

Journal of Organometallic Chemistry, 385 (1990) C35–C38
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20698PC

Preliminary communication

Action d'ylures de phosphore stabilisés sur divers aldéhydes α,β éthyléniques $\text{Fe}(\text{CO})_4$ et $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_3$. Synthèse de diènes $\text{Fe}(\text{CO})_4$ et $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_3$; influence de la substitution sur le site de complexation

D. Senechal, M.-C. Senechal-Tocquer, J.-Y. Le Bihan, D. Gentric et B. Caro

Laboratoire de Chimie des Organométalliques (U.A. 415-Université de Rennes), IUT Lannion, B.P. No. 150, 22302 Lannion (France)

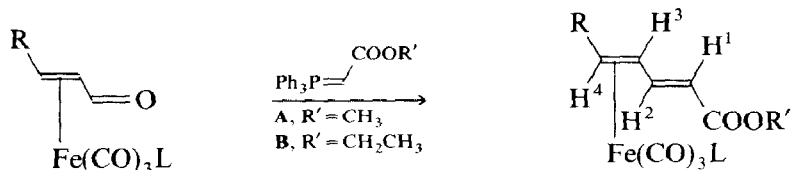
(Reçu le 25 novembre 1989)

Abstract

α,β -Unsaturated aldehydes complexed at the C=C bond with $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}$ units ($\text{L} = \text{CO}$, $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$), readily react with stabilized phosphoranes. When $\text{L} = \text{CO}$, butadieneiron tetracarbonyl complexes are formed in 30 minutes. This reactivity contrasts with previous reports on these complexes. When the starting α,β -unsaturated aldehyde complexes are β -monosubstituted the metallic group moves to the double bond formed.

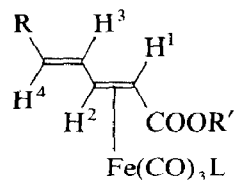
L'étude de la réactivité des aldéhydes et des cétones α,β -éthyléniques complexés par un groupement $\text{Fe}(\text{CO})_4$, composés pourtant connus depuis 1964 [1], n'a donné lieu, à ce jour, qu'à un nombre restreint de travaux. Il y a une quinzaine d'années, Nesmeyanov et coll. constataient que l'action de nucléophiles sur ces substrats était sans effet (action de l'hydrazine), ou se traduisait par une destruction totale du complexe pouvant s'accompagner d'une réduction de la double liaison (action de OMe^-) [2]. De la première constatation, ces auteurs concluent à la perte de l'activité électrophile de la fonction carbonyle due à la complexation. Il est admis, en effet, sur la base des mesures de $\text{p}K_a$, qu'un groupement $\text{Fe}(\text{CO})_4$ possède un caractère globalement donneur d'électron [3].

Nous montrons ici, à l'opposé, que divers aldéhydes α,β -éthyléniques- $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{L} = \text{CO}$, $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$) [4] réagissent aisément avec des ylures de phosphore stabilisés, sans destruction notable, permettant ainsi l'obtention de diènes- $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{L} = \text{CO}$, $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$), peu décrits jusqu'ici [5], et nous mettons en évidence, dans certains cas, une migration du groupement $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}$ vers la double liaison nouvellement formée.



- (1: R = H, L = CO;
 2: R = H, L = P(OMe)₃;
 3: R = Ph, L = CO;
 4: R = Ph, L = P(OMe)₃;
 5: R = CH₃, L = CO;
 6: R = Fur, L = CO)
 (Fur = Furanne)
- (7: R = H, R' = CH₃, L = CO;
 8: R = H, R' = C₂H₅, L = CO;
 9: R = H, R' = C₂H₅, L = P(OMe)₃;
 10: R = Ph, R' = C₂H₅, L = CO)

ou



- (11: R = Ph, R' = CH₃, L = CO;
 12: R = Ph, R' = C₂H₅, L = CO;
 13: R = Ph, R' = C₂H₅; L = P(OMe)₃;
 14: R = CH₃, R' = CH₃, L = CO;
 15: R = CH₃, R' = C₂H₅, L = CO;
 16: R = Fur, R' = CH₃, L = CO)

Schéma 1

L'action des méthoxy- et éthoxy-carbonyl méthylène triphényl phosphoranes **A** et **B** (Schéma 1) dans le méthanol sur l'acroléine-Fe(CO)₄ (**1**) conduit à température ambiante, en 30 min, aux diènes-Fe(CO)₄ attendus (**7** et **8**) (Schéma 1) avec des rendements de 43 et 72%, respectivement.

La substitution d'un carbonyle par le triméthyl phosphite plus donneur d'électron se traduit par une diminution très nette de la réactivité. Ainsi, la réaction de l'acroléine-Fe(CO)₃P(OMe)₃ (**2**) conduisant au diène **9** est incomplète (rdt. 30%) et ne semble plus évoluer au bout de 20 h.

Le site de complexation est déterminé par RMN ¹H en se basant sur le blindage des hydrogènes de la double liaison complexée [5,6*].

Les cinnamaldéhydes-Fe(CO)₄ (**3**) et Fe(CO)₃P(OMe)₃ (**4**), le crotonaldéhyde-Fe(CO)₄ (**5**) et la furanne-2 acroléine-Fe(CO)₄ (**6**), présentent avec les phosphoranes **A** et **B** une réactivité comparable. Dans ce cas, cependant, on isole les

* Les numéros de référence pourvus d'un astérisque réfèrent aux notes explicatives dans la liste bibliographique.

diènes- $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{L} = \text{CO}$, $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$) **11**, **12**, **13**, **14**, **15**, **16**, complexés au niveau de la double liaison nouvellement formée [7*] (rendements compris entre 40 et 70%). Avec le cinnamaldéhyde- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ et le phosphorane **B**, nous avons pu isoler et caractériser, à côté du diène majoritaire **11** une faible quantité de l'isomère **10** présentant l'autre site de complexation [8*].

Signalons finalement que l'éthoxycarbonyléthylidène triphenylphosphorane $\text{C}(\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{Et})$ donne avec l'acroléine- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ **1** le diène- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ **17** [9*], complexé sur la double liaison la moins substituée (rdt. 50%). Le même phosphorane conduit avec **5** à des composés trop instables pour être isolés.

A partir de ces résultats, nous pouvons tirer les conclusions suivantes: l'activité électrophile d'une fonction aldéhyde "conjuguée" avec une double liaison complexée par un groupement $\text{Fe}(\text{CO})_4$ apparaît peu diminuée [10*]. Bien que très atténuée, elle persiste avec les substrats coordonnés au groupe $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_3$. La diminution de la réactivité observée est en accord avec le caractère globalement plus donneur d'électron d'un phosphite comparé à celui d'un carbonyle [13], et avec l'accroissement de l'encombrement stérique.

Au niveau des diènes isolés après réaction, la choix du site de complexation semble régi par deux facteurs: lorsque $\text{R} = \text{H}$ (cf. Schéma 1), le groupement métallique se positionne sur la double liaison la moins substituée, présentant le moindre encombrement stérique. Cette constatation avait déjà été faite par Gibson et coll. [5] lors de la complexation directe par $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ de diènes monométhylés. Lorsque $\text{R} = \text{CH}_3$, Ph , Fur (cf. Schéma 1), l'entité $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{L} = \text{CO}$, $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$), repoussée stériquement par ces substituants, migre vers la double liaison qui porte la fonction ester et dont le caractère attracteur d'électron tend à renforcer la liaison fer-oléfine [14,15*]. Nous avons d'ailleurs pu constater que l'action de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ à 40°C sur le sorbate d'éthyle conduit également au diène- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ **15**. Finalement, l'accroissement par un méthyle de l'encombrement stérique de la double liaison nouvellement formée (action de $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ sur **5**) ne permet pas l'isolation du ou des diènes complexés attendus [16*].

Terminons en signalant que le cinnamaldéhyde- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ [1] ne donne pas, dans les conditions décrites plus haut, de réaction avec les ylures **A** et **C**. Le groupement $\text{Fe}(\text{CO})_3$ pourrait donc jouer le rôle de groupement protecteur d'une fonction aldéhyde α,β -éthylénique vis-à-vis d'ylures de phosphore stabilisés.

Bibliographie

- 1 K. Stark, J.E. Lancaster, H.D. Murdock et E. Weiss, Z. Naturforsch. B, 19 (1964) 284.
- 2 A.N. Nesmeyanov, L.V. Rybin, N.T. Gubenko, M.I. Rybinskaya et P.V. Petrovskii, J. Organomet. Chem., 71 (1974) 271.
- 3 G. Reichenback, G. Cardaci et G.G. Aloisi, J. Organomet. Chem., 134 (1977) 47.
- 4 A. Vessieres, D. Touchard et P. Dixneuf, J. Organomet. Chem., 118 (1976) 93.
- 5 D.H. Gibson et R.L. Vonnahme, J. Organomet. Chem., 70 (1974) C33.
- 6 Tous les diènes- $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}$ décrits ici ont été caractérisés par RMN, IR et spectrographie de masse. Butadienes-fer tetracarbonyle (voir Schéma 1): **7**, RMN (acétone- d_6), $\text{H}^4 - \text{H}^5$ 2.95 (m); CH_3 3.65 (s); H^3 4.3 (d,d), H^1 6.1 (d), $J(\text{H}^1 - \text{H}^2)$ 15 Hz; H^2 6.85 ppm, (dd), $J(\text{H}^2 - \text{H}^3)$ 10.43 Hz, $J(\text{H}^2 - \text{H}^1)$ 15 Hz. IR, $\nu(\text{C}=\text{O})(\text{CCl}_4)$, 2090, 2020, 2010, 1990 cm^{-1} .
- 8**, RMN (CDCl_3), CH_3 1.3 ppm (t); H^4 , H^5 2.72 (m); CH_2 4.27 (q); H^3 4.27 (m); H^1 6.03 (d), $J(\text{H}^1 - \text{H}^2)$ 15 Hz; H^2 6.91 ppm (d,d), $J(\text{H}^1 - \text{H}^2)$ 15 Hz, $J(\text{H}^2 - \text{H}^3)$ 10 Hz. IR (CHCl_3), $\nu(\text{C}=\text{O})$: 2090, 2070, 2010, 1990 cm^{-1} .

- 9, RMN (CDCl₃), CH₃, 4.3 (t); H⁴-H⁵ 2.2 (m); CH₂ 4.33 (q); H³ 4.3 (m), CH₃(P(OMe)₃) 4.35 (d), *J*(P-H) 11 Hz; H¹, 5.50 (d) *J*(H¹-H²) 14.5 Hz; H² 6.48 ppm (d,d), *J*(H¹-H²) 14.5 Hz, *J*(H²-H³) 9 Hz. IR ν (C=O)(CCl₄), 2090, 2010, 2000, 1970 cm⁻¹.
- 7 Butadiènes-fer tetracarbonyle (voir Schéma 1): 11, RMN (acetone-*d*₆): CH₃ 3.73 (s); H¹ 3.83 (d), *J*(H₁-H₂) 11 Hz; H² 4.915 ppm (d,d), *J*(H²-H¹) 11 Hz, *J*(H³-H²) 9 Hz; H³ 6.415 (d,d), *J*(H³-H⁴) 16 Hz, *J*(H³-H²) 9 Hz; H⁴ 7.03 (d), *J*(H⁴-H³) 16 Hz; C₆H₅ 7.3 ppm (m). IR (CCl₄) ν (C=O): 2.095, 2035, 2015, 1995 cm⁻¹.
- 12, RMN (acetone-*d*₆), CH₃ 1.3 (t); CH₂ 4.26 ppm (2 quadruplets imbriqués); H¹ 3.9 (d), *J*(H¹-H²) 11 Hz; H², 5 (d,d), *J*(H¹-H²) 11 Hz, *J*(H²-H³) 9 Hz; H³ 6.47 (d,d), *J*(H²-H³) 9 Hz, *J*(H³-H⁴) 15.6 Hz; H⁴ 7.07 (d), *J*(H⁴-H³) 15.6 Hz; C₆H₅ 7.40 ppm (m). IR (CCl₄) ν (C=O) 2080, 2040, 2010, 1980 cm⁻¹.
- 13, RMN (acetone-*d*₆): H¹, 3.16 ppm (d), *J*(H¹-H²) 10 Hz; H² 4.4 ppm (d,d), *J*(H¹-H²) 10 Hz; *J*(H²-H³) 10 Hz; CH₃ 3.66 (s); CH₃(P(OMe)₃) 3.8 (d), *J*(P-H) 12 Hz; H³ 6.27 ppm (d,d), *J*(H³-H⁴) 16 Hz, *J*(H³-H²) 10 Hz; H⁴ 6.85 ppm (d), *J*(H³-H⁴) 16 Hz. IR (CCl₄) ν (C=O): 2040, 1980, 1950 cm⁻¹.
- 14, RMN (acétone-*d*₆): CH₃ 1.6 (d), *J*(CH₃-H⁴) 7 Hz; CH₃ (ester) 3.57 (s); H¹ 3.43 (d), *J*(H¹-H²) 10 Hz; H² 4.53 ppm (d,d), *J*(H¹-H²) 10 Hz, *J*(H²-H³) 10 Hz; H³-H⁴ 5.2-6.28 ppm (m). IR (CCl₄) ν (C=O): 2090, 2025, 2010, 1990 cm⁻¹.
- 15, RMN (acetone-*d*₆): CH₃ 1.73 (d), *J*(CH₃-H⁴) 6 Hz; CH₃ (ester) 1.23 (t); H¹ 3.62 (d), *J*(H¹-H²) 11 Hz; CH₂ 4.16 (2 quadruplets imbriqués); H² 4.7 (d,d), *J*(H²-H¹) 11 Hz, *J*(H²-H³) 9 Hz; H³-H⁴ 5.53-6.4 ppm (m). IR(CCl₄) ν (C=O): 2090, 2030, 2010, 1990 cm⁻¹.
- 16, RMN (acetone-*d*₆): CH₃+H¹, 3.83 (m); H² 4.9 (d,d), *J*(H¹-H²) = *J*(H²-H³) 10 Hz; H³ 6.27 (d,d), *J*(H³-H²) 10 Hz, *J*(H³-H⁴) 16 Hz; 2H cycle furannique, 6.6; H⁴ 6.93 (d), *J*(H³-H⁴) 16 Hz; H cycle furannique 7.56 ppm (s). IR (CCl₄) ν (C=O): 2092, 2030, 2017, 1995 cm⁻¹.
- 8 Butadiène-fer tetracarbonyle (10) (voir Schéma 1). RMN (CDCl₃): CH₃ 1.33 ppm (t); CH₂ 4.15-4.29 (2 quadruplets); H⁴ 3.3 (d) *J*(H⁴-H³) 8.5 Hz; H³ 4.42 (d,d) *J*(H⁴-H³) 8.5 Hz; *J*(H²-H³) 11 Hz; H¹ 6.8, *J*(H¹-H²) 15.4 Hz; H² 7.45 (d,d); *J*(H²-H⁴) 15.4 Hz, *J*(H²-H³) 11 Hz; C₆H₅ 7.3 ppm (m). IR (CCl₄) ν (C=O): 2085, 2020, 2000, 1985 cm⁻¹.
- 9 RMN (acétone-*d*₆): H (double liaison non complexée) 6.8 (d) *J* 10 Hz; CH₂ (ester)+H (double liaison complexée) 4.21 (m); 2H (double liaison complexée) 2.9 (m); CH₃ 2.06 (s); CH₃ (ester) 1.23 ppm (t). IR (CCl₄) ν (C=O) 2085, 2055, 2010, 1990 cm⁻¹.
- 10 Cependant, on ne pouvait exclure, à priori, que l'addition du phosphorane sur la fonction aldéhyde soit précédée de la libération assistée ou non par l'ylure du groupement Fe(CO)₃L qui se recombinerait ensuite avec le diène formé. En effet, la transformation des aldéhydes α,β -éthyléniques-Fe(CO)₄ en hétérodiènes-Fe(CO)₃ s'effectue par la dissociation initiale de la liaison fer-oléfine [11]. De même, un échange de groupement Fe(CO)₃-P(OMe)₃ a été observé dans cette série [4]. Les résultats de deux expériences nous permettent de penser que ce schéma est peu probable: un mélange de cinnamaldéhyde-Fe(CO)₄ et de sorbate d'éthyle abandonné pendant une demi-heure dans le méthanol à température ambiante ne donne pas de réaction d'échange. Dans les mêmes conditions, un résultat identique est obtenu avec un mélange de phosphorane B, de sorbate d'éthyle et de benzylidèneacétone-Fe(CO)₄ (complexe dont la fonction cétone ne réagit pas avec B et qui se transforme lentement en hétérodiène-Fe(CO)₃ à température ambiante [12]).
- 11 G. Cardaci, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) 1412.
- 12 J.A.S. Howell, B.F.G. Johnson, P.L. Josty et J. Lewis, J. Organomet. Chem., 39 (1972) 329.
- 13 Voir par exemple B. Boyer, G. Lamaty, B. Caro et G. Jaouen, J. Organometal. Chem., 216 (1981) C51, et réf. citées.
- 14 F.U. Axe et D.S. Marynick, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 6230.
- 15 La formation d'une faible quantité d'un diène-(Fe(CO)₄)₂ (mise en évidence par spectrographie de masse) lors des traitements mis en oeuvre pour purifier le complexe 15, montre, cependant, la labilité du groupement fer-carbonyle. Cette observation milite en faveur d'un mécanisme dissociatif pour les migrations de groupement FeCO₃L observées ici.
- 16 La formation de deux produits complexés peut toutefois être décelée par CCM.