

Preliminary communication

ACTIVATION D'AGENTS REDUCTEURS "REDUCTEURS COMPLEXES"

III*. PREPARATION DE METAUX CARBONYLES SOUS PRESSION NORMALE EN MILIEU APROTIQUE; CARBONYLATION DE DERIVES HALOGENES

B. LOUBINOX, B. FIXARI, J.J. BRUNET et P. CAUBERE*

Laboratoire de Chimie Organique I. Equipe de Recherche Associée au CNRS No. 476, Université de Nancy I, Case Officielle 140, 54037 Nancy Cédex (France)

(Reçu le 19 octobre 1975)

Summary

At atmospheric pressure, carbon monoxide reacts with "complex reducing agents" to give metal carbonyl compounds. With this type of complex generated from $\text{Co}(\text{OAc})_2$, carbonylation of aromatic halogen compounds is easily achieved. FeCl_3 and $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ also lead to metal carbonyl compounds and carbonylations.

Nous avons montré [1] que l'hydrure de sodium activé par le tertioamylate de sodium: NaH-t-AmONa [2] réagit avec les sels de métaux de transition pour conduire à des réactifs que nous avons dénommés "réducteurs complexes". Les réactions réalisées avec ces derniers nous ont conduits à supposer l'intervention de métaux à bas degré d'oxydation. Dans le cadre de cette hypothèse, les "réducteurs complexes" pouvaient permettre la préparation des métaux carbonylés (cf. par ex. [3]). Par ailleurs, il est connu que la présence de bases favorise fortement la carbonylation des dérivés halogénés par les métaux carbonylés [4]. Cet effet peut être attribué à la formation d'espèces anioniques [4a]. L'existence de telles entités pouvait donc être envisagée du fait de la basicité des milieux que nous utilisons.

En fait lorsque l'on additionne $\text{Co}(\text{OAc})_2$ à une suspension de NaH-t-AmONa dans le THF, selon un mode opératoire déjà décrit [1] mais dans lequel le courant d'azote est remplacé par un courant de CO, on obtient après 4 heures à 60°C, un milieu bleu-noir dont le spectre infrarouge (effectué sur un appareil Perkin—Elmer 457) présente de fortes bandes d'absorption à 2130, 2060, 2010 et 1890 cm^{-1} . Ces données montrent que nous avons engendré des métaux carbonylés qui, d'après la littérature [5] pourraient être des mélanges d'espèces

*Pour partie I et II voir réf. 1.

TABLEAU 1

$$\text{R}^1\text{C}_6\text{H}_4\text{X} + \text{"NaH-t-AmONa-Co(OAc)}_2\text{-CO"} \xrightarrow[\text{(2) H}_3\text{O}^+\text{ ou EtOH puis H}_3\text{O}^+]{\text{(1) 60-65}^\circ\text{C, THF}} \text{R}^2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOR}^3 + \text{R}^2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$$

Essais No.	(I)	(II)	(III)	(IV)	V			VI	
	X	R ¹	Temps (h)	Rdt. global (%) ^a	R ²	R ³	Rdt. (%)	R ²	Rdt. (%)
1 ^{c,d}	I	H	3	80	H	<i>t</i> -Am	6	H	74
2 ^{c,d}	Br	H	5	100	H	<i>t</i> -Am	60	H	40
3 ^{c,e}	Br	<i>p</i> -CH ₃	22	58	<i>p</i> -CH ₃	<i>t</i> -Am	21	} <i>p</i> -CH ₃	16
					<i>p</i> -CH ₃	Et	21		
4 ^{f,d}	Br	<i>p</i> -Cl	9	95	<i>p</i> -Cl	<i>t</i> -Am	55	} <i>p</i> -COOH	20
					<i>p</i> -COOAm- <i>t</i>	<i>t</i> -Am	20		
5 ^{c,e}	Br	<i>m</i> -Cl	10	95	<i>m</i> -Cl	<i>t</i> -Am	2	<i>m</i> -Cl	15
					<i>m</i> -Cl	Et	48	<i>m</i> -COOH	30
6 ^{c,e}	Br	<i>p</i> -COOEt	1	96	<i>p</i> -COOEt	<i>t</i> -Am	2	} <i>p</i> -COOEt	84
					<i>p</i> -COOEt	Et	10		
7 ^{c,e}	Cl	H	8	0					
8 ^{c,e}	Cl	<i>p</i> -COOEt	8	98	<i>p</i> -COOEt	<i>t</i> -Am	2	} <i>p</i> -COOEt	70
					<i>p</i> -COOEt	Et	26		

^aCalculés en produits isolés par rapport à I. ^bIdentifiés par leurs spectres et constantes physiques; de plus, les esters ont été saponifiés et les acides correspondants identifiés. Les dosages des esters sont effectués par RMN. ^cI:II:III:IV en mmol = 10:40:20:10. ^dHydrolyse par H₂O puis H₃O⁺. ^eHydrolyse par EtOH puis H₃O⁺. ^fI:II:III:IV en mmol = 10:20:20:10.

neutres et anioniques. Ce résultat est remarquable si l'on tient compte des données de la littérature concernant la préparation de métaux carbonyles en milieu aprotique [3, 6]. L'addition de dérivés halogénés aromatiques aux réactifs ainsi obtenus permet de réaliser les réactions de carbonylation dont les résultats sont réunis dans le Tableau 1.

Si l'on compare les conditions douces que nous avons utilisées à celles que nécessitent généralement les carbonylations de dérivés halogénés aromatiques [3c, 4, 7] il apparaît que nos réactifs possèdent des qualités remarquables.

Pour l'instant, nous n'avons pas cherché à déterminer les conditions optima. Cependant, les essais no. 4 et 5 montrent que par rapport au métal mis en oeuvre, les rendements en carbonylation sont de l'ordre de 150%; nous poursuivons nos recherches dans le but de rendre ces réactions véritablement catalytiques.

Les résultats que nous avons obtenus montrent que les condensations sont fortement favorisées par les groupements attracteurs. (Comparer par exemple les essais no. 2, 3, 6 ou no. 7 et 8). Ceci pourrait être en faveur de l'intervention d'une espèce carbonylée anionique selon un mécanisme rappelant celui des substitutions nucléophiles aromatiques [3c]. L'obtention d'un mélange d'ester et d'acide après hydrolyse peut être aisément interprétée par l'intervention d'un acyl-cobalt partiellement attaqué par *t*-AmONa dans le milieu et partiellement hydrolysé lors du traitement final du milieu réactionnel [3, 4]. Cette hypothèse est renforcée par les deux observations suivantes: (a) l'addition de EtOH avant hydrolyse conduit à la formation de R²C₆H₄COOEt (cf. essais no. 3, 5 à 8) et (b) l'addition de Et₂NH au milieu réactionnel avant la condensation du dérivé halogéné, permet d'isoler R²C₆H₄CONEt₂ parmi les produits formés. Il est à souligner que ces réactions permettent d'envisager la condensation majoritaire d'un nucléophile autre que l'alcoolate présent dans le milieu.

Les carbonylations décrites ci-dessus avec le cobalt, semblent générales.

Ainsi le bromo-1 naphthalène traité dans des conditions semblables, conduit à l'acide α -naphthoïque et à l'ester t-amylïque correspondant avec des rendements respectifs de 25 et 50%. A côté de ces produits, on observe la formation de naphthalène provenant de la réduction du dérivé halogéné de départ; cette réaction parasite est par ailleurs classique [4b].

Enfin, il nous a paru intéressant de vérifier rapidement que notre nouvelle méthode de préparation de métaux carbonyles est générale.

Pour cela, nous avons choisi les deux métaux de la même famille que le cobalt, à savoir Ni et Fe dont les dérivés carbonylés sont utiles en synthèse (cf. par exemple [3c, 6, 7, 8]).

Lorsque l'on soumet FeCl_3 et $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ à la réduction carbonylante décrite pour le cobalt, on obtient des réactifs brun-noir dont les spectres infrarouge présentent des bandes d'absorption vers 1930 et 1800 cm^{-1} pour Fe, vers 1940 cm^{-1} pour Ni. Ces résultats sont en accord avec la formation d'espèces carbonylées [4b, 5a]. De plus, l'addition de bromo-1 dodécane aux milieux ainsi obtenus nous a permis d'isoler après traitements habituels, de l'acide tridécanoïque.

Conclusion

Il résulte de ces données préliminaires que les "réducteurs complexes" constituent des systèmes intéressants pour la préparation de métaux carbonyles sous pression normale. La nature du milieu dans lequel ces réactifs sont formés semble leur conférer une réactivité assez particulière dans les réactions de carbonylation. La généralisation de ces premiers résultats ainsi que la détermination de la nature des entités formées feront l'objet de prochaines publications.

Remerciements

Deux d'entre nous (B.F. et J.J.B.) remercient le Centre National de la Recherche Scientifique pour son support financier. Nous remercions Monsieur Bourguignon qui a effectué les spectres RMN ainsi que Monsieur Dorme et ses collaborateurs (Laboratoire de Microanalyse, Paris VI) qui ont effectué les analyses.

Bibliographie

- 1 G. Guillaumet, L. Mordenti et P. Caubère, *J. Organometal. Chem.*, 92 (1975) 43; G. Guillaumet, L. Mordenti et P. Caubère, *ibid.*, 102 (1976) 353.
- 2 J. Moreau et P. Caubère, *Tetrahedron*, 27 (1971) 5741 et réf. citées.
- 3 (a) I. Wender et P. Pino, *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, Interscience, New York, 1968; (b) M. Orchin et W. Rupilius, *Catalysis Rev.*, 6 (1972) 85; (c) L. Cassar, G.P. Chiusoli et F. Guerrieri, *Synthesis*, (1973) 509.
- 4 (a) E.J. Corey et L.S. Hegedus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1233 et réf. citées; (b) M. Nakayama et T. Mizoroki, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44 (1971) 508.
- 5 (a) C.J. Collins et J.B. Christie, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 1254; (b) W.F. Edgell, M.T. Yang et N. Koizumi, *ibid.*, 87 (1965) 2563; (c) D.F. Shriver, *Accounts Chem. Res.*, 3 (1970) 231; G. Bor et K. Noack, *J. Organometal. Chem.*, 64 (1974) 367; (e) G. Bor, *ibid.*, 94 (1965) 181.
- 6 J.E. Ellis, *J. Organometal. Chem.*, 86 (1975) 1.
- 7 R.B. King, *Accounts Chem. Res.*, 3 (1970) 417.
- 8 M. Ryang et S. Tsutsumi, *Synthesis*, (1971) 55.