

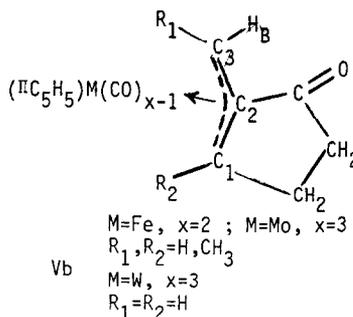
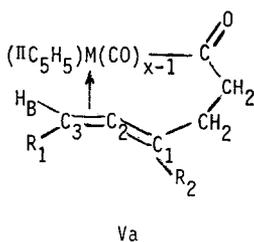
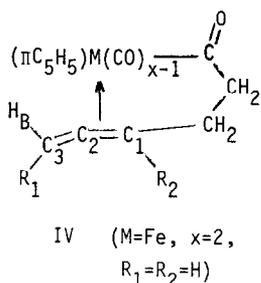
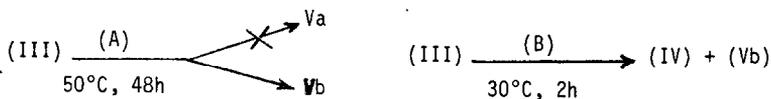
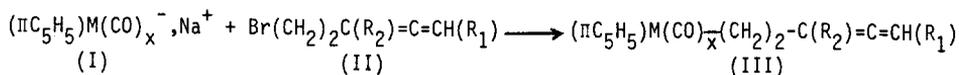
COMPLEXES DU FER, DU MOLYBDENE ET DU TUNGSTENE.
 SYNTHÈSE DE CYCLOPENTENONES π -COMPLEXÉES PAR
 CYCLISATION D'INTERMÉDIAIRES σ - π ALLENIQUES.

J.L. ROUSTAN, J. BENAIM, C. CHARRIER et J.Y. MÉROUR

Laboratoire de Recherches de Chimie Organique
 Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris
 11, rue Pierre et Marie Curie, Paris Ve

La réaction d'anions du type I sur des dérivés bromés β -alléniques II conduit à des complexes σ intermédiaires III (1). Une structure σ - π allénique Va, avec la double liaison C_2C_3 complexée sur le métal, avait été attribuée (1) au composé obtenu par chauffage prolongé de III (réaction A). De récents résultats expérimentaux conduisent à penser que ces composés ne possèdent pas une telle structure mais sont des complexes π -allyliques du type Vb, le coordinaat π -allylique étant une cyclopentènone substituée.

Au cours du chauffage contrôlé (réaction B) d'un composé III ($M=Fe$, $x=2$, $R_1=H_A$, $R_2=H_X$), un nouvel intermédiaire de réaction IV a pu être isolé (IR : 1960 ($C=O$) ; 1650 ($C=O$) ; 1750 ($C=C$) cm^{-1} . RMN (C_6D_6) : 4,2 (πC_5H_5) ; 5,4 (H_A) ; 6,1 (H_B) ; 4,1 (H_X) ppm ; $J_{AB}=J_{AX}=J_{BX}=3$ cps). Ces valeurs sont compatibles avec une structure de complexe σ - π allénique dont la double liaison C_1C_2 est complexée sur le métal.



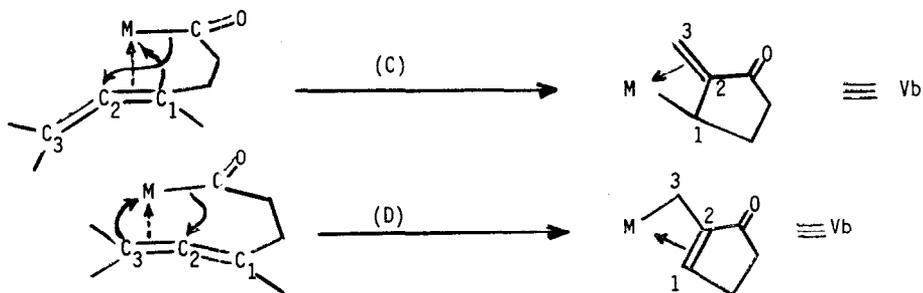
Ainsi, il est apparu que le composé obtenu dans la réaction A ne pouvait pas avoir la structure Va. En effet, ses données spectrales (IR : 1925 (C≡O) ; 1700 (C=O) cm^{-1} . RMN (C_6D_6) : 3,8 ($\pi\text{C}_5\text{H}_5$) ; 3,4 (H_B) ; 0,8 (H_A) ; 2,9 (H_X) ppm ; $J_{AB}=2$; $J_{AX}=J_{BX}=0$ cps), sont très différentes de celles de IV, alors que les structures IV et Va sont voisines.

On note ainsi : la différence importante entre les valeurs des déplacements chimiques des protons des coordinats cyclopentadiényles, la disparition de la vibration à 1750 cm^{-1} attribuée dans IV à une $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ coordonnée sur le métal (2) et la grande différence entre les valeurs des $\nu_{\text{C}=\text{O}}$. Enfin, la fréquence d'absorption du groupe acyle de IV a une valeur normale pour un complexe σ -acyl (3) que l'on retrouve dans le cas d'un chélate σ - π analogue (4), alors que pour le composé obtenu dans la réaction A, la valeur de 1700 cm^{-1} paraît anormalement élevée pour un groupe σ -acyle et devient peu compatible avec la formulation Va des produits de cette réaction.

Le problème de la structure et de l'interprétation des spectres IR et RMN de ces composés s'est ainsi trouvé reposé.

La fréquence d'absorption à 1700 cm^{-1} , bien que d'intensité très forte, comparable à celles observées dans le cas de liaisons métal-acyles ou métal-carbonyles usuelles, peut correspondre à la fréquence d'absorption d'un groupe cétonique en α d'une structure π -allylique (5). Les positions de résonance des protons H_A et H_B pour tous les composés obtenus par la réaction A ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mo}, \text{W}$, $\text{R}_1=\text{H}_A$) sont compatibles avec celles observées pour des protons "anti" et "syn" d'un groupe π -allylique (6)(7).

Il est alors logique d'envisager une nouvelle (x) possibilité d'évolution des complexes IV : la réaction de cis-migration du groupe acyle sur le carbone C_2 de la double liaison complexée C_1C_2 conduit en effet au complexe π -allylique Vb (xx). Des complexes π -allyliques ont déjà été obtenus à partir d'allènes (10),(11),(12).

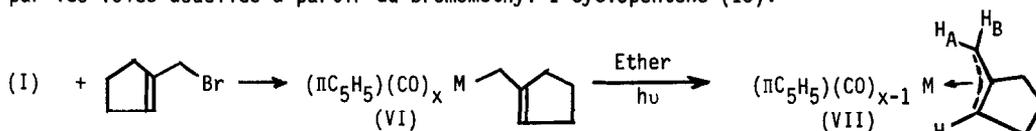


x L'évolution de IV vers un complexe σ - π Va étant toujours possible par un mécanisme analogue à celui invoqué pour expliquer la non rigidité des complexes π -tétraméthylallènes du fer (8) et du platine (9).

xx Il est également à remarquer qu'une évolution analogue peut être envisagée pour les complexes σ - π Va, par migration du groupe acyle sur la double liaison $\text{C}_2\text{-C}_3$, conduisant au même complexe π -allylique Vb (réaction D).

La caractérisation de la fonction cétone des complexes Vb a pu être également mise en évidence dans le cas où $M=Mo$ ($x=3$) et $R_1=R_2=H$: par la formation d'une oxime ($F_{d\acute{e}c.} = -130^\circ C$; IR : 1950-1940, 1885-1860 ($C=O$) ; 1670 ($C=N$) cm^{-1}), et la réduction en alcool secondaire par $NaBH_4$ ($F=108^\circ C$; IR : 1940, 1850 ($C=O$) ; 3400 (OH) cm^{-1}). RMN ($CDCl_3$) : 5,3 (πC_5H_5) ; 1,3 (H_A) ; 3,9 et 3,1 (H_B et H_X) ppm).

Enfin, il faut signaler que pour tous les composés Vb, pour l'oxime et l'alcool préparés, le proton "anti" H_X résonne à des champs anormalement faibles par rapport aux composés π -allyliques connus. Afin de vérifier que ce résultat pouvait être dû à la position inhabituelle de ce proton sur un cycle cyclopenténique, des complexes π -allyliques VII ont été préparés par les voies usuelles à partir du bromométhyl-1 cyclopentène (13).



Les spectres RMN de tous les composés VII préparés ($M=Fe$, $x=2$; $M=Mo$, $x=3$; $M=W$, $x=3$) montrent que le proton "anti" H_X résonne bien à champ faible : on retrouve en effet, pour tous ces composés, deux protons allyliques (H_B et H_X) à des champs faibles.

La très grande analogie observée entre les spectres RMN des composés VII et ceux des composés Vb obtenus se retrouve encore dans le fait que tous ces composés présentent, lorsque $M=Mo$ ou W , des spectres dépendant de la température, phénomène attribuable à l'existence d'un équilibre entre deux conformères π -allyliques (14).

L'isomérisation thermique observée pour le complexe Vb ($M=Mo$, $x=2$, $R_1=R_2=CH_3$) préparé à partir du dérivé bromé β -allynique correspondant peut être suivie facilement par RMN à $60^\circ C$ (temps de demi-réaction=15 minutes). Elle s'interprète aisément comme une réaction d'isomérisation "anti-syn" du méthyle porté par le carbone C_3 (réaction connue pour des complexes π -allyliques du cobalt (15) et du molybdène (16)).



En conclusion et sur la base des nouveaux résultats présentés dans cette note, il apparaît que les composés précédemment décrits (1), obtenus dans la réaction A, doivent être formulés comme des complexes π -allyliques Vb et apparaissent ainsi comme des précurseurs de cyclopenténone.

L'accès aisé des dérivés β -alléniques de départ, la généralité de la réaction observée en fonction des substitutions sur le motif allénique, pourraient offrir de nombreuses possibilités en synthèse organique qui sont actuellement à l'étude, en même temps que des méthodes de rupture des liaisons métal-carbone dans les composés obtenus afin de récupérer les cyclopenténones formées.

Bibliographie

- 1 - J. BENAIM, J.Y. MÉROUR, J.L. ROUSTAN, *Tetr. Letters* (1971) p 983
- 2 - J. BENAIM, J.Y. MÉROUR, J.L. ROUSTAN, *C.R. Acad. Sci. Paris* 272 (1971) p 467 et références citées
- 3 - J.P. BIBLER, A. WOJCICKI, *Inorg. Chem.* 5 (1966) p 889 et références citées
- 4 - M.L.H. GREEN, M.J. SMITH, *J. Chem. Soc. (A)* (1971) p 3220
- 5 - G.W. MARSHALL, G. WILKINSON, *Chem. Ind.* (1962) p 261
- 6 - L.A. FEDOROV, *Russ. Chem. Rev.* 39 (8) (1970) p 655
- 7 - F.A. COTTON, T.J. MARKS, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) p 1339
- 8 - R. BEN-SHOSHAN, R. PETTIT, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) p 2231
- 9 - K. VRIEZE, H.C. VOLGER, A.P. PRAAT, *J. Organomet. Chem.* 21 (1970) p 467
- 10 - M.S. LUPIN, B.L. SHAW, *Tetr. Letters* (1964) p 883
- 11 - R.G. SCHULTZ, *Tetrahedron* 20 (1964) p 2809
- 12 - K.C. BROWN, W. MONAT, G. YAGUPSKY, G. WILKINSON, *J. Chem. Soc. (A)* (1971) p 850
- 13 - L. PIAUX, *C.R. Acad. Sci. Paris* 199 (1934) p 1127
- 14 - J.W. FALLER, M.J. INCORVIA, *Inorg. Chem.* 7 (1968) p 840
- 15 - J.A. BERTRAND, M.B. JONASSEN, D.W. MOORE, *Inorg. Chem.* 2 (1963) p 601
- 16 - J.Y. MÉROUR, C. CHARRIER, J. BENAIM, J.L. ROUSTAN, D. COMMEREUC, *J. Organometal. Chem.* 1972 (sous presse).