

Preliminary communication

PROTONATION DE COMPLEXES σ -YNE-OLS: ETUDE DES REACTIONS DE CYCLISATION DES INTERMEDIAIRES CATIONIQUES FORMES

J. BENAÏM et A. L'HONORE

U.E.R. Sciences et Techniques, Université de Toulon, 83130 La Garde (France)

(Reçu le 29 juillet 1980)

Summary

Two complementary methods are proposed for the synthesis of some cationic η^2 -2,3-dihydrofuraniron complexes. The common cationic allene-ol intermediate is obtained by a ligand exchange reaction and by protonation of the appropriate σ -yne-ol complex. Intramolecular nucleophilic addition of the alcohol occurs at different allenic carbon atoms in buta-2,3-dien-1-ol and penta-3,4-dien-1-ol. Protonation of a σ -allene-ol compound yielding a methyl vinyl ketone complex is discussed.

Dans le cas de complexes de molybdène, nous avons récemment montré [1] que la formation d' α -méthylène-lactones η^3 -liées passait par l'intermédiaire de complexes cationiques alléniques de structure II. Dans le cas du fer, nous avons précédemment signalé [1,2] que les complexes II, non isolables, se cyclisaient en complexes cationiques η^2 -dihydrofurane III.

Une publication récente [3] concernant l'obtention de complexes du fer du type III analogues aux nôtres nous incite à communiquer ici l'ensemble de nos résultats dans ce domaine.

Nous proposons deux méthodes permettant de préparer les composés de structure III dans le cas du fer: la méthode A qui utilise des réactions d'échange de ligands dans des complexes cationiques et la méthode B qui utilise des réactions de protonation de complexes σ -yne-ols du type VI.

Ces deux méthodes sont complémentaires: la première s'appliquant aux alcools primaires alléniques ou homoalléniques et la seconde s'appliquant mieux au cas des alcools secondaires ou tertiaires, à l'exclusion toutefois des alcools benzyliques.

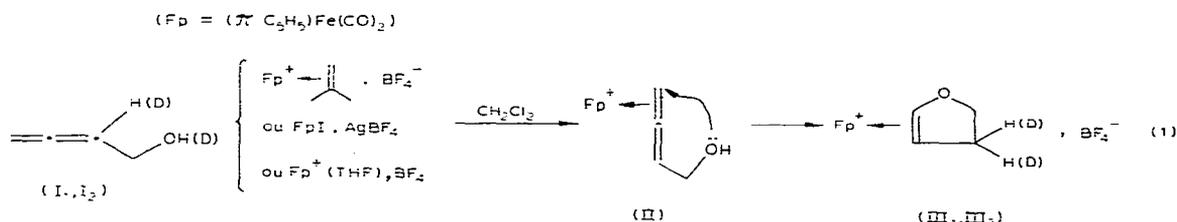
Dans ce dernier cas de nouvelles réactions sont alors possibles [4], la protonation se faisant de préférence sur le groupe hydroxyle de la fonction alcool.

Méthode A

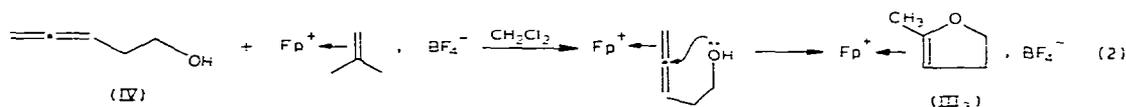
Pour les complexes du fer, la réaction d'échange de ligands a été bien étudiée. Plusieurs voies sont possibles: utilisation de complexes cationiques de l'isobutylène [5], utilisation d'halogénures métalliques en présence de AgBF_4 ou à partir du complexe isolé $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2^+(\text{THF})$, BF_4^- [6], les rendements obtenus étant généralement meilleurs dans ce dernier cas.

L'alcool allénique I_1 ou son analogue dideutéié I_2^* conduisent avec de bons rendements (60 à 70%) aux composés III (réaction 1).

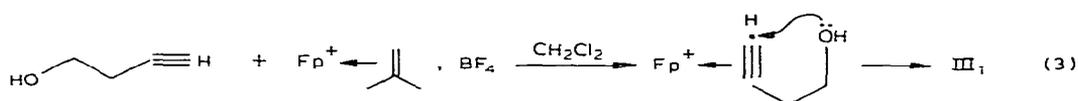
L'addition nucléophile de la fonction alcool se fait sur le carbone allénique terminal, vraisemblablement en raison de la taille du cycle formé**.



Si on utilise l'alcool homoallénique IV (réaction 2), l'addition nucléophile de la fonction alcool se fait alors sur le carbone central allénique et on obtient le composé cyclisé III₃*** avec un rendement de 30 à 40%.



Nous avons également remarqué [2] que le complexe III₁ pouvait être obtenu par addition nucléophile intramoléculaire de la fonction alcool sur un carbone acétylénique vrai (réaction 3) avec un rendement de l'ordre de 40%.



Méthode B

L'anion métallique Fp^- donne des réactions $\text{S}_{\text{N}}2$ sur les chlorhydrines acétyléniques V pour lesquelles R ou $\text{R}' \neq \text{H}$.

Les complexes σ -yne-ols VI ainsi obtenus peuvent être isolés après hydrolyse* ou directement traités par HBF_4 aqueux dans le THF. Dans le cas où $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$, on obtient avec un rendement de l'ordre de 60% le complexe III₄ à structure η^2 -dihydro-2,3-furane (réaction 4).

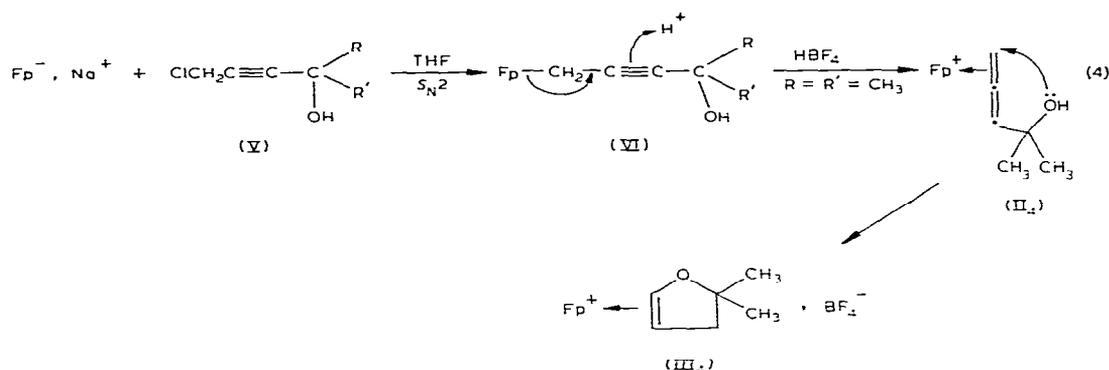
*Obtenu par réduction de la chlorhydrine correspondante par LiAlD_4 et hydrolyse par D_2O .

**Bien que plus rares, des réactions d'additions nucléophiles sur un atome de carbone allénique terminal ont déjà été observées [7].

***Dans le cas des complexes analogues du molybdène pouvant être obtenus avec de moins bons rendements par la méthode A, l'addition nucléophile se fait de préférence sur le carbonyle [1].

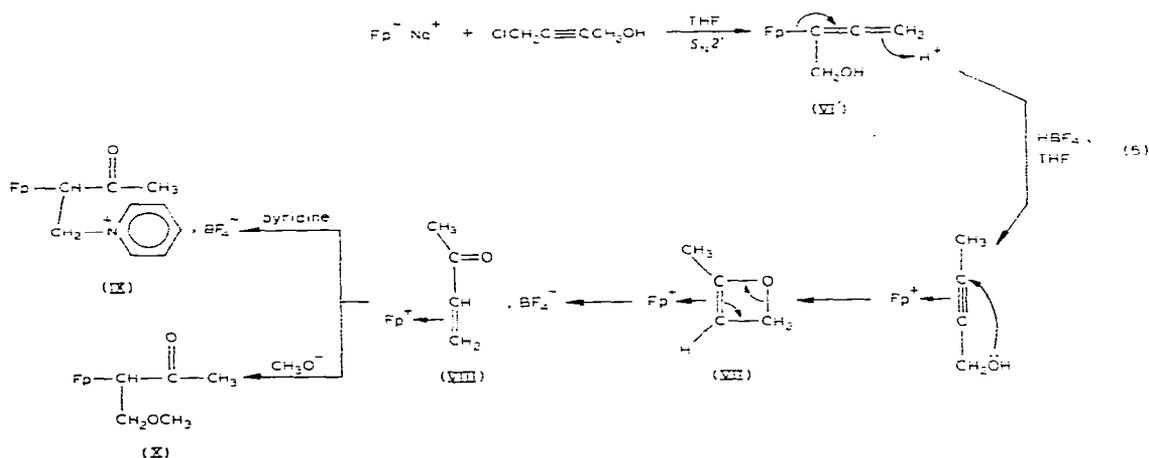
*L'hydrolyse est rendue nécessaire dans le cas du fer en raison du $\text{p}K_{\text{b}}$ de l'anion Fp^- , afin d'éviter la formation d'ion alcoolate.

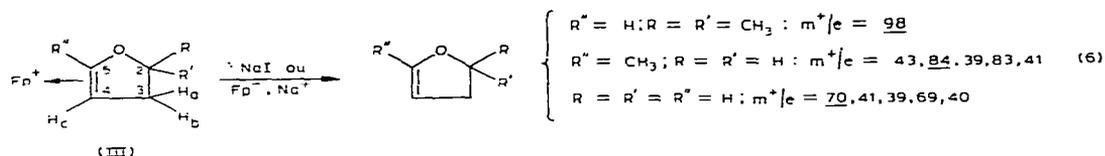
Dans ce cas, la méthode A, utilisée dans les conditions habituelles, ne nous a pas permis d'isoler le composé III₄ à partir de l'alcool tertiaire allénique correspondant.



Dans le cas particulier où $R = R' = H$, F_p^- réagit globalement sur la chlorhydrine selon un mécanisme du type S_N2' et on obtient un complexe σ -allène-ol VI' (RMN, 1H , $CDCl_3$ (ppm): (π - C_5H_5): 4.85; $=CH_2$: 4.30; CH_2-O : 3.90; OH: 2.15).

La protonation de VI' par HBF_4 aqueux permet d'obtenir le complexe de la méthyl vinyl cétone VIII avec un rendement de 68% à partir de la chlorhydrine de départ (réaction 5). Le complexe VIII est identique à celui déjà obtenu dans la littérature à partir de l'époxyde correspondant [8]. En fonction des résultats précédents, il est vraisemblable de supposer que VIII résulte d'un réarrangement du complexe cyclisé intermédiaire VII. Le composé VIII réagit normalement avec des nucléophiles comme la pyridine ou l'ion méthylate pour donner les complexes IX (RMN, 1H , CD_3NO_2 (ppm); (π - C_5H_5): 5.1; CH: 4.77; pyr.: 8.5; CH_3 : 1.97. IR, CH_3CN : $\nu(CO)$ (cm^{-1}) 2040, 1995) et X (RMN, 1H , $CDCl_3$ (ppm): (π - C_5H_5), 4.76; CH_3 , 2.11; OCH_3 , 3.26; CH, 2.67; CH_2 , 3.66. IR, CH_2Cl_2 , $\nu(CO)$ (cm^{-1}): 2005, 1965).





Les structures des complexes cyclisés du type III ont été établies par leurs données spectrales (Tableau 1) et par décomplexation (réactions 6) du ligand dihydro-2,3-furane comparé avec un authentique ($R = R' = R'' = H$) ou identifié à partir de son spectre de masse.

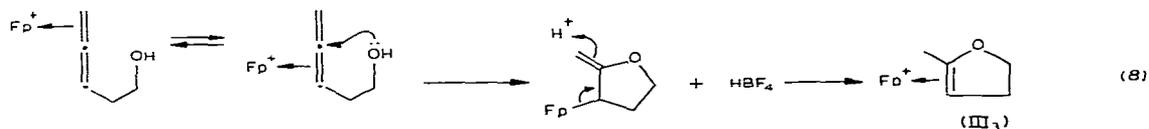
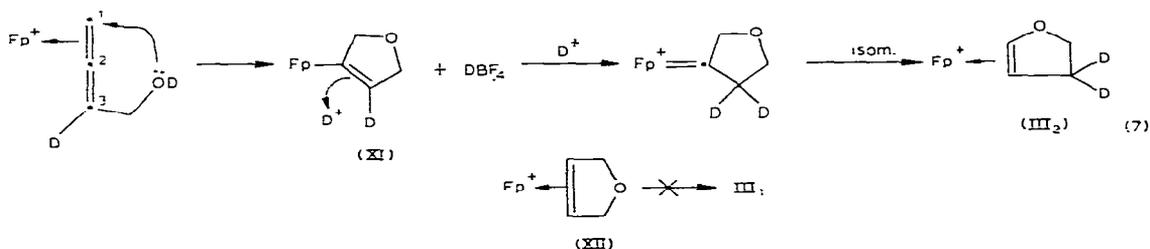
Les réactions conduisant au complexe dideutéié III₂ ou au complexe III₃ nous permettent de proposer les schémas réactionnels montrés dans les équations 7 et 8.

TABLEAU 1
DONNEES SPECTRALES DES COMPLEXES CYCLISES

IR, CH ₃ CN $\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹) ^a	RMN, ¹ H, CD ₃ CN, δ (ppm)						
	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5$	R	R'	R''	H _a	H _b	H _c
III ₁ 2060, 2020	^c 5.40	3.5	4.4	8.2	2.65	2.2	4.6
III ₃ 2060, 2020	5.65 ^b	4.2	4.5	2.65	2.4	2.3	6.1
III ₂ 2060, 2020	5.35	1.2	1.35	8.2	2.5	2.2	4.7

	RMN, ¹³ C, CD ₃ CN, δ (ppm)							
	$\pi\text{-C}_5\text{H}_5$	CO	R	R'	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)
III ₁ ^d	87.77d	208.30s 210.30s			69.90t	29.45t	47.31d	134.44d
III ₂	87.49	209.31 211.34	25.45	29.50	93.11	39.63	46.32	137.01

^a ± 15 cm⁻¹. ^b Solvant CD₃COCD₃. ^c $R = H; R' = H'; R'' = H''$ avec $J(\text{H}''-\text{H}_c) 1.6$ Hz; $J(\text{H}''-\text{H}) = J(\text{H}''-\text{H}_a) = J(\text{H}''-\text{H}_b) = 0.5$ Hz; $J(\text{H}_c-\text{H}_a) 3.8$ Hz; $J(\text{H}_c-\text{H}_b) 0.55$ Hz; $J(\text{H}'-\text{H}) = J(\text{H}'-\text{H}_a) = 10.25$ Hz; $J(\text{H}'-\text{H}_b) = 2.35$ Hz; $J(\text{H}-\text{H}_a) 12.45$ Hz; $J(\text{H}-\text{H}_b) 8.10$ Hz; $J(\text{H}_a-\text{H}_b) 15.65$ Hz. ^d Spectre "off-resonance": multiplicité due au couplage $J(^{13}\text{C}-\text{H})$.



Deux étapes sont en effet importantes: l'addition nucléophile intramoléculaire de la fonction alcool sur un atome de carbone de l'allène complexé qui peut se faire en 1 ou en 2, et la migration d'un atome d'hydrogène de l'atome de carbone C(1) sur l'atome de carbone C(2), dans le cas où l'addition s'est faite en 1.

En milieu neutre, des complexes stables du molybdène de structure η^1 -di-hydro-2,5-furane analogues à l'intermédiaire XI proposé ont été obtenus [4]. Nous proposons ici une deutération du complexe XI conduisant à un composé cationique carbénique à structure oxa-3-cyclopentylidène qui s'isomérisé ensuite en III₂ par migration d'un ion hydrure. Cette dernière réaction peut être comparée à celles déjà observées dans le cas de complexes cationiques du platine à structures éther-d'énol [9].

Nous avons pu, d'autre part, vérifier que, dans les conditions réactionnelles utilisées, le complexe XII, préparé avec de faibles rendements à partir du di-hydro-1,5-furane correspondant, ne s'isomérisait pas en III₁.

Bibliographie

- 1 J. Benaim et F. Giulieri, *J. Organometal. Chem.*, 165 (1979) C28.
- 2 J. Benaim et A. L'Honoré, *Comm. à la Soc. Chim. Fr., Orsay sept. 1977. Supplément Act. Chim.*, (1977) 13.
- 3 D.F. Marten, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1980) 341.
- 4 J. Benaim et F. Giulieri, *J. Organometal. Chem.*, 202 (1980) C9.
- 5 A. Cutler, D. Ehntholt, W.P. Giering, P. Lennon, S. Raghu, A. Rosan, M. Rosenblum, J. Tancrede and D. Wells, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3388.
- 6 (a) D.L. Reger and C.J. Coleman; *J. Organometal. Chem.*, 131 (1977) 153; (b) D.L. Reger, C.J. Coleman and P.J. McEligott, *ibid.*, 171 (1979) 73.
- 7 (a) J.L. Roustan, J.Y. Mérour, J. Benaim et C. Charrier, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 274 (1972) 537. (b) D.W. Lichtenberg et A. Wojcicki, *J. Organometal. Chem.*, 94 (1975) 311 et réf. citées.
- 8 A. Rosan et M. Rosenblum, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 3621.
- 9 M.H. Chisholm and H.C. Clark, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1970) 763; *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 1532.