

Journal of Organometallic Chemistry, 220 (1981) 187–199
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

COMPLEXES DU TYPE (η^3 : η^1 -ALLYLCARBONYL)FER TRICARBONYLE

II*. REACTION DE *gem*-DIMETHYLCYCLOPROPENES ELECTROPHILES DIVERSEMENT SUBSTITUES AVEC LE DIFERENNEACARBONYLE

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

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 13 mai 1981)

Summary

Nonacarbonyldiiron reacts with *gem*-dimethylcyclopropenic ketones and esters, as well as with non electrophilic cyclopropenes, to (η^3 : η^1 -allylcarbonyl)-iron tricarbonyl complexes, which are isolated in fair to good yields. This ring-opening and carbonylation reaction studied with a series of unsymmetrically substituted cyclopropenes, allows here the determination of the regioselectivity of opening depending on the nature of these substituents. The steric influence generally seems to be predominant, but electronic effects can also become very important in the case of π -donor substituents.

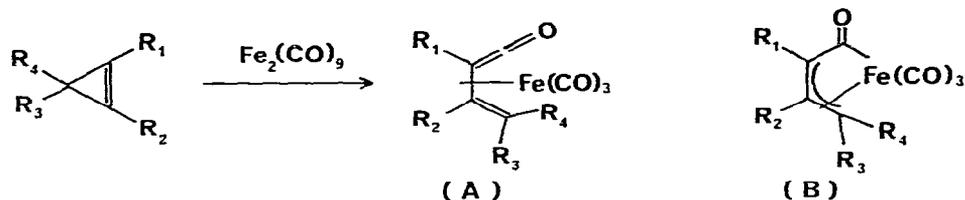
Résumé

Le diferenneacarbonyle réagit avec les cétones et les esters *gem*-diméthylcyclopropéniques comme avec les cyclopropènes non électrophiles pour conduire avec de bons rendements à des complexes de ligands vinylicéténiques résultants d'une ouverture de cycle et d'une carbonylation. Les cyclopropènes étudiés ici se caractérisent par une double liaison dont les substituants sont très différents, tant stériquement qu'électroniquement. De ce fait l'ouverture de cycle peut être étudiée en fonction de ces substituants. Les résultats obtenus indiquent que l'influence stérique est en général prédominante mais que des effets électroniques peuvent également modifier la régiosélectivité d'ouverture surtout dans le cas de substituants du type π -donneur.

* Pour partie I voir ref. 1.

Introduction

Les cyclopropènes méthyl- ou phényl-substitués conduisent avec les fer carbonyles à des complexes métalliques qui résultent d'une ouverture de cycle et d'une carbonylation [2—4]. Ces dérivés organométalliques, d'abord regardés comme des complexes diéniques de ligands vinylcéténiques (A), se sont avérés être mieux représentés par une formulation π -allylique à pont cétonique (B) après analyse de structure par rayons X [3—5].



Il s'agit donc en fait de complexes du type (η^3 : η^1 -allylcarbonyl) fertricarbonyle, dont on continue cependant à parler comme de complexes de vinylcétènes [3,5]. Les cyclopropènes utilisés jusqu'ici pour ces réactions de coordination sont, à l'exclusion du triméthyl-1,3,3 cyclopropène, des dérivés exclusivement méthylés ou phénylés symétriques ($R^1 = R^2$) dont l'ouverture de cycle ne permet pas d'apprécier quels sont les facteurs qui vont fragiliser l'une ou l'autre des liaisons simples cyclopropéniques. Dans le cas du triméthyl-1,3,3 cyclopropène, seul le complexe provenant de la rupture de la liaison la plus substituée du cyclopropène avait été obtenu [5].

Notre méthode générale de synthèse de cyclopropènes électrophiles *gem*-diméthylés [6] nous a conduit à entreprendre une étude plus générale de cette réaction de complexation carbonylante dans le cas de cyclopropènes donc très différents de ceux déjà utilisés [1]. Les 2 substituants de la double liaison cyclopropénique ne sont en général pas les mêmes dans notre cas et de ce fait une étude de régiospécificité d'ouverture de cycle est devenue possible (cet article). Les cyclopropènes étudiés conduisent à des complexes de carbonylation avec de bons rendements. Ceci nous a permis d'entreprendre une étude générale de leurs réactions de décomplexations sur lesquelles extrêmement peu de choses étaient connues (article à paraître).

Résultats

On laisse réagir le diferrenneacarbonyle sur les cyclopropènes à 25°C dans le chlorure de méthylène ou le benzène sous atmosphère inerte. Lorsque la réaction est terminée on procède à l'isolement du ou des constituants présents par chromatographie sur colonne de silice. Les complexes isolés sont alors analysés au moyen des techniques spectroscopiques usuelles ainsi que par microanalyse.

Détermination de structures [7]

La structure générale de complexe du type (η^3 : η^1 -allylcarbonyl) fertricarbonyle est assurée essentiellement au moyen des spectres IR. Ceux-ci indiquent la présence des 3 ligands carbonyles du fer sous forme de deux bandes très intenses, l'une fine vers 2060 cm^{-1} , l'autre plus large entre 1990 et 2000 cm^{-1} et d'une bande bien plus faible à 1960 cm^{-1} , souvent un simple épaulement. La fonction cétonique de système tendu apparaît sous forme d'une ou de deux bandes intenses entre 1745 et 1785 cm^{-1} ($>1760\text{ cm}^{-1}$ si une seule bande). L'ensemble de nos résultats nous a permis en plus une rationalisation des données spectroscopiques concernant les bandes attribuées aux autres fonctions présentes dans notre cas. Ces bandes sont nettement moins intenses que les précédentes, surtout si la fonction ester ou cétone est en position centrale du système π -allylique auquel cas la conjugaison avec le système insaturé est moins marquée (cf. partie spectroscopique).

En spectroscopie de RMN du proton une corrélation avec la structure peut être établie au moyen de la différence de déplacement chimique du signal d'un même groupe selon qu'il est situé à l'extrémité du système π -allylique (position la plus blindée) ou au centre de celui-ci. Ce dernier point qui ressortait déjà de l'examen des spectres de RMN des complexes de la Littérature [2-4] dérivant des diméthyl-3,3-, triméthyl-1,3,3- et tetraméthyl-1,2,3,3-cyclopropènes sera repris plus loin.

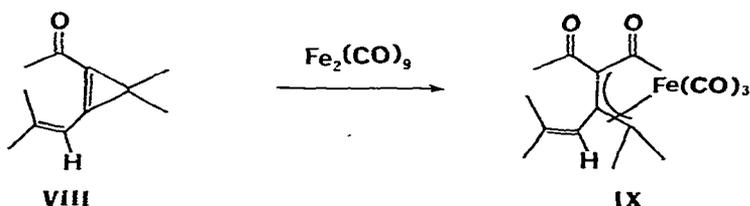
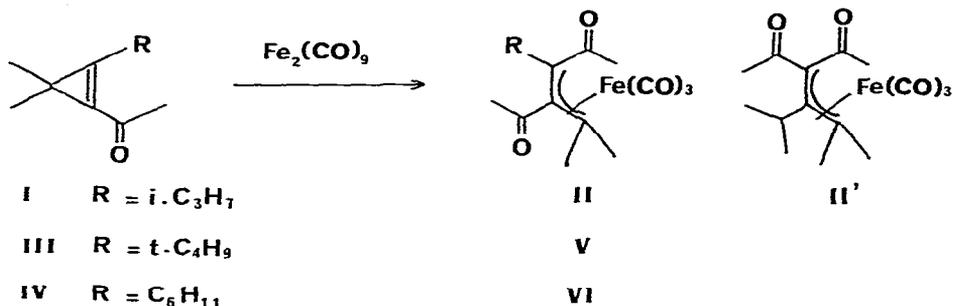
Nous avons par ailleurs vérifié l'exactitude de nos attributions spectroscopiques de structure par des réactions de décomplexation qui conduisent à des dérivés faciles à caractériser sans ambiguïté. Ceci a été réalisé par décomplexation oxydante au moyen d'oxyde de triméthylamine dans le méthanol. Les vinylcétènes ainsi libérés conduisent à la formation d'esters β,γ insaturés, justifiant chimiquement l'appellation de complexes de vinylcétènes.

1. Complexes obtenus au départ d'acétyl-1 cyclopropènes

(a) *Diméthyl-3,3 alkyl-1 acétyl-2 cyclopropènes*. Après 12 h le diméthyl-3,3 isopropyl-1 acétyl-2 cyclopropène (I) est totalement transformé. Le seul produit organométallique obtenu est un complexe stable isolé par chromatographie sur silice avec un rendement de 57%. Les spectres IR et de RMN du proton sont en accord avec une structure de complexe de vinylcétène telle que II' ou plus probablement II. En effet, en dehors de l'allure générale du spectre IR qui correspond bien à un complexe de l'entité $\text{Fe}(\text{CO})_3$ contenant en outre un carbonyle cétonique de système tendu (bandes à 2060 , 1995 , 1960 cm^{-1} et 1770 , 1745 cm^{-1}), une bande d'intensité moyenne attribuable au groupe carbonyle cétonique non cyclique est présente à 1710 cm^{-1} . En RMN (CDCl_3) le méthyle cétonique résonne à 2.54 ppm . Ces caractéristiques, comparées à l'ensemble de celles que nous avons observées (Tableaux 1 et 2), sont en faveur de la structure II qui a été établie par ailleurs par décomplexation. L'oxyde de triméthylamine en excès dans le méthanol conduit en effet essentiellement par réaction avec ce complexe au tetraméthyl-1,1,4,4 acétyl-2 carbométhoxy-3 butadiène * dont l'origine n'est facile à rationaliser qu'à partir de la structure attribuée.

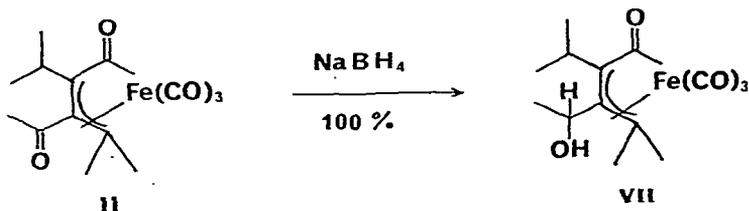
* Article à paraître.

Les diméthyl-3,3 t-butyl-1 acétyl-2 cyclopropène (III) et diméthyl-3,3 cyclohexyl-1 acétyl-2 cyclopropène (IV) conduisent à des résultats analogues au pré-



cédent: seuls les complexes V et VI, résultants de l'ouverture de la liaison cyclopropénique simple adjacente au groupe alkyle ou cycloalkyle sont obtenus (rendements en produits isolés: respectivement 65 et 60%).

En Infra-rouge la faiblesse de la deuxième bande cétonique du complexe II nous avait tout d'abord incité à prouver de façon chimique l'existence de cette fonction par réduction en fonction alcool. Ceci pouvait à priori être réalisé à l'aide du borohydrure de sodium qui est connu pour ne pas attaquer le carbonyle cyclique de complexes apparentés au nôtre [5]. Et en fait le complexe II donne quantitativement avec ce réactif le complexe à fonction alcool VII, apparemment sous forme d'un seul diastéréoisomère (RMN).



(b) diméthyl-3,3 isobutényl-1 acétyl-2 cyclopropène (VIII). Le spectre de RMN du mélange de complexation obtenu à partir du cyclopropène VIII est plus compliqué que précédemment. Un complexe, IX, est toutefois majeur. Il a pu être isolé malgré sa stabilité bien plus faible * que celles des complexes précédents par chromatographie sur silice.

* De ce fait son isolement est moins reproductible: le rendement maximum obtenu a cependant été de 47% dans le meilleur des cas.

Les spectres de RMN et d'IR sont en faveur d'une structure résultant d'une ouverture de cyclopropène inverse de celle constatée pour les complexes à fonction méthylcétonique précédemment décrits. En effet la bande attribuable au carbonyle de la fonction cétonique non cyclique est ici située à 1680 cm^{-1} sous forme d'une bande très nette d'intensité forte. De même en RMN (CDCl_3) le méthyle cétonique résonne ici à 2.30 ppm au lieu de 2.54 ppm et se trouve par conséquent en position plus blindée. Nous ne pouvons cependant affirmer que ce complexe est le seul formé vu la complexité du mélange réactionnel et les difficultés d'isolement rencontrées dans ce cas.

2. Complexes obtenus au départ de carbométhoxy-1 cyclopropènes

(a) *Diméthyl-3,3 carbométhoxy-1 cyclopropène (X) et diméthyl-3,3 dicarbométhoxy-1,2 cyclopropène (XI)*. L'ester cyclopropénique X conduit au seul complexe XII. La réaction est effectuée dans le benzène car ce complexe semble moins stable dans les solvants chlorés comme le chloroforme ou le chlorure de méthylène. Il a pu être isolé pur par chromatographie sur silice avec un rendement de 63%. Les spectres IR et RMN sont en faveur de la structure indiquée. En effet en IR la fonction ester apparaît sous forme d'une bande assez forte à 1710 cm^{-1} et en RMN (CDCl_3) le proton "vinylique" et le groupe méthyle de l'ester résonnent respectivement à 6.14 et 3.70 ppm. Le signal du proton vinylique est donc à champ trop faible pour être en extrémité π -allylique [3] et la position du méthyle est également déterminante par comparaison avec les spectres de complexes isomères de la même série (Tableau 2). La décomplexation dans le méthanol conduit essentiellement au dicarbométhoxy-1,1 méthyl-3 butène-2, donc au produit que l'on attend par libération du ligand vinylcétonique dans ce milieu *. L'ouverture du cyclopropène X s'est donc faite ici de façon univoque par rupture de la liaison carbone-carbone adjacente au groupe carbométhoxy.

Le diester cyclopropénique XI conduit essentiellement au complexe XIII isolé comme précédemment ** (rendement 76%).

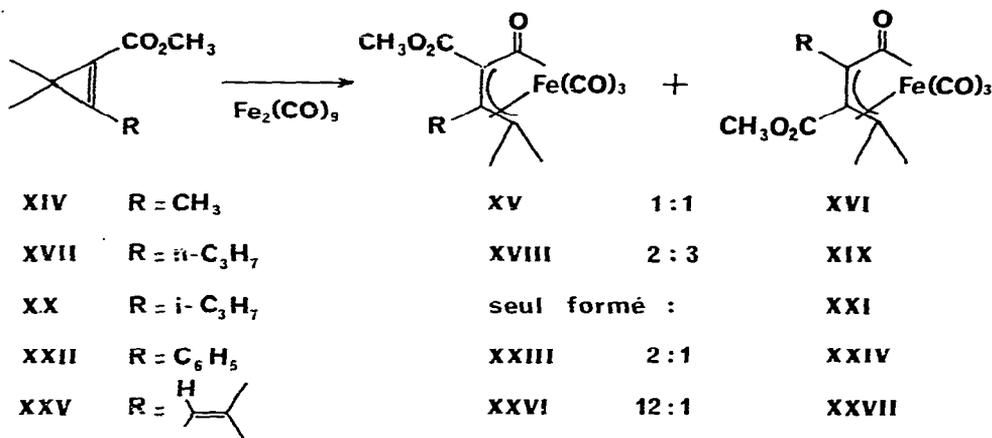
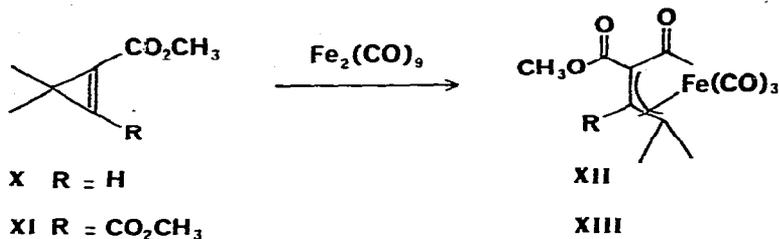
En IR les fonctions esters donnent lieu à une bande large d'intensité assez forte dont le maximum d'absorption se situe vers 1715 cm^{-1} et en RMN (CDCl_3) les groupes méthyle des fonctions ester résonnent à 3.82 et 3.98 ppm. La décomplexation dans le méthanol conduit essentiellement au tricarbométhoxy-1,1,2 méthyl-3 butène-2 mais peut se révéler être plus complexe dans d'autres solvants *.

(b) *Diméthyl-3,3 alkyl-2 carbométhoxy-1 cyclopropènes*. Le triméthyl-2,3,3 carbométhoxy cyclopropène (XIV) semble réagir plus lentement avec $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, puisqu'il faut plus de 12 h de contact pour que la réaction soit totale. Le spectre de RMN du mélange brut de complexation montre que seuls deux produits sont formés, en quantité approximativement égale. Il s'agit des deux complexes isomères XV et XVI, séparables par chromatographie sous pression sur colonne de silice malgré leur faible différence de polarité (somme des rendements en produits purs isolés = 85%). Nous obtenons ici pour la première fois deux com-

* Article à paraître.

** Deux autres complexes, formés à raison de 5 et 1% respectivement, sont également présents dans le mélange réactionnel.

plexes isomères résultant d'ouvertures différentes d'un même cyclopropène. Comme cela sera assez souvent le cas par la suite, nous appellerons complexes du



type 1 ceux analogues à XV, qui portent le substituant conjugué électroattracteur en position adjacente au carbonyle cyclique et complexe du type 2, ceux analogues à XVI où au contraire ce substituant est au centre du système π -allylique. Par décomplexation dans le méthanol le complexe XV conduit au diméthyl-2,3 dicarbométhoxy-4,4 butène-2 alors que le complexe XVI donne le diméthyl-2,4 dicarbométhoxy-3,4 butène-2*.

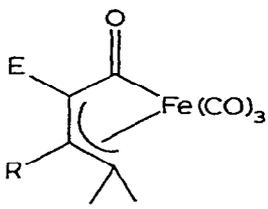
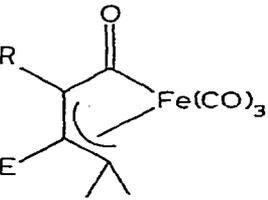
La détermination des structures étant établie chimiquement, nous pouvons faire des corrélations sûres avec les caractéristiques spectroscopiques: le complexe le plus polaire, XV, présente en IR une bande forte à 1715 cm^{-1} pour la fonction ester alors que c'est à 1725 cm^{-1} qu'elle apparaît pour le complexe isomère XVI avec une intensité moyenne seulement. En RMN les groupes méthyle de la fonction ester résonnent respectivement à 3.80 et 3.94 ppm, la séquence inverse étant observée pour les déplacements chimiques du groupe méthyle isolé: 2.51 ppm pour XV contre 1.84 ppm pour XVI.

Le diméthyl-3,3 n-propyl-2 carbométhoxy-1 cyclopropène (XVII) conduit à un résultat analogue par réaction avec $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, à cette différence près que les complexes XVIII et XIX sont formés dans le rapport de 2/3 (rendement en produits purs isolés 80%). L'augmentation en proportion de l'isomère provenant de la rupture de la liaison cyclopropénique adjacente au groupe alkyle devient nette

* Article à paraître.

TABLEAU 1

BANDES D'ABSORPTION IR CARACTÉRISTIQUES (cm⁻¹ dans CCl₄)^a

Composé	No.	E	R	$\nu(E)$	$\nu(C\equiv O)$	$\nu(O=C-Fe)$	
Type 1 	XII	CO ₂ CH ₃	H	1710 F	2065 F, 2000 TF	1780 F	
	XIII	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	1715 F	2075 TF, 2010 TF	1770 F	
	XV	CO ₂ CH ₃	CH ₃	1715 F	2060 F, 1995 TF	1780 F	
	XVIII	CO ₂ CH ₃	n-C ₃ H ₇	1715 F	2060 F, 1995 TF	1780 F	
	XXIII	CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	1715 F	2060 F, 2000 TF	1775 F, 1755 F	
	XXVI	CO ₂ CH ₃	i-C ₄ H ₇	1715 F	2060 F, 2000 TF	1770 F	
	IX	COCH ₃	i-C ₄ H ₇	1680 F	2060 F, 1995 TF	1785 F, 1760 F	
	Type 2 	XVI	CO ₂ CH ₃	CH ₃	1725 m	2060 TF, 1995 TF	1770 F
		XIX	CO ₂ CH ₃	n-C ₃ H ₇	1730 m	2060 TF, 1995 TF	1770 F
				1740 m			
XXI		CO ₂ CH ₃	i-C ₃ H ₇	1730 m	2060 TF, 1995 TF	1765 F	
				1740 m			
XXIV		CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	1730 F	2060 TF, 1995 TF	1760 F	
II		COCH ₃	i-C ₃ H ₇	1710 m	2060 F, 1995 TF	1770 F, 1745 F	
V		COCH ₃	t-C ₄ H ₉	1710 f	2060 TF, 1990 TF	1750 F	
VI	COCH ₃	C ₆ H ₁₁	1710 f	2060 F, 1995 TF	1760 F		

^a TF: très forte, F: forte, m: moyenne, f: faible

ment plus spectaculaire au départ du diméthyl-3,3 isopropyl-2 carbométhoxy-1 cyclopropène (XX). En effet dans ce cas c'est le seul complexe XXI que l'on observe, isolé pur avec plus de 80% de rendement.

Les structures attribuées aux complexes XVIII, XIX et XXI résultent à nouveau de l'étude chimique * en plein accord avec les données spectroscopiques. Ainsi le complexe XXI ne présente-t-il qu'une bande d'absorption assez faible à 1730 cm⁻¹ pour la fonction ester et un déplacement chimique de groupe méthylester très proche ($\delta = 3.93$ ppm) de celui observé pour le complexe XVI.

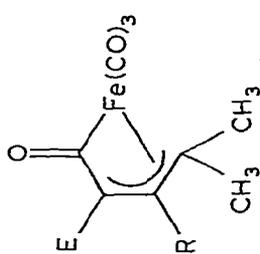
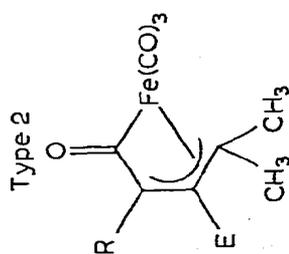
(c) Diméthyl-3,3 phényl-2 carbométhoxy-1 cyclopropène (XXII) et diméthyl 3,3 isobutényl-2 carbométhoxy-1 cyclopropène (XXV). Le phénylcyclopropène XXII conduit à nouveau à un mélange de deux complexes dans le rapport 2/1 (rendement global XXIII + XIV 78%), mais cette fois-ci c'est le complexe auquel nous attribuons la structure XXIII qui est majeur. Au départ du diméthyl-3,3 isobutényl-2 carbométhoxy-1 cyclopropène XXV on obtient encore deux complexes, mais le principal, XXVI, seul isolé pur, est maintenant de loin majeur puisque les proportions atteignent ici 12/1 (rendement global XXVI + XXVII 65%).

Les caractéristiques spectroscopiques de ces différents complexes, dont la structure a été confirmée par voie chimique *, figurent dans les Tableaux 1 et 2.

* Article à paraître.

TABLEAU 2

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES ET MULTIPlicitÉS DES SIGNAUX CARACTÉRISTIQUES EN RMN (ppm/TMS dans CDCl_3)^a

Composé	No	E	δ (E)	R	δ (R)	δ (gem $(\text{CH}_3)_2$)	Autres δ	
Type 1 	XII	CO_2CH_3	3.70s	H	6.74s	1.18s; 1.83s		
	XIII ^b	CO_2CH_3	3.18s	CO_2CH_3	3.48s	0.94s; 1.47s		
	XV	CO_2CH_3	3.80s	CH_3	2.51s	1.28s; 1.92s		
	XVIII	CO_2CH_3	3.70s	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2.78t	1.27s; 1.93s	1.11t (3 H); 1.85q (2 H)	
	XXIII	CO_2CH_3	3.62s	C_6H_5	7.46sl	1.51s; 1.89s		
	XXVI ^b	CO_2CH_3	3.32s	$\text{HC}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	6.06m	1.10s; 1.52s	1.42sl (3 H); 1.62sl (3 H)	
	IX	COCH_3	2.30s		6.06m	1.36s; 1.87s	1.81sl (3 H); 1.96sl (3 H)	
	Type 2 	XVI	CO_2CH_3	3.94s	CH_3	1.92s	1.23s; 1.84s	
		XIX	CO_2CH_3	3.83s	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	2.12t	1.25s; 1.90s	0.97t (3 H); 1.68m (2 H)
		XXI	CO_2CH_3	3.93s	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	2.41m	1.25s; 1.88s	1.13d (3 H); 1.30d (3 H)
XXIV		CO_2CH_3	3.70s	C_6H_5	7.36sl	1.40s; 1.99s		
XXVII ^b		CO_2CH_3	3.40s	$\text{HC}=\text{C}$	5.70m	1.46s; 1.67s	1.80sl (3 H); 1.85sl (3 H)	
II		COCH_3	2.54s	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	2.30h	1.30s; 1.83s	1.10d (3 H); 1.32d (3 H)	
V		COCH_3	2.59s	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1.22s	1.27s; 1.76s		
VI		COCH_3	2.52s	$\text{HC}(\text{CH}_2)_5$	2.15m	1.29s; 1.81s	1.42-1.90m (10 H)	

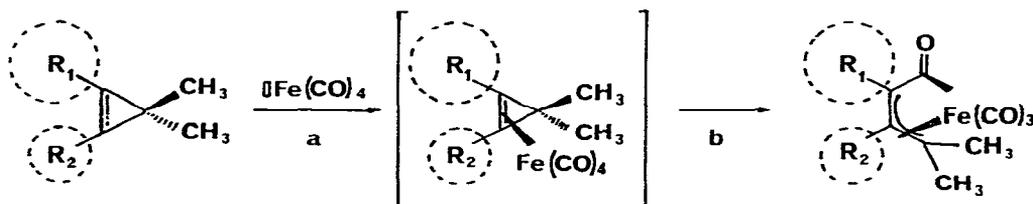
^a s, singulet; sl, singulet élargi; d, doublet; q, quintuplet; h, heptuplet; m, multiplet; b Spectre enregistré en solution dans C_6D_6

Discussion

Les cyclopropènes électrophiles étudiés au cours de ce travail réagissent avec le difereneacarbonyle comme les cyclopropènes non électrophiles pour conduire à des complexes résultants de l'ouverture de cycle accompagnée d'une carbonylation. Si le mécanisme intime de cette transformation semble difficile à préciser, notre étude permet du moins d'utiles constatations grâce aux différents substituants mis en jeu. Tout d'abord un substituant électroattracteur sur la double liaison cyclopropénique ne change pas fondamentalement le cours de la réaction puisque le diméthyl-3,3 carbométhoxy-1 cyclopropène (X) nous conduit au complexe résultant de la rupture de la liaison simple la plus substituée ce qui est également le cas du triméthyl-1,3,3 cyclopropène avec lequel King avait mis en évidence cette réaction [2,5]. L'influence stérique semble donc importante puisque les deux substituants qui diffèrent dans ces 2 cas ont des propriétés électroniques opposées.

C'est également ce qui ressort de la comparaison des réactions de complexation des différents esters cyclopropéniques XIV, XVII et XX où la proportion de complexe du type 2 augmente à mesure que le deuxième substituant de la double liaison cyclopropénique augmente de taille, du moins si ce substituant est saturé (XVI ~ 50% R = CH₃; XIX ~ 60% R = n-C₃H₇; XXI 100% R = i-C₃H₇). De même dans la série cétonique où ces substituants saturés sont tous assez volumineux on n'observe que des complexes du type 2 (II, V et VI 100% R = i-C₃H₇, t-C₄H₉ et C₆H₁₁). Par contre la situation change lorsque le deuxième substituant de la double liaison cyclopropénique devient insaturé. Ainsi en série cétonique on retrouve un complexe du type 1 lorsque R est un groupe isobutényle (complexe IX). Dans la série ester le type 1 devient également majeur pour ce même substituant isobutényle (XXVI ~ 92%) ou le groupe phényle (XXIII ~ 66%).

Pour tenir compte de ces faits expérimentaux il semble qu'il faille admettre dans un premier temps la formation d'un complexe π labile où le petit cycle est conservé (a). Ce complexe instable va évoluer par ouverture du cycle en ligand π -allyle, accompagnée de la formation du pont cétonique qui laisse le fer coordinalement saturé (b).



Il est en effet assez raisonnable d'admettre que la structure cyclique est tout d'abord conservée puisque des systèmes polycyclopropaniques ont été observés comme produits de la réaction de cyclopropènes avec des métaux carbonylés [8]. Le fait que les cyclopropènes étudiés sont des dérivés *gem*-diméthylés doit d'ailleurs favoriser ce processus. En effet la gêne stérique qu'amèneraient ces groupes vis-à-vis d'une attaque directe de la liaison C—C simple du cycle rend plus probable la formation initiale d'un simple complexe π . Le fait que les orbitales frontières du cyclopropène sont les orbitales π et π^* [9] est d'ailleurs égale-

ment en faveur d'une première attaque au niveau de la double liaison. L'ouverture de cycle qui suit cette première étape va alors dépendre du degré d'encombrement stérique qu'amènent les substituants R^1 et R^2 de la double liaison, si aucune interaction attractive ne joue par ailleurs. Le substituant le plus volumineux doit en effet repousser d'avantage l'entité $Fe(CO)_4$ que le petit substituant d'où résultera la rupture préférentielle de la liaison simple adjacente au plus gros substituant ($R^1 > R^2$). Le changement de situation constaté lorsque le deuxième substituant de la double liaison cyclopropénique devient insaturé peut être rationalisé dans le même schéma réactionnel si on admet qu'alors les interactions stériques * purement répulsives sont contrebalancées par des interactions attractives entre ce substituant de type π donneur et l'entité métallique. Il peut alors en résulter au contraire une rupture de la liaison simple située "en face" de ce substituant, c'est-à-dire dans notre cas de la liaison adjacente aux groupes acétyles ou carbométhoxyyles ($R^2 \sim \pi$ donneur).

Partie spectroscopique

En spectroscopie infra-rouge les caractéristiques des complexes décrits dans cet article sont bien connues en ce qui concerne la partie ligands carbonyles du fer et fonction cétonique cyclique. Nous nous bornerons donc à donner nos valeurs qui ne s'écartent pas de celles déjà signalées dans la littérature [2-4]. Par contre nos complexes étant fonctionnalisés par ailleurs, de nouvelles bandes caractéristiques apparaissent en infra-rouge. Une rationalisation de la position et de l'intensité de ces absorptions a été tentée, les structures des complexes étudiés étant déterminées avec certitude par voie chimique. Nos résultats indiquent que les fonctions ester ou cétone situées au centre du système π -allylique ne se voient que sous forme de bandes relativement faibles dont la position indique par ailleurs que l'interaction avec la molécule insaturée est faible: 1730 à 1740 cm^{-1} pour la fonction ester et 1710 cm^{-1} pour la fonction cétone. Au contraire, ces mêmes fonctions, lorsqu'elles sont situées à l'extrémité du système π -allylique adjacente au carbonyle cyclique, conduisent à des bandes fortes, bien visibles, dont la position est typique de ces fonctions lorsqu'elles sont conjuguées: 1715 cm^{-1} pour la fonction ester et 1680 cm^{-1} pour la fonction cétone.

La spectroscopie de RMN de ces complexes, comme déjà signalé au début de cet article, se rapporte nettement aux caractéristiques des complexes π -allyliques [10]. Ainsi les signaux des groupes situés au centre du système π -allylique apparaissent-ils toujours à champ plus faible que ceux des mêmes groupes lorsqu'ils sont situés aux extrémités de ce système. Les signaux des groupes *gem*-diméthyle par contre varient peu et se situent régulièrement vers 1.20-1.30 ppm et 1.80-1.90 ppm ($CDCl_3$). Ces différentes données sont rassemblées dans les Tableaux 1 et 2 et ont déjà été discutées individuellement à diverses reprises dans la partie Résultats.

* Celles-ci doivent être voisines, en première approximation, pour des groupes isobutényle ou phényle d'une part et alkyles d'autre part.

Partie expérimentale

Indications générales

Les réactions de complexation sont effectuées sous argon à 25°C. Les solvants utilisés sont distillés sur P₂O₅ avant utilisation. Les microanalyses, portant sur les éléments C et H, 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 points de fusion (*F*) ont été mesurés soit au banc chauffant de Kofler, soit au microscope à platine chauffante de Reichert. 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 SO₄H₂). Les séparations par chromatographie sur colonne d'absorbant sont effectuées généralement sous moyenne pression au moyen de colonnes chemisées, refroidies à l'eau courante.

Réactifs

Le diferennecarbonyle a été préparé par irradiation ultraviolette du ferpentacarbonyle dans l'acide acétique selon le procédé connu [11]. Les cyclopropènes utilisés sont des dérivés déjà décrits (référence 6: I, III, X, XI, XXII; référence 12: XXV) ou ont été préparés par une simple adaptation de la méthode générale donnée en référence 6 (IV, VIII, XIV, XVII, XX [13]).

Préparation des complexes

On laisse réagir en agitant à 25°C le diferennecarbonyle en excès sur les cyclopropènes, en solution dans le chlorure de méthylène ou le benzène sous atmosphère d'argon. Les réactions sont suivies par chromatoplaques analytiques. La disparition totale du cyclopropène indiquant que la réaction est terminée est en général observée après environ douze heures. On laisse néanmoins le mélange réactionnel dans ces conditions 18 h avant de procéder à l'isolement des produits formés. La solution brune foncée contenant Fe₂(CO)₉ en excès et d'autres matières minérales insolubles en suspension est alors filtrée sur plaque de verre fritté. Le solvant est presque entièrement éliminé sous pression réduite à température ambiante et le résidu est filtré rapidement sur très peu de silice en rinçant avec le même solvant que celui utilisé pour faire la réaction de complexation. Après évaporation totale du solvant on analyse par spectroscopie de RMN le brut ainsi obtenu. Ce dernier est ensuite purifié ou séparé en ses constituants par chromatographie sur colonne de silice (Merck Si 60). La comparaison des spectres de RMN obtenus finalement avec ceux des mélanges bruts nous assure que nous sommes bien en présence des produits primaires de réaction. Les données individuelles concernant les quantités de réactifs ou de solvants utilisés ainsi que les quantités et caractéristiques autres que spectroscopiques des complexes obtenus figurent dans le Tableau 3. Dans ce même tableau sont détaillées les conditions d'isolement par chromatographie sur colonne de ces mêmes complexes. Leurs données spectroscopiques IR et de RMN du proton figurent respectivement dans les Tableaux 1 et 2.

TABLEAU 3
DONNÉES PRÉPARATIVES

Cyclopropènes	Solvant	Fe ₂ (CO) ₉	Conditions chromatographiques ^a	Complexes obtenus	Analyse ^b
I 1.20 g (8 mmol)	CH ₂ Cl ₂ 120 ml	4.50 g (12.4 mmol)	CH ₂ Cl ₂ à 5% ether 40 g SiO ₂	II: huile jaune 1.48 g (57%)	C ₁₄ H ₁₆ FeO ₅
III 1.26 g (10 mmol)	CH ₂ Cl ₂ 65 ml	7.70 g (21 mmol)	CH ₂ Cl ₂ à 2% ether 60 g SiO ₂	V: huile jaune 2.07 g (55%)	C ₁₅ H ₁₈ FeO ₅
IV 0.81 g (4.2 mmol)	CH ₂ Cl ₂ 40 ml	2.65 g (7.3 mmol)	CH ₂ Cl ₂ à 2.5% ether 20 g SiO ₂	VI: huile jaune 0.60 g (40%)	C ₁₇ H ₂₀ FeO ₅
VIII 0.80 g (4.9 mmol)	CH ₂ Cl ₂ 35 ml	3.00 g (8.3 mmol)	CH ₂ Cl ₂ à 2% ether 20 g SiO ₂	IX: huile jaune 550 mg (34%)	C ₁₅ H ₁₆ FeO ₅
X 1.60 g (13 mmol)	C ₆ H ₆ 100 ml	7.00 g (19 mmol)	C ₆ H ₆ 50 g SiO ₂	XII: cristaux jaune 2.43 g (63%) F 84°C	C ₁₁ H ₁₀ FeO ₆
XI 0.74 g (4 mmol)	C ₆ H ₆ 70 ml	2.00 g (5.5 mmol)	C ₆ H ₆ à 10% ether 50 g SiO ₂	XIII: cristaux jaune 0.83 g (62%) F 127°C	C ₁₃ H ₁₂ FeO ₈
XIV 2.04 g (14.5 mmol)	CH ₂ Cl ₂ 100 ml	10.50 g (29 mmol)	Hexane	XVI: cristaux jaune pfile 0.95 g (42%) F 39-40°C	C ₁₂ H ₁₂ FeO ₆
XVII 1.70 g (10 mmol)	CH ₂ Cl ₂ 70 ml	7.30 g (20 mmol)	Hexane à 2% ether 70 g SiO ₂	XV: cristaux jaune orange 0.90 g (40%) F 48-48°C	
XX 2.60 g (15 mmol)	CH ₂ Cl ₂ 100 ml	10.50 g (29 mmol)	Hexane	XIX: huile jaune 0.43 g (46%)	C ₁₄ H ₁₆ FeO ₆
XXII 2.20 g (11 mmol)	C ₆ H ₆ 100 ml	8.00 g (22 mmol)	Hexane 60 g SiO ₂	XVIII: cristaux jaune 0.32 g (35%) F 59°C	
XXV 1.08 g (6 mmol)	C ₆ H ₆ 100 ml	4.40 g (12 mmol)	CH ₂ Cl ₂ 70 g SiO ₂	XXI: huile jaune 4.00 g (81%)	C ₁₄ H ₁₆ FeO ₆
			Hexane 60 g SiO ₂	XXIV: huile jaune 0.26 g (24%)	
			C ₆ H ₆ 60 g SiO ₂	XXIII: cristaux jaune 0.53 g (49%) F 118°C	C ₁₇ H ₁₄ FeO ₆
				XXVII: huile jaune 0.10 g (5%)	
				XXVI: cristaux jaune 1.26 g (60%) F 86°C	C ₁₅ H ₁₆ FeO ₆

^a Sur SiO₂ 60, 40-63μ (Merck). ^b Les éléments analysés sont soulignés. Les résultats indiqués sont exacts à ±0.2 unité de % pour C et H.

Réduction du complexe II en complexe VII

Cette réduction doit impérativement être effectuée sans addition de NaOH. Le mode opératoire suivi a déjà été décrit sur des complexes de diénones [14].

Le complexe II (420 mg 1.22 mmol) résultant de la réaction du diferenea-carbonyle sur le diméthyl-3,3 isopropyl-1 acétyl-2 cyclopropène est mis en solution dans 35 ml de méthanol dans un tricol de 100 ml muni d'un dispositif d'agitation par barreau magnétique. Après refroidissement de cette solution à 0°C on ajoute à la spatule, par petites fractions, 225 mg (6 mmol) de borohydrure de sodium. On laisse alors remonter la température vers 20°C et continue d'agiter pendant 1 h. On hydrolyse avec 50 ml d'eau et on extrait avec du chlorure de méthylène. Les extraits organiques sont lavés avec de l'eau et séchés sur MgSO₄. Après élimination des solvants sous pression réduite à température ambiante on obtient 414 mg de complexe VII (98%), sous forme de cristaux jaunes qu'on peut recristalliser dans le chlorure de méthylène à 20% de pentane par refroidissement à -78°C.

Complexe VII: C₁₄H₁₈FeO₅, *F* 90°C. IR (CCl₄): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 2050TF, 1990TF et 1980 TF cm⁻¹; $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1765 et 1740 F cm⁻¹; $\nu(\text{OH})$: bande large d'intensité moyenne entre 3200 et 3600 cm⁻¹. RMN ¹H (δ (ppm) TMS dans CDCl₃): 1.0 (3 H, d, *J* 7 Hz); 1.16 (3 H, s); 1.33 (3 H, d, *J* 7 Hz); 1.66 (3 H, d, *J* 7 Hz); 1.92 (3 H, s); 2.16 (1 H, d, *J* 3 Hz); 3.40 (1 H, heptuplet *J* 7 Hz) et 5.12 (1 H, q, *J* 7 Hz dédoublé *J* 3 Hz).

Remerciements

Ce travail s'inscrit dans le contexte de l'Action Thématique programmée "Catalyse homogène, application de la chimie de coordination" du CNRS que nous remercions ici (Décision No. 3792).

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

Nous remercions également la Badische Anilin und Soda Fabrik de Ludwigshafen (RFA) pour les dons répétés de fer pentacarbonyle.

Bibliographie

- 1 M. Franck Neumann, C. Dietrich-Buchecker, A. Khémis Tetrahedron Letters, sous presse. Plusieurs parties de ce travail ont par ailleurs fait l'objet de communications orales aux Journées de Chimie Organique de la Société Chimique de France (Orsay 1977, Palaiseau 1979).
- 2 R.B. King, Inorg. Chem., 2 (1963) 642.
- 3 P. Binger, B. Cetinkaya et C. Krüger, J. Organometal. Chem., 159 (1978) 63.
- 4 G. Dettlaf, U. Behrens et E. Weiss, Chem. Ber., 111 (1978) 3019.
- 5 M.G. Newton, N.S. Pantaleo, R.B. King et C.K. Chu, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1979) 10.
- 6 C. Dietrich-Buchecker et M. Franck-Neumann, Tetrahedron, 33 (1977) 751.
- 7 Une détermination de structure cristallographique a été effectuée au Laboratoire de Cristalochimie et de Chimie Structurale de l'Université Louis Pasteur dans le cas du complexe XIII: L. Ricard, J. Fischer, Acta Cryst., sous presse.
- 8 P. Binger et A. Brinkmann, Chem. Ber., 111 (1978) 2689.
- 9 W.L. Jorgensen et L. Salem, The Organic Chemist's Book of Orbitals, Academic Press, New-York, San Francisco, London, 1973, p. 132.
- 10 A.N. Nesmeyanov, Y.A. Ustynuk, I. Ikritskaya et G.A. Schembelov, J. Organometal. Chem., 14 (1968) 395.
- 11 J.J. Eisch, R.B. King, Organometallic Syntheses Vol. 1, p. 93, Academic Press, New-York/London, 1975.
- 12 M. Franck-Neumann et C. Dietrich-Buchecker, Tetrahedron Lett., (1980) 671.
- 13 A. Khémis, Thèse de Doctorat ès-Sciences, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 1980.
- 14 D.G. Gresham, D.J. Kowalski et C.P. Lilly, J. Organometal. Chem., 144 (1978) 71.