

Preliminary communication

INTERACTIONS DES ALCYNES AVEC LES COMPLEXES CARBÉNIQUES
 DU TUNGSTÈNE PORTANT UNE DOUBLE LIAISON CARBONE—
 CARBONE: ACCÈS AUX DÉRIVÉS BICYCLO[4,1,0] HEPTANIQUES PAR
 INSERTION-CYCLOPROPANATION

A. PARLIER, H. RUDLER*

Laboratoire de Chimie Organique, UA 408

N. PLATZER

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, UA 455

Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)

M. FONTANILLE et A. SOUM

Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules, UA 607

Avenue J.B. Clément, 93430 Villetaneuse (France)

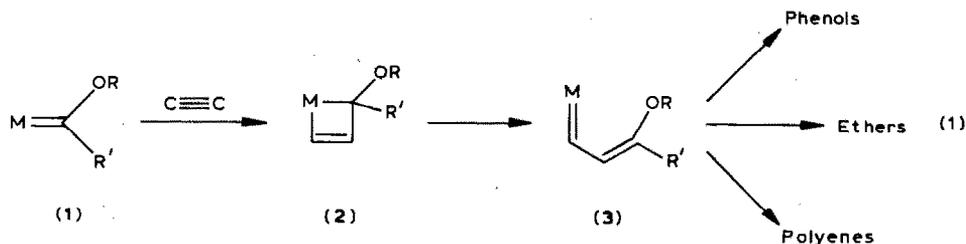
(Reçu le 11 février 1985)

Summary

The carbene complex $(CO)_4W=C(OCH_3)CH_2CH_2CH=CH_2$, in which the carbon-carbon double bond is coordinated to the metal center, reacts with alkynes to give, after an insertion-rearrangement reaction, followed by an intramolecular cyclopropanation reaction, bicyclo[4.1.0]heptane derivatives.

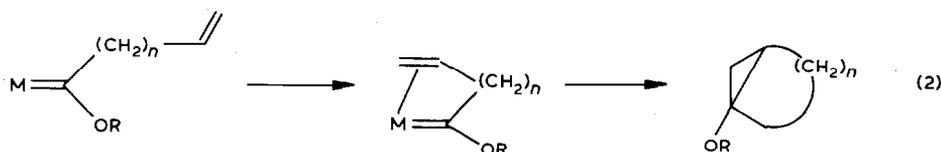
Les complexes carbéniques des métaux de transition sont de plus en plus utilisés comme synthons en chimie organique et permettent d'accéder à des molécules difficiles à obtenir par des méthodes plus classiques [1, 2].

Il a été montré que les alcynes pouvaient s'insérer dans la fonction carbénique pour donner soit de nouveaux complexes carbéniques, soit, après élimina-

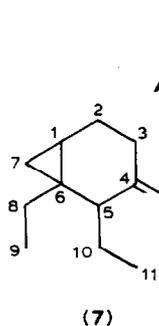
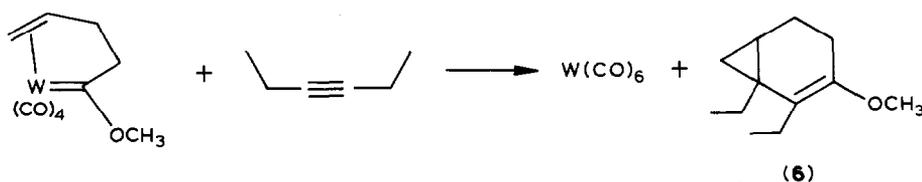
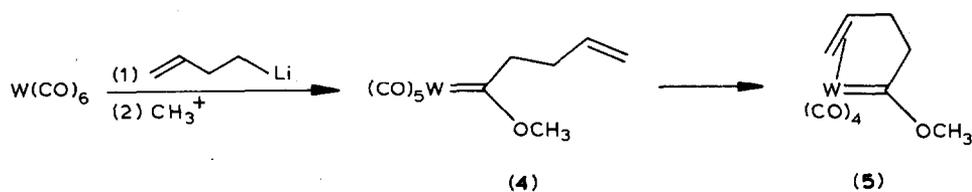


tion du métal, des composés organiques tels que des phénols ($R = Ph$, $M = Cr$), des éthers ($M = W$) ou des polyènes conjugués [3–7] (eq. 1). Dans cette equation, un complexe carbénique (3) est un intermédiaire commun à toutes ces réactions.

Il a également été montré, par le groupe de Casey et par notre groupe [8, 9] que de tels complexes pouvaient servir de modèles de la réaction de cyclopropanation des oléfines (eq. 2).



Le but de cette communication est de décrire une nouvelle réaction dans laquelle les deux séquences se déroulent successivement. Le complexe 5, qui est préparé facilement selon le Schéma 1, réagit avec les alcynes vrais pour donner, à température ordinaire, des polyènes conjugués. Ainsi, l'heptyne-1 réagit avec des quantités catalytiques de 5 (heptyne/5 200) pour conduire au polyheptyne avec un rendement de 60%. Aucune réaction n'est observée entre le complexe 4 et l'heptyne-1 dans les mêmes conditions.



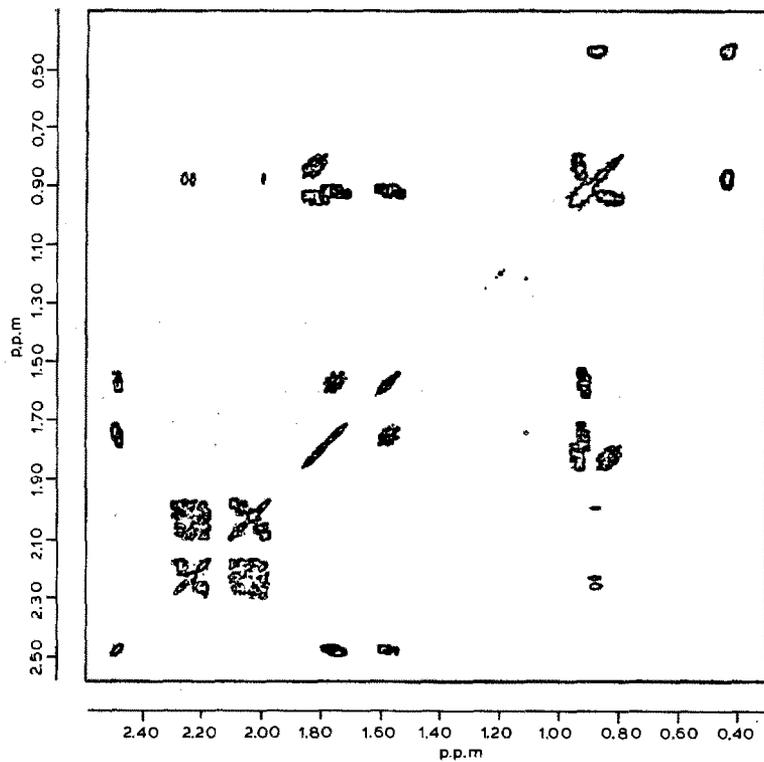
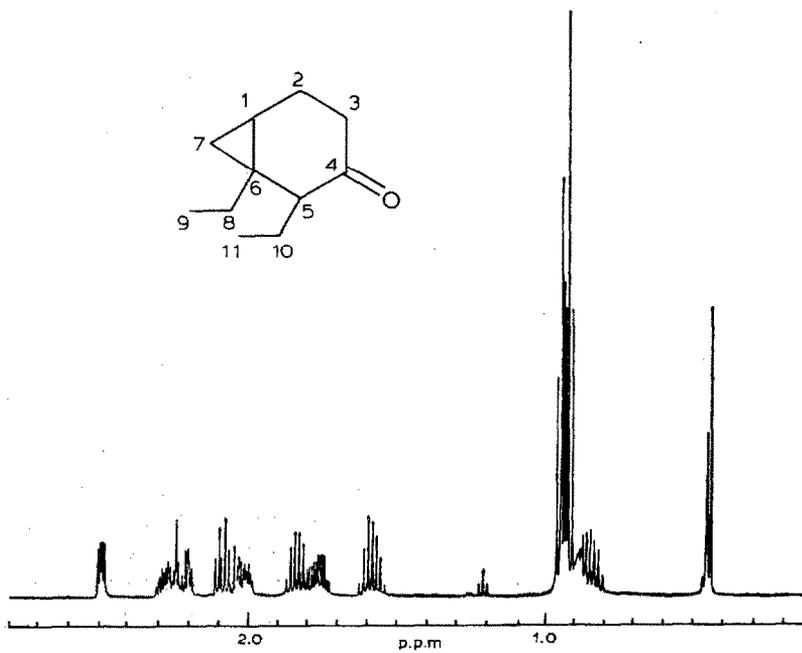
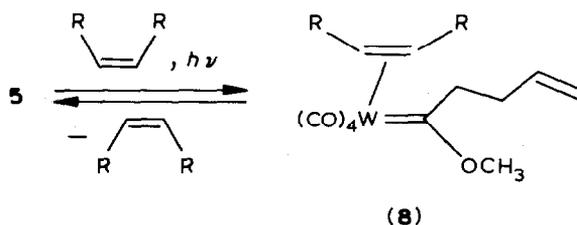


Fig. 1. Spectre de RMN ^1H à deux dimensions (500 MHz) de [7].

Le comportement de **5** vis-à-vis des alcynes disubstitués (à température ordinaire) et des alcynes monosubstitués (à une température inférieure à 10°C) est différent: ainsi l'hexyne-3 réagit avec des quantités stoechiométriques de **5** pour donner, au bout de 12 h, à côté de $W(CO)_6$ qui précipite, l'éther d'énol **6** avec un rendement de 75%. L'hydrolyse de **6** conduit à la cétone **7** qui a pu être caractérisée par ses propriétés physiques (IR, masse, RMN 1H et ^{13}C). (Fig. 1).

La présence d'une fonction cyclopropanique se manifeste dans le spectre de RMN 1H par des signaux à champ élevé (2H à 0.45 et 1H à 0.83 ppm); tous les signaux ont pu être attribués grâce à une expérience de corrélation δ, δ à deux dimensions.

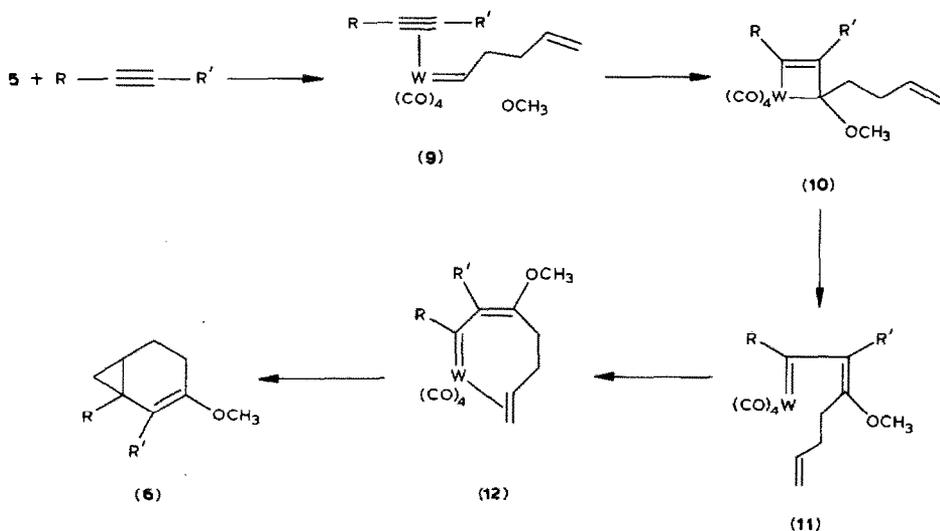
La même réaction a été effectuée avec d'autres alcynes qui conduisent tous aux cétones de type **7** avec d'excellents rendements. En ce qui concerne le mécanisme de cette nouvelle réaction, deux points doivent être retenus: (1) d'une part, d'après la structure aux rayons X du complexe **5**, les deux doubles liaisons $W=C$ et $C=C$ sont perpendiculaires, une géométrie qui empêche la réaction de cyclopropanation intramoléculaire de se faire [10]; (2) d'autre part, la réaction d'insertion-cyclopropanation peut également être effectuée de façon photochimique, ce qui pourrait être en accord avec une réaction de décooordination de la double liaison de **5**. Nous avons en effet pu montrer que les oléfines étaient capables de déplacer la double liaison de **5**, de façon photochimique, pour conduire à des complexes de type **8** [11] (eq. 3).



Aussi proposons-nous un mécanisme (Schéma 2) dans lequel la première étape est la décooordination de la double liaison par l'alcyne; une réaction de cycloaddition suivie d'un réarrangement conduira au complexe carbénique **11** coordinativement insaturé. La reoordination de la double liaison, suivie d'une réaction de cyclopropanation intramoléculaire, fournira l'éther d'énol **6**.

Cette nouvelle réaction permet donc d'accéder à des molécules relativement compliquées. Des études sont en cours pour déterminer ses possibilités d'utilisation en synthèse organique en modifiant la nature du métal, le nombre d'atomes de carbone entre les deux doubles liaisons et les substituants sur la chaîne carbonée.

Spectres de RMN du composé 6. RMN 1H (ppm) ($CDCl_3$): 0.45(C^7H), 0.83- (C^1H), 0.92($C^{11}H$), 0.96(C^9H), 1.56($C^{10}H$), 1.74($C^{10}H$), 1.81(C^8H), 2.00(C^2H), 2.07(C^3H), 2.19(C^3H), 2.26(C^2H), 2.48(C^5H). RMN ^{13}C (ppm) ($CDCl_3$): 213.9- ($C^4=O$), 50.26(C^5), 35.76(C^3), 31.26(C^8), 25.63(C^6), 23.14(C^2), 21.03(C^{10}), 16.43(C^1), 14.02(C^7), 11.78(C^{11}), 10.53(C^9).



- (R = R' = Me 56% ;
 R = R' = Et 75% ;
 R = t-Bu, R' = H 95% ;
 R = Ph, R' = Ph 85% ;
 R = Ph, R' = H 81%)

Bibliographie

- 1 C.P. Casey, dans H. Halper (Ed.), *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, Academic Press, New-York, Vol 1, 1976, p. 228.
- 2 K.H. Dötz, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, p. 192.
- 3 K.H. Dötz, *Pure Appl. Chem.*, 55 (1983) 1684.
- 4 C.P. Casey, S.W. Polichrovski, A.J. Shusterman et C.R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7282.
- 5 D.W. Macomber, *Organometallics*, 3 (1984) 1589.
- 6 T.J. Katz et S.J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 422.
- 7 H.C. Foley, L.M. Strubinger, T.S. Targos et G.L. Geoffroy, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 3064.
- 8 C.P. Casey, N. Vollendorf et K.J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3754.
- 9 C. Alvarez-Toledano, H. Rudler, J.C. Daran et Y. Jeannin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 574.
- 10 C. Alvarez-Toledano, J. Levisalles, M. Rudler, H. Rudler, J.C. Daran et Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.*, (1982) C7.
- 11 Résultats non publiés.