

Journal of Organometallic Chemistry, 82 (1974) 367–373
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ACTIVATION DES REACTIFS DE GRIGNARD PAR LES COMPLEXES DU TITANE. APPLICATION DU SYSTEME “Cp₂TiCl₂—i-PrMgBr” COMME AGENT REDUCTEUR

E. COLOMER et R. CORRIU *

Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Laboratoire des Organo-métalliques, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier-Cédex (France)

(Reçu le 25 juin 1974)

Summary

The reducing agent “Cp₂TiCl₂—i-PrMgBr” is applied in synthetic organic chemistry. This reagent is very efficient in the reduction of vinyl and aryl bromides. Olefins and acetylenes undergo competitive reduction and isomerisation. The reaction mechanism involves complexes of Cp₂TiH. This method may be useful for the formation of vinyl Grignard reagents.

Résumé

Nous décrivons l'utilisation du système réducteur “Cp₂TiCl₂—i-PrMgBr” en synthèse organique. Ce système s'avère très efficace pour la réduction des bromures vinyliques et aromatiques. Les alcènes et les alcynes conduisent à des mélanges de produits de réduction et d'isomérisation. Le mécanisme des réactions passe par la formation de complexes provenant de Cp₂TiH. Cette méthode peut être intéressante pour la formation de magnésiens vinyliques.

Introduction

L'activation des réactifs de Grignard par les métaux de transition a donné lieu à diverses applications en synthèse organique [1-9].

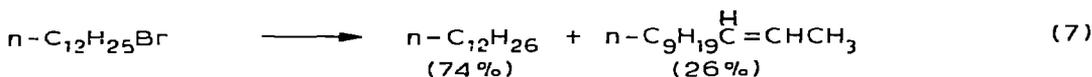
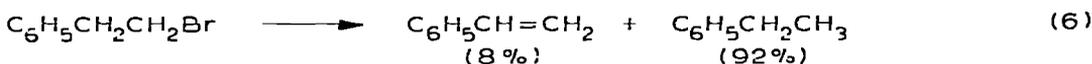
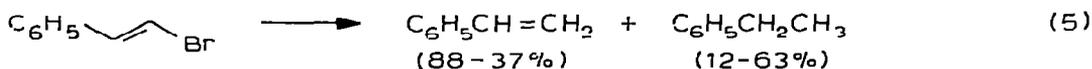
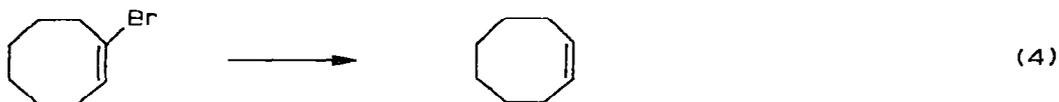
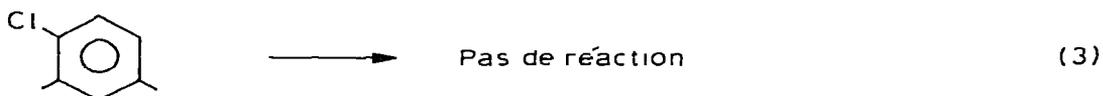
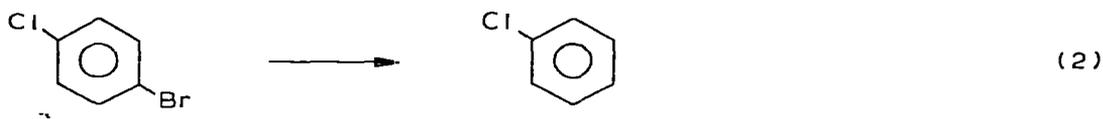
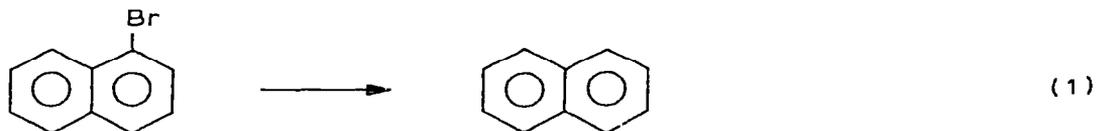
Récemment, nous avons mis en évidence les propriétés réductrices du système “Cp₂TiCl₂—i-PrMgBr”. L'activation du Grignard d'isopropyle par le dichloro di-π-cyclopentadienyl titane (Cp₂TiCl₂) permet d'obtenir un réactif ayant des propriétés réductrices comparables à celles de LiAlH₄ vis-à-vis des organosilanes [10].



Résultats expérimentaux

(a) Réduction d'halogénures

Il est connu que la réduction des halogénures vinyliques et aromatiques est particulièrement difficile. Les équations 1 à 8 montrent les résultats obtenus en traitant des halogénures par un excès de Grignard d'isopropyle en présence de 5 % de Cp_2TiCl_2 (en moles par rapport à l'halogénure). Tous les rendements sont voisins de 100% et, les temps de réactions nécessaires, de quelques minutes.



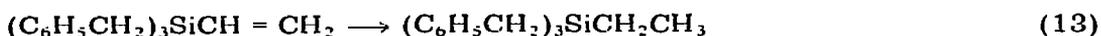
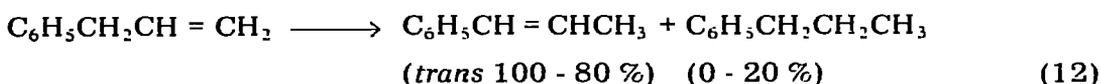
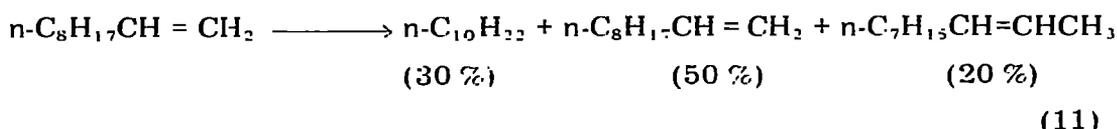
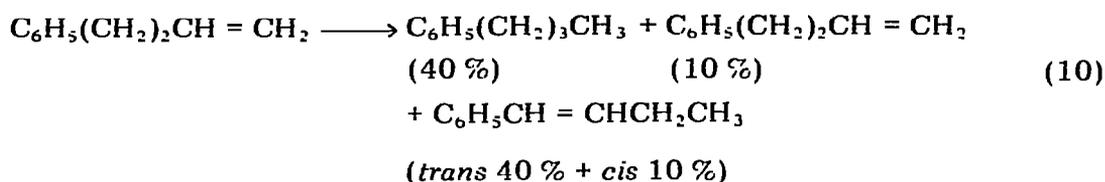
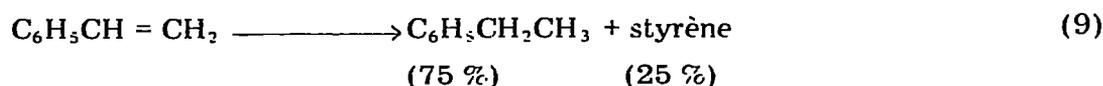
L'hydrolyse par D_2O ne donne pas d'incorporation de deutérium; ceci montre que l'hydrogène qui remplace l'halogène provient du radical de l'organo-magnésien.

Les chlorures ne peuvent pas être réduits. Le bromo-1 cyclooctène est réduit en cyclooctène, qui n'est pas transformé dans le milieu. Dans d'autres cas il y a des réactions compétitives. Le bromostyrène est transformé rapidement en styrène et ensuite, plus lentement en éthylbenzène. Le bromure de phényléthyle est réduit en éthylbenzène mais subit également une élimination en donnant du styrène (qui peut être réduit à son tour si on prolonge le temps de réaction).

Le bromure de dodécyle est réduit en dodécane. Il subit aussi une β -élimination donnant le dodécène-1. Celui-ci peut, soit être réduit en dodécane, soit être isomérisé en dodécène-2 qui est stable dans ces conditions (cf. cyclooctène).

(b) Réduction d'alcènes

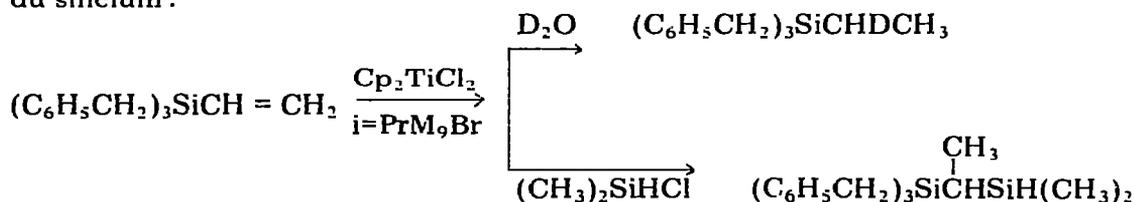
Les alcènes sont réduits plus lentement en alcanes dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Ils peuvent subir parallèlement une isomérisation. Les équations 9 à 13 rassemblent les résultats obtenus après 24 h de réaction. Les taux de transformation sont voisins de 100%.



Nous voyons ici que la réduction est compétitive avec l'isomérisation, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par Horeau et Kagan [7].

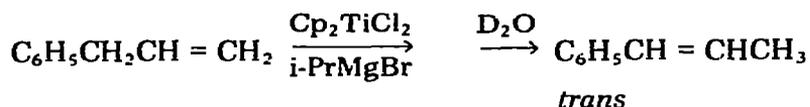
Nous avons montré que les oléfines 1,2-disubstituées restent inchangées dans les conditions expérimentales avec cyclooctène. *trans*-stilbène ou *trans*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_3$.

Seul le tribenzylvinylsilane, qui ne peut s'isomériser, est réduit quantitativement au bout de 24 h de réaction. Le traitement du mélange réactionnel avec D_2O ou $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ permet de piéger une espèce de type carbanionique en α du silicium :



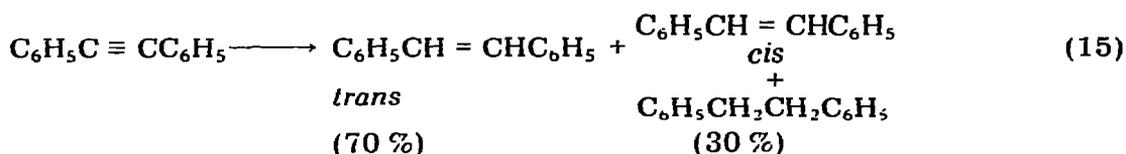
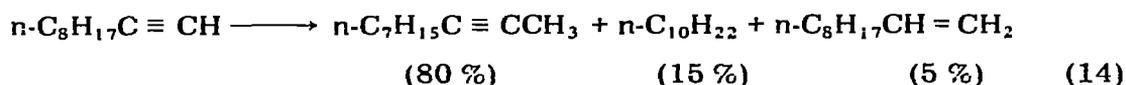
Ceci montre qu'il y a tout d'abord introduction d'un hydrogène provenant du radical de l'organomagnésien, puis d'un deuxième au moment de l'hydrolyse. Par contre, lors des réactions d'isomérisation il n'y a pas d'incorporation de

deutérium :

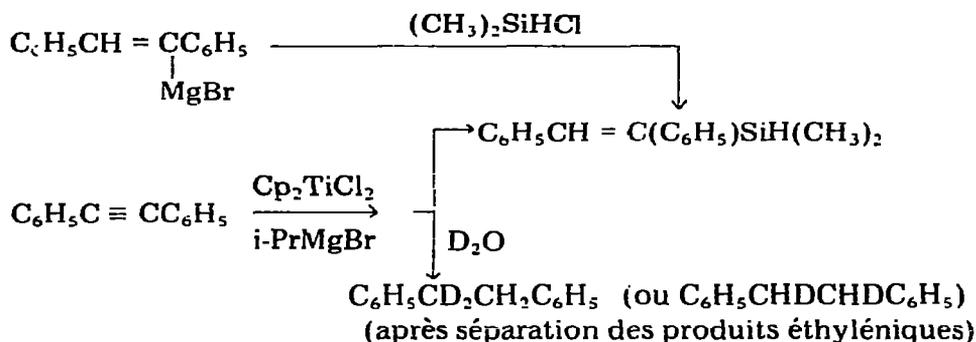


(c) Réduction d'alcynes

Le système Cp_2TiCl_2 - i-PrMgBr a aussi été utilisé pour la réduction des alcynes. La réduction et l'isomérisation sont compétitives. Les équations 14 et 15 montrent les résultats après 24 h de réaction. Les rendements sont quantitatifs.



Si le diphenylacétylène est traité pendant 24 h par le système réducteur et si l'on ajoute au mélange réactionnel un excès de $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$ on isole le même composé obtenu par traitement du Grignard de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CBrC}_6\text{H}_5$ par le même diméthylchlorosilane.



Ce résultat implique la formation d'une espèce carbanionique vinylique.

L'hydrolyse par D_2O permet d'isoler du bibenzyle dideutéié. Ceci montre que la réduction en bibenzyle ne se fait pas par étapes mais par formation d'un dianion (le *trans*-stilbène n'est pas réduit par ce système réducteur, voir plus haut).

Discussion

Dans toutes les réactions étudiées l'espèce catalytique doit certainement être Cp_2TiH . En effet, Martin et Jellinek [11] et Britzinger [12] envisagent la

formation de cet hydruure de Ti^{III} lorsqu'on traite Cp₂TiCl₂ par i-PrMgBr.



En tenant compte des résultats expérimentaux et du mécanisme que nous avons étudié pour l'activation des réactifs de Grignard par les complexes du nickel [13] nous proposons les mécanismes des schémas 1 à 3.

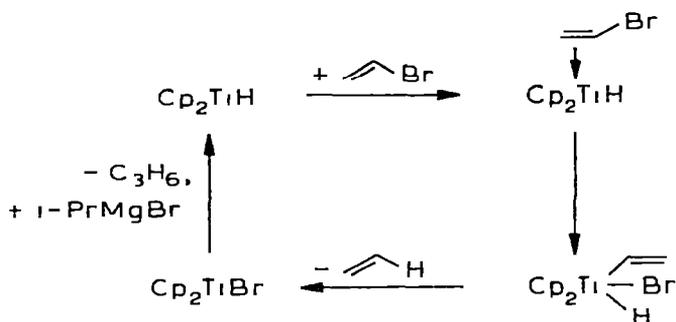


Schéma 1. Réduction d'halogénures vinyliques (ou aromatiques).

Le mécanisme du Schéma 1 met bien en évidence le fait que l'hydrogène qui remplace le brome provient de l'organomagnésien.

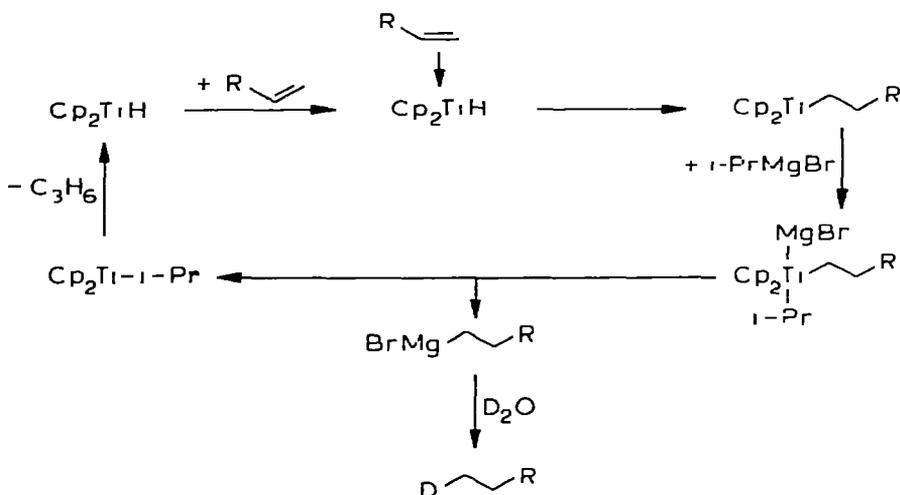


Schéma 2. Réduction d'alcènes et d'alcynes.

Le schéma 2 montre que puisqu'il y a formation d'un organomagnésien par addition des éléments de "HMgBr" sur la double liaison [5], l'hydrolyse par D₂O introduira un atome de deutérium. Un premier H provient du Grignard et le deuxième est introduit à l'hydrolyse.

Ce même mécanisme peut s'appliquer aux alcynes. Il en résultera la formation d'un Grignard vinylique BrMg(R)C = CH(R); cet organomagnésien peut à son tour réagir comme une oléfine et conduire à une espèce de type dicarbanio-

nique, très vraisemblablement, $\text{BrMg(R)CHCHMgBr(R)}$, qui conduit au bibenzyle dideutéié par hydrolyse avec D_2O .

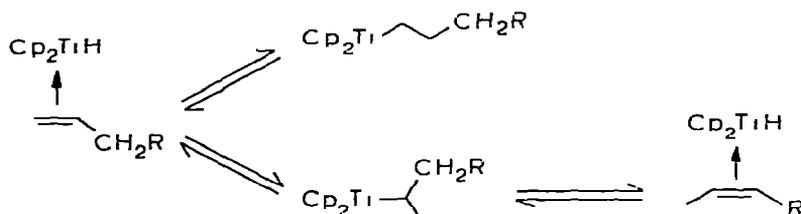


Schéma 3. Isomérisation d'alcènes.

Chaque étape des isomérisations des alcènes étant réversible, on peut imaginer l'isomérisation comme montré dans le Schéma 3, dans ce cas l'hydrolyse par D_2O ne peut pas incorporer de deutérium dans l'oléfine.

Le système réducteur " Cp_2TiCl_2 - $i\text{-PrMgBr}$ " s'avère particulièrement efficace et général pour la réduction des bromures vinyliques et aromatiques. Dans les autres cas la complexité du mélange réactionnel empêche son utilisation en synthèse. Il est à noter cependant que cette méthode peut être commode pour l'obtention de magnésiens vinyliques. Enfin, il est remarquable de constater la formation d'un système dianionique lors de la réduction des alcynes.

Partie expérimentale

Méthode générale

5 mmoles de composé organique sont ajoutées à un mélange de 63 mg de Cp_2TiCl_2 (0.25 mmoles) et 25 ml de solution 1 M de $i\text{-PrMgBr}$ dans l'éther. Le cours de la réaction peut être suivi par des prélèvements, à intervalles réguliers, qui sont hydrolysés avec une solution de chlorure d'ammonium; les mélanges sont analysés en chromatographie en phase vapeur par comparaison à des échantillons authentiques (colonne de Carbowax 20 M).

Tous les produits isolés sont comparés à des échantillons authentiques.

Après hydrolyse par D_2O on traite le mélange réactionnel par une solution de chlorure d'ammonium pour dissoudre les sels de magnésium. Dans le cas du diphenylacétylène le mélange diphenyléthane- d_2 et *cis+trans*-stilbène est traité par une solution de brome dans l'acide acétique jusqu'à coloration rouge; on filtre et extrait le filtrat avec CCl_4 . Le diphenyléthane- d_2 est isolé en chromatographie sur couche mince (SiO_2 avec benzène 20 % — hexane 80 %) (Rdt. 20 %).

Les anions sont piégés par un excès de $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$. Après hydrolyse on isole les produits par chromatographie sur colonne de SiO_2 (éluant benzène 10 % — hexane 90 %).

Diphényl-1,2 (diméthylsilyl)-1 éthylène

5.18 g (20 mmoles) de $\text{PhCH}=\text{CBrPh}$ (préparé à partir du *trans*-stilbène selon la méthode de [14]) dans 60 ml de THF sont ajoutés lentement à 500 mg de magnésium. Après l'addition on chauffe à reflux pendant 2 h, puis ajoute un excès de $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$. Après une nuit on chasse le solvant,

ajoute de l'eau, extrait à l'éther et isole en chromatographie sur colonne de SiO_2 (éluant benzène 10 % – hexane 90 %), 2.4 g de $\text{PhCH} = \text{CPhSiH}(\text{CH}_3)_2$ (Rdt. 46 %) Eb 146-147°/12 mm.

Analyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Si}$ calc.: C, 80.67; H, 7.56 %. Trouvé : C, 79.72; H, 7.48.
Les spectres IR et RMN sont en accord avec la structure supposée.

Bibliographie

- 1 M.S. Kharasch et E.K. Fields, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2316.
- 2 H. Felkin et G. Swierczewski, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 1433.
- 3 K. Tamao, M. Zembayashi, Y. Kiso et M. Kumada, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) C 91.
- 4 R.J.P. Cornu et J. Masse, *Chem. Commun.*, (1972) 71.
- 5 J.G. Duboudin et B. Jousseau, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) C1 et *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C*, 276 (1973) 1417.
- 6 H.L. Finkbeiner et G.D. Cooper, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 4779.
- 7 A. Horeau, L. Ménager et H. Kagan, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 3571.
- 8 R.J.P. Cornu et J.P. Masse, *Chem. Commun.*, (1970) 213.
R.J.P. Cornu, J.P.R. Massé et B. Meunier, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) 73.
- 9 R.J.P. Cornu et B. Meunier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 164; *J. Organometal. Chem.*, 60 (1973) 31.
- 10 R.J.P. Cornu et B. Meunier, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) 187.
- 11 H.A. Martin et F. Jellinek, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1974) 149.
- 12 H. Britzinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4305.
- 13 E. Colomer, R.J.P. Cornu et B. Meunier, *J. Organometal. Chem.*, 71 (1974) 197.
- 14 P. Marthe, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1959) 499.