

COMPLEXATION DE LA DEHYDRO- $\beta$  IONONE PAR LE FER CARBONYLE ;  
 UN COMPLEXE INHABITUEL DE FER DICARBONYLE.

M. FRANCK-NEUMANN, M.P. HEITZ, D. MARTINA

Equipe de Recherche Associée au CNRS n° 687, Institut de Chimie  
 de l'Université Louis Pasteur, 1, rue Blaise Pascal, 67000 STRASBOURG, FRANCE.

et A. DE CIAN.

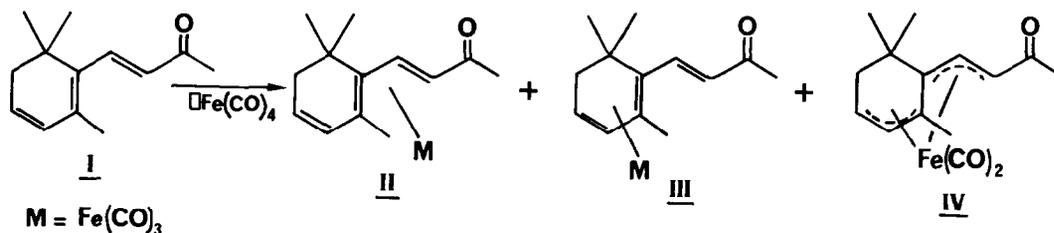
Laboratoire de Cristallographie (ERA 008), Institut Le Bel,  
 Université Louis Pasteur, 67070 STRASBOURG CEDEX, FRANCE.

*By complexation with Iron carbonyls, dehydro- $\beta$  ionone yields three different complexes, depending on the reaction conditions. The most stable of them is the unusual bis  $\pi$ -allyliron dicarbonyl complex IV whose structure was determined by X ray diffraction*

Notre intérêt pour l'utilisation en synthèse organique de complexes de fer carbonyle nous a amené à étudier la complexation de la déhydro- $\beta$ -ionone qui pouvait a priori conduire à plusieurs complexes différents de fer tricarbonyle. En effet, non seulement des possibilités d'isomérisation par complexation existent ici, comme dans le cas de la  $\beta$ -ionone elle-même (1), mais encore deux sites diéniques différents sont présents dans la molécule de départ.

En fait, si on observe bien la formation de deux complexes diéniques de fer tricarbonyle le troisième complexe formé ne résulte pas d'une isomérisation mais est un représentant très inhabituel de la classe déjà peu connue des complexes de fer dicarbonyle.

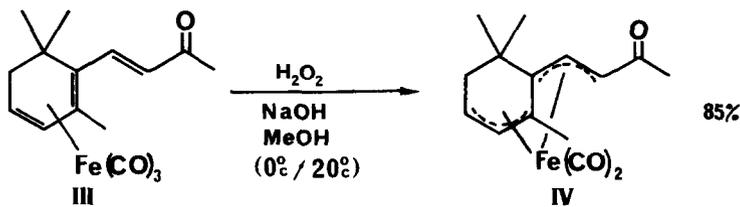
La déhydro- $\beta$ -ionone I traitée par le difer enneacarbonyle ou le fer pentacarbonyle, thermiquement, ou à l'aide d'oxyde de triméthylamine (2), conduit à des mélanges des trois complexes II, III et IV, séparables par chromatographie sur silice (3,4,5) et dont les proportions respectives varient fortement en fonction des conditions expérimentales :



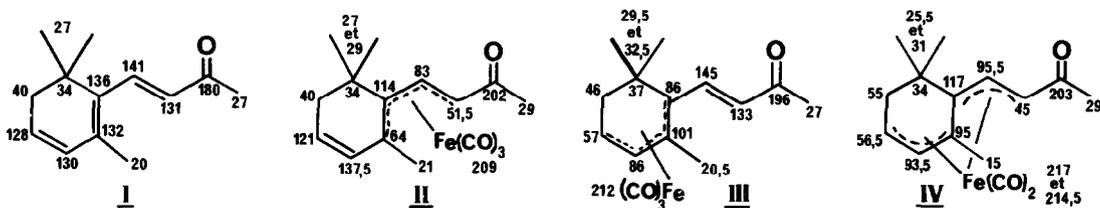
$\square$ Fe(CO) <sub>4</sub>	II isolé	III isolé	IV isolé	Rdt Global
2 éq. Fe <sub>2</sub> CO <sub>9</sub> , bz., 80° C, 24 H.	32,0 %	20,0 %	20,0 %	72,0 %
2 éq. Fe(CO) <sub>5</sub> , nBu <sub>2</sub> O, 142° C, 24 H.	4,0 %	60,0 %	17,0 %	81,0 %
2 éq. Fe(CO) <sub>5</sub> , 4 éq. Me <sub>3</sub> NO, THF, 67° C, 24 H.	75,0 %	6,0 %	2,5 %	83,5 %

Le complexe II, isolé, se transforme entièrement à 142° C dans le di-n-butylether en un mélange des complexes III et IV (proportion 1 : 2 après 24 heures). Le complexe II est donc thermodynamiquement le moins stable des trois. Ce résultat est en accord avec le comportement de complexes fer-tricarbonylés de la série du cyclooctatétrène substitué où à l'équilibre, le site diénique coordonné au métal ne porte pas les substituants carbométhoxy (6). Cette comparaison est cependant spéculative car nous sommes loin ici du cas des complexes fluctuants du cyclooctatétrène avec ses problèmes de conjugaison et de géométrie particulières. En effet, dans d'autres cas, un substituant électroattracteur semble stabiliser la coordination d'un site diénique par le fer tricarbonyle (7). La moins grande stabilité du complexe II, dont la formation est cinétiquement privilégiée a donc probablement pour origine des contraintes stériques que l'on peut attribuer, en première approximation, au groupe gem-diméthyle.

Si la détermination de structure a été relativement aisée pour les complexes II et III (3,4), il n'en allait pas de même pour le complexe IV. Une indication en faveur de la structure attribuée par la suite au complexe IV nous a été fournie par une réaction particulière du complexe III. En essayant d'oxyder ce dernier en milieu basique par le peroxyde d'hydrogène, nous n'avons pas obtenu l'époxy-cétone voulue, mais au contraire le complexe IV qui dans des conditions d'oxydation bien contrôlées (2,5 éq.  $H_2O_2$  à 30 % ; 2 éq.  $NaOH$  0,5 N ;  $MeOH$ , 0° C ; 1h.) peut être préparé ainsi avec un très bon rendement :



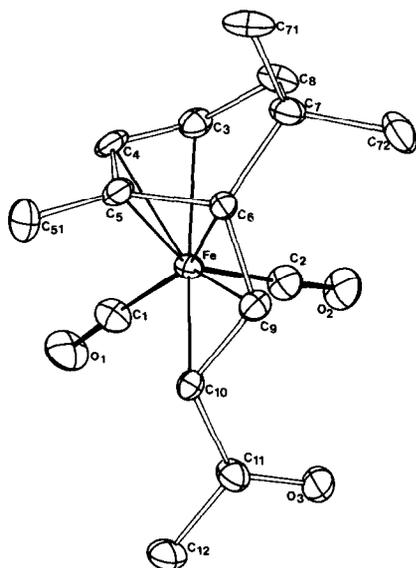
Cette transformation, jointe à l'examen comparé des spectres de RMN du  $^{13}C$  de la déhydro- $\beta$  ionone et de ses trois complexes, nous a conduit à envisager la structure IV pour le dernier d'entre eux :



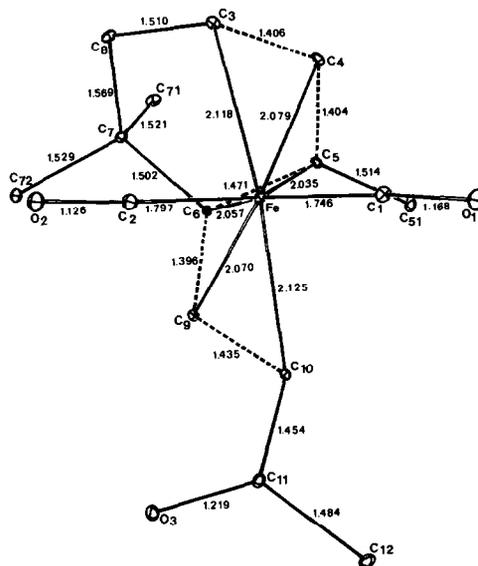
Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au TMS en solution dans  $C_6D_6$ . Ils sont attribués après découplage sélectif avec effet NOE.

Ces spectres qui permettent de très bien distinguer l'influence de la coordination sur chaque atome de carbone concerné par suite de l'important blindage qu'elle entraîne montrent qu'elle s'étend sur l'ensemble des 6 carbones  $sp^2$  dans le cas du complexe IV. De plus à 30° C, les trois ligands CO ne conduisent qu'à un seul signal pour les complexes II et III en accord avec le comportement général des complexes de  $Fe(CO)_3$  (8) alors que les 2 ligands CO du complexe IV donnent lieu à deux signaux. Ils sont donc dans un environnement différent, sans phénomène d'échange rapide.

La structure du complexe IV a finalement été déterminée sans ambiguïté par analyse cristallographique (9,10).



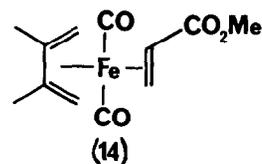
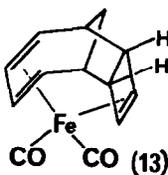
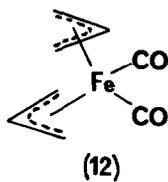
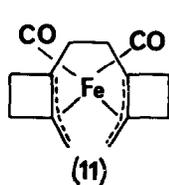
Représentation de la molécule (ORTEP) et nomenclature des atomes.



Vue de la molécule suivant l'axe Fe-milieu de C<sub>1</sub>.C<sub>2</sub>.

L'angle formé par les deux plans moyens C<sub>3</sub>C<sub>4</sub>C<sub>5</sub>C<sub>6</sub> et C<sub>5</sub>C<sub>6</sub>C<sub>9</sub>C<sub>10</sub> est de 67,7°.

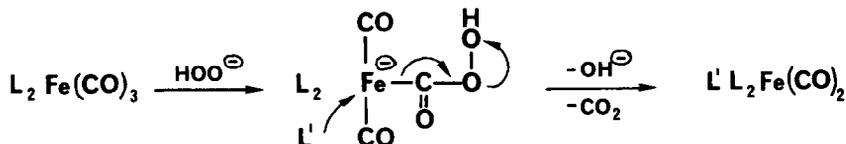
Le complexe IV est donc bien un complexe de fer-dicarbonyl où le métal est lié de façon coordinative à six atomes de carbone que l'on peut considérer comme un ensemble triénique ou comme deux groupes allyliques arrangés en S. Il s'agit donc d'un nouveau type de complexe stable du fer, car à notre connaissance, les seuls complexes où un fer-dicarbonyl est coordonné à un système insaturé de six atomes de carbone sont des complexes à deux ligands  $\pi$ -allyliques, soit séparés par une chaîne carbonée saturée (11), soit appartenant à deux molécules distinctes (12) ou encore des complexes liant coordinativement au fer un ligand diénique et un ligand monooléfinique séparés (13,14).



Remarquons que tous ces complexes sont obtenus à partir de deux molécules organiques qui se retrouvent au sein d'un même complexe de coordination. Dans notre cas, au contraire, la molécule organique qui fonctionne comme ligand à 6 électrons est déjà un système triénique au départ.

Les systèmes triéniques plus simples ne semblent cependant pas conduire aussi facilement à ce nouveau type de complexe ainsi que quelques essais préliminaires nous ont permis de le constater. La déhydro- $\beta$ -ionone semble donc être une molécule particulière.

Au cours de la réaction d'oxydation du complexe III, un ligand carbonylé a été oxydé de préférence à la double liaison électrophile, la lacune ainsi créée étant immédiatement comblée par coordination avec une autre double liaison C = C :



La répétition d'un tel processus peut entraîner la décomplexation complète avec libération du ligand organique inchangé. Ceci a effectivement lieu, conduisant à une nouvelle méthode générale de décomplexation au moins aussi douce que celles connues, et nettement moins onéreuse (communication suivante).

#### REFERENCES :

- 1.) M. CAIS, N. MAOZ, J. Organomet. Chem. 5, 370 (1966).
- 2.) Y. SHVO, E. HAZUM, J. C. S., Chem. Comm., 829 (1975).
- 3.) Complexe II :  $C_{16}H_{18}FeO_4$ , cristaux jaunes  $F = 54^\circ C$ . RMN : (60MHz,  $CDCl_3/TMS$ ) :  $\delta = 1,27$  (3H, s) ;  $1,31$  (3H, s) ;  $1,42$  (3H, s) ;  $2,00$  (2H, m) ;  $2,18$  (3H, s) ;  $2,43$  (1H, d,  $J = 8,5$  Hz) ;  $5,45 - 5,87$  (2H, m) ;  $5,87$  (1H, d,  $J = 8,5$  Hz). IR ( $CCl_4$ ) : 2040, 1980, 1970, 1675  $cm^{-1}$ . UV (EtOH) : épaulement à 300 nm ( $\xi$  6600) ;  $\lambda$  max. = 267 nm ( $\xi$  13000).
- 4.) Complexe III :  $C_{16}H_{18}FeO_4$ , cristaux jaunes  $F = 39^\circ C$ . RMN (60 MHz,  $CDCl_3/TMS$ ) :  $\delta$  : 0,95 (3H, s) ; 1,02 (3H, s) ; 1,79 (2H, m) ; 2,25 (3H, s) ; 2,96 (1H, m) ; 5,18 (1H, d,  $J = 6,5$  Hz) ; 6,19 (1H, d,  $J = 16$  Hz) ; 7,12 (1H, d,  $J = 16$  Hz). IR ( $CCl_4$ ) : 2040, 1980, 1967, 1675, 1610  $cm^{-1}$ . UV (EtOH) : épaulement à 283 nm ( $\xi$  6400).
- 5.) Complexe IV :  $C_{15}H_{18}FeO_3$ , cristaux jaune  $F = 98^\circ C$ . RMN (200 MHz,  $C_2D_2/TMS$ ) :  $\delta = 0,72$  (3H, s) ; 0,84 (3H, s) ; 1,12 (3H, s) ; 2,06 (2H, m) ; 2,23 (3H, s) ; 2,66 (1H, d,  $J = 8$  Hz) ; 3,14 (1H, ddd,  $J = 6,5$  Hz, 3 Hz et 3 Hz) ; 4,71 (1H, d,  $J = 6,5$  Hz) ; 6,21 (1H, d,  $J = 8$  Hz). IR ( $CCl_4$ ) : 2000, 1945, 1670  $cm^{-1}$ . UV (EtOH) :  $\lambda$  max. = 321 nm ( $\xi = 3750$ ) et  $\lambda$  max. = 258 nm ( $\xi = 9800$ ). MS : 302 ( $M^+$ ) ; 274 ; 246 ; 190.
- 6.) R. GRUBBS, R. BRESLOW, R. HERBER, S.J. LIPPARD, J. Amer. Chem. Soc., 89, 6864 (1967).
- 7.) A.J. BIRCH, H. FITTON, J. Chem. Soc. (C) 1966, 2060. H.W. WHITLOCK Jr., C. REICH, W.D. WOESSNER, J. Amer. Chem. Soc., 93, 2483 (1971).
- 8.) L. KRUCZINSKI, J. TAKATS, J. Amer. Chem. Soc., 96, 932 (1974).
- 9.) Le complexe  $C_{15}H_{18}FeO_3$  cristallise dans le système orthorhombique :  $a = 16,795$  (8),  $b = 13,979$  (6),  $c = 6,229$  (3) Å,  $V = 1462$  Å<sup>3</sup> ; le groupe spatial est  $P2_12_1$ . La densité calculée pour quatre molécules par maille est de 1,37  $g/cm^3$ . Les intensités ont été mesurées ( $4^\circ < \theta < 57^\circ$ ) à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips P.W. 1100 à la longueur d'onde du cuivre. 975 réflexions indépendantes ont été conservées répondant au critère :  $I > 3\sigma(I)$ . Tous les atomes autres que les atomes d'hydrogène, ont été affinés avec des facteurs de température anisotropes. Après introduction des atomes d'hydrogène les facteurs R et  $R_w$  sont respectivement égaux à 0,067 et 0,087.
- 10.) Les tables des coordonnées atomiques, des facteurs de température, les valeurs des  $F_{obs}$  et  $F_{cal}$ . ainsi que les valeurs des distances et des angles ont été déposées au "Cambridge Crystallographic Data Center".
- 11.) R.B. KING, C.A. HARMON, J. Amer. Chem. Soc., 98, 2409 (1976).
- 12.) A.N. NESMEYANOV, I.I. KRISTSKAYA, Yu. A. USTYNYUK, E.I. FEDIN, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 176, 341 (1967). Engl. Ed., 176, 808 (1967). A.N. NESMEYANOV, Yu. A. USTYNYUK, I.I. KRISTSKAYA, G.A. SHCHEMBELOV, J. Organomet. Chem., 14, 395 (1968).
- 13.) F.W. GREVELS, K. SCHNEIDER, Angew. Chem. 93, 417 (1981) ; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 20, 410 (1981).
- 14.) J.S. WARD, R. PETTIT J. Amer. Chem. Soc., 93, 262 (1971).

Nous remercions la Société Hoffmann-La Roche (Bâle) qui nous a donné la déhydro- $\beta$ -ionone

et la B.A.S.F. Ludwigshafen pour les dons de ferpentacarbonyle.

(Received in France 31 January 1983)