

COMPLEXES DE TRIALKYLSILYL-2 BUTADIENES FER-TRICARBONYLE :

REACTIONS DE TYPE FRIEDEL-CRAFTS,

DOUBLE ACYLATION D'UNE MEME UNITE DIENIQUE.

M. FRANCK-NEUMANN, M. SEDRATI, M. MOKHI

Unité Associée au CNRS n°466, Institut de Chimie de l'Université
Louis Pasteur 1, rue Blaise Pascal 67008 - Strasbourg (France).

Friedel-Crafts acylation of 2-silylated butadiene iron tricarbonyl complexes leads to terminal endo substituted diene complexes. After endo-exo isomerization, a second endo acylation occurs at the unsubstituted terminal carbon, thus allowing the unprecedented 1,4-diacylation of the same complexed diene unit.

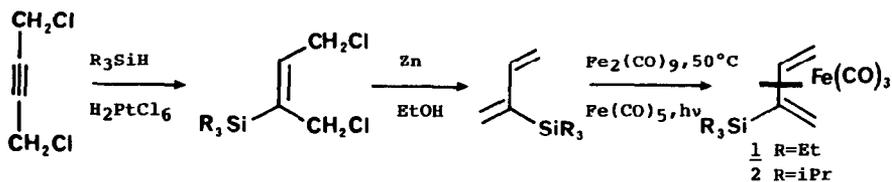
L'acylation en position terminale de complexes fer-tricarbonylés du butadiène ou de diènes conjugués alkylés ou arylés est une réaction bien connue (1). Les chlorures d'acides conduisent ainsi stéréospécifiquement en présence de chlorure d'aluminium à des complexes endo-acylés qui peuvent ensuite être isomérisés en complexes exo-acylés (2). La régiochimie de cette substitution électrophile semble dépendre assez peu des substituants en position médiane comme le montre l'acétylation du complexe d'isoprène (rapport endo-4/endo-1 \sim 2), et de façon générale la cinétique de la réaction est assez peu influencée par la présence de substituants alkyles ou aryles (1). Deux faits se dégagent cependant nettement de ces études : c'est toujours l'extrémité non substituée du diène complexé qui est acylée (3) et il semble que l'introduction d'un groupe acétyle désactive totalement le complexe pour une seconde acylation (1).

Il est par ailleurs difficile d'acyler les diènes conjugués eux-mêmes (4), mais ceci devient possible par ipso-substitution au niveau d'un substituant silylé, comme le montre du moins la formylation directe de triméthylsilyl-1 butadiènes (5).

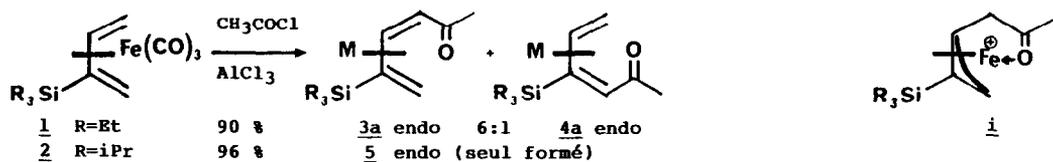
Dans ce contexte nous avons cherché à savoir comment allaient réagir en Friedel-Crafts les complexes fer-tricarbonylés de diènes à substituants silylés. Nous décrivons ici nos résultats au départ de complexes de trialkylsilyl-2 butadiènes, les complexes de diènes à substituants silylés en position 1 faisant l'objet d'une étude séparée.

Le complexe du triéthylsilyl-2 butadiène 1 est quasi quantitativement obtenu en faisant réagir dans le benzène le diène (6), soit avec le difer-
neacarbonyle (98 % après chromatographie sur SiO₂), soit avec le

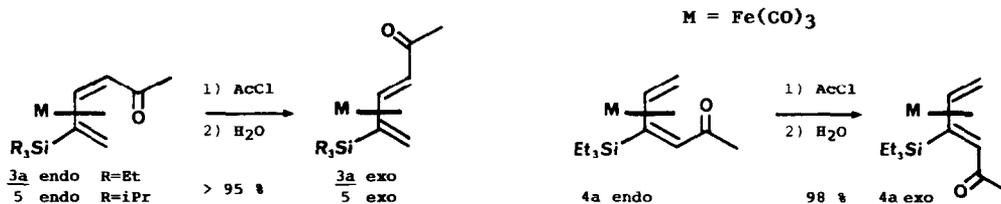
fer-pentacarbonyle sous irradiation ultra-violette (> 95 %). Le complexe 2 est obtenu de la même façon au départ du tri-isopropylsilane (hydrosilylation 50 %, déshalogénéation 81 %, complexation 87 %) :



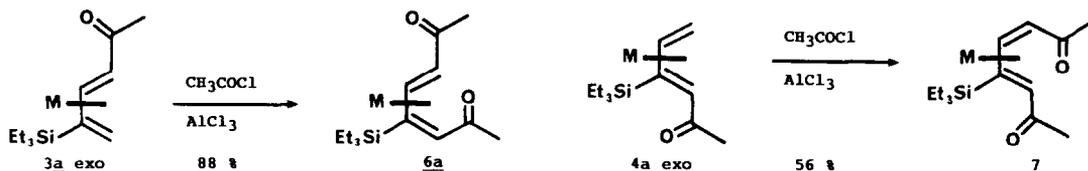
Le complexe 1, traité par le réactif de Perrier (chlorure d'acétyle/chlorure d'aluminium 1:1) en léger excès (20 %) dans le chlorure de méthylène (0° - 20°C, 30 min) conduit, après hydrolyse, au mélange des complexes 3a et 4a (6:1) isolés globalement avec 90 % de rendement. Ces deux produits, qui ne sont séparables que par chromatographie liquide sous pression (SiO₂ / hexane à 8 % d'acétate d'éthyle) sont des complexes toujours silylés, stéréospécifiquement endo-acylés aux positions terminales (δ H terminaux > 1.5 ppm). Il n'y a donc pas eu d'ipso-substitution. La prédominance très nette pour l'acylation en position 4 par rapport à l'acylation en 1, si on la compare au cas du complexe d'isoprène, peut être mise au compte d'influences stériques ou électroniques venant du substituant silylé. En effet la stabilisation par effet β du silicium (7) ne peut intervenir efficacement ici qu'au niveau du complexe cationique intermédiaire i correspondant au complexe 3a effectivement majeur. Toujours est-il que le remplacement des groupes éthyles par des groupes isopropyles (complexe 2) rend l'acylation régiospécifique puisque le complexe 5 endo, seul formé, est alors isolé quantitativement.



Les complexes 3a, 4a et 5 sont isolés sous la seule forme endo après hydrolyse des mélanges réactionnels à l'eau glacée. Ils sont cependant rapidement et quasi-quantitativement isomérisés en complexes exo-acylés (δ 1^{er} H endo < 0.8 ppm) par simple dissolution dans le chlorure d'acétyle à 20° C suivie de dilution à l'eau glacée et extraction à l'éther (8) :

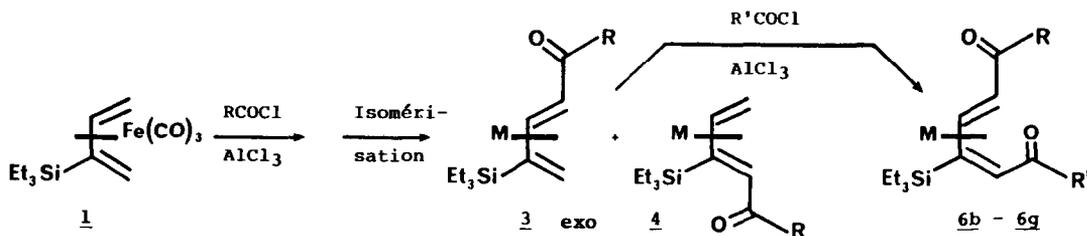


Comme la littérature mentionne explicitement la totale inertie de l'acétyl-1 butadiène fer-tricarbonyle vis-à-vis d'une deuxième acylation (1), mais que les complexes exo-acylés 3a et 4a portent encore un substituant silylé éventuellement activant, nous les avons soumis une nouvelle fois aux conditions de la réaction de Friedel-Crafts. En utilisant des proportions bien déterminées de réactifs (complexe / chlorure d'acétyle / chlorure d'aluminium 1:2:3) et des temps de réaction assez longs (~ 15 h. à 20°C), on constate effectivement qu'une deuxième acylation a lieu (9) mais *il ne s'agit toujours pas d'une ipso-substitution* (complexes 6a et 7 (10)) :



Nous sommes donc ici, à notre connaissance, en présence du premier cas de "double acylation" d'un complexe diénique de fer-tricarbonyle (11).

Pour vérifier la généralité de cette possibilité d'introduction successive de deux groupes acyles aux extrémités du système diénique, nous avons fait varier la nature des chlorures d'acides utilisés ; la deuxième acylation ne portant toutefois que sur les complexes monoacylés majeurs de type 3 exo :



#	R	Acylation Rdt. isolé ¹	Isoméris. Rdt. isolé ²	Monoacyl. exo	R'	Bis-acylation Rdt : isolé ³
1	Me	90 %	95 %	<u>3a</u> 6.0 : 1 <u>4a</u>	iPr	<u>6b</u> 50 %
2	Me	90 %	95 %	<u>3a</u> 6.0 : 1 <u>4a</u>	(CH ₂) ₄ CO ₂ Me	<u>6c</u> 76 %
3	iPr	89 %	96 %	<u>3b</u> 6.2 : 1 <u>4b</u>	Me	<u>6d</u> 40 %
4	tBu	92 %	73 %	<u>3c</u> 7.0 : 1 <u>4c</u>	Me	<u>6e</u> 32 %
5	∅	91 %	68 %	<u>3d</u> 2.7 : 1 <u>4d</u>	Me	<u>6f</u> 55 %
6	(CH ₂) ₇ CO ₂ Me	92 %	90 %	<u>3e</u> 8.0 : 1 <u>4e</u>	Et	<u>6g</u> 90 %

¹ : ~ 1 h. entre 0° et 20°C sauf pour essai 4 ($-78^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$) ; excès (RCOCl + AlCl₃) / 1 ~ 2 fois sauf pour essais 1 et 2 (1.2 fois) ; proportion AlCl₃ / RCOCl = 1 sauf pour essai 6 (=2)

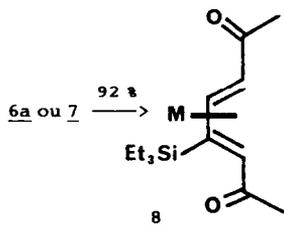
² : par AcCl, 30 min. à 20°C sauf pour essai 6 (MeONa / MeOH 20°C 15 h.)

³ : ~ 20 h. à 20°C rapport 1 / R'COCl / AlCl₃ $\sim 1:2:4$ sauf pour essai 1 (1:4:8).

La réaction de bis-acylation de complexes de type 1 est donc générale, les rendements étant cependant affectés par le degré d'encombrement des chlorures d'acides utilisés pour la deuxième mais aussi la première acylation (12).

REFERENCES ET NOTES

- 1) R.E. GRAF, C.P. LILLYA, J. Organomet. Chem., 166, 53 (1979) et références citées.
- 2) E.O. GREAVES, C.R. KNOX, P.L. PAUSON, J.C.S. Chem. Comm., 1969, 1124, R.E. GRAF, C.P. LILLYA, J. Organomet. Chem., 122, 377 (1976).
- 3) Le complexe du trans-trans hexadiène-2,4 n'est lui-même acylé que très lentement et seul le complexe cationique intermédiaire a été caractérisé, le complexe neutre final n'ayant pas pu être isolé dans ce cas. E.O. GREAVES, G.R. KNOX, P.L. PAUSON, S. TOMA, G.A. SIM, D.I. WOODHOUSE, J.C.S. Chem. Comm., 1974, 257.
- 4) Par suite de la polymérisation cationique dans ces conditions : C.D. NENITZESCU, A.T. BALABAN dans "Friedel-Crafts and Related reactions", Editeur G.A. OLAH, Vol. III, 2ème partie pg 1033 (Interscience, New York, 1964). Cf. cependant pour un exemple d'acylation directe : B. NADER, R.W. FRANCK, S.M. WEINREB, J. Amer. Chem. Soc., 102, 1153 (1980).
- 5) K. YAMAMOTO, M. OHTA, J. TSUJI, Chem. Lett., 1979, 713.
- 6) D.G. BATT, B. GANEM, Tetrahedron Letters, 1978, 3323.
- 7) Cf. E. COLVIN, "Silicon in Organic Synthesis" Butterworths, London, 1981.
- 8) Selon une méthode découverte fortuitement au Laboratoire par D. MARTINA et F. BRION lors de l'acétylation du diméthyl-2,3 butadiène fer-tricarbonyle. Signalons que les complexes exo-acylés de type 3 et 4 sont facilement séparables par chromatographie sur SiO₂ au contraire des isomères endo correspondants.
- 9) Dans les mêmes conditions le complexe triisopropylsilylé 5 exo ne réagit toutefois plus et est récupéré inchangé.
- 10) 6a et 7 : C₁₇H₂₄FeO₅Si ; IR(CCl₄) : ν(C=O) 1995, 2005 et 2065 cm⁻¹ ; RMN(CDCl₃/TMS 200 MHz) : δ SiEt₃ entre 0.8 et 1.1 ppm (15H)
6a : ν(C=O) 1670 et 1690 cm⁻¹ ; δ = 2.18 (3H,s), 2.21 (3H,s), 2.28 (1H,d, 8.3 Hz) 3.17 (1H, s large), 5.93 (1H,dd, 8.3 et 0.9 Hz)
7 : ν(C=O) 1677 cm⁻¹ ; δ = 2.16 (3H,s), 2.25 (3H,s), 2.23 (1H,s large), 3.26 (1H,d, 6.5 Hz), 5.27 (1H,dd, 6.5 et 1.1 Hz).
- 11) Il s'agit, bien entendu, ici de deux acylations sur la même unité diénique et non de deux acylations portant sur deux sites diéniques complexés faisant partie d'une même molécule : A.A.PINKERTON, D. SCHWARZENBACH, R. GABIOND, P. VOGEL, Helv. Chim. Acta, 69, 305 (1986).
- 12) Dans le cas de dérivés encombrés, le rendement chute, mais l'étude détaillée montre que la 2ème acylation est alors incomplète, le rendement par rapport au produit ayant réagi demeurant excellent (ex. : 91 % pour le cas 3).
 Les complexes bis-acylés sont isolés strictement sous la forme exo-endo indiquée mais peuvent facilement être isomérisés en dérivés exo-exo correspondants (MeONa / MeOH ~ 20 h. à 20°C) : Exemple



8 : δ = 0.80-1.10 (SiEt₃, 15H), 1.24 (1H,s large), 1.78 (1H,d, 8.2 Hz), 2.18 (3H,s), 2.25 (3H,s), 5.89 (1H,dd, 8.2 et 0.9 Hz).

(Received in France 20 June 1986)