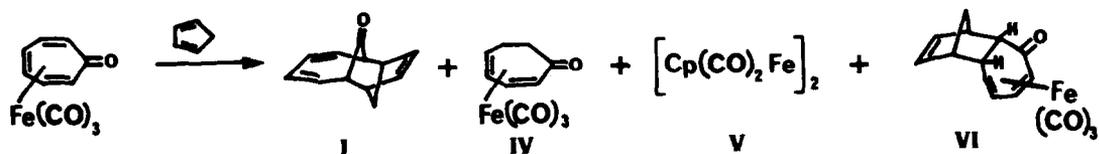


que [1,5] de centre carboné semble a priori peu probable dans les gammes de température assez basses utilisées ici, une sigmatropie d'ordre [3,3] peut en revanche s'effectuer dans des conditions très douces, comme le montre par exemple l'évolution des adduits de Diels-Alder du cyclopentadiène avec les cyclohexadiène-2,4 ones (7).

Dans ces conditions, seule la synthèse indépendante d'un tel intermédiaire réactionnel peut amener une réponse sur le plan mécanistique. Nous avons pu effectuer cette synthèse en modifiant le comportement de la tropone par complexation partielle, phénomène que nous avons déjà mis à profit pour les cycloadditions 1,3-dipolaires (8). Le complexe tropone-fer tricarbonyle réagit avec un excès de cyclopentadiène monomère vers 70-80° en autoclave pour donner après 3 jours de contact (9) un mélange de produits séparables par chromatographie sur silice où seul l'adduit I n'est pas un complexe métallique. Les trois autres produits formés sont en effet les complexes déjà connus IV et V dérivant respectivement de la cycloheptadiène-2,4 one (10) et du cyclopentadiène (11), ainsi que le complexe VI (isolé 25%) dont les caractéristiques spectroscopiques sont en accord avec un ligand ayant la structure III :

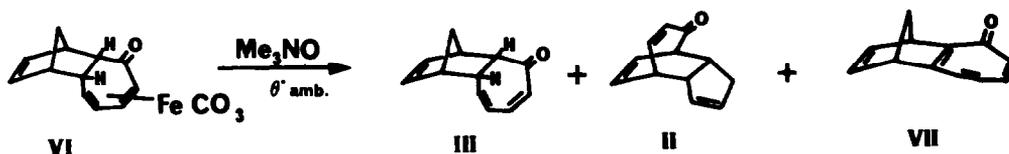


VI $C_{15}H_{12}O_4Fe$ cristaux jaunes $F = 81^\circ$
 IR (CCl₄) : $\nu(C=O) \cdot 1995$ et 2060 cm^{-1} $\nu(C=O) \cdot 1635\text{ cm}^{-1}$
 RMN (C_6D_6/TMS ; 250 MHz) : pont CH_2 : 2H à 0,93 et 1,20 ppm (d, 8Hz)
 têtes de pont : 2H à 2,33 et 2,96 ppm (s larges) ; jonction de cycles : 1H entre 2,40 et 2,48 ppm (non résolu) et 1H *exo* en α du carbonyle à 2,63 ppm (doublet dédoublé $J=10,0$ et 3,5 Hz) ; double liaison norbornénique : 2H comme fins doublets dédoublés à 5,65 et 5,82ppm ; diène complexé : 4H, du carbonyle à la jonction de cycle à 3,14 ppm (d, 8Hz) ; 4,64 ppm (dd, 6 et 8 Hz) ; 4,25 ppm (t, 6Hz) et 2,44 ppm (non résolu).

Le complexe de tropone réagit donc uniquement en diénophile avec le cyclopentadiène par sa partie énone non complexée, sans aucune transposition, mais cette cycloaddition est fortement concurrencée par un échange de ligand entre la tropone et le cyclopentadiène qui conduit aux produits I, IV et V. Remarquons le caractère spécifique du transfert d'hydrogène en faveur du complexe IV, qui peut d'ailleurs devenir préparativement intéressant puisque ce complexe est obtenu avec 75% de rendement si on ajoute au mélange réactionnel du difer-enneacarbonyle.

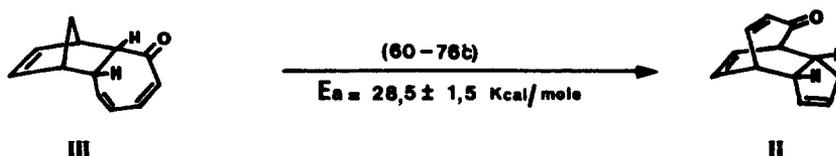
Le complexe VI bien qu'inaltéré après 3 heures de reflux dans le benzène est thermiquement assez peu stable et donne rapidement lieu à une réaction de rétro Diels-Alder vers 140°. Celle-ci ne se produit plus après réduction catalytique (PtO₂/EtOH) de la double liaison norbornénique. La décomplexation devant libérer le ligand III a été tentée avec différents oxydants (Fe^{III}, Ce^{IV}, CrO₃) qui tous conduisent à des mélanges complexes. Seul l'oxyde de triméthylamine en

excès dans le benzène à reflux sous atmosphère d'azote (12) donne un résultat propre : à côté de produits dérivant d'une réaction de rétro Diels-Alder on isole directement la cétone II avec un rendement de 50%. En reprenant cette décomplexation à température ambiante dans l'éther (6H : 60% de transformation) c'est maintenant essentiellement l'adduit III qui est libéré (isolé 55%) à côté d'un peu du produit II et d'un dérivé troponoïde dont les caractéristiques spectroscopiques sont en accord avec la structure VII. La proportion de ce dernier dérivé, qui est donc un produit de déshydrogénation, augmente dans le mélange si la durée de réaction est prolongée. Il dérive par conséquent fort probablement de l'adduit III libre (13).



- II : identique au produit de la littérature (4)
 III : $C_{12}H_{12}O$ liquide incolore IR (CCl_4) : $\nu(C=O)$ 1665 cm^{-1} $\nu(C=C)$ 1630 cm^{-1}
 UV (MeOH) : λ max 306 nm (2800)
 RMN ($CDCl_3/TMS$; 250 MHz) : pont CH_2 2H à 1,34 ppm (séparés en deux doublets de 8Hz à 0,80 et 1,09 ppm dans C_6D_6) ; têtes de pont : 2H à 3,14 et 3,34 ppm (s larges) ; jonction de cycle : 1H à 3,28 ppm (non résolu) et 1H exo en α du carbonyle à 3,56 ppm (doublet dédoublé $J = 10,5$ et 3,2 Hz) ; protons vinyliques : 6H entre 5,60 et 6,30 ppm
 VII : $C_{12}H_{10}O$ cristaux jaune pâle $F = 84^\circ$
 IR ($CHCl_3$) : $\nu(C=O)$ 1570 cm^{-1} $\nu(C=C)$ 1620 cm^{-1} \approx tropone (14)
 RMN ($CDCl_3/TMS$; 60 MHz) : pont CH_2 : 2H à 2,24 ppm (AB mal résolu) ; têtes de pont : 2H à 3,90 et 4,45 ppm (m non résolus) ; protons vinyliques : 6H entre 6,70 et 7,40 ppm.

Les produits de décomplexation obtenus doivent être séparés par chromatographie liquide sur silice sous pression, car il est essentiel d'isoler rapidement l'adduit III. Il se transpose en effet dans ces conditions dès la température ambiante en son isomère II. Le dérivé II est également le seul produit formé par chauffage modéré de III pour des taux de conversions faibles à moyens (15). Aucune trace de l'adduit I n'a en tout cas pu être mise en évidence lors de cette transformation thermique dont la cinétique effectuée dans le perchlorobutadiène avec l'hexaméthylbenzène comme référence interne a été étudiée par RMN entre 60° et 76° . L'énergie d'activation pour la disparition de III ainsi déterminée est de $28,5 \pm 1,5$ Kcal/môle en bon accord avec une transposition de Cope concertée (16).



La synthèse indépendante de l'adduit III ainsi que l'étude de son comportement thermique montre que ce dérivé est peu stable et se transpose facilement et spécifiquement en la cétone II observée lors de la réaction de la tropone avec le cyclopentadiène, surtout à température plus élevée. L'adduit I obtenu dans les conditions les plus douces avec une enthalpie d'activation faible de 15,3 Kcal/môle (17) est donc très certainement le résultat d'une cycloaddition concertée à 6+4 électrons, mais l'adduit II peut résulter d'une première cycloaddition de Diels-Alder où la tropone joue le rôle de diénophile suivie d'une sigmatropie [3,3] concertée. Ceci est d'autant plus probable que deux réactions de Diels-Alder où la tropone joue également le rôle de diénophile ont été signalées dans le cas où le diène utilisé est soit un mauvais partenaire à deux électrons (isobenzofuranne (18)) soit est stériquement défavorisé pour une autre cycloaddition (dioxolane de la tétrachlorocyclopentadiénone (19)).

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'A.T.P. "Composés de coordination et organominéraux" du CNRS (Décision n° 2238).

REFERENCES

- 1) R.C. Cookson, B.V. Drake, J. Hudec, A. Morrison Chem. Comm. 1966, 15.
- 2) S. Itô, Y. Fujise, T. Okuda, Y. Inoue Bull. Chem. Soc. Japan 39, 1351 (1966).
- 3) R. Hoffmann, R.B. Woodward J. Amer. Chem. Soc. 87, 2046, 4388 (1965).
- 4) S. Itô, K. Sakan, Y. Fujise Tetrahedron Letters 1970, 2873.
- 5) R. Hoffmann, R.B. Woodward J. Amer. Chem. Soc. 87, 2511, 4389 (1965).
- 6) K.N. Houk, R.B. Woodward J. Amer. Chem. Soc. 92, 4145 (1970).
- 7) D.M. Bratby, G.I. Fray J. Chem. Soc. (C) 1971, 970.
- 8) M. Franck-Neumann, D. Martina Tetrahedron Letters 1975, 1759.
- 9) Dans ces conditions (solution benzénique sous N₂ ; excès de Cyclopentadiène de 7 fois) la réaction est incomplète mais le complexe VI est présent dans le mélange réactionnel. Avec un plus grand excès de cyclopentadiène ou une température de travail plus élevée ce sont surtout les autres produits (I, IV et V) que l'on forme.
- 10) E. Weiss, W. Hübel Chem. Ber. 95, 1179 (1962).
- 11) B.F. Hallam, O.S. Mills, P.L. Pauson J. Inorg. Nuclear Chem. 1, 165 (1955).
- 12) Y. Shvo, E. Hazum J. C. S. Chem. Comm. 1974, 336.
J.H. Eekhof, H. Hogeveen, R.M. Kellogg J. C. S. Chem. Comm. 1976, 657.
- 13) Nous avons ici un deuxième cas où l'oxyde de triméthylamine s'avère malheureusement être un oxydant pour le ligand (8) contrairement à ce que l'on pouvait à priori espérer (12).
- 14) H. Götz, E. Heilbronner, A.R. Katritzky, R.A. Jones Helv. Chim. Acta. 44, 387 (1961).
- 15) Pour lesquels la cinétique a été déterminée. Un chauffage plus brutal donne également les produits de la réaction de rétro Diels-Alder.
- 16) E.G. Foster, A.C. Cope, F. Daniels J. Amer. Chem. Soc. 69, 1893 (1947).
- 17) H. Tanida, H.R. Pfaendler Helv. Chim. Acta. 55, 3062 (1972).
- 18) H. Takeshita, Y. Wada, A. Mori, T. Hatsui Chemistry Letters 1973, 335.