

## CARBANIONS EN $\alpha$ DE SITES COORDONNES AU FER-TRICARBONYLE

### I. CARBANION DERIVANT DU (BUTADIENYL-2 FER-TRICARBONYLE)-2 DITHIANE-1,3

MICHEL FRANCK-NEUMANN, DANIEL MARTINA et MARIE-PAULE HEITZ

*Unité Associée au CNRS No. 466, Institut de Chimie de l'Université Louis Pasteur, 1, rue Blaise Pascal 67008 - Strasbourg (France)*

(Reçu le 7 avril 1986)

#### Summary

In contrast to complexed cations, little is known about carbanions which are adjacent to tricarbonyliron coordinated sites, especially in the case of acyclic ligands they seem difficult to synthesize. The present work devoted to such dithiane-stabilized carbanions has shown that this is true for the trimethylenemethane- and 1-butadienedithiane complexes. However, a reactive ambidentate carbanionic species was obtained by deprotonation of the dienetricarbonyliron complex of 2-(2-butadienyl)-1,3-dithiane.

Another surprising result with the 2-(2-butadienyl)-1,3-dithiane complex anion was the observation of a sharp dichotomy in its reactions with alkyl halides on the one hand and aldehydes or water on the other. With the former electrophiles, 2-substituted 1,3-dithianediene complexes are obtained. The latter lead to sulphur disubstituted trimethylenemethane complexes, the electrophile being bonded to the carbon atom 4 of the starting diene unit.

The corresponding uncomplexed carbanion shows analogous reactivity but with the carbonyl electrophiles bonded to the former position 1 of the diene.

#### Résumé

Les entités carbanioniques adjacentes à des motifs diéniques non cycliques coordonnés au fer-tricarbonyle sont peu connues car vraisemblablement difficiles à produire et à utiliser. Cette étude, portant sur trois précurseurs potentiels de tels carbanions dithianiques, confirme ce fait pour la série triméthylèneméthanique et butadiénique substituée en position terminale. Par contre la protonation du (butadiényl-2 fer-tricarbonyle)-2 dithiane-1,3 conduit à une espèce carbanionique relativement stable pouvant être piégée par divers électrophiles. Son comportement ambident est extrêmement tranché, les halogénures d'alkyles conduisant à des complexes butadiéniques substitués dérivant directement des carbanions di-

thianiques (réaction en  $\alpha$ ) alors que les aldéhydes ou l'eau conduisent à des complexes triméthylèneméthaniques de type nouveau (réaction en  $\delta$ ).

L'espèce anionique correspondante, de la série non complexée, montre un comportement analogue où la transposition allylique remplace toutefois la formation d'un triméthylèneméthane (réactions en  $\alpha$  ou  $\gamma'$ ).

## Introduction

Les complexes diéniques de fer-tricarbonyle sont très utilisés en synthèse organique comme diènes protégés de réactivité modifiée. Ils peuvent en effet réagir en nucléophiles avec les réactifs électrophiles ou encore, après transformation en complexes cationiques, en électrophiles avec un grand nombre de nucléophiles [1]. C'est en général en position terminale du diène que les réactions ont lieu bien que dans certains cas, elles puissent aussi conduire à l'introduction d'un substituant en position 2.

Une autre façon d'utiliser les complexes diéniques de fer-tricarbonyle serait de les transformer en entités carbanioniques dont la charge serait localisée en  $\alpha$  du site coordiné au métal, soit en position terminale soit en position médiane (Schéma 1)

Il semble toutefois que ce type de réaction, largement utilisé pour les complexes d'arène chrome-tricarbonyle [2] ne soit pas très exploitable dans le cas de complexes du fer. En effet, si la copule chrome-tricarbonyle est nettement électroattractrice et stabilise par conséquent une charge négative, il semble qu'il en va différemment du fer qui sous forme de fer-tricarbonyle est plutôt électrodonneur [3]. Il n'y a, en tout cas dans la littérature, à notre connaissance, que très peu d'exemples d'utilisation de carbanions dérivant de complexes diéniques de fer-tricarbonyle. Les quelques cas cités portent d'ailleurs sur des complexes de diènes et surtout de triènes de la série cycloheptanique [4-8]. Il semble donc que l'obtention d'une entité carbanionique qui puisse réagir classiquement avec les électrophiles pose un problème en série diénique fer-tricarbonylée acyclique. Une raison majeure de cet état de chose pourrait être que les carbanions même très basiques réagissent préférentiellement comme nucléophiles au niveau des ligands oxyde de carbone ou au niveau des carbones diéniques, en position terminale ou médiane (Schéma 2) [9].

Nous avons dans ce contexte entrepris d'étudier la formation et la réactivité de

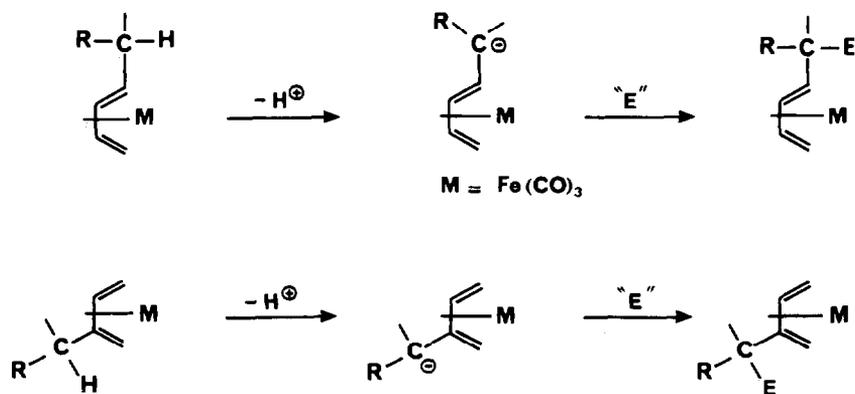


SCHÉMA 1

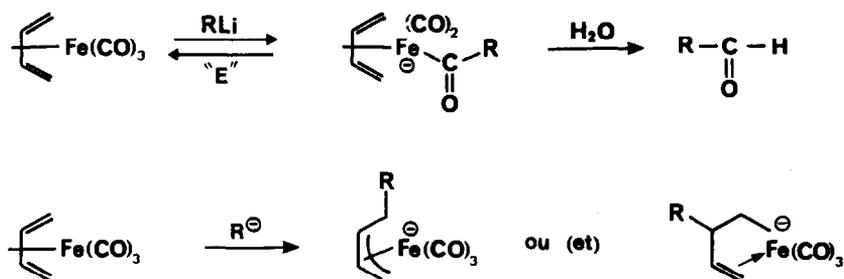
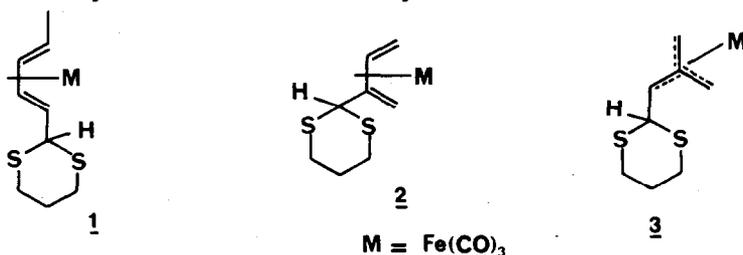


SCHÉMA 2

carbanions de dithianes-1,3 [10] portant en  $\alpha$  du centre carbanionique un site non cyclique coordonné à la copule fer-tricarbone.

Nous avons choisi dans ce but trois substrats très différents puisqu'il s'agit respectivement des dithianes **1** dérivant du complexe de l'aldéhyde sorbique, **2** dérivant du complexe du formyl-2 butadiène et **3** dérivant du formyl-triméthylèneméthane fer-tricarbone.



## II. Résultats

### II. 1. Obtention des dithianes 1-4

Les complexes à fonction aldéhyde correspondants sont connus. Celui de l'aldéhyde sorbique est particulièrement facile à préparer puisque cet aldéhyde diénique est stable [11]. Il n'en va pas de même pour le formyl-2 butadiène et surtout le formyltriméthylèneméthane qui ne sont pas des molécules isolables et doivent par conséquent être obtenus directement sous la forme stabilisée de complexes [12,13].

La fonction aldéhyde de ces 3 complexes est facilement transformée en dithiane-1,3 par action du propanedithiol dans l'acide acétique en présence d'éthérate de trifluorure de bore selon le procédé habituellement utilisé en milieu acétique [14]. Les rendements étant respectivement de 96, 80 et 88%, il s'avère que la protection d'une fonction carbonylée sous forme de dithioacétal est parfaitement compatible avec la présence d'un site complexé au fer-tricarbone. En particulier l'acide acétique, même en présence d'acide de Lewis, ne gêne en rien le déroulement de la réaction.

Afin de comparer les résultats obtenus en série complexée avec la série non complexée, nous avons également préparé le dithiane **4** par décomplexation du dithiane **2**. Cette décomplexation est ici réalisée au moyen de perchlorure de fer dans le méthanol (rdt. > 90%). Rappelons que le dérivé **4** ne peut être obtenu directement ni par action du propanedithiol sur le formyl-2 butadiène, trop instable,

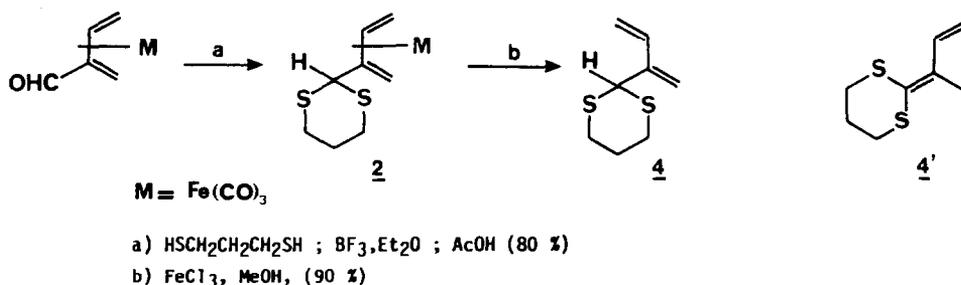


SCHÉMA 3

ni par action du lithio-2 dithiane-1,3 sur la méthylvinylcétone suivie de deshydratation, celle-ci conduisant au dithioacétal de cétène vinylique **4'** (Schéma 3) [15].

## II. 2. Formation et réactivité des carbanions

Les essais de déprotonation des dithianes **1** et **3** se sont révélés très décevants. L'action du butyllithium ou du bis(diisopropyl)amidure de lithium suivie de l'addition de divers électrophiles ne conduit, après hydrolyse, qu'à des mélanges de produits décomplexés et ceci quelle que soit la température de travail ( $-78$  à  $0^\circ\text{C}$ ).

L'utilisation d'une base, en principe moins nucléophile comme le bis(triméthylsilyl)amidure de lithium ne permet apparemment pas non plus d'engendrer une espèce carbanionique, car les complexes **1** et **3** sont récupérés inaltérés en fin de réaction.

Au contraire, cette dernière base, utilisée dans le tétrahydrofurane entre  $-78$  et  $0^\circ\text{C}$ , conduit avec le dithiane **2** à une solution rouge-sang contenant une espèce carbanionique ambidente qui réagit bien avec les halogénures d'alkyle, les aldéhydes ou l'eau.

Après différents essais de métallation, c'est cette base qui s'est avérée être la mieux adaptée à la formation de carbanion dans ce cas. Le résultat le plus surprenant, en dehors de la différence de comportement des dithianes **1** et **3** par rapport au dithiane **2**, est la différence totale de réactivité de l'espèce carbanionique obtenue au départ du complexe **2** envers les halogénures d'alkyle ou d'allyle d'une part, et les électrophiles à fonction aldéhyde ou l'eau, d'autre part.

En effet (Tableau 1) les dérivés halogénés conduisent exclusivement à la formation de dithianes substitués, c'est-à-dire de complexes de butadiènes, alors que l'eau ou les aldéhydes conduisent tout aussi spécifiquement à des complexes triméthylèneméthaniques substitués où l'unité dithianique est devenue partie d'un dithioacétal de cétène complexé (Schéma 4).

Ces produits sont les seuls complexes présents après hydrolyse dans les limites de la détection par chromatoplaque analytique et identification par résonance magnétique nucléaire du proton à 200 MHz.

L'espèce carbanionique formée est donc ambidente et réagit totalement par l'un ou l'autre de ses centres anioniques selon l'électrophile engagé (formes A et B) (Schéma 5).

D'autres formes de cette espèce, satisfaisant à la règle des 18 électrons, font apparaître une localisation de la charge négative sur le métal (C, D). Elles n'ont cependant ici pas pu être mises en évidence par piégeage chimique, même avec des électrophiles à liaison métal-halogène [cf. 6].

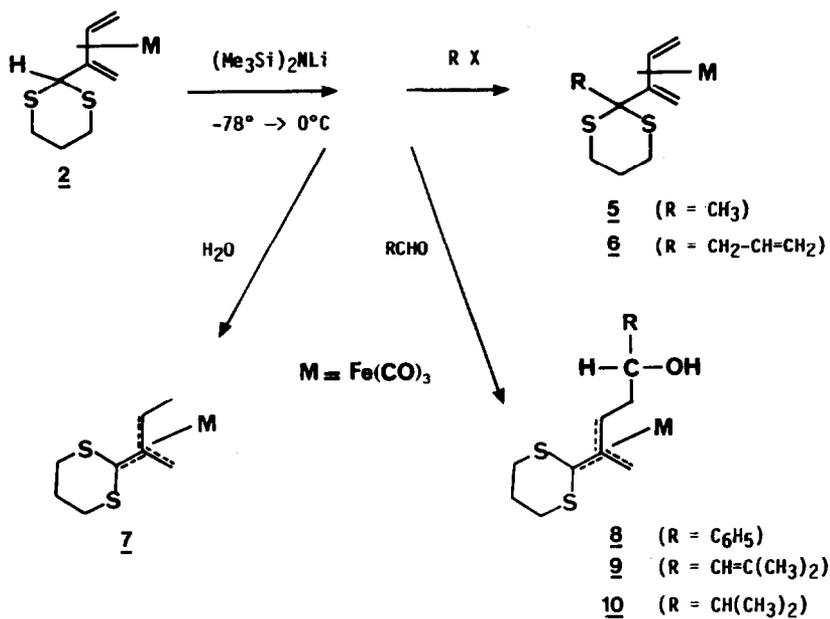


SCHÉMA 4

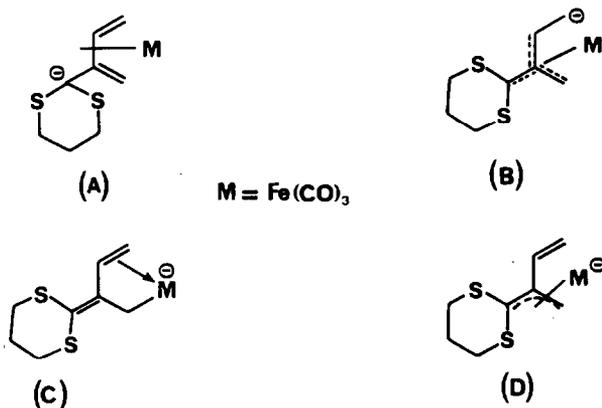


SCHÉMA 5

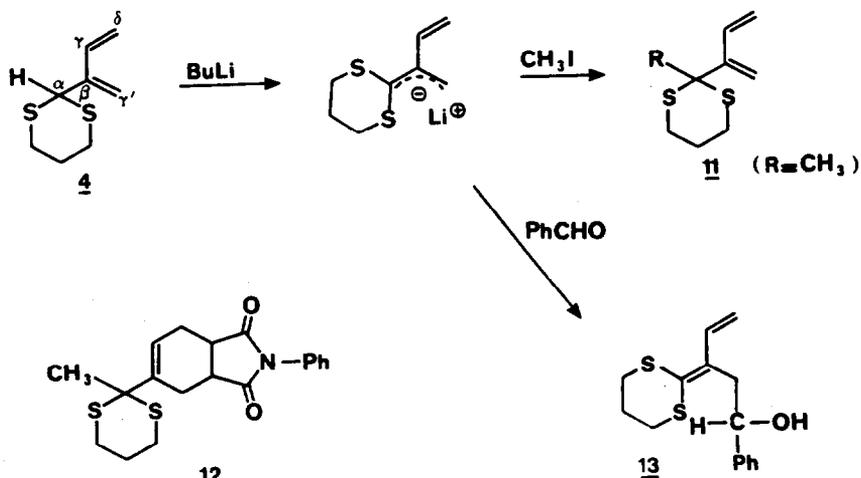
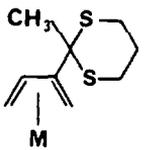
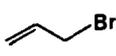
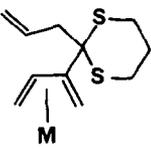
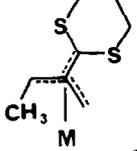
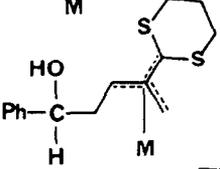
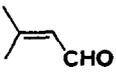
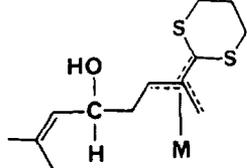
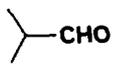
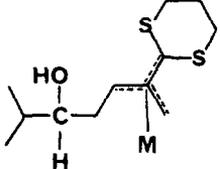


SCHÉMA 6

TABLEAU 1  
RÉSULTATS DES RÉACTIONS DES COMPOSÉS 1 ET 3 AVEC DES ÉLECTROPHILES

Electrophiles	Produits formés M = Fe(CO) <sub>3</sub>	Rendements en produits isolés
CH <sub>3</sub> I		5, 40%
		6, 45%
H <sub>2</sub> O		7, 60%
PhCHO		8, 45% 2 diast.: 4/1
		9, 40% 2 diast.
		10, 40% 2 diast.: 1/1

La réactivité nettement tranchée observée nous a incité à étudier le carbanion de la série non complexée dérivant du dithiane 4, obtenu par décomplexation de 2.

Le carbanion est formé ici classiquement à l'aide de butyllithium dans le tétrahydrofurane [16]. A nouveau, une réactivité différente est observée suivant que l'électrophile est l'iodure de méthyle ou le benzaldéhyde. Dans le premier cas, comme en série complexée, c'est un dithiane substitué qui est obtenu, alors que l'électrophile à fonction carbonylée conduit à un dithioacétal de vinylcétène.

Le dérivé méthylé butadiénique 11 [17], peut également être préparé par réaction du lithio-2 méthyl-2 dithiane-1,3 sur la méthylvinylcétone, suivie de déshydratation [18]. Il a été caractérisé ici sous forme de son adduit de Diels-Alder avec le *N*-phénylmaléimide 12, formé quantitativement.

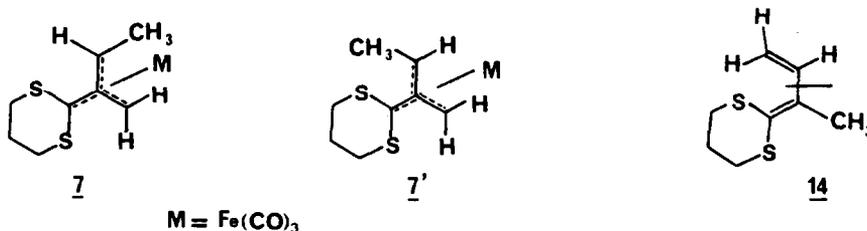
L'alcool **13** obtenu par réaction avec le benzaldéhyde provient exclusivement de la réaction en position  $\gamma'$ .

### III. Structures

L'assignation de structure des dithianes **1-3** ne pose pas de problème, essentiellement par suite de la possibilité de comparaison directe de leurs spectres de RMN avec ceux des complexes d'aldéhydes de départ auxquels se superposent la partie spécifiquement dithianique [10]. En infra-rouge la bande carbonyle de la fonction aldéhyde disparaît pour se trouver remplacée par la bande caractéristique des dithianes vers  $910\text{ cm}^{-1}$  [10]. L'identification des complexes de dithianes alkylés **5** et **6** en résulte. La structure des produits non complexés **4** et **13** résulte, elle aussi, de la comparaison de leurs spectres avec ceux de produits proches décrits dans la littérature [20], **11** étant par ailleurs connu [18].

Il en va différemment des complexes de triméthylèneméthane bis-hétérosubstitués **7-10** qui représentent un nouveau type de complexe triméthylèneméthanique. La structure découle essentiellement de l'examen du spectre de RMN du complexe résultant de la déprotonation suivie de protonation du complexe **2**. Le produit ainsi obtenu, différent du complexe **2**, est également un complexe de fer-tricarbylone (IR), isomère de **2**, mais qui ne montre plus de proton dithioacétalique. Il ne peut donc s'agir que du complexe triméthylèneméthanique **7** (ou **7'**, voir plus loin) ou du complexe de dithioacétal de vinylcétène **14**. L'allure du signal du groupe méthyle (doublet de 7 Hz), l'absence de proton "vinylique" (les protons en position 2 des complexes de diènes fer-tricarbylone résonnent en gros entre 5 et 6 ppm) ainsi que les déplacements chimiques et les couplages des 3 protons non dithianiques restants (2.80 ppm (d de 1 Hz); 3.27 ppm (dd 1 Hz et 2.5 Hz) et 4.21 ppm (dq 2.5 Hz et 7 Hz)) permettent d'écarter cette dernière structure au bénéfice de la forme triméthylèneméthanique, en accord avec l'allure générale des spectres de RMN (couplage en W appréciable, autres couplages, y compris le couplage géminal, très faibles) de complexes triméthylèneméthaniques [21]. L'existence d'un couplage à longue distance au niveau du proton triméthylèneméthanique couplé avec les protons du groupe méthyle exclut, par ailleurs, la structure **7'** où un couplage en W est impossible.

Les structures des complexes **8, 9** et **10** dont les spectres sont très proches de celui de **7** découlent également de ces considérations.



### IV. Discussion

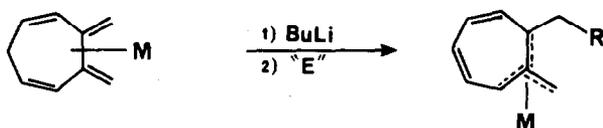
Deux faits marquants appellent des commentaires. D'un côté, seul le dithiane substituant un butadiène fer-tricarbylone en position 2 a conduit par déprotonation à une entité carbanionique réagissante. De l'autre côté, la dichotomie très nette

observée dans le comportement de cette entité quand elle réagit avec des halogénures d'alkyle ou des électrophiles carbonylés est remarquable.

Il est difficile d'essayer de donner une explication pour le premier point qui soit généralement significative au vu de nos seuls résultats. On ne peut que conclure du comportement comparé des 3 dithianes 1, 2 et 3 que la déprotonation elle-même semble plus facile pour 2 que pour 1 ou 3 et qu'avec le bis-triméthylsilylamidure de lithium, seul le dithiane 2 conduit à une entité anionique qu'on peut piéger par des électrophiles [23]. Avec les autres bases, lithiens ou même diisopropylamidure de lithium, une réaction autre que la simple déprotonation a lieu et ceci en partie même avec le dithiane 2, puisqu'après hydrolyse ce sont essentiellement des produits décomplexés qui sont récupérés.

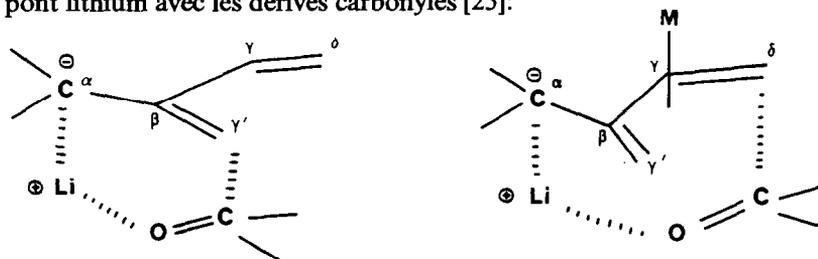
Une réaction concurrente à la déprotonation l'emporte alors, et c'est donc l'acidité du proton dithianique qui serait déterminante. Le dithiane 2 semble donc plus acide que les dithianes 1 et 3. Ceci peut en tout cas être corrélé aux déplacements chimiques en RMN du proton dithianiques des 3 complexes, qui résonne respectivement à 3.69 ppm (1); 3.71 ppm (3) et 4.57 ppm pour 2. On voit que la différence est importante en passant de 1 ou 3 à 2.

Par ailleurs les rares carbanions en  $\alpha$  de sites coordonnés au fer-tricarbonyle décrits dans la littérature appartiennent à la série cyclique et ne sont donc pas directement comparables au nôtre. Signalons toutefois l'analogie avec celui de Asao [7], qui au départ d'une structure diénique conduit également après réaction avec l'eau ou le benzaldéhyde à des complexes triméthylèneméthaniques:



La structure triméthylèneméthanique semble donc favorable à la stabilisation d'un anion en  $\alpha$  [24], ce qui ne signifie pas forcément que la présence de cette structure suffit pour obtenir ces anions, comme le montre l'échec rencontré au départ du dithiane 3. Il faut donc admettre que c'est l'acidité différente du proton dithianique de 2 par rapport à 3 qui est responsable de cet état de chose, ou bien que la structure de triméthylèneméthane bis-hétérosubstitué est déterminante ici.

La comparaison avec le dithiane 4 montre, quant à elle, que l'attaque de l'électrophile en  $\delta$  avec formation d'un triméthylèneméthane est l'homologue en série complexée de la transposition allylique (attaque en  $\gamma'$ ) en série non complexée [10], la différence de réactivité entre électrophiles halogénés et aldéhydes pouvant dans les deux cas provenir de la préférence pour un état de transition cyclique à pont lithium avec les dérivés carbonylés [25]:



L'attaque en  $\delta$  n'est en effet pas possible sans stabilisation de structure triméthylèneméthanique par complexation et l'attaque en  $\gamma'$  paraît difficile en série complexée puisqu'elle nécessiterait une décoordination partielle (forme **D**, réaction sur le métal?) suivie de la formation d'un complexe diénique disubstitué en position terminale, ce qui n'est jamais favorable [26].

Il en résulte qu'avec les électrophiles à fonction carbonylée on peut diriger spécifiquement l'hydroxyalkylation en  $\gamma'$  (série non complexée), ou  $\delta$  (série complexée), illustrant ainsi une nouvelle possibilité de modification de réactivité par complexation.

## Partie expérimentale

### Indications générales

Toutes les réactions sont effectuées sous atmosphère d'argon. Les solvants utilisés sont séchés selon les méthodes classiques. Les spectres infra-rouge (IR) enregistrés entre 600 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer IR-177. Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été mesurés à 60 MHz sur des appareils Perkin-Elmer R-12B ou R-24A, ou à 200 MHz sur un appareil Bruker WP-200 SY. La référence interne est toujours le tétraméthylsilane (TMS), le solvant, le deutérochloroforme. Les lettres s, d, t, q, et m, utilisées pour préciser le multiplicité des signaux désignent respectivement un singulet, un doublet, un triplet, un quartet et un multiplet. Les contrôles analytiques par chromatographie sur couche mince sont faits sur plaques de gel de silice fluorescentes Merck prêtes à l'emploi. Les séparations par chromatographie sur colonne d'absorbant (silice Si 60, 230-400 Mesh ASTM Merck) sont effectuées au moyen de colonnes chemisées, refroidies à l'eau, sous faible pression de solvant (pompe CFG).

Les analyses centésimales, portant sur les éléments C et H ( $\pm 0.2$  unité de %) ont été effectuées par le service de microanalyse du Département de Chimie de Strasbourg. Les solutions de n-butyllithium, commerciales, sont dosées avant utilisation par la méthode de l'acide diphenylacétique [27].

Les complexes diéniques à fonction aldéhyde sont obtenus selon la littérature [11,12].

La préparation du complexe du formyl triméthylèneméthane est également inspirée de la littérature [13], mais les modifications expérimentales amenées nous ont permis d'optimiser les transformations. Un rendement global de 45% est maintenant obtenu au départ du  $\beta,\beta'$ -diméthylacrylate de méthyle au lieu des 4% indiqués dans la référence citée [28].

### Obtention des dithianes 1-3

Le dithiane **2** nous ayant conduit aux résultats les plus intéressants, c'est sa préparation que nous décrirons. Celles des dithianes **1** et **3**, qui s'effectuent d'ailleurs avec un rendement meilleur sont directement calquées sur celle-ci.

#### (Butadiényl-2-fer-tricarboxyl)-2 dithiane-1,3

On ajoute vers 10°C, 0.2 ml de propanedithiol-1,3 (2 mmol), puis 0.25 ml d'étherate de trifluorure de bore (2 mmol) à une solution de 444 mg de formyl-2 butadiène fer-tricarboxyle (2 mmol) dans 10 ml d'acide acétique. Après 30 min d'agitation à température ambiante, on additionne 20 ml d'eau au mélange réaction-

nel et extrait au chlorure de méthylène. La phase organique est lavée à l'eau puis avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, et séchée sur  $\text{MgSO}_4$ . Après évaporation du solvant, le brut réactionnel est chromatographié sur colonne de silice (éluant: hexane à 10% d'éther et 10% de chlorure de méthylène). On obtient ainsi 0,50 g de dithiane 2:  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}_3\text{Fe}$ , sous forme de cristaux jaunes F 70°C (80%). IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2050, 1985, 910  $\text{cm}^{-1}$ . RMN:  $\delta$  0.18 (1H, dd,  $J$  2.5 et 9 Hz); 0.32 (1H, d,  $J$  2.5 Hz) 2.10 (4H, m); 2.97 (4H, m); 4.57 (1H, s); 5.68 (1H, dd,  $J$  8 et 9 Hz) ppm.

*(Méthyl-4 butadiényl-1 fer-tricarbonyle)-2 dithiane-1,3*

On obtient de la même façon au départ de 0.472 g (2 mmol) de complexe fer-tricarbonyle de l'aldéhyde sorbique, 0.62 g de dithiane 1 (95%):  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_3\text{Fe}$ , cristaux jaunes F 107°C Rdt. 95%. IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2045, 1980, 1965, 910  $\text{cm}^{-1}$ . RMN:  $\delta$  0.92 (1H, dd,  $J$  7 et 10.5 Hz); 1.13–1.60 (1H, m); 1.34 (3H, s); 2.0 (2H, m); 2.83 (4H, m); 3.69 (1H, d,  $J$  10.5 Hz); 4.90–5.35 (2H, m) ppm.

*(Triméthylèneméthyl fer-tricarbonyle)-2 dithiane-1,3*

On obtient au départ de 2.22 g (10 mmol) de formyl triméthylèneméthane fer-tricarbonyle, 2.75 g de dithiane 3 (90%).  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}_3\text{Fe}$ , cristaux jaunes F 61°C. IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2055, 1990, 1960, 905  $\text{cm}^{-1}$ . RMN:  $\delta$  1.56–1.86 (1H, m); 1.78 (1H, d,  $J$  4.5 Hz); 1.87 (1H, s); 2.06 (1H, m); 2.29 (1H, m); 2.64 (1H, d,  $J$  4.5 Hz); 2.75–2.93 (4H, m); 2.84 (1H, dd,  $J$  2.5 et 11.5 Hz); 3.71 (1H, d,  $J$  11.5 Hz) ppm

*Métallation des complexes dithianiques: addition d'électrophiles*

*(Butadiényl-2 fer-tricarbonyle)-2 dithiane-1,3.* Le bis-triméthylsilylamidure de lithium est préparé par addition sous argon d'un équivalent de *n*-butyllithium dans l'hexane à une solution de 1.25 mmoles (0.27 ml) d'hexaméthylidisilazane dans 10 ml de tétrahydrofurane anhydre à  $-78^\circ\text{C}$ . Le mélange est agité 15 min à  $-78^\circ\text{C}$  avant d'ajouter 312 mg (1 mmol) de complexe de dithiane en solution dans 10 ml de tétrahydrofurane. On laisse remonter la température du mélange réactionnel à  $0^\circ\text{C}$  ce qui permet d'observer un changement de coloration du jaune au rouge sang. Après 2 h d'agitation à  $0^\circ\text{C}$ , on refroidit à nouveau à  $-78^\circ\text{C}$  et on additionne l'électrophile (1 ml, excès). On laisse revenir le mélange à température ambiante et hydrolyse après 1 h d'agitation à l'aide de 5 ml d'eau puis extrait à l'éther. La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le brut réactionnel est chromatographié sur colonne de silice en éluant au pentane pour les cas a–c et à l'hexane contenant 10% d'éther pour d–f.

(a) Addition d'eau: 182 mg (60%).  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}_2\text{Fe}$ , cristaux jaunes F 60°C. IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2060, 2045, 1980  $\text{cm}^{-1}$ . RMN:  $\delta$  1.49 (3H, d,  $J$  7 Hz); 2.15 (2H, m); 2.67 (2H, m); 2.80 (1H, d,  $J$  1 Hz); 3.01 (2H, m); 3.27 (1H, dd,  $J$  1 et 2.5 Hz); 4.21 (1H, dq,  $J$  2.5 et 7 Hz) ppm

(b) Addition d'iodure de méthyle: 120 mg (40%).  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_3\text{Fe}$ , cristaux jaune pâle F 79°C. IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2065, 2050, 1980 et 910  $\text{cm}^{-1}$ . RMN:  $\delta$  0.15 (1H, d,  $J$  3 Hz); 0.26 (1H, dd,  $J$  2 et 9.5 Hz); 1.82 (1H, dd,  $J$  2 et 9.5 Hz); 1.96 (3H, s); 2H entre 1.90 et 2.20 (m); 2.20 (1H, dd,  $J$  1.5 et 3 Hz); 2.87 (2H, m); 3.16 (2H, m); 5.92 (1H, ddd,  $J$  9.5, 9.5 et 1.5 Hz) ppm.

(c) Addition de bromure d'allyle: 155 mg (45%).  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{S}_2\text{O}_3\text{Fe}$ , cristaux jaune pâle F 86°C. IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3070, 2050, 1980, 1635 et 920  $\text{cm}^{-1}$ . RMN:  $\delta$  0.05 (1H,

dd,  $J$  1 et 3.5 Hz); 0.15 (1H, dd,  $J$  2 et 9 Hz); 1.75 (1H, dd,  $J$  2 et 7.5 Hz); 2.21 (1H, dd,  $J$  1.5 et 3.5 Hz); 2H entre 1.80 et 2.25 (m); 2.81 (2H, m); 3.06 (2H, m); 3.09 (2H, d,  $J$  6.5 Hz); 5.75 (1H, ddt,  $J$  9, 7.5 et 1.5 Hz); 6.02 (1H, ddt,  $J$  17.5, 9.5 et 6.5 Hz); 2H entre 5.10 et 5.24 (m) ppm.

(d) Addition de benzaldéhyde: 180 mg (45%). Mélange de deux diastéréoisomères dans le rapport 1/4: huile jaune. IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3610, 3420, 2045, 1980  $\text{cm}^{-1}$ . RMN:  $\delta$  1.62 (1H, m); 2.11 (4H, m); 2.61 (1H, d,  $J$  1 Hz); 2.65 (2H, m); 2.96 (2H, m); 4.01 (1H, ddd,  $J$  2.5, 5.5 et 11.5 Hz); 4.78 (1H, dd,  $J$  6.5 et 6.5 Hz); 7.38 (5H, m). Un seul proton apparaît différemment pour chaque diastéréoisomère: 3.16 (1H, dd,  $J$  1 et 2.5 Hz) pour le majeur et 3.26 ppm pour le mineur.

(e) Addition de  $\beta\beta'$  diméthylacroléine: 155 mg (40%). Produit huileux jaune. IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3600, 2055, 2045 et 1980  $\text{cm}^{-1}$ . RMN:  $\delta$  1.58 (1H, s large); 1.74 (3H, d,  $J$  1.5 Hz) 1.77 (3H, d,  $J$  1.5 Hz); 1.88 (1H, m); 2.05 (2H, m); 2.20 (1H, m); 2.67 (2H, m); 2.72 (1H, d,  $J$  1 Hz); 3.00 (2H, m); 3.26 (1H, dd,  $J$  1 et 3 Hz); 4.02 (1H, m dont  $J$  3Hz); 4.41 (1H, m); 5.20 (1H, d,  $J$  9 Hz) ppm.

(f) Addition d'isobutyraldéhyde: 160 mg (40%). Mélange de deux diastéréoisomères dans le rapport 1/1: produit huileux jaune. IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3600, 2050, 1980  $\text{cm}^{-1}$ . RMN:  $\delta$  0.95 (2  $\times$  3H, d,  $J$  6.5 Hz); 1.27 (1H, s); 5H entre 1.50 et 2.32 (m); 2H entre 2.58 et 2.78(m); 3.02 (2H, m); 3.44 (1H, m); 4.18 (1H, m). Les deux diastéréoisomères se distinguent dans ce cas par le déplacement chimique de deux protons: 3.26 (1H, dd,  $J$  1 et 2.5 Hz); 2.72 (1H, d,  $J$  1 Hz) et respectivement 2.74 (1H, d,  $J$  1 Hz); 3.30 (1H, dd,  $J$  1 et 2.5 Hz) ppm.

#### *Décomplexation du (butadiényl-2 fer-tricarbone)-2 dithiane-1,3*

Une solution de complexe **2** (624 mg, 2 mmol) dans 40 ml de méthanol est additionnée goutte à goutte, à température ambiante, à une solution de perchlorure de fer (9 g, 55 mmol) dans 40 ml de méthanol. Le mélange réactionnel est agité une nuit à température ambiante.

Après addition d'eau (80 ml) et extraction à l'éther (3  $\times$  100 ml), la phase organique est lavée avec une solution saturée de chlorure d'ammonium, puis séchée sur sulfate de magnésium. Après élimination des solvants sous pression réduite et distillation rapide à 0.05 Torr (60°C), on obtient 327 mg de diène libre (95%).  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{S}_2$ : liquide incolore. IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3090, 1630, 1595 et 910  $\text{cm}^{-1}$ . RMN:  $\delta$  1.90 (1H, m); 2.15 (1H, m); 4H entre 2.80 et 3.10 (m); 4.87 (1H, s); 5.19 (1H, d,  $J$  11 Hz); 5.33 (1H, d,  $J$  1 Hz); 5.50 (1H, d,  $J$  1 Hz); 5.51 (1H, d,  $J$  17.5 Hz); 6.33 (1H, ddd,  $J$  1, 11 et 17.5 Hz) ppm.

#### *Métallation du (butadiényl-2)-2 dithiane-1,3*

(a) *Addition d'iodure de méthyle.* Une solution de dithiane **4** (1 mmol, 172 mg) dans 20 ml de tétrahydrofurane est refroidie à  $-78^\circ\text{C}$ . On additionne goutte à goutte 0.9 ml (1.26 mmol) de *n*-butyllithium (1.4 *M* dans l'hexane). On laisse remonter la température à  $-30^\circ\text{C}$ . La solution passe du jaune au rouge et on maintient cette température jusqu'à l'obtention d'une solution franchement rouge. Après refroidissement à  $-78^\circ\text{C}$ , un excès d'iodure de méthyle (1 ml) est alors additionné et on laisse remonter la température à  $20^\circ\text{C}$  en agitant pendant 1 h. Après refroidissement à  $-78^\circ\text{C}$ , le mélange réactionnel est hydrolysé avec une solution saturée de chlorure d'ammonium. Après extraction à l'éther et séchage sur  $\text{MgSO}_4$  le brut réactionnel est filtré sur silice en éluant au pentane. On obtient ainsi

190 mg de liquide incolore; mélange dont le spectre de RMN indique qu'il s'agit de deux produits de structure très proche.

Produit majeur. RMN:  $\delta$  1.63 (3H, s); 2H entre 1.80 et 2.10 (m); 4H entre 2.55 et 3.00 (m); 5.09 (1H, dd,  $J$  2 et 11 Hz); 5.52 (1H, dd,  $J$  2 et 17 Hz); 5.54 (1H, m); 5.57 (1H, m); 6.60 (1H, ddt,  $J$  1, 11 et 17 Hz) ppm.

Produit mineur. Spectre quasiment superposable au précédent à l'exception des signaux: 0.88 (3H, t,  $J$  6 Hz); 6H entre 1.15 et 1.45 (m) et 5.07 (1H, dd,  $J$  2 et 11 Hz) qui remplacent les signaux à 1.63 et 5.09 ppm.

Le brut réactionnel 190 mg, composé de deux dérivés butadiéniques est additionné à 200 mg (1.16 mmol) de phénylmaléimide dans 30 ml de benzène et chauffé à reflux (6 h).

Après refroidissement et évaporation du solvant, le brut réactionnel est chromatographié sur silice. Après élution de l'excès de phénylmaléimide à l'hexane contenant 15% d'éther, les deux adduits de Diels-Alder sont élués séparément.

$C_{19}H_{21}NO_2S_2$  (240 mg), cristaux incolores, F 175°C. IR ( $CHCl_3$ ): 1710, 1600, 1500 et 1380  $cm^{-1}$ . RMN:  $\delta$  1.54 (3H, s); 2H entre 1.72 et 2.05 (m); 2H entre 2.30 et 2.45 (m); 2.90 (1H, ddd,  $J$  2.5, 7 et 15.5 Hz); 3.10 (1H, dd,  $J$  = 2.5 et 15.5 Hz); 2H entre 3.27 et 3.34 (m); 6.26 (1H, m); 2H entre 7.20 et 7.26 (m); 3H entre 7.36 et 7.50 (m) ppm.

$C_{22}H_{27}NO_2S_2$  (65 mg), cristaux incolores F 142°C. IR ( $CHCl_3$ ): 1710, 1600, 1500, 1380  $cm^{-1}$ . RMN:  $\delta$  0.73 (3H, t,  $J$  7 Hz); 4H entre 1.10 et 1.23 (m); 4H entre 1.65 et 2.05 (m); 6H entre 2.25 et 2.75 (m); 2H entre 2.80 et 3.05 (m); 2H entre 3.20 et 3.40 (m); 6.39 (1H, m); 2H entre 6.95 et 7.10 (m); 3H entre 7.20 et 7.50 (m) ppm.

(b) *Addition de benzaldéhyde.* Une solution de dithiane 4 (285 mg, 1.66 mmol) dans 20 ml de tétrahydrofurane est refroidie à  $-78^\circ C$ . On additionne goutte à goutte 1.4 ml (2 mmol) de *n*-butyllithium (1.4 *M* dans l'hexane). On laisse remonter la température à  $-30^\circ C$ . La solution passe du jaune au rouge et on maintient cette température jusqu'à l'obtention d'une solution franchement rouge.

Après refroidissement à  $-78^\circ C$ , un excès de benzaldéhyde (2 ml) est alors additionné et on laisse remonter la température à  $20^\circ C$  en agitant pendant 1 h. Après refroidissement à  $-78^\circ C$ , le mélange réactionnel est hydrolysé avec une solution saturée de chlorure d'ammonium. Après extraction à l'éther et séchage sur  $MgSO_4$ , le brut réactionnel est filtré sur silice en éluant à l'hexane contenant 10% d'éther. On obtient ainsi 331 mg de produit d'addition (72%).

$C_{15}H_{18}OS_2$ , liquide visqueux incolore. IR ( $CHCl_3$ ): 3400, 3080, 3060, 1600  $cm^{-1}$ . RMN:  $\delta$  3H entre 2.05 et 2.20 (m); 6H entre 2.80 et 3.10 (m); 4.89 (1H, dd,  $J$  4.5 et 9 Hz); 5.12 (1H, dd,  $J$  1 et 11 Hz); 5.31 (1H, dd,  $J$  1 et 17 Hz); 7.08 (1H, dd,  $J$  11 et 17 Hz); 5H entre 7.25 et 7.45 (m) ppm.

## References

- 1 S.G. Davies, *Organotransition Metal Chemistry: Applications to Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 2 M.F. Semmelhack, G.R. Clark, J.L. Garcia, J.J. Harrison, Y. Thebtaranonth, W. Wulff et A. Yamashita, *Tetrahedron*, 37 (1981) 3957; G. Jaouen, *Pure and Applied Chemistry*, 58 (1986) 597.
- 3 J.M. Landesberg, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 5025.
- 4 H. Maltz et B.A. Kelly, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1971) 1390.
- 5 H. Behrens, K. Geibel, R. Kellner, H. Knochel, M. Moll et E. Sepp, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 1021.

- 6 L.K.K. Li Shing Man, J.G.A. Reuvers, J. Takats et G. Deganello, *Organometallics*, 2 (1983) 28 et réf. citées.
- 7 M. Oda, N. Morita et T. Asao, *Chem. Lett.*, (1981) 397.
- 8 G.M. Williams et D.E. Rudisill, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3357.
- 9 M.F. Semmelhack et J.W. Herndon, *Organometallics*, 2 (1983) 363; M.F. Semmelhack et H.T.M. Le, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2715.
- 10 D. Seebach, *Synthesis*, (1969) 17.
- 11 M. Franck-Neumann, D. Martina et M.P. Heitz, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 3493 et réf. citées.
- 12 M. Franck-Neumann, D. Martina et M.P. Heitz, *J. Organomet. Chem.*, 301 (1986) 61.
- 13 B.R. Bonazza, C.P. Lillya, E.S. Magyar et G. Scholes, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 4100.
- 14 R.B. Boar, D.W. Hawkins et J.F. Mc Ghie, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, (1973) 654.
- 15 E.J. Corey et D. Seebach, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 1134.
- 16 Rappelons que l'action du butyllithium sur l'isomère dithioacétalique de vinylcétène 4' conduit à une addition de type Michaël et non à une déprotonation: D. Seebach, R. Burstinghaus, B.T. Grobel et M. Kolb, *Liebigs Ann.*, (1977) 830.
- 17 Ce composé est accompagné d'environ 15% de son homologue butyle ( $R = n\text{-Bu}$ ) qui est vraisemblablement formé après que l'équilibre  $\text{MeI} + n\text{-BuLi} \rightleftharpoons \text{MeLi} + n\text{-BuI}$  soit partiellement atteint.
- 18 A.V. Rama Rao, G. Venkatswamy, S.M. Javeed, V.H. Deshpande et B. Ramamohan Rao, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 1552.
- 19 La méthylvinylcétone conduit également à un alcool de ce type, isolé cependant avec un très faible rendement.
- 20 D. Seebach, M. Kolb et B.T. Grobel, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 42, 182.
- 21 (a) K. Ehrlich et G.F. Emerson, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2464; (b) A. Guinot, P. Cadiot et J.L. Roustan, *J. Organomet. Chem.*, 166 (1979) 379.
- 22 W.E. Billups, L.P. Lin et B.A. Baker, *J. Organomet. Chem.*, 61 (1973) C55.
- 23 Rappelons que des réactions d'attaque directe sur ligand carbonyle ont été décrites avec cette base au départ de complexes de diènes non fonctionnalisés par ailleurs (a) et que les carbanions dérivant de dithioacétals peuvent attaquer les carbonyles fer-pentacarbonyle (b). (a) H. Behrens et M. Moll, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 416 (1975) 193; (b) M. Yamashita et R. Suemitsu, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1977) 691.
- 24 Un analogue oxygéné d'une telle structure a été caractérisé comme intermédiaire réactionnel, puis piégé sous forme de complexe stable [21b]; par ailleurs pour l'anion dérivant du cycloheptatriène fer-tricarbonyle, la structure où la charge est délocalisée sur le métal lié à un ligand  $\pi$ -allylique semble plus stable que celle où le métal non chargé est coordonné avec un ligand diénique: P. Hofmann, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 251.
- 25 Cf. P.M. Atlani, J.F. Biellmann, S. Dube et J.J. Vicens *Tetrahedron Lett.*, (1974) 2665. Signalons cependant que le remplacement du lithium par le potassium lors de la formation du carbanion dérivant du dithiane 2 ne change pas la régiosélectivité observée.
- 26 Cf. par exemple: G.F. Emerson, J.E. Mahler, R. Kochhar et R. Pettit, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 3620; M. Cais et N. Maoz, *J. Organomet. Chem.*, 5 (1966) 370; S.M. Nelson et M. Sloan, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1972) 745.
- 27 W.G. Kofron et L.M. Baclawski, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 1879.
- 28 M.P. Heitz, Thèse U.L.P. Strasbourg, 1983, publication à paraître.