

MODIFICATION DE LA SELECTIVITE DANS LES CYCLOADDITIONS I.  
SYNTHESE ET REACTIVITE DE COMPLEXES FER-TRICARBONYLE ISOMERES.

Jacques Martelli, René Grée et Robert Carrié\*

Groupe de Recherches de Physicochimie Structurale, ERA n° 389,  
Laboratoire n° 3, Université de Rennes, 35042 Rennes France.

Summary : A versatile route to triene tetrahapto iron tricarbonyl bond shift isomers 5 and 7 is described. The reaction of 5 and 7 with  $\text{CH}_2\text{N}_2$  or sulfur ylid 13 gives some indications concerning the scope and limitations of this type of complex as selective protecting group : if diazomethane adds specifically on the free double bonds in 5 and 7, a different reaction occurs with ylid 13.

Peu de travaux ont été consacrés à l'utilisation de complexes de métaux de transition dans le but d'orienter la sélectivité des réactions de cycloadditions dipolaires 1,3<sup>(1)</sup>. Cependant la complexation est susceptible de protéger temporairement certains sites réactionnels et de modifier la réactivité du dipolarophile ou la stéréochimie de la cycloaddition. Pour mettre en évidence l'intérêt de tels complexes, nous avons :

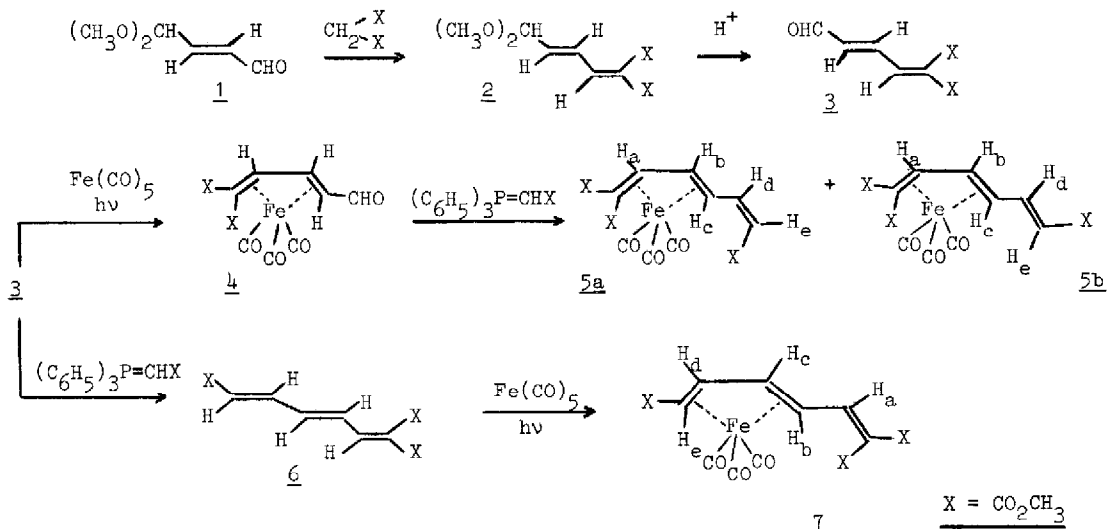
- réalisé une synthèse sélective des complexes 5 et 7, utilisés comme composés modèles.
- étudié leurs réactions avec le diazométhane ou avec l'ylure de soufre 13. Ces réactions permettent notamment l'accès à des cyclopropanes électrophiles<sup>(2)</sup> polyfonctionnels.

Synthèse

Le diène 2, facilement obtenu à partir de l'aldéhyde 1<sup>(3)</sup>, conduit quantitativement à 3 par action de  $\text{HCO}_2\text{H}$ <sup>(4)</sup>. Après complexation (photolyse en présence de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  dans le toluène, appareillage Pyrex, Rdt 60 %) puis réaction de Wittig (benzène, température ambiante, Rdt quantitatif) le mélange des complexes 5a (25 %) et 5b (75 %) est obtenu. Par cristallisation dans l'éther à  $-15^\circ$ , il est possible de séparer 5a ( $F = 139^\circ$ ) de 5b (huile).

La complexation de 6, obtenu quantitativement à partir de 3, conduit uniquement à 7 ( $F = 120^\circ$ ). Les complexes 5 et 7 présentent des caractéristiques physiques en accord avec les structures proposées<sup>(5)</sup> ; les principales caractéristiques de RMN de ces composés figurent au tableau suivant ( $\delta$  en ppm/TMS,  $J$  en Hz).

	Solvant	H <sub>a</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>c</sub>	H <sub>d</sub>	H <sub>e</sub>	J <sub>ab</sub>	J <sub>bc</sub>	J <sub>cd</sub>	J <sub>de</sub>
<u>5a</u>	(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	5,88	6,03	3,97	6,39	5,72	5,0	9,0	10,0	10,5
<u>5b</u>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	5,54	5,05	2,50	6,83	5,94	4,9	8,8	9,7	14,5
<u>7</u>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	6,90	2,32	4,66	5,45	1,37	10,8	8,6	5,0	8,1



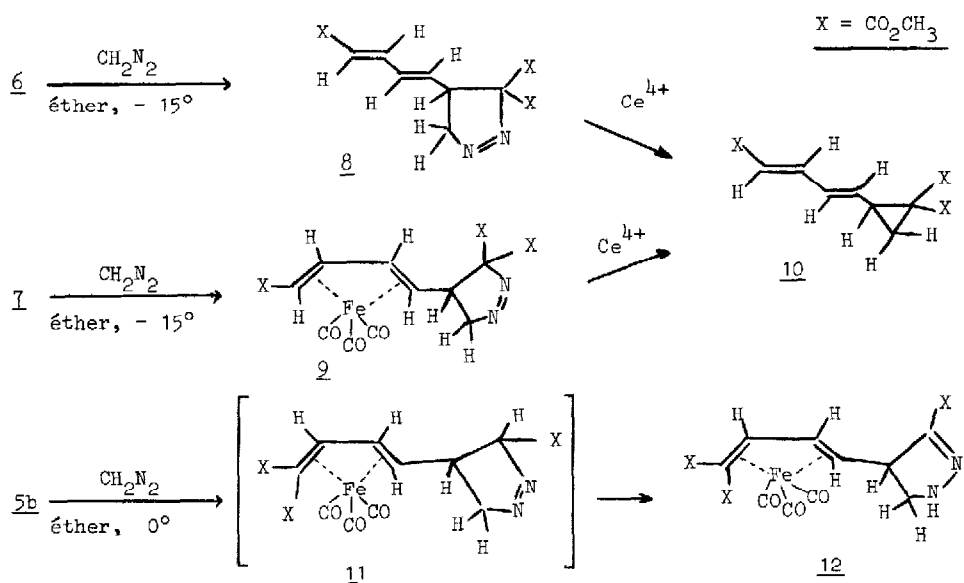
Si on souhaite effectuer des réactions sélectives sur le site terminal non complexé, la vitesse d'interconversion des complexes isomères doit être lente ; en accord avec les résultats de Whitlock et coll. (6), nous avons montré que :

- 5b donne lentement 7 (Rdt ~ 100 % après 48 heures à l'ébullition du benzène) ;
- dans les mêmes conditions 5a est retrouvé intact ;
- le chauffage de ce dernier dans le toluène à reflux (2 heures) conduit également à 7.

#### Réactions avec le diazométhane

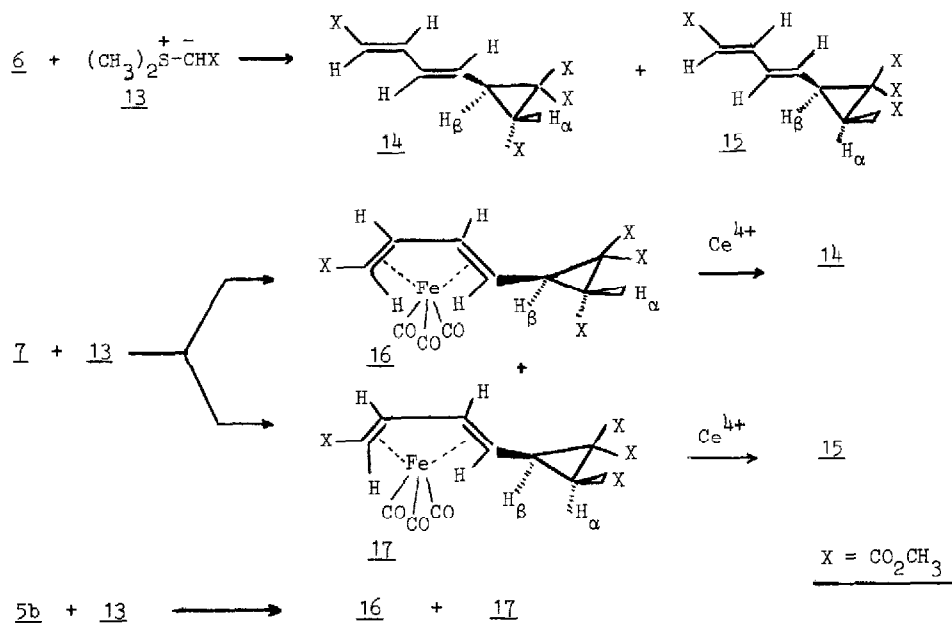
Les réactions du diazométhane avec le triène 6 et les complexes isomères 5b, 7 sont résumées dans le schéma ci-contre (7).

6 et 7 conduisent quantitativement aux pyrazolines-1 de formule 8 et 9 ; celles-ci, traitées par le nitrate de cérium et d'ammonium dans l'acétone à 0°C, donnent de façon exclusive le cyclopropane 10 (8). 5b réagit lentement avec le diazométhane à 0° et conduit à la pyrazoline-2 de formule 12 vraisemblablement par l'intermédiaire de 11. Les différents composés obtenus présentent des caractéristiques spectroscopiques en accord avec les structures proposées. En RMN on remarque en particulier la présence de signaux caractéristiques de protons cycliques couplés avec un hydrogène vinylique vers 4 ppm, pour les pyrazolines 8, 9 et 12 et, dans le cas de 10, des protons cyclopropaniques à 1,75 et 2,70 ppm.



### Réactions avec l'ylure de soufre 13

Ces réactions sont résumées dans le schéma ci-dessous :



Le triène 6 réagit avec l'ylure 13 (9) en solution dans le benzène à température ambiante pour conduire quantitativement au mélange 2/1 des cyclopropanes 14 ( $J_{\alpha\beta} = 6,8$  Hz) et 15 ( $J_{\alpha\beta} = 9,2$  Hz), qui n'ont pu être séparés. Dans les mêmes conditions, 7 donne le mélange des deux isomères 16 (55 %,  $F = 131^\circ$ ,  $J_{\alpha\beta} = 6,4$  Hz) et 17 (45 %,  $F : 137^\circ$ ,  $J_{\alpha\beta} = 8,3$  Hz) ; ils sont séparés par chromatographie sur gel de silice. Par traitement avec  $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$  dans l'acétone à  $0^\circ C$ , 16 et 17 conduisent respectivement à 14 et 15.

La configuration relative du groupe diène complexé et du carbone portant l'hydrogène  $\beta$  des cyclopropanes 16 et 17 n'a pas été établie jusqu'à présent. On notera cependant qu'un seul diastéréoisomère à ce niveau est obtenu dans chaque cas (contrôle RMN). Il en était de même lors de l'addition du diazométhane sur 7. Ces différentes réactions sont donc entièrement stéréosélectives.

La réaction de 5b avec l'ylure 13, sans solvant et à température ambiante, conduit au mélange 16 + 17 (10). Différents mécanismes sont possibles pour interpréter ce résultat *a priori* surprenant mais cependant très intéressant ; en effet, il montre que la vitesse d'isomérisation des complexes 5b  $\rightleftharpoons$  7 en l'absence d'autre réactif, ne constitue pas le seul facteur limitant leur utilisation en vue d'effectuer des synthèses sélectives.

### Conclusion

Les résultats précédents indiquent qu'il est possible d'effectuer sous certaines conditions de stabilité et de réactivité, des réactions sur l'un ou l'autre des sites terminaux de triènes après protection sélective. Des travaux sont actuellement en cours afin a) d'étendre ces résultats à d'autres dipôles 1,3 et à d'autres ylures, b) de mettre à profit la stéréospécificité observée en utilisant des complexes fer tricarbonyle chiraux.

### Références et notes

- (1) M. FRANCK-NEUMANN et D. MARTINA, *Tetrahedron Lett.*, 1759 (1975). M. FRANCK-NEUMANN, F. BRION et D. MARTINA, *Tetrahedron Lett.*, 5033 (1978). M. BONADDO, C. DE MICHELI et R. GANDOLFI, *J.C.S. Perkin I*, 939 (1977).
- (2) S. DANISHEFSKY, *Acc. Chem. Res.*, 12, 66 (1979).
- (3) A.I. MEYERS, *Tetrahedron Lett.*, 1752 (1975) et réf. citées.
- (4) A. GORGUES, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 529, (1974).
- (5) "The Organic Chemistry of Iron", Vol. 1, p. 113-144, E.A. KOERNER von GUSTORF, F.W. GREVELS, I. FISCHLER, Acad. Press, N.Y., 1978.
- (6) H.W. WHITLOCK et Y.N. CHUAH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 2606 (1965). H.W. WHITLOCK, C.R. REICH et W.D. WOESSNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 2483 (1971). H.W. WHITLOCK et R.C. MARKEZICH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 5290 (1971).
- (7) 5a dans les mêmes conditions opératoires ne réagit pas.
- (8) Cette réaction semble générale avec les pyrazolines gem diactivées ; J. MARTELLI et R. GRÉE, travaux non publiés.
- (9) G.B. PAYNE, *J. Org. Chem.*, 32, 3351 (1967).
- (10) Au cours de cette réaction, on observe une dégradation importante ( $\sim 40$  %) du complexe 5b ; les cyclopropanes 16 et 17 sont les seuls produits que nous ayons pu caractériser après filtration sur gel de silice.

(Received in France 18 February 1980)