

REACTION DES DIAZOALCANES AVEC LE COMPLEXE TROPONE-FER TRICARBONYLE :
UNE NOUVELLE SYNTHÈSE SPECIFIQUE D'HOMO-2,3 TROPONES.

Michel FRANCK-NEUMANN* et Daniel MARTINA

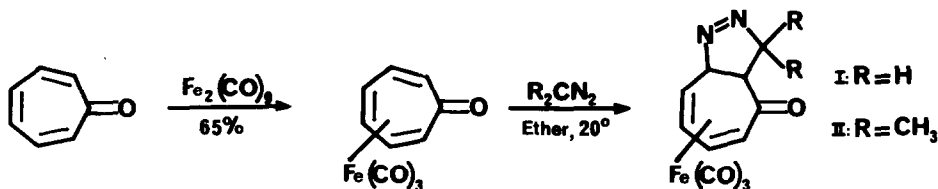
Labo. Associé au CNRS n°31, Institut de Chimie de l'Université Louis Pasteur
1, rue Blaise Pascal 67008 - Strasbourg FRANCE

(Received in France 17 March 1975; received in UK for publication 14 April 1975)

La première synthèse de l'homo-2,3 tropone, réalisée par Pettit et Holmes en cinq étapes à partir du cyclooctatétrène (1), bien que longue et partant d'un produit déjà précieux a été généralement utilisée depuis (2). Une des raisons en est que les diazoalcanes ne réagissent avec les tropones que pour conduire à des produits d'extension de cycle (3) parfois contaminés d'homotropones (4,5) ou à des dérivés azotés d'autoxydation à structure de pyrazole (4 et ref. citées, 5). L'action des ylures de sulfonium sur les tropones, qui conduit bien à des homo-2,3 tropones semble par ailleurs limitée à l'emploi d'ylures stabilisés par des substituants électroattracteurs (6).

Nous avons vu précédemment que le comportement des Δ^1 -pyrazolines résultant de l'addition des diazoalcanes sur la tropone est particulier à ce système poly-insaturé, les pyrazolines dérivant de la cyclohepténone et des cycloheptadiénones étant au contraire très stables (5). C'est pourquoi nous avons laissé réagir quelques diazoalcanes avec la tropone sous forme de complexe métallique, c'est à dire en cherchant à modifier sa réactivité par complexation partielle.

Le complexe tropone-fer tricarbonyle (7) réagit assez lentement avec le diazométhane pour conduire à un seul adduit, la Δ^1 -pyrazoline I (isolée 60%, déc. 120°). Avec le diméthyldiazométhane, la réaction est plus rapide et le rendement devient presque quantitatif (pyrazoline II, isolée 90%, F=115° déc.)

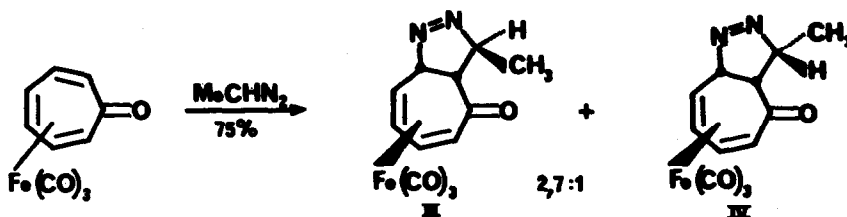


KMN (R=CH₃) : δ (CH₃) 1,17 ppm (3H,s) et 1,42 ppm (3H,s)

δ (H jonctions de cycles) 2,53 ppm (1H,d,J = 11Hz) et 5,48 ppm (1H,d dédoublé J = 11 et 4,5Hz)

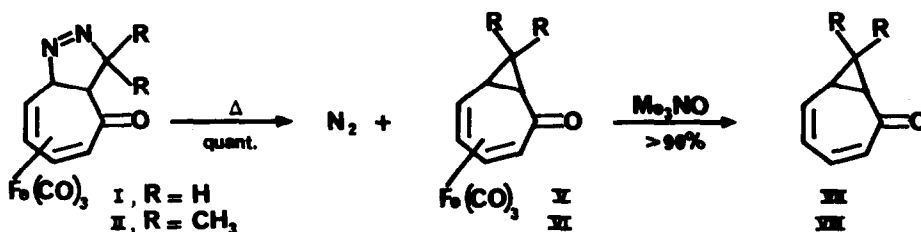
La réactivité du diazoéthane est intermédiaire et c'est le mélange,

difficilement séparable par chromatographie sur silice, des pyrazolines complexées III (F=103°) et IV que l'on obtient :



Les Δ^1 -pyrazolines I-IV obtenues ($\nu \text{ N}=\text{N} \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$) sont restées des complexes (8 métalliques de diènes ($\nu \text{ C}=\text{O}$ à 2070 et entre 2020 et 1990 cm^{-1}) : il est remarquable que ces cycloadditions ont bien lieu sur la double liaison libre sans aucune interférence au niveau de la partie proprement organominérale ni décomposition du diazoalcane. La régiospécificité observée, contraire à priori à celle attendue si le complexe troponne-fer tricarbonyle se comportait comme une simple énone mais identique à celle que montre la troponne non complexée, peut être d'origine électronique (orbitales frontières) ou plus simplement être due à des facteurs stériques : rappelons que la cycloheptadiène-2,6 one ne donne également qu'une addition de ce sens avec le diméthylidiazométhane (5).

Nous sommes donc en présence d'un nouveau cas de stabilisation sous forme de complexes métalliques d'intermédiaires réactionnels instables puisque ces Δ^1 -pyrazolines, non complexées, évoluent par perte d'azote dès -10° avec extension de cycle (3,5). Il faut ici, au contraire chauffer entre 80° et 110° selon la pyrazoline pour induire le départ d'azote avec formation exclusive de complexes d'homo-2,3 tropones. Les pyrazolines I et II conduisent ainsi quantitativement aux complexes V et VI qui par décomplexation au moyen d'oxyde de triméthylamine donnent avec un excellent rendement les homotropones VII et VIII correspondantes :



V (F=132°) et VII : identiques aux produits obtenus par Pettit et Holmes par d'autres voies(1,2)

VI : cristaux oranges F=76° $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1617 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1980 et 2050 cm^{-1}

$\delta(\text{CH}_3)$ 1,08 ppm (3H,s) et 1,13 ppm (3H,s)

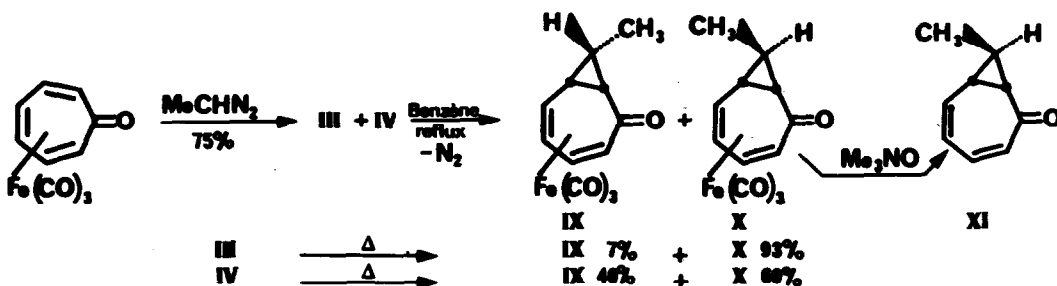
$\delta(\text{H cyclopropaniques})$ 1,47 ppm (1H,d,J=9,5Hz) et 1,90 ppm (1H,m)

VIII : identique à l'homotroponne obtenue en faible quantité par action du diméthylidiazométhane sur la troponne en milieu alcoolique (5).

Le mécanisme de la décomposition thermique des Δ^1 -pyrazolines complexées est homolytique. En effet en passant du toluène à l'acétonitrile comme solvants de thermolyse on ne fait que très peu varier la vitesse de départ de l'azote, celle-ci étant d'ailleurs un peu plus rapide dans le toluène.

Les pyrazolines complexées III et IV étant difficiles à séparer on en soumet le mélange à la thermolyse : les deux complexes d'homotropone obtenus IX et X sont, eux, facilement séparables par chromatographie sur silice. Le rapport des complexes d'homotropone n'est pas égal au rapport des pyrazolines de départ puisqu'on isole le produit majeur avec un rendement de 84% ce qui permet après décomplexation d'obtenir l'homotropone XI avec un rendement global de 55% par rapport au complexe de tropone engagé.

Pour clarifier le déroulement de cette thermolyse nous avons alors séparé les deux pyrazolines isomères III et IV (9) et les avons soumises séparément à l'action de la chaleur : toutes deux donnent des mélanges de complexes IX et X où l'homotropone complexée X prédomine toujours :



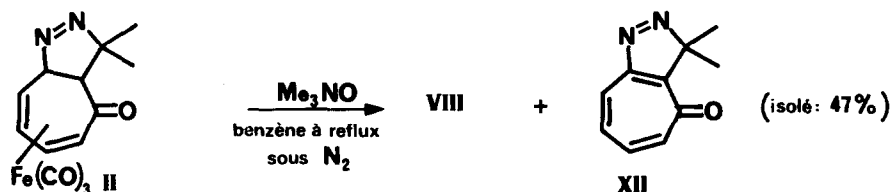
X Cristaux oranges $F=86^\circ$ $\nu(\text{C=O})$ 1620 cm^{-1} $\nu(\text{C=O})$ 1960 - 2000 et 2060 cm^{-1}

XI liquide jaune $\nu(\text{C=O})$ 1630 cm^{-1} λ_{max} 206,5 nm (11300) et 295 nm (4800)

RMN : $\delta(\text{CH}_3)$ 1,32 ppm (3H, d, $J=5,5$ Hz) $\delta(\text{H cycloprop.})$ 3H entre 1,50 et 2,50 ppm (m)
 4H vinyliques : multiplets entre 5,50 et 6,75 ppm pratiquement superposables à ceux que montre l'homotropone non substituée.

La décomposition thermique n'est donc pas stéréospécifique et, vu son caractère homolytique, le mécanisme en est sûrement diradicalaire.

L'utilisation du procédé de décomplexation oxydante que nous avons utilisé (10) est ici particulièrement avantageux car l'emploi de sels de Ce^{IV} en milieu hydro-alcoolique (1,2) diminue de façon notable les rendements par suite de la solubilité partielle des homotropone dans l'eau. Remarquons cependant que l'oxyde de triméthylamine ne se révèle pas toujours inerte vis à vis du ligand (10) puisque nous avons isolé une part importante de pyrazolénine de deshydrogénation XII en essayant de conduire en une même étape la décomposition thermique et la décomplexation de la pyrazoline II :



XII cristaux presque incolores $F=130^\circ$ $\nu(c=O)$ 1585 cm^{-1} pyrazolénine 1630 cm^{-1}
 RMN : $\delta(CH_3)$ 1,64 ppm (6H,s); autres protons: 7,08-7,53 ppm (3H,m) et 7,95-8,35 ppm (1H,m)

Ces résultats montrent que le groupement $Fe(CO)_3$ peut servir de groupe protecteur d'unité diénique vis à vis des diazoalcanes qui peuvent alors réagir avec une autre double liaison activée de la même molécule. L'intérêt essentiel dans le cas présent, en dehors de l'aspect préparatif lui-même, réside dans la modification de la réactivité des Δ^1 -pyrazolines complexées, comparée à celle des mêmes pyrazolines libres (tropone \leftrightarrow cyclooctatriénones) ou à celle des Δ^1 -pyrazolines analogues dérivant de la cyclohepténone et des cycloheptadiénones qui par chauffage ne perdent pas d'azote mais passent sous forme Δ^2 -pyrazoline(5)

D'autres cas de modifications réactionnelles illustrant les possibilités qu'offre en synthèse organique l'utilisation de complexes de ce type sont à l'étude.

Nous remercions la BASF pour les dons de fer pentacarbonyle nécessaires à ce travail et Mr. Francis Brion pour sa collaboration technique.

REFERENCES

- 1) J.D. Holmes, R. Pettit J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2531 (1963)
- 2) L.A. Paquette, O. Cox J. Amer. Chem. Soc. **89**, 5634 (1967)
 Cette méthode de préparation est longue et de rendement global faible mais a le mérite d'être spécifique.
- 3) M. Franck-Neumann Tetrahedron Letters **1970**, 2143
- 4) L.J. Luskus, K.N. Houk Tetrahedron Letters **1972**, 1925
 Les quantités d'homotropones formées dépendent du milieu réactionnel mais sont toujours assez faibles (cf. ref. 5)
- 5) M. Franck-Neumann, D. Martina Tetrahedron Letters (communication précédente)
- 6) Y. Sugimura, N. Soma Tetrahedron Letters **1970**, 1721
- 7) W. Hübel, E. Weiss Chem. Ber. **95**, 1155, 1179 (1962)
- 8) R. Pettit, G.F. Emerson Advances in Organometallic Chemistry Vol I, 1 (1964)
- 9) Séparation réalisée par plusieurs développements successifs sur chromatoplaques préparatives de silice.
- 10) Y. Shvo, E. Hazum J. Chem. Soc. Chem. Comm. **1974**, 336

Les microanalyses des produits nouveaux sont satisfaisantes. Solvants spectroscopiques : $CHCl_3$ (IR), CH_3CN (UV) et $CDCl_3$ (RMN).