

Journal of Organometallic Chemistry, 113 (1976) 107- 113
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

CATALYSE PAR MANGANESE(II)

II *. REDUCTION DES HALOGENURES VINyliQUES ET ARYLIQUES PAR LES ORGANOMAGNESIENS EN PRESENCE DE MANGANESE(II)

G. CAHIEZ, D. BERNARD et J.F. NORMANT

Laboratoire de Chimie des Organoclements et de Synthèse Organique, LA 239, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05 (France)

(Reçu le 19 décembre 1975)

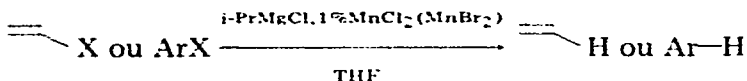
Summary

Vinyl or aryl halides are reduced by Grignard reagents in THF in the presence of catalytic amounts of manganous halides. The mechanism is discussed and a catalytic cycle with participation of magnesium manganate derivatives and manganese(IV) derivatives is proposed.

Résumé

Les dérivés halogénés vinyliques ou aromatiques sont réduits par action d'organomagnésiens dans le THF, en présence d'une quantité catalytique de sels manganeux. Nous proposons un cycle catalytique faisant intervenir un manganate magnésien et un dérivé du manganèse(IV).

Nous avons récemment décrit le couplage des dérivés iodovinyliques en diène par action des organolithiens dans l'éther, catalysée par les sels manganeux [1]. Nous avons signalé que les halogénures de métaux de transition (Fe, Cu, Ni, Ag) catalysent généralement la formation du produit d'alcéoylation. Nous rapportons ici une réaction de réduction d'halogénures vinyliques ou aryliques par action d'organomagnésiens RMgCl dans le THF en présence de chlorure ou bromure manganeux selon:

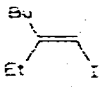
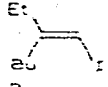
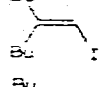
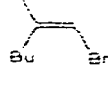
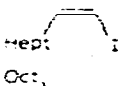
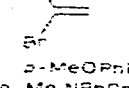

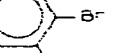
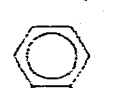
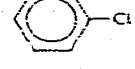


Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 1.

* Pour partie I voir réf. 1.

TABLEAU I

REDUCTION D'HALOGENURES VINyliQUES ET ARYLIQUES PAR LE CHLORURE D'ISOPROPYL-MAGNESIUM, CATALYSEE PAR Mn^{2+}

Halogénure	Nombre d'équivalent de <i>i</i> -Pr-MgCl	Durée (h)	<i>T</i> (°C)	Rdt. en produit réduit (%)
	1.5	3	25 ^a	88 ^b
	1.5	3	25 ^a	90 ^b
	1.5	3	25 ^a	90 ^b
	2	4	25 ^a	88 ^b
	1.5	3	25 ^a	93 ^b
	2	4	25 ^a	92 ^b
	2	4	45	84 ^b
	2	7	45	75
	2	10	45	65
	2	4	45	94 ^b

^a Au début de la réaction la température monte à 40–45°C puis revient à 25°C. ^b En CPG les rendements sont quantitatifs.

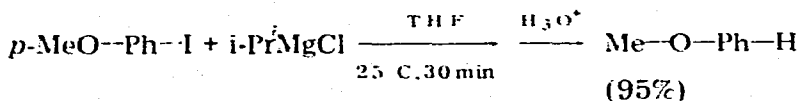
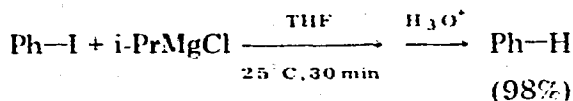
La présence de THF est indispensable; dans l'éther cette réaction n'a pas lieu. La quantité de catalyseur peut être réduite; nous avons employé avec succès 10⁻³ équivalent de Mn^{2+} . Afin de faciliter l'emploi du catalyseur nous utilisons de préférence à $MnCl_2$ une solution de ce dernier en présence de LiCl(1/1) dans le THF.

Comme le montre le Tableau I, cette réaction permet de réduire avec de bons rendements tant les bromo- et iodo-alcènes-1 que les dérivés bromés ou chlorés aromatiques.

Discussion et mécanisme

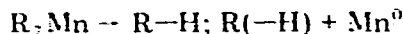
Les halogénures vinyliques ou aryliques ne conduisent pas à une réaction d'échange halogène-métal par action des organomagnésiens $RMgCl$ ($R = n-, s-, t-$

alkyle) dans le THF, sauf dans le cas des iodures d'aryle pour lesquels l'échange est quantitatif:

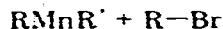
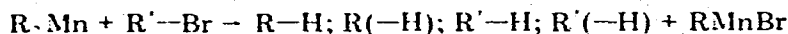


La réaction de réduction observée en présence de manganèse(II) catalytique, avec les iodures et bromures vinyliques ou les bromures aromatiques ne peut donc provenir comme pour les iodures d'aryle d'une réaction d'échange halogène-métal.

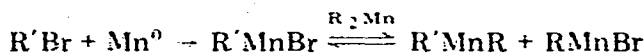
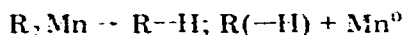
Le mécanisme de la réduction pourrait faire intervenir un dialkylmanganèse ou le manganèse métal "activé" formé in situ, selon:



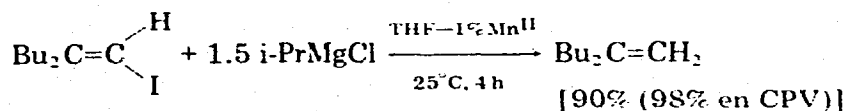
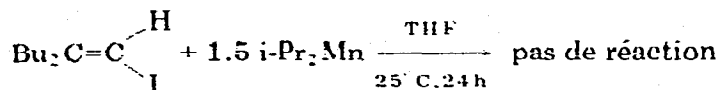
En effet, Kochi lors de son étude sur la décomposition de dialkylmanganèse en présence de bromo-alcane [2] obtient un mélange d'hydrocarbures:



Il propose que cette redistribution s'effectue après addition oxydative du bromure d'alkyle sur manganèse(0):



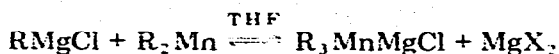
Dans notre cas, on peut envisager un mécanisme analogue pour la catalyse. Cependant, le fait que la réduction a lieu dans le THF et non dans l'éther est difficilement explicable avec cette hypothèse. Nous avons enfin vérifié qu'un iodo-1 alcène-1 ne réagit pas sur le diisopropylmanganèse en excès dans le THF; alors qu'en présence de manganèse(II) catalytique la réduction est rapide et quantitative. On peut donc exclure dans notre cas un mécanisme faisant intervenir soit un



dialkylmanganèse, soit manganèse(0) activé, résultant de la décomposition de ce dernier.

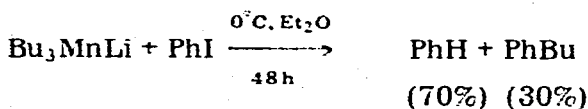
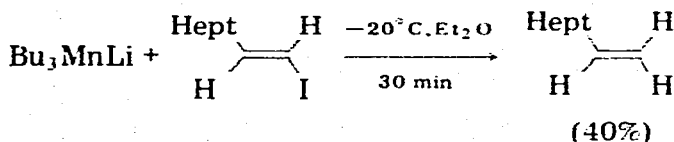
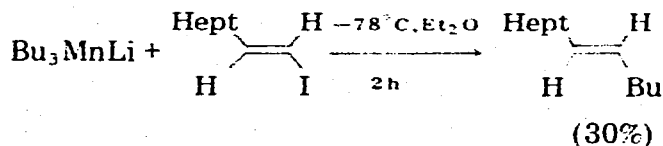
Le cycle catalytique peut également faire intervenir un "ate" complexe magnésien du manganèse. Cependant, si les manganates lithiens sont décrits, la formation

d'analogues magnésiens n'a pas été postulée à notre connaissance et l'on ne peut les former stoechiométriquement ($3 \text{ RMgCl} + \text{MnX}_2$ dans le THF donne un test de Gilman positif indiquant la présence de RMgCl libre dans le milieu). Il nous semble néanmoins possible d'envisager leur formation par une réaction équilibrée.



De plus le déplacement d'un tel équilibre vers la droite serait favorisé dans notre cas, l'organomagnésien étant en excès* (1% de MnX_2); la formation de cet "ate" complexe serait l'étape lente de la réaction.

La participation d'un "ate" complexe lors de la réduction d'halogénures vinyliques et aryliques semble confirmée par les résultats de Corey et Posner [3] signalant la réduction de ces halogénures par le tributylmanganate de lithium** en excès (5 pour 1) dans l'éther:



Le rôle du THF lors de l'action d'organomagnésiens en présence de MnX_2 serait alors de permettre la formation d'un manganate magnésien, plutôt que de favoriser sa réactivité. Une telle différence entre éther et THF est postulée dans le cas des cuprates magnésiens (R_2CuMgX) qui se formeraient uniquement dans le THF [5].

Pour tenter d'expliquer la réaction de réduction, nous proposons le cycle catalytique suivant le Schéma 1.

Le THF qui est un bon stabilisant des dialkylmanganèse (Et_2Mn se décompose 6 fois plus vite dans l'éther que dans le THF [2]) intervient sans doute comme ligande dans les intermédiaires proposés ci-dessus[†]. Nous ne l'avons pas représenté afin de simplifier le schéma.

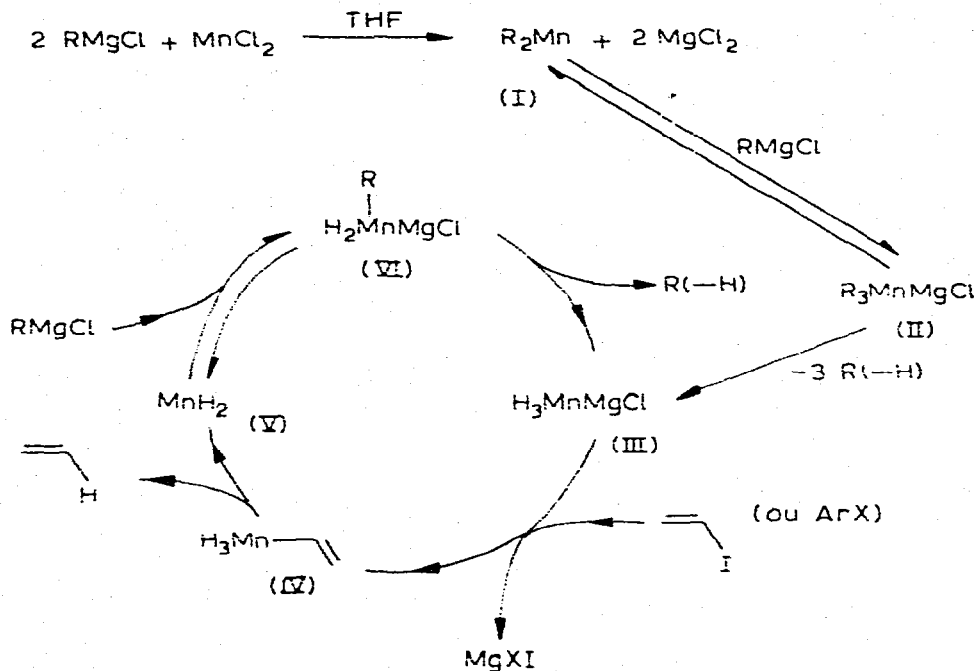
Le cycle que nous proposons fait intervenir la formation équilibrée d'"ate" complexes ($\text{I} \rightarrow \text{II}$ et $\text{V} \rightarrow \text{VI}$) puis la substitution de III (provenant de la décomposition de II) qui fournit un dérivé de manganèse(IV) (IV), lequel conduit, par une élimination réductrice, au produit de réduction et à un dihydrure de manganèse(V) qui est recyclé en présence d'organomagnésien.

* Cet excès doit être maintenu jusqu'à la fin de la réaction en utilisant 1.5 à 2 équivalents de RMgCl . Avec 1 équivalent, la réaction est très lente après 50% de transformation.

** Le Bu_3MnLi se forme stoechiométriquement [4].

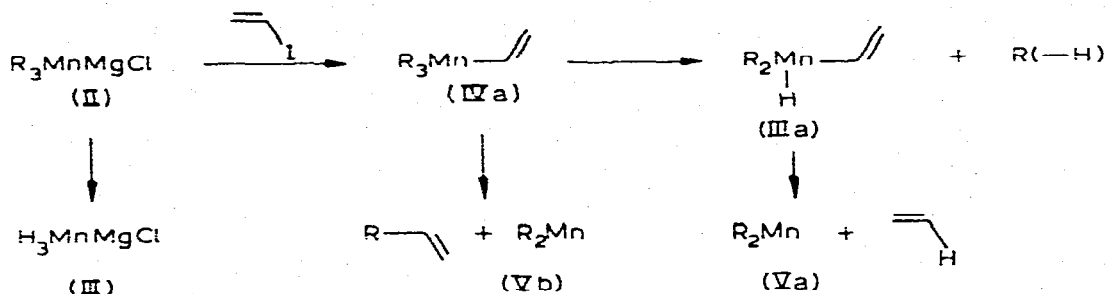
† Le manganèse peut être entouré de 6 coordinats.

SCHEMA 1



Il était possible d'envisager la substitution directe de II suivie de décomposition puis d'élimination réductrice (Schéma 2).

SCHEMA 2

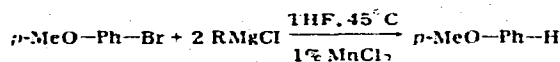


Cependant, avec un manganate lithien en excès, Corey et Posner [3] obtiennent à -78°C le produit d'alkylation ($\text{R}-\text{C}=\text{C}$) et à -20°C le produit de réduction ($\text{H}-\text{C}=\text{C}$). Ces résultats prouvent que le dérivé du manganèse(IV) (IVa) subit une élimination réductrice en Vb à une température nettement inférieure à celle où a lieu sa décomposition en $\text{Mn}-\text{H}$ (IIIa). Dans notre cas, la substitution directe de II en IVa conduirait au produit d'alkylation Vb plutôt qu'au produit de réduction Va . Il semble donc logique d'admettre que la décomposition de II en hydridomanganate III a lieu plus rapidement que sa substitution en IVa .

De plus la décomposition de II en III est corroborée par les résultats obtenus en faisant varier la nature de l'organomagnésien (Tableau 2). La durée et le rende-

TABLEAU 2

INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ORGANOMAGNESIEN



R	Durée (h)	Rdt. en Ph-O-Me (%)
Bu	16	50 (20% de <i>p</i> -MeO-Ph-Bu)
<i>i</i> -Pr	4	80
<i>s</i> -Bu	4	84
<i>t</i> -Bu	4	32

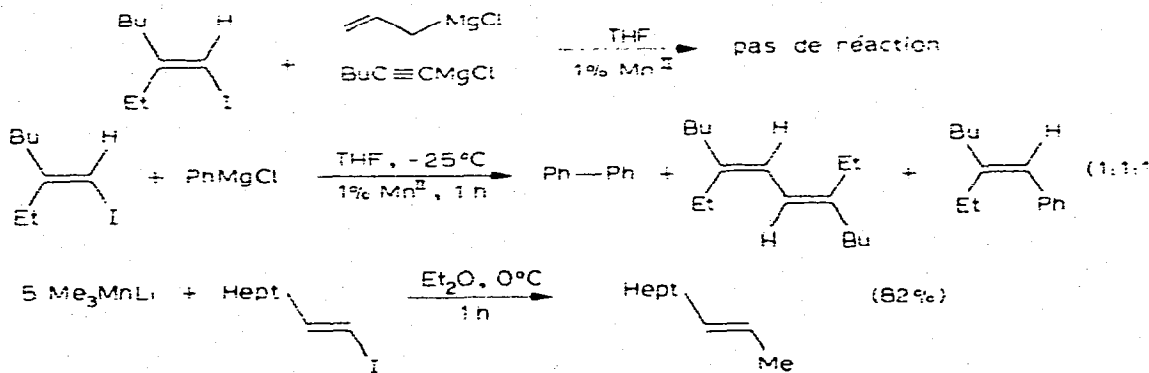
ment de la réaction varient selon l'ordre de stabilité des dialkylmanganèses [2] $\text{Bu} > \text{i-Pr} \approx \text{s-Bu} \approx \text{t-Bu}$.

La présence de produit d'alkoylation avec BuMgCl (Tableau 2, essai 5) est due au fait que $\text{BuMnH}_2\text{MgCl}$ (VI) se décompose moins rapidement en H_2MnMgCl (III) que $\text{i-PrMnH}_2\text{MgCl}$ et entre en compétition pour substituer l'halogénure arylique. C'est cette observation qui nous fait préférer, pour la réduction, le passage à un trihydridomanganate(III) plutôt qu'à un alkylhydridomanganate tel que $\text{R}_2\text{Mn-MgCl}^*$ ou $\text{H}_2\text{Mn-MgCl}^*$ dont la formation est néanmoins possible.

La participation d'intermédiaires du type RMn-H et MnH_2 a déjà été postulée par Kochi [2] qui s'appuyait sur des données cinétiques relatives à la décomposition d'alkyl manganèse. La participation d'intermédiaires semblables a été décrite lors de la réduction d'alcools allyliques par les organomagnésiens catalysée par les sels de nickel (formation de $\text{L}_2\text{Ni} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{X} \end{matrix}$, Felkin et coll. [6]).

Enfin, nous avons vérifié que les magnésiens ne possédant pas d'hydrogène éliminable en β ne permettent pas la réaction ou conduisent aux produits d'alkoylation et de couplage symétrique (Schéma 3).

SCHEMA 3



Corey et Posner [3]

* Nous pensons que de tels intermédiaires conduiraient à un mélange de produits d'alkoylation et de réduction même avec i-PrMgCl ou t-BuMgCl .

En conclusion, les résultats que nous avons obtenus semblent en faveur de l'existence d'un hydridomanganate qui serait l'agent de réduction des halogénures vinyliques et aryliques via un dérivé du manganèse(IV). Nous poursuivons actuellement l'étude de tels "ate" complexes et plus particulièrement leur emploi en synthèse.

Partie expérimentale

Mode opératoire général

A 50 mmol d'halogénure de vinyle ou d'aryle dans 100 ml de THF, on ajoute 1 ml d'une solution 0.5 M de $MnCl_2$, LiCl dans le THF soit 1% de Mn^{2+} . Le mélange est alors additionné à la température ambiante de 1.5 à 2 équivalents d'organomagnésien dans le THF ($RMgCl$). La température s'élève jusqu'à 45–50°C. Dans le cas des halogénures vinyliques on laisse revenir à la température ambiante et dans celui des halogénures aromatiques on maintient à 45°C, sous agitation de 3 à 10 h (voir Tableau 1). On hydrolyse ensuite à –20°C avec une solution de NH_4Cl à demie saturation, décante, extrait 2 fois avec 80 ml de pentane, sèche sur $MgSO_4$, distille les solvants. Les produits sont obtenus par distillation et sont comparés avec des échantillons authentiques* (Eb.; IR; RMN; CPV).

Bibliographie

- 1 G. Cahiez, D. Bernard et J.F. Normant, *J. Organometal. Chem.*, 113 (1976) 99.
- 2 M. Tamura et J. Kochi, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) 111.
- 3 E.J. Corey et G.H. Posner, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 315.
- 4 (a) R. Rumschneider, H.G. Kassahn et W. Schneider, *Z. Naturforsch.*, B, 15 (1960) 547; (b) C. Beerman et H. Clauss, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 627.
- 5 J. Villieras, J.R. Disnar et J.F. Normant, *J. Organometal. Chem.*, 81 (1974) 281 et références citées.
- 6 H. Felkin et G. Swierczewski, *Tetrahedron*, 31 (1975) 2735.
- 7 J.F. Normant, G. Cahiez, M. Bourgain, C. Chuit et J. Villieras, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 1656.

* Produits commerciaux sauf pour $\begin{array}{c} Bu & H \\ & \diagdown \diagup \\ & C \\ & \diagup \diagdown \\ Bu & H \end{array}$ et $\begin{array}{c} Bu & H \\ & \diagdown \diagup \\ & C \\ & \diagup \diagdown \\ Et & H \end{array}$ préparés selon [7].