

## Alkylation catalytique de substrats allyliques en présence de complexes nitrosyles

Jean-Louis Roustan <sup>\*</sup>, Michel Bisnaire, George Park et Patricia Guillaume <sup>\*</sup>

*Département de Chimie, Université d'Ottawa, Ontario, K1N 9B4 (Canada)*

(Reçu le 15 avril 1988)

### Abstract

Crotyl and  $\alpha$ -methylallyl acetates and chlorides are alkylated by sodium dimethylmalonate in the presence of  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ . The observed regioselectivities rule out involvement of a common  $\eta^3$ -allyl intermediate. The chlorides are also alkylated, although more slowly, in the presence of  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$ , and in that case the linear alkylation product predominates.

### Résumé

Les chlorures et acétates crotyliques et  $\alpha$ -méthyl allyliques sont alkylés par le diméthylmalonate de sodium en présence de  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ . Les régiosélectivités observées excluent la participation d'un intermédiaire  $\eta^3$ -allylique commun. Les chlorures sont aussi alkylés plus lentement en présence de  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$ , mais cette fois le produit d'alkylation linéaire est toujours prédominant.

---

L'alkylation catalytique d'acétates allyliques en présence de  $\text{Na}^+\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})^-$  ( $\text{Na}^+$ -**1**), a permis de montrer que des centres métalliques à bas degré d'oxydation, et en association avec des ligandes fortement  $\pi$ -acides, pouvaient être catalytiquement actifs dans l'alkylation de substrats allyliques peu réactifs [1]. Compte tenu des régiosélectivités observées, nous avons exclu la participation majoritaire d'intermédiaires  $\eta^3$ -allyliques tels que  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})$  ( $\eta^3$ -allyl), contrairement à une interprétation qui nous a été attribuée par Xu et Zhou dans une publication récente [2] traitant de l'application de cette réaction à l'alkylation de carbonates allyliques en présence de  $\text{NBu}_4^+$ -**1**.

Un mécanisme réactionnel a été proposé [2] dans lequel serait initialement formé un complexe  $\eta^2$ -oléfinique issu de la substitution d'un CO de l'anion **1** par la double

<sup>\*</sup> Etudiante de l'Université de Nice en stage à Ottawa en Juin et Juillet 1986.

liaison du substrat,  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})^-$  étant régénéré en fin de cycle. Dans cette communication, nous montrons que d'autres complexes fer-nitrosyle pourraient être aussi impliqués.

Un des traits dominants de la chimie des complexes mononitrosyle-carbonyle du fer est la facilité avec laquelle les ligands NO peuvent se relocaliser au cours des réactions [3]. En particulier, dans les réactions de synthèse de complexes  $\eta^3$ -allyliques à partir de  $\text{Na}^+\text{-I}$  et d'halogénures allyliques, sous argon ou CO, nous avons fréquemment observé la formation de  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$  [4] comme produit secondaire. Ceci nous a incité à étudier l'activité catalytique de ce composé, un liquide à 20 °C, ce qui facilite sa manipulation sous atmosphère inerte.

Les résultats se rapportant aux réactions de dérivés allyliques monométhylés isomères avec le diméthylmalonate de sodium en présence de  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$  sont présentés dans le Tableau 1. Ils démontrent que ce complexe dinitrosyle peut aussi servir à former des espèces catalytiquement actives. Dans chaque cas, l'alkylation préférentielle du carbone initialement lié au nucléofuge permet d'exclure la participation d'un intermédiaire  $\eta^3$ -allyl commun dans le(s) cycle(s) catalytique(s) prépondérant(s). Pour comparaison, avec la même paire d'acétates isomères, dans leurs réactions d'alkylation en présence de  $\text{PtCl}(\text{PPh}_3)$  ( $\eta^3$ -crotyl) qui empruntent la voie  $\eta^3$ -allyl, le même mélange de produits d'alkylation est obtenu, que l'on parte de l'isomère allylique linéaire ou ramifié [5].

En comparant dans le Tableau 1 les résultats obtenus à ceux déjà décrits pour les réactions effectuées en présence de  $\text{Na}^+\text{-I}$ , on n'observe aucune différence significative dans les régiosélectivités, ce qui suggère des mécanismes réactionnels très comparables pour  $\text{Na}^+\text{-I}$  et  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ . Dans les réactions d'alkylation utilisant  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})^-$ , il est donc possible que ce dernier ne serve qu'à préparer in-situ des espèces dinitrosyles catalytiquement actives.

Tableau I

Alkylation des chlorures et acétates (OAc) crotylique ( $\text{R}_L = \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2$ ) et  $\alpha$ -méthyl allylique ( $\text{R}_R = \text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)$ ) par le diméthylmalonate de sodium ( $\text{DMMH}^-$ ).

Substrat	catalyseur	Temps (h)	Régiosélectivité $\text{R}_L\text{-DMMH}^-/\text{R}_R\text{-DMMH}^-^a$	Rendement global (%) <sup>a</sup>
$\text{R}_L\text{Cl}$	$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$	1	81/19 [90/10] <sup>b</sup>	74
$\text{R}_R\text{Cl}$	$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$	1	19/81 [18/82]	89
$\text{R}_L\text{OAc}$	$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$	6	88/12 [91/9]	69(50)
$\text{R}_R\text{OAc}$	$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$	6	6/94 [5/95]	67(59)
$\text{R}_L\text{Cl}$	$\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$	15	84/16	73
$\text{R}_R\text{Cl}$	$\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$	15	70/30	75

<sup>a</sup> Déterminés par CPV, Varian Vista 6000, détecteur à ionisation de flamme, mésitylène comme étalon interne. Entre parenthèses figurent les rendements en produits isolés après chromatographie sur colonne de silice, élution hexane/acétate d'éthyle. <sup>b</sup> Résultats de la ref. 1 entre crochets. Conditions expérimentales: Substrat (ca.  $10^{-2}$  mole)/ $\text{DMMH}^-/\text{DMMH}_2/\text{cata.}$  5/5.5/5/1, [cata.] 0.05 M, dans le THF sec à 20 °C pour les chlorures, au reflux pour les acétates, sous pression d'argon contrôlée par une valve à mercure. A la fin de la décroissance de la  $\nu(\text{CO})$  à 1680  $\text{cm}^{-1}$  de  $\text{DMM}^-$ , un équivalent de  $\text{CF}_3\text{COOH}$  par  $\text{DMM}^-$  est ajouté, puis le mélange traité comme précédemment [1]. En l'absence de cata., après 15 h, l'alkylation de  $\text{R}_R\text{Cl}$  est négligeable,  $\text{R}_L\text{-Cl}$  conduit à ca. 8% du produit linéaire. Sans  $\text{DMMH}_2$ , dans les réactions avec  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$ , il se forme ca.50% de monoalkylation (régiosélectivité inchangée) et des produits bis-alkylés.

Enfin, nous avons constaté que  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$ , isoélectronique et isostructural à  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ , manifeste lui aussi une activité catalytique dans l'alkylation des chlorures, mais pas des acétates (décomposition facile du complexe en présence du nucléophile au reflux du THF). Les réactions sont toutefois beaucoup plus lentes, et les régiosélectivités observées seraient cette fois en accord avec la participation d'un intermédiaire  $\eta^3$ -allyl commun.

Les résultats relatifs à la nature des complexes issus des réactions de  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$  et  $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$  avec des nucléophiles carbonés en l'absence d'un substrat allylique feront l'objet d'une publication ultérieure.

## Remerciements

Les auteurs remercient le Conseil National de la Recherche du Canada en Sciences Naturelles et en Génie ainsi que l'Université d'Ottawa pour leurs aides financières.

## Bibliographie

- 1 J.L. Roustan, J.Y. Mérour, F. Houlihan, *Tetrahedron Lett.*, 39 (1979) 3721.
- 2 Y. Xu, B. Zhou, *J. Org. Chem.*, 52 (1987) 974.
- 3 J.L. Roustan, A. Forgues, J.Y. Mérour, N.D. Venayak, B. Morrow, *Can. J. Chem.* 61 (1983) 1339.
- 4 R.B. King, *Organometallic synthesis*, Vol. 1, p. 167. Academic Press, New-York, 1965.
- 5 H.J. Kurosowa, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1979) 939.