

## Réactions d'alkylation de $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})$ ( $\eta^3$ -propényl) par des nucléophiles carbonés. Nature de l'intermédiaire réactionnel

Jean-Louis A. Roustan\* et François Houlihan

*Département de Chimie, Université d'Ottawa, Ottawa, Ontario, K1N 9B5 (Canada)*

(Reçu le 20 février 1988)

### Abstract

Decomposition of the intermediate resulting from the reaction of  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})$ -( $\eta^3$ -propényl) (**1**) with a nucleophile  $^-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})$  (**A**) (**2**<sub>*i*</sub>, **A** =  $\text{CO}_2\text{Et}$ , *i* = 1; **A** =  $\text{CN}$ , *i* = 2) has been carried out under a variety of conditions using in particular two nucleophiles added, respectively, before and after the formation of the intermediate. The composition of the mixture of alkylation products obtained suggests that reaction of **1** with **2**<sub>*i*</sub> is reversibly by complexation of the nucleophile with a concomitant  $\eta^3$  to  $\eta^1$  conversion of the allyl ligand.

### Résumé

La décomposition de l'intermédiaire produit dans la réaction de  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})$ -( $\eta^3$ -propényl) (**1**) avec un nucléophile  $^-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Et})$  (**A**) (**2**<sub>*i*</sub>) (**A** =  $\text{CO}_2\text{Et}$ , *i* = 1; **A** =  $\text{CN}$ , *i* = 2) a été effectuée dans diverses conditions, en particulier en utilisant deux nucléophiles ajoutés respectivement avant et après la formation de l'intermédiaire. La composition des mélanges de produits d'alkylation obtenus suggère que la réaction de **1** avec **2**<sub>*i*</sub> s'effectue par complexation du nucléophile concomitante à une conversion  $\eta^3 \rightarrow \eta^1$  du ligande allylique.

### Introduction

Les complexes  $\eta^3$ -allyliques fer-nitrosyle tels que  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})$  ( $\eta^3$ -propényl) (**1**) réagissent à 20 °C avec des nucléophiles carbonés pour conduire à un intermédiaire réactionnel comportant le fragment métallique anionique  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})^-$  ( $\nu(\text{CO})$  1950, 1870  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{NO})$  1630  $\text{cm}^{-1}$ ) [1]. Ce dernier se décompose, rapidement sous CO (ca. 15 min), plus lentement sous argon (ca. 6 h), avec libération des produits d'alkylation et formation de  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})^-$ . Les tentatives pour isoler cet intermédiaire étant restées vaines jusqu'à présent, il reste encore à préciser si le nucléophile a déjà réagi avec le ligande allylique pour former un complexe  $\eta^2$ -

oléfinique, ou s'il s'est simplement lié au métal pour conduire à un intermédiaire du type bis-alkyle dans lequel, d'après la valeur de la  $\nu(\text{NO})$  à  $1630\text{ cm}^{-1}$ , le ligande NO devrait adopter le mode de coordination linéaire, comme dans  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})^-$  [2]. L'élégante démonstration par Cardaci [3] de la formation d'un complexe  $\eta^2$ -oléfinique dans la réaction de phosphines basiques avec le complexe **1** pourrait militer en faveur d'une formulation selon un complexe  $\eta^2$ -oléfinique anionique. Une telle hypothèse s'inscrirait d'ailleurs fort bien dans le cadre défini par la réactivité des complexes  $\eta^3$ -allyliques du Pd et du Pt, pour lesquels il est généralement admis que les nucléophiles du type doublement activé réagissent directement avec le ligande organique [4]. Le même mode réactionnel est aussi généralement invoqué pour interpréter les résultats de l'alkylation catalytique de substrats allyliques en présence de complexes carbonyles de Mo et W [5].

Toutefois, la mise en évidence très récente [6] de la réaction réversible de  $\text{NuH}^-$  (malonate de méthyle sodé) avec  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$  selon  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2 + \text{NuH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2\text{NuH}^- + \text{CO}$  démontre qu'une interaction réversible entre le nucléophile et l'élément métallique de complexes fer-nitrosyle est possible. Il ne serait donc pas prudent d'exclure définitivement une formulation correspondant à un complexe anionique bis-alkyle. De fait, c'est précisément cette dernière qui permet de rationaliser le plus simplement les résultats présentés ci-après qu'il devient approprié de communiquer maintenant.

## Résultats et discussion

Dans chacune des expériences effectuées, une fois l'intermédiaire réactionnel **3**, formé à  $20^\circ\text{C}$  par réaction du complexe **1** avec le nucléophile **2<sub>i</sub>** (0–10% en excès) (Schéma 1), on constate que **3<sub>i</sub>** est le seul complexe Fe/CO/NO à être révélé par un examen de la solution par infra-rouge. Avec cette méthode d'analyse, il a été vérifié indépendamment que, dans les mêmes conditions de dilution, 10% de la quantité initiale de **1** serait détectée sans difficulté. Dans chaque cas, il y a donc au moins 90% du ligande allylique présent initialement dans **1** qui se retrouve dans l'intermédiaire **3<sub>i</sub>**.

Dans une première série d'essais avec le malonate d'éthyle sodé **2<sub>1</sub>**, l'intermédiaire **3<sub>1</sub>** est décomposé peu après sa formation par addition de  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (réaction instantanée). L'analyse par chromatographie en phase gazeuse du mélange de produits organiques obtenu montre la formation très majoritaire du produit de monoalkylation **4<sub>1</sub>** accompagné d'une faible quantité de produit de bisalkylation **6<sub>1</sub>** (Schéma 1, Tableau 1). Si par contre on laisse le même intermédiaire se décomposer de lui-même (6 h), on constate qu'il y a six fois plus de fragment allylique présent dans le produit de bis-alkylation que précédemment.

Dans une deuxième série d'essais, une fois l'intermédiaire formé par réaction du complexe **1** avec un premier nucléophile **2<sub>i</sub>** (confirmation par IR), on ajoute un deuxième nucléophile **2<sub>j</sub>** ( $i \neq j$ ), et on laisse le milieu réactionnel évoluer de lui-même. Après décomposition totale de **3<sub>i,j</sub>**, l'examen de la composition du mélange de produits obtenu montre que dans chaque cas les deux nucléophiles ont été alkylés (Tableau 1).

Ces derniers résultats impliquent que la nature du nucléophile utilisé initialement pour former **3<sub>i</sub>** ne détermine pas univoquement le devenir du fragment allylique qu'il contient. Au moins une partie de **3<sub>i</sub>** sert de source de fragments allyliques pour

alkyler le deuxième nucléophile introduit ultérieurement. Une formulation de l'intermédiaire selon un complexe  $\eta^2$ -oléfinique  $3_i^a$  impliquerait alors la coupure facile de la liaison C–Nu<sub>i</sub>H du ligande oléfinique. Ceci nous parait improbable et nous conduit à favoriser la formulation  $3_i^b$  dans laquelle le nucléophile est lié au métal en présence d'un ligande monohapto-allylique. Il ne peut être exclu que le transfert du ligande allylique de  $3_i$  vers le second nucléophile puisse s'effectuer directement, toutefois, l'hypothèse la plus simple à considérer est bien évidemment la participation du complexe  $\eta^3$ -allylique initial **1**, et il suffit pour cela que sa réaction avec  $2_i$  soit réversible. Les réactions réversibles de NuH<sup>-</sup> avec Fe(CO)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub> [6] ou Co(CO)<sub>3</sub>(NO) [7] constituent des précédents qui permettent désormais d'étayer cette hypothèse.

La formation très significative de produits de bisalkylation dans des conditions de décomposition lente de  $3_i$  s'interprète bien selon une réaction acide-base entre le produit de monoalkylation  $4_i$  et un accepteur de proton ( $2_i$  a été considéré dans le schéma I, mais à nouveau  $3_i$  ne peut être exclu a-priori), suivie de l'alkylation du deuxième nucléophile  $5_i$  formé in-situ.

En conclusion, les résultats présentés suggèrent qu'un complexe Fe(CO)<sub>2</sub>(NO)-( $\eta^3$ -allyl) réagit avec un nucléophile carboné du type doublement activé par simple addition sur le métal concomitante à une conversion  $\eta^3 \rightarrow \eta^1$  du ligande allylique.

## Partie expérimentale

Toutes les réactions sont effectuées sous argon. Le THF est distillé sur benzophénone sodium. L'hydrure de sodium est utilisé sous forme de dispersion à 50% dans l'huile qui est éliminée par lavage à l'éther anhydre. Fe(CO)<sub>2</sub>(NO)( $\eta^3$ -propényle) a été préparé selon la référence 8, il est redistillé immédiatement avant son utilisation. La distribution des produits d'alkylation est obtenue par chromatographie en phase gazeuse (colonne DEGS 10% sur Chromosorb W avec l'oxalate d'éthyle comme étalon). Dans tous les cas, 90 à 98% du fragment propényle contenu initialement dans le complexe **1** se retrouve dans les produits d'alkylation.

**Réaction type** 1.15 g (6.3 mmole) de **1** dans 10 ml de THF sont ajoutés goutte à goutte à 20 °C à une suspension agitée de cyanacétate d'éthyle sodé (à partir de 0.73 g (6.5 mmole) de cyanacétate d'éthyle, H<sub>2</sub>Nu<sub>2</sub> dans le Tableau 1, et 0.15 g (6.3

Tableau 1

Réactions d'alkylation de Fe(CO)<sub>2</sub>(NO)( $\eta^3$ -propényle) (**1**) par <sup>-</sup>HNu<sub>*i,j*</sub> (<sup>-</sup>CH(CO<sub>2</sub>Et)(A<sub>*i,j*</sub>)<sup>a</sup>) (**2**<sub>*i,j*</sub>)

Nucléophile		Conditions <sup>b</sup> (temps (h))	Distribution (%) du fragment propényle dans les produits d'alkylation			
<sup>-</sup> HNu <sub><i>i</i></sub> puis	<sup>-</sup> HNu <sub><i>j</i></sub>		<b>4</b> <sub>1</sub>	<b>4</b> <sub>2</sub>	<b>6</b> <sub>1</sub>	<b>6</b> <sub>2</sub>
<i>i</i>	<i>j</i>					
1	–	I (0.25)	95	–	5	–
1	–	II (6)	70	–	30	–
1	2	III(24)	55	25	10	10
2	1	III(24)	26	45	–	29

<sup>a</sup> *i, j* = 1, A<sub>*i,j*</sub> = CO<sub>2</sub>Et; *i, j* = 2, A<sub>*i,j*</sub> = CN. <sup>b</sup> I = intermédiaire  $3_i$  formé par addition de <sup>-</sup>HNu<sub>*i*</sub>, puis décomposition induite par CF<sub>3</sub>COOH; II = intermédiaire formé par addition de <sup>-</sup>HNu<sub>*i*</sub> et décomposition non-induite; III = intermédiaire formé par addition de <sup>-</sup>HNu<sub>*i*</sub> suivie de l'addition d'une quantité équivalente de <sup>-</sup>HNu<sub>*j*</sub> et décomposition non-induite.

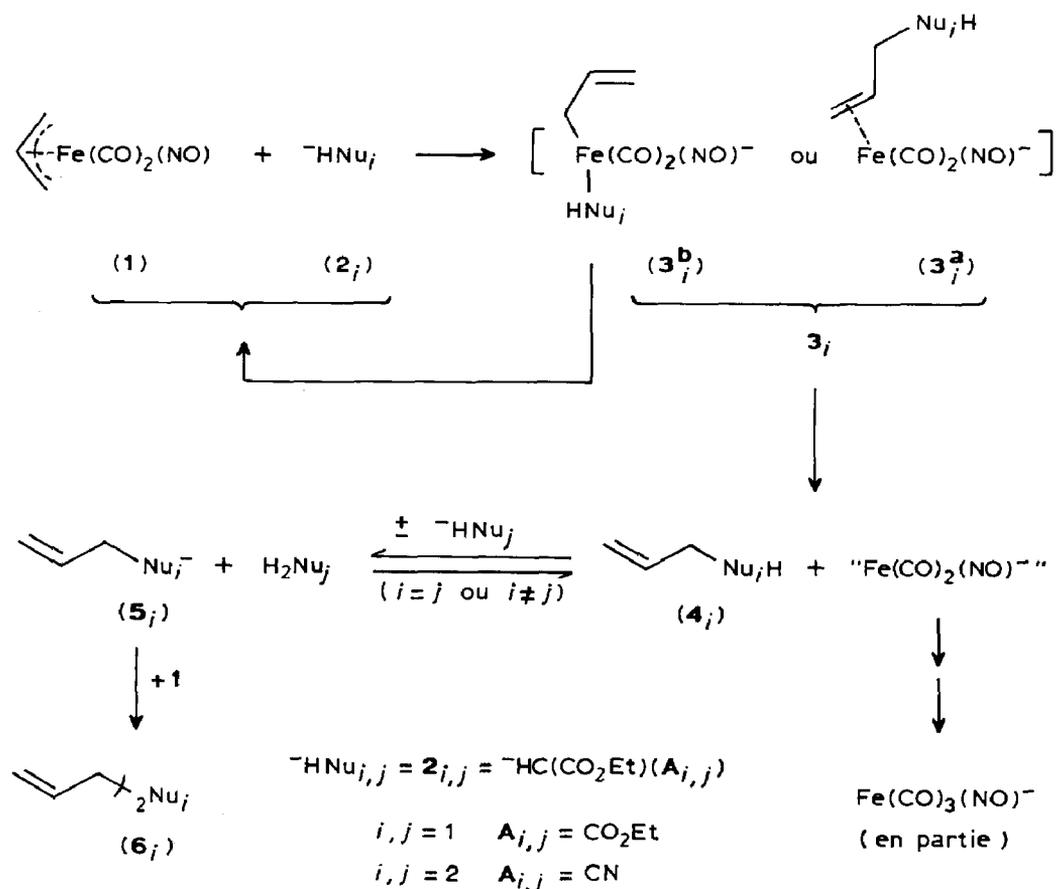


Schéma 1

mmole) de NaH dans 50 ml de THF). Après 15 min de réaction, seul l'intermédiaire  $3_i$  ( $i=2$  dans le Schéma 1) est détecté par IR. On ajoute alors 22 ml d'une solution THF de malonate d'éthyle sodé (à partir de 1.05 g (6.6 mmole) de malonate d'éthyle ( $\text{H}_2\text{Nu}_1$ ) et de 0.15 g (6.3 mmole) de NaH) et l'on vérifie immédiatement après par IR que l'intermédiaire n'a pas été affecté. Après 24 h d'agitation à 20 °C, un examen de la solution par IR indique que l'intermédiaire a été totalement décomposé. On ajoute alors 1.49 g (13.1 mmole) d'acide trifluoroacétique. Le solvant est évaporé sous vide. Le résidu est mis en contact avec l'air puis extrait à l'éther diéthylique. Après évaporation du solvant, le mélange organique est analysé par chromatographie en phase gazeuse: composé (mmoles),  $4_1$  (1.6),  $4_2$  (2.8),  $6_1$  (0),  $6_2$  (0.9). Le même mode opératoire est suivi en inversant le sens d'introduction des nucléophiles. Quand le malonate d'éthyle sodé est utilisé seul, le même traitement du milieu réactionnel est effectué soit peu de temps après la formation de l'intermédiaire  $3_i$  ( $i=1$ ), soit après sa décomposition non-induite (il se forme alors conjointement  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})^- \text{Na}^+$  détecté par IR).

### Remerciements

Les auteurs remercient le Conseil de la Recherche du Canada en Sciences Naturelles et en Génie pour son aide financière.

**Bibliographie**

- 1 J.L.A. Roustan, F. Houlihan, *Can. J. Chem.*, 57 (1979) 2790.
- 2 K.H. Pannell, Y.-S. Chen, K. Belknap, C.C. Wu, I. Bernal, M.W. Creswick, H.N. Huang, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 418.
- 3 G. Cardaci, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1984) 815.
- 4 Voir pour exemples: (a) H. Kurosowa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1979) 939; (b) E. Keinan, Z. Roth, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 1772; (c) T. Hayashi, T. Hagihara, M. Konishi, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7767; (d) T. Hayashi, K. Mitsuo, M. Kumada, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1984) 107; (e) E. Keinan, M.J. Sahai, *ibid.*, (1984) 648; (f) J.M. Brown, J.E. MacIntyre, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, (1985) 961; (g) M.D. Curtis, O. Eisenstein, *Organometallics*, 3 (1984) 887; (h) B. Åkermark, B. Krakenberger, S. Hansson, *Organometallics*, 6 (1987) 620.
- 5 B.M. Trost, M. Lautens, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 1469 et réf. citées.
- 6 J.L.A. Roustan, M. Bisnaire, G. Park, N. Ansari, P. Guillaume, *Nouv. J. Chim.*, soumis.
- 7 J.L.A. Roustan, G. Park, M. Bisnaire, *Organometallics*, soumis.
- 8 G. Cardaci, A. Foffani, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 1809.