

## THERMOLYSE D'UN COMPLEXE BISCARBÉNIQUE CHÉLATÉ DU CHROME: SYNTHÈSE DE DIÈNES

HOA TRAN HUY\*, P. LEFLOCH, J.M. LOUIS et M. FETIZON

*Laboratoire de Synthèse Organique, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex (France)*

(Reçu le 1er octobre 1985)

### Summary

Thermolysis of the bis-carbene-chromium complex  $(\text{CO})_4\overline{\text{CrC}(\text{OEt})\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Ph})\overline{\text{C}(\text{OEt})}}$  gives three dienes:  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{OEt})]_2$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{OEt})\overline{\text{C}(\text{OEt})}=\text{CHC}_6\text{H}_5$  and  $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{OEt})]_2$ . A mechanism is proposed from these results.

### Résumé

La thermolyse du bis-carbène-chromium  $(\text{CO})_4\overline{\text{CrC}(\text{OEt})\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Ph})\overline{\text{C}(\text{OEt})}}$  dont trois diènes:  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{OEt})]_2$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{OEt})\overline{\text{C}(\text{OEt})}=\text{CHC}_6\text{H}_5$  et  $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{OEt})]_2$ . Un mécanisme est proposé à partir de ces résultats.

### Introduction

La thermolyse des complexes monocarbéniques du type  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OR})\text{R}'$  conduit, par dimérisation du ligand carbénique, à la formation des alcènes  $\text{R}'(\text{OR})\text{C}=\text{C}(\text{OR})\text{R}'$  [1]. Il est intéressant d'appliquer cette réaction à la molécule:  $(\text{CO})_4\overline{\text{CrC}(\text{OEt})\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}(\text{Ph})\overline{\text{C}(\text{OEt})}}$  (1) [2] qui est cyclique et possède deux fonctions carbéniques.

### Résultats et discussion

La poudre marron foncée de **1** est chauffée à 130°C, sous vide (13 mbar) pendant 40 minutes. Des produits obtenus se séparent (Schéma 1) en une poudre blanche (partie A) identifiée comme  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , et une partie B, huileuse, constituée d'un mélange de trois produits **2**, **3**, **4** séparés par chromatographie sur colonne.

Le Z,Z-2,3-diéthoxy-1,4-diphényl-butadiène (**2**) est identifié par comparaison de son point de fusion et ses spectres de RMN avec un produit déjà décrit dans la littérature [3]. En particulier, le nombre de signaux observés (Tableau 1) est

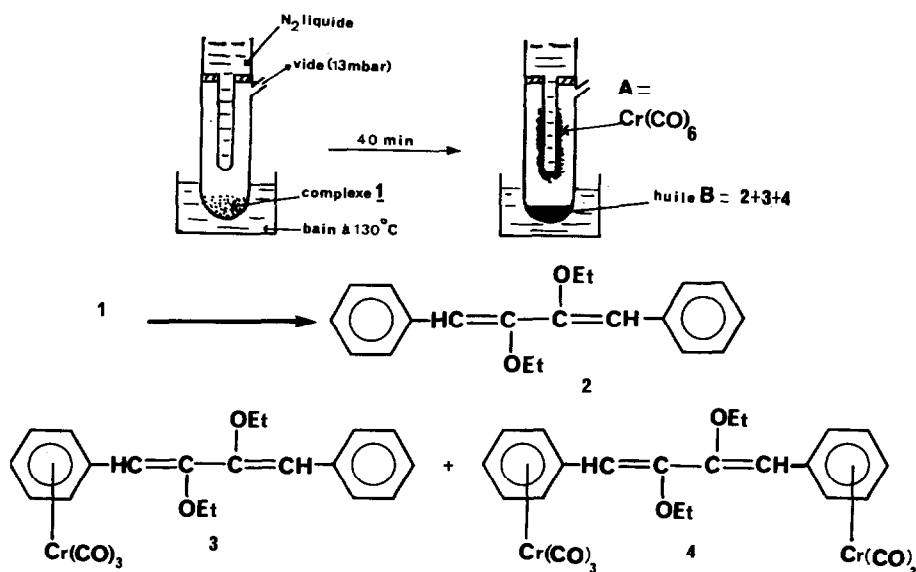


SCHÉMA 1

compatible avec l'existence d'un centre de symétrie (dans la conformation *s-trans*). Les structures des produits 3 et 4 découlent également des interprétations de leurs spectres.

En RMN  $^1\text{H}$ , les protons aromatiques des noyaux portant le groupement  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  sont déplacés vers les champs forts (Tableau 1). De même, en RMN  $^{13}\text{C}$ , les carbones  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cr}(\text{CO})_3$  sont plus blindés que ceux du phényl (Tableau 2).

La décomposition thermique des complexes carbéniques du type Fischer est expliquée par la dimérisation formelle du ligand carbénique, ne faisant pas intervenir les carbènes libres [4]. Sur la base d'une étude cinétique, l'intervention d'un intermédiaire d'une espèce biscarbénique formée à partir d'un transfert intermoléculaire des ligands carbéniques a été proposée [5].

En principe, en partant du complexe biscarbénique 1, le couplage carbone-carbone peut se faire suivant une voie inter- ou intramoléculaire. L'isolement des produits 2-4

TABLEAU 1

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DES PROTONS  $\delta$  (ppm) MESURÉS PAR RAPPORT AU SOLVANT ( $\text{CDCl}_3$ )

Com- posés	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cr}(\text{CO})_3$	$=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$	$=\text{C}(\text{H})\text{PhCr}(\text{CO})_3$	$\text{OCH}_2$	$\text{CH}_3$
1	6.9 (m, 8H)				5.0 (q, 4H)	1.4 (t, 6H)
2	7.8 (d, 4H <i>ortho</i> ) 7.4 7.3 (m, 6H)		6.2 (s, 2H)		4.0 (q, 4H)	1.3 (t, 6H)
3	7.8 (d, 2H <i>ortho</i> ) 7.4 7.3 (m, 2H)	5.9 (d, 2H <i>ortho</i> ) 5.5 (t, 2H <i>méto</i> ) 5.3 (t, 1H <i>para</i> )	6.2 (s, 1H)	5.6 (s, 1H)	4.0 (q, 4H)	1.3 (t, 6H)
4		5.8 (d, 4H <i>ortho</i> ) 5.5 (t, 4H <i>méto</i> ) 5.3 (t, 2H <i>para</i> )		5.5 (s, 2H)	4.1 (q, 4H)	1.4 (t, 6H)

TABLEAU 2  
 DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DES CARBONES,  $\delta$  (ppm), MESURÉS PAR RAPPORT AU SOLVANT (COCl<sub>2</sub>)

Composés	Cr(CO) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -Cr(CO) <sub>3</sub>	=C(H)Ph	=C(H)PhCr(CO) <sub>3</sub>	C(OEt)=CHPh	C(OEt)=CHPhCr(CO) <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>1</b>		140.1; 128.9 128.6; 127.0						78.7	14.9
<b>2</b>		135.8; 129.0 128.4; 126.9		113.6		152.0		66.3	15.8
<b>3</b>	233.6	135.2; 129.0 128.4; 127.2	105.6; 95.5 93; 90.6	115	108.9	155.4	150.5	66.8 66.2	15.8

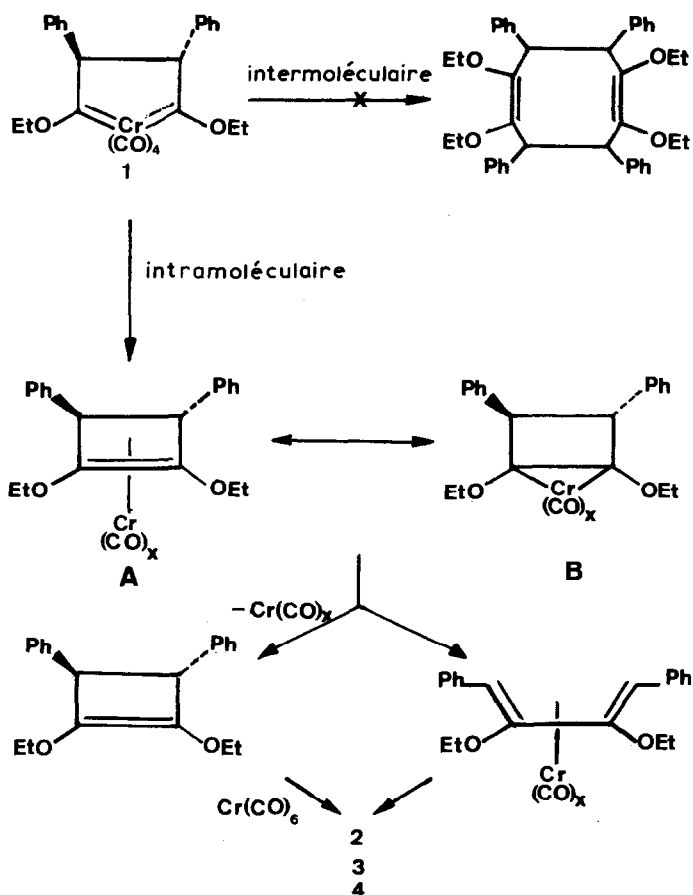


SCHÉMA 2

a permis d'établir que la liaison carbone-carbone se fait de manière intramoléculaire.

Il n'y a pas d'étude mécanistique réalisée en détail sur cette classe spéciale de composés; cependant, à partir des résultats expérimentaux obtenus, on peut envisager un mécanisme plausible faisant intervenir l'intermédiaire cyclobuténique coordonné au métal, formulé en termes de liaison de valence par les structures A et B (Schéma 2). Ensuite, l'ouverture du cycle à quatre chaînons, de manière conrotatoire, pour les systèmes à métal libre [6], suivie de la migration du métal, aboutit aux diènes acycliques 2-4.

Cette séquence représente en fait, un processus inverse de la rupture des liaisons doubles C=C induite par le métal dans le cas des alcènes riches en électrons coordonnés aux métaux à basse valence [7].

### Partie expérimentale

Toutes les manipulations ont été effectuées sous azote et avec des solvants déshydratés.

420 mg de *cis*-tétracarboxyl-bis[1,2-diphényl-1,2-éthanediyl-bis[(éthoxy)carbène]]chrome (**1**) sont portés à 130°C, sous vide (13 mbar) (Schéma 1). L'huile marron B est chromatographiée sur SiO<sub>2</sub>. On isole respectivement 3 produits:

600 mg de solide blanc **2** (éluant pentane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 9/1) recristallisé dans le mélange pentane/éther 1/1. (Rendement = 22%. F 63–65°C. IR  $\nu(\text{CO})$  (cm<sup>-1</sup>)-

(KBr): 2976 (vs); 1611 (vs); 1070 (vs). Analyse. Trouvé: C, 81.00; H, 7.45; O, 10.87. C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, *M* = 294.37 calc.: C, 81.60; H, 7.52; O, 10.87%.

50 mg de poudre orange **3** (éluant pentane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3/2), recristallisée dans le mélange pentane/éther 1/1 (Rendement = 13%). F 60°C IR  $\nu(\text{CO})$  cm<sup>-1</sup> (dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1970 (vs); 1890 (vs). Analyse. Trouvé: C, 64.36; H, 5.34; O, 18.56; Cr, 10.99. C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>CrO<sub>5</sub>, *M* = 430.39 calc.: C, 64.18; H, 5.15; O, 18.58; Cr, 12.08%.

15 mg de poudre orange claire **4** (éluant pentane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 1/1), recristallisé dans le mélange pentane/éther 1/1 (Rendement = 3%). F 138–140°C. IR  $\nu(\text{CO})$  (cm<sup>-1</sup>) (dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1970 (vs); 1890 (vs).

## References

- 1 E.O. Fischer, B. Heckl, K.H. Dötz, J. Müller et H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 16 (1969) 29; E.O. Fischer et D. Plabst, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3326.
- 2 E.O. Fischer, W. Röhl, N. Hoa Tran Huy et K. Ackermann, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2951.
- 3 V. Schmidt et C. Osterroht, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2140.
- 4 (K.H. Dötz, F. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, U. Schubert et K. Weiss), *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983; K.H. Dötz, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 573.
- 5 C.P. Casey et R.L. Anderson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1975) 845.
- 6 R.I.K. Wenter et M.L. Honig, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 4616.
- 7 D.J. Cardin, B. Cetinkaya, M.F. Lappert, L. Monojlovic-muir et K.W. Muir, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1971) 400.