	Conditions (°C/h)	Produits formés	Rdt. isolé (mg/%)
IX (350)	3.20	20/2	XIV liq.	98/40
IX (350)	3.20	55/2	XXXI liq.	200/90
I (250)	2.30	50/2	II liq.	130/75
I (350)	3.20	65/4	XXXV liq.	97/35
			XXXVI liq.	37/17
VI (250)	2.60	40/6	XXXVII liq.	55/35
			XXXVIII liq.	37/25

cm⁻¹. RMN ¹H (δ ppm/TMS dans CDCl₃): 1.84 (3 H, s) et 2.20 (3 H, s); 3.66 (3 H, s) et 3.74 (3 H, s); 5.54 (1 H, d, *J* 2.0 Hz); 6.43 (1 H, d, *J* 2.0 Hz).

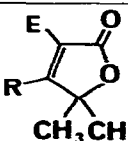
Corrélation chimique XXXI ↔ pyrocine XXXIV; réduction des doubles liaisons de la lactone XXXI

La lactone XXXI (105 mg soit 0.47 mmole) en solution dans 15 ml d'acétate d'éthyle est hydrogénée en présence de catalyseur (PtO₂, 30 mg). Après 15 min, la réaction est totale. L'oxyde de platine est éliminé par filtration sur verre fritté puis sur colonne de silice (éluant: hexane/éther). A 10% on élue 77 mg de lactone saturée XXXII (Rdt. 72%). Lactone saturée XXXII: C₁₂H₂₀O₄ liquide incolore. IR (CHCl₃): ν(C=O) lactonique: 1765 cm⁻¹; ν(C=O) ester: 1740 cm⁻¹. RMN ¹H (δ ppm/TMS dans CDCl₃): 0.90 (3 H, d, *J* 6 Hz) et 0.94 (3 H, d, *J* 6 Hz); 1.26 (3 H, s) et 1.50 (3 H, s); 1.15 < m < 1.60 (3 H); 2.50 < m < 3.00 (1 H); 3.36 (1 H, d, *J* 12 Hz); 3.80 (3 H, s).

Saponification de la fonction ester de la lactone XXXII et decarboxylation

A 77 mg (0.33 mole) de lactone XXXII en solution dans 15 ml d'éthanol à 95%, on rajoute une pastille de KOH; après chauffage à reflux durant 20 min, acidification par HCl dilué et extraction à l'éther, on obtient l'acide carboxyli-

TABLEAU 5
CARACTERISTIQUES SPECTROSCOPIQUES DES BUTENOLIDES

Type	No.	R	IR (CCl ₄): ν(C=O) cm ⁻¹	RMN (CDCl ₃): δ/TMS		
				CH ₃	CO ₂ CH ₃	R
	XXXI	CH=C(CH ₃) ₂	1755 1725	1,46 (6 H, s) 1,68 (3 H, sl) 1,97 (3 H, sl)	3,85 (3 H, s)	←CH ₃ H vinyl. 5.76 (1 H, m)
	XXXVI	CO ₂ Me	1765 1730	1,16 (6 H, s) ^a	3,25 (3 H, s) ^a 3,44 (3 H, s) ^a	←CO ₂ CH ₃
	XXXVIII	CH ₃	1750 1710	1,49 (6 H, s) 2,33 (3 H, s)	3,88 (3 H, s)	←CH ₃
E = CO ₂ Me						

^a Spectre enregistré dans C₆D₆; dans CDCl₃ deux pics à 1.65 (6 H, s) et 3.93 ppm (6 H, s) seulement apparaissent.

que correspondant (RMN). Pour la décarboxylation cet acide est chauffé à 130°C pendant 2 h, conduisant à 50 mg de dihydropyrocine XXXIII, identique au produit de réduction catalytique de la pyrocine obtenue par pyrolyse de l'acide chrysanthémique.

Dihydropyrocine XXXIII: $C_{10}H_{18}O_2$ liquide incolore. IR ($CHCl_3$): $\nu(C=O)$ lactonique: 1760 cm^{-1} . RMN 1H (δ ppm/TMS dans $CDCl_3$): 0.91 (3 H, d, J 6 Hz) et 0.95 (3 H, d, J 6 Hz); 1.25 (3 H, s) et 1.43 (3 H, s); $1.10 < m < 1.80$ (3 H); $2.10 < m < 2.80$ (3 H).

Caractéristiques spectroscopiques des composés XXVI, XXXV et XXXVII

Ester XXVI: isolé seulement en mélange avec une petite quantité de complexe correspondant: RMN 1H (δ ppm/TMS dans $CDCl_3$): 2.04 (3 H, sl), 3.74 (3 H, s); 5.09 (1 H, sl); 5.21 (1 H, sl); 6.68 (1 H, s); 7.31 (5 H, sl).

Triester XXXV: $C_{11}H_{15}O_6Cl$ liquide incolore. IR ($CHCl_3$): $\nu(CO_2CH_3)$: 1725 cm^{-1} ; $\nu(C=C)$: 1630 cm^{-1} . RMN 1H (δ ppm/TMS dans $CDCl_3$): 1.83 (6 H, s); 3.75 (3 H, s); 3.81 (3 H, s); 3.83 (3 H, s). RMN 1H (δ ppm/TMS dans C_6D_6): 1.77 (6 H, sl); 3.16 (3 H, s); 3.47 (3 H, s); 3.55 (3 H, s).

Diène XXXVII: $C_{10}H_{14}O_4$ liquide jaune pâle. IR ($CHCl_3$): $\nu(CO_2CH_3)$: 1715 cm^{-1} ; $\nu(C=C)$: 1618 cm^{-1} . RMN 1H (δ ppm/TMS dans $CDCl_3$): 1.92 (3 H, sl); 2.19 (3 H, s); 3.70 (3 H, s); 3.77 (3 H, s); 4.89 (2 H, m).

Remerciements

Ce travail s'inscrit dans le contexte de l'Action thématique programmée "Catalyse homogène application de la chimie de coordination" du C.N.R.S. que nous remercions ici (Décision No. 3792).

L'un de nous (AK) remercie le Gouvernement français pour la bourse d'Etude du Ministère des Affaires Etrangères dont il a bénéficié.

Bibliographie

- 1 M. Franck-Neumann, C. Dietrich-Buchecker et A. Khémis, *J. Organometal. Chem.*, **220** (1982) 187.
- 2 M. Franck-Neumann, C. Dietrich-Buchecker et A. Khémis, Communication aux Journées de Chimie Organique de la Société Chimique de France, Palaiseau, Septembre 1979.
- 3 M. Franck-Neumann, C. Dietrich-Buchecker et A. Khémis, *Tetrahedron Lett.*, (1981) 2307.
- 4 Y. Chvo et E. Hazum, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 336.
- 5 A. Khémis, Thèse de Doctorat ès-Sciences, Université Louis Pasteur de Strasbourg, Septembre 1980.
- 6 L. Crombie et S.H. Harper, *J. Chem. Soc.*, (1954) 470; A. Takeda, T. Sakai, S. Shinohara et S. Tsubai, *Bull. Soc. Chem. Japan*, **50** (1977) 1133.
- 7 P. Binger, B. Cetinkaya et C. Krüger, *J. Organometal. Chem.*, **159** (1978) 63.
- 8 M.G. Newton, N.S. Pantaleo, R.B. King et C.K. Chu, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1979) 10.
- 9 J.H. Eekhof, H. Hogeveen et R.M. Kellogg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1976) 657.
- 10 M. Franck-Neumann et D. Martina, *Tetrahedron. Lett.*, (1975) 1759.
- 11 M. Franck-Neumann et D. Martina, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 2293.
- 12 Y. Nakatani, K. Kariinunna et M. Matsui, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 4085.
- 13 Y.S. Rao, *Chem. Rev.*, **64** (1964) 393 et *Chem. Rev.*, **76** (1976) 625.
- 14 Par exemple sous l'influence de $ZnBr_2$: A. Felter, M.T. Ayoub, J. Schultz, R. Hänsel et D. Reinhardt, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 1627.
- 15 J.J. Monagle, *J. Org. Chem.*, **27** (1962) 3851.