

Preliminary communication

Mécanisme de la formation de complexes η^4 -cyclohexadiène fer tricarbonyle substitués par isomérisation de dérivés vinyl-4 cyclohexéniques

J. Rodriguez, P. Brun et B. Waegell

Laboratoire de Stéréochimie associé au CNRS. Université d'Aix-Marseille, Avenue Escadrille Normandie Niemen, Boîte 532, 13397 Marseille Cédex 13 (France)

(Reçu le 1er juin 1987)

Abstract

Using 4-vinylcyclohexenes with electron-donating or -withdrawing substituents on the exocyclic double bond, we could show that the thermal isomerisation process leading to η^4 -cyclohexadiene tricarbonyliron complexes involves η^2 -intermediates formed by successive 1,3-hydrogen shifts. The formation of the η^4 -1,4-cyclohexadienetricarbonyliron complex can be excluded.

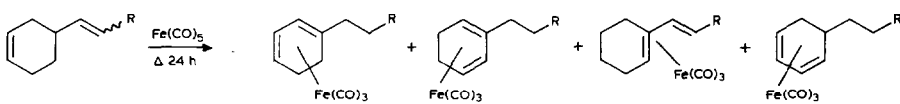
Le fer pentacarbonyle utilisé en quantités catalytiques isomérisé les monooléfines [1] suivant un mécanisme de migration 1,3 d'hydrogène qui a clairement été mis en évidence dans le cas des alcools allyliques [2] et des monooléfines non fonctionnalisées [3]. Ce mécanisme qui fait intervenir des espèces π -allyl hydrogéné fer tricarbonylées, est également admis et démontré pour l'isomérisation des diènes-1,4 avec formation de complexes η^4 -diène-1,3 fer tricarbonyle [4]. Ce processus constitue une réaction non catalytique d'importance synthétique [5]. En ce qui concerne la série vinyl-4 cyclohexénique, le mécanisme de formation des complexes diéniques est l'objet de controverses [6].

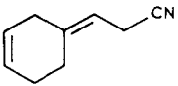
Nametkine et al. [6] décrivent la formation de l'éthyl-1 et -2 η^4 -cyclohexadiène-1,3 fer tricarbonyle **2** et **3** dans un rapport 3/1 à partir du vinyl-4 cyclohexène **1** et expliquent leur formation en se basant essentiellement sur les stabilités comparées des diènes non complexés. Cette approche est infirmée par les travaux de Kiji et al. [7]. Par ailleurs nous avons récemment rapporté [8] que l'isomérisation de **1** conduit à des résultats opposés à ceux rapportés par McArdle et al. [9].

Nous présentons ici nos travaux sur l'isomérisation thermique de dérivés vinyl-4 cyclohexéniques. Lorsqu'on chauffe une solution de vinyl-4 cyclohexène **1** et de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ au reflux du $(n\text{-Bu})_2\text{O}$ pendant 24 h, on observe la formation de trois complexes diéniques isomères **2**, **3** et **4** (Tableau entrée 1). Dans ces conditions qui

Tableau 1

Systèmes diéniques soumis à la réaction d'isomérisation thermique par le fer pentacarbonyle



Rendements (%)						
1	1 , R = H	90	2 (11.6)	3 (87.5)	4 (0.9)	6 (-)
2	1a , R = COOMe	76	2a (15)	3a (85)	4a (-)	6a (-)
3	1b , R = C ₆ H ₅	61 ^a	2b (14)	3b (58)	4b (24)	6b (-)
4	1c , R = CH ₃	61 ^a	2c (20)	3c (50)	4c (30)	6c (-)
						
5	(1d)	91	2d (20)	3d (80)	4d (-)	6d (-)

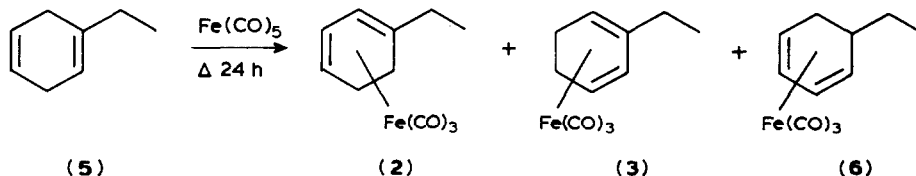
^a 70% de conversion.

sont équilibrantes [8], le composé majeur **3** est le produit thermodynamique. Dans les mêmes conditions et lorsque la double liaison exocyclique est appauvrie en électrons (entrée 2), le complexe thermodynamique **3a** se forme préférentiellement (85%).

Par ailleurs, l'éthyl-2 cyclohexadiène-1,4 (**5**) préparé à partir de l'éthylbenzène [10] conduit à **2**, **3** et **6**, dans les proportions respectives 40, 50 et 10 avec un rendement de 34% (Schéma 1) sans que l'on observe la formation du complexe exocyclique **4**.

Si on admet que la double liaison la plus pauvre en électrons se complexe sélectivement avec le fer tétracarbonyle [11] il est clair (Schéma 2) qu'on obtient préférentiellement d'abord le produit cinétique **2** qui est en équilibre dans les conditions de la réaction avec le produit thermodynamique **3** par la voie 2 [12]. Le fait que **4a** ne se forme pas (entrée 2) montre qu'il n'y a pas complexation de la double liaison endocyclique, relativement plus riche en électrons, qui conduirait à **4a** par la voie 1. Enfin, comme on n'observe pas la formation de complexes du type **6** on peut exclure le passage par la voie 3 au niveau de l'intermédiaire A. Cette voie 3 impliquerait nécessairement un intermédiaire du type **7** (qui comme nous l'avons montré plus haut, Schéma 1, donnerait un mélange de **2**, **3** et **6**).

Avec le nitrile **1d** [13 *] où la double liaison exocyclique est moins pauvre en électrons (entrée 5), puisque non conjuguée, le processus d'isomérisation est sembla-

Schéma 1. Réaction entre l'éthyl-2 cyclohexadiène-1,4 (**5**) et le fer pentacarbonyle.

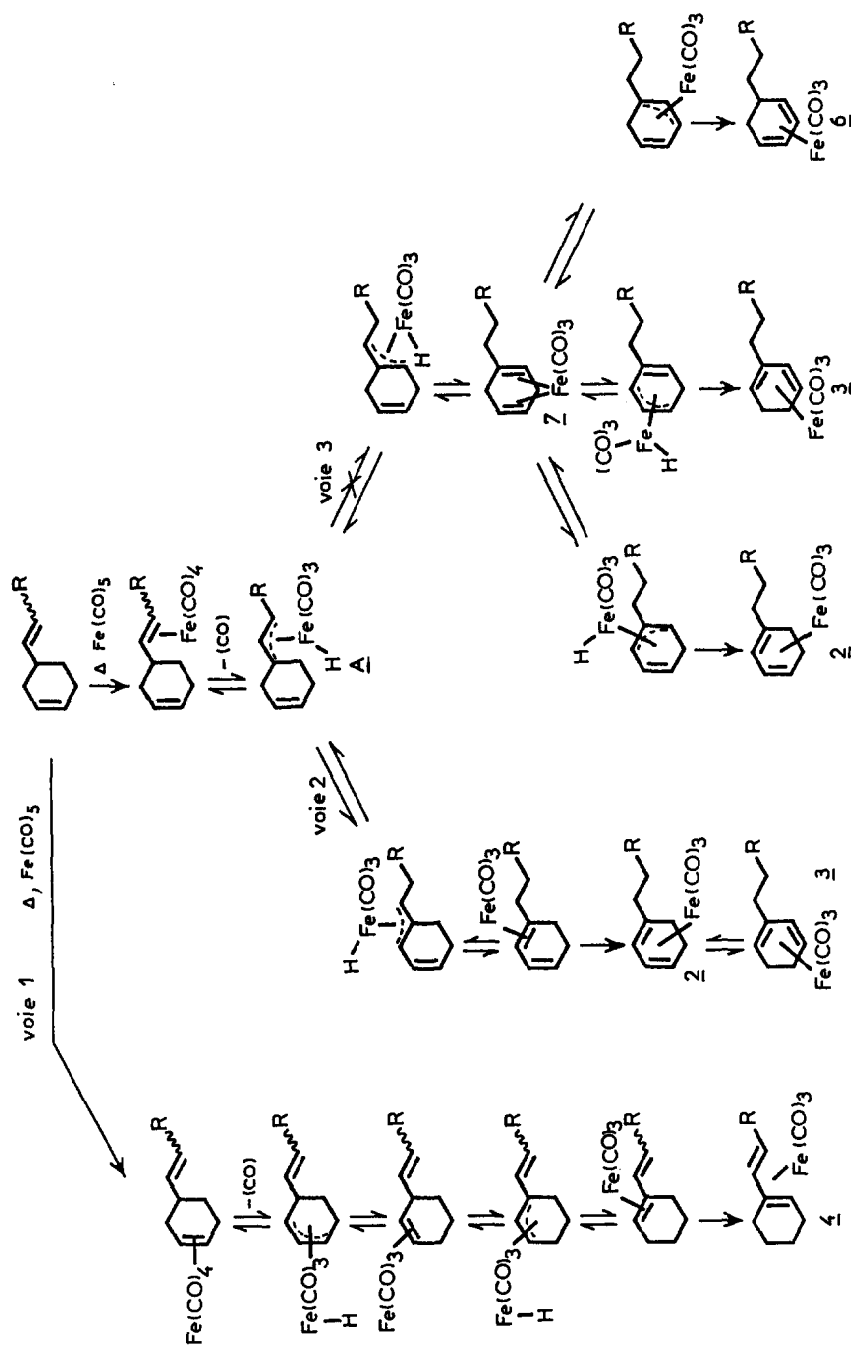


Schéma 2. Mécanisme général de l'isomérisation thermique des systèmes vinyl-4 cyclohexéniques par le fer pentacarbonyle.

ble à celui décrit précédemment et on n'observe pas de dérivés du type 4. Ici encore il n'y a pas formation de complexe de type 6. Le processus d'isomérisation suit donc exclusivement la voie 2.

Avec les composés **1b** et **1c** (entrées 3 et 4), on dispose d'une double liaison exocyclique enrichie en électrons. Dans la logique de ce qui a été discuté précédemment, la double liaison endocyclique est maintenant relativement plus pauvre en électrons. Le processus d'isomérisation par la voie 1 devient donc compétitif ce qui fait qu'on observe la formation de quantités significatives de **4b** et **4c**. Il n'en reste pas moins que la voie 2 continue à être suivie comme le montre la formation, dans des proportions moindres, des produits cinétiques **2b** et **2c** ainsi que des produits thermodynamiques **3b** et **3c**. Ici encore des complexes du type **6b** ou **6c** ne sont pas formés, on peut exclure l'intervention d'un intermédiaire 7 (Schéma 2, voie 3).

L'absence de ce type d'intermédiaires 7 dans les réactions d'isomérisation des systèmes vinyl-4 cyclohexéniques [14 *] confirme le mécanisme d'isomérisation démontré par Aumann et Brookhart [15] pour l'équilibration thermique de complexes diéniques. Le seul mécanisme possible (présenté dans le Schéma 2) est celui où n'interviennent que des complexes du type η^2 . L'isomérisation se fait alors par une succession de migrations 1,3 d'hydrogène.

En conclusion le fait de disposer de substrats vinyl-4 cyclohexéniques, ayant des doubles liaisons exocycliques soit enrichies en électrons (**1b**, **1c**) soit appauvries en électrons (**1a**) nous a permis de jouer sur une certaine sélectivité de complexation par le $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Il a ainsi été possible de démontrer que seuls intervenaient des complexes η^2 dans les processus d'isomérisation empruntant soit la voie 1 soit la voie 2 qui font intervenir une succession de migrations 1,3. Nos résultats permettent d'exclure l'intermédiaire 7.

Bibliographie

- 1 T.A. Manuel, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 3941.
- 2 W.T. Hendrix, F.G. Cowherd et J.L. Von Rosenberg, *Chem. Comm.*, (1968) 97; F.G. Cowherd et J.L. von Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2157.
- 3 C.P. Casey et C.R. Cyr, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 2248.
- 4 H. Alper, P.C. Leport et S. Wolfe, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7553.
- 5 S.G. Davies, dans *Organotransition metal chemistry: Applications to Organic Synthesis*, Organic Chemistry series, Vol. 2, Pergamon Press, 1984.
- 6 N.S. Nametkine, V.D. Tyurine, A.I. Nekhaev, V.I. Ivanov et F.S. Bayaouova, *J. Organomet. Chem.*, 107 (1976) 377.
- 7 J. Kiji et M. Iwamoto, *Bull. Soc. Chim. Japan*, 41 (1968) 1483.
- 8 J. Rodriguez, P. Brun et B. Waegell, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 835.
- 9 P. McArdle et T. Higgins, *Inorg. Chim. Acta*, 30 (1978) L303.
- 10 R.A. Bentoser, M.L. Borrous, J.J. Hazdra et F.M. Kaiser, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 1094.
- 11 E. Weiss, K. Stark, J.E. Lancaster, M.D. Murdoch, *Helv. Chim. Acta*, 46 (1963) 288.
- 12 T.H. Whitesides et J.P. Neilan, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5811; 98 (1976) 63.
- 13 Préparé selon la méthode de C. Whyte et A.C. Cope, *J. Am. Chem. Soc.*, (1943) 2002.
- 14 Un intermédiaire η^4 -diène-1,4 $\text{Fe}(\text{CO})_3$ a été postulé par Alper [4] et mis en évidence récemment lors de l'isomérisation du cyclohexadiène-1,4 par le bis(η^2 -cis-cyclooctène) fer tricarbonyle. H. Flekner, F.W. Grevels et D. Hess, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 2027.
- 15 K.J. Karel, M. Brookhart et R. Aumann, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2695.

* Les numéros de référence pourvus d'un astérisque réfèrent aux notes explicatives dans la liste bibliographique.