

Preliminary communication

ISOMERISATION THERMIQUE DES BROMURES DE DIPHENYL-1,2  
 PROPENYLMAGNESIUM-1 (*E*) ET (*Z*) EN PRESENCE DE COMPLEXES DU  
 NICKEL

JEAN-GEORGES DUBOUDIN et BERNARD JOUSSEAUME

Laboratoire de Chimie Organique, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération,  
 33405 - Talence (France)

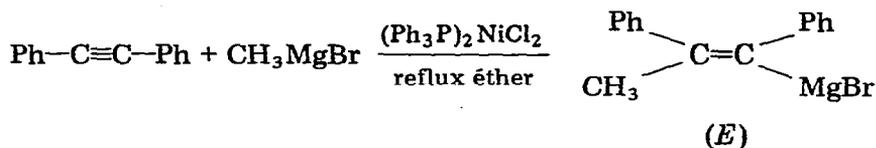
(Reçu le 16 juin 1975)

Summary

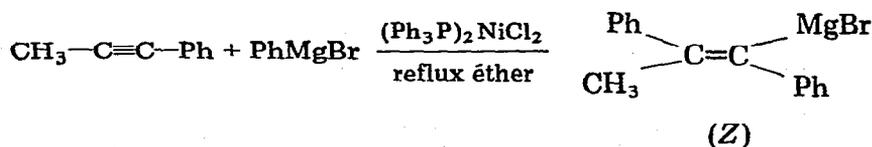
The thermal isomerization of the pair of title isomers by nickel complexes is explained by the intermediacy of  $\pi$ -allylic nickel derivatives.

Une très récente publication de Zembayashi, Tamao et Kumada [1] nous amène à rapporter nos résultats sur l'isomérisation d'un couple d'organomagnésiens vinyliques, les bromures de diphenyl-1,2 propénylmagnésium-1 (*E*) et (*Z*).

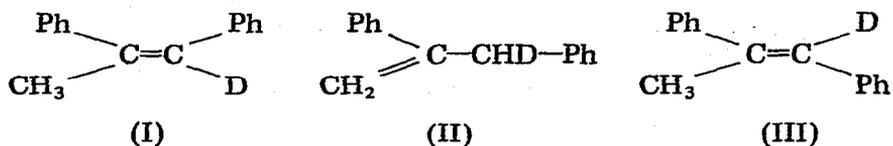
Nous avons précédemment décrit la synthèse de ces composés [2, 3]. L'isomère (*E*) est obtenu par addition, en présence de  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ , du bromure de méthylmagnésium sur le diphenylacétylène [2]:



L'isomère (*Z*) est préparé par addition, en présence de  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiCl}_2$ , du bromure de phénylmagnésium au phényl-1 propyne, suivant une réaction qui est à la fois régiospécifique et stéréospécifique [3]:



Nous avons étudié la stabilité thermique des solutions magnésienne précédentes, après avoir remplacé le solvant par du benzène anhydre. Après reflux du benzène durant 72 heures et deutériolyse, nous avons obtenu les composés I-III, avec leurs pourcentages respectifs:

à partir de l'isomère (*E*)

51%

32%

17%

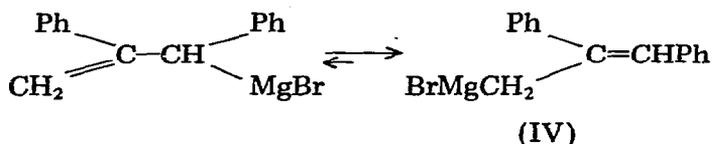
à partir de l'isomère (*Z*)

15%

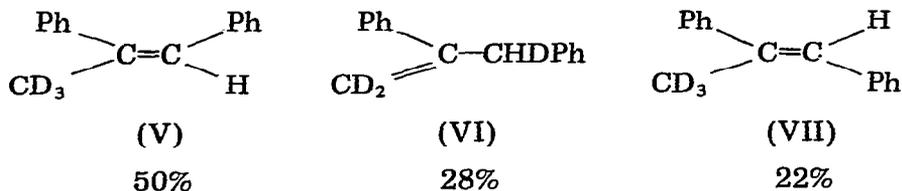
5%

80%

Les taux de deutériation de ces composés sont supérieurs à 95%. Les composés I et III proviennent de la deutériolyse des organomagnésiens vinyliques, par contre le composé II est issu de la deutériolyse de l'organomagnésien allylique IV. En tenant compte du fait que les organomagnésiens allyliques existent en général sous deux formes à l'équilibre [5] et que leur hydrolyse intervient le plus souvent avec transposition [6], on peut admettre que l'équilibre des deux formes magnésiennes de IV est fortement déplacé vers le produit à double liaison la plus substituée\*:

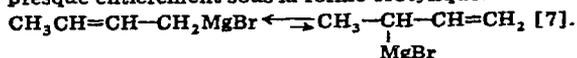


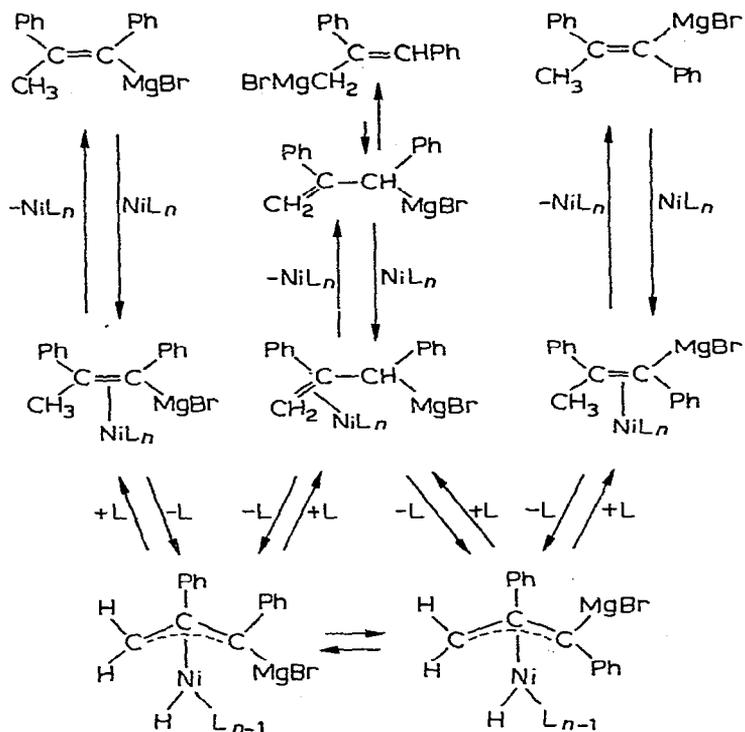
Afin d'expliquer la formation du composé IV, nous avons préparé l'organomagnésien *E-d*<sub>3</sub>, que nous avons ensuite isomérisé dans les conditions opératoires précédentes. Après hydrolyse, nous avons obtenu un mélange des trois composés V-VII et mis ainsi en évidence la migration [1, 3] d'un atome de deutérium.



Pour interpréter ces résultats et plus particulièrement la formation des composés II et VI, l'intervention d'espèces intermédiaires  $\pi$ -allyliques du nickel peut être envisagée. Sans exclure totalement la possibilité d'une isomérisation directe de l'organomagnésien (*E*) en son isomère (*Z*), suivant les exemples donnés par les auteurs japonais [1], nous proposons le schéma réactionnel 1 analogue à celui présenté pour l'isomérisation des oléfines [8] (L = Ph<sub>3</sub>P):

\* En accord avec ce qui est observé pour le bromure de buténylmagnésium où l'organomagnésien est presque entièrement sous la forme crotyleque:





SCHEMA 1

## Bibliographie

- 1 M. Zembayashi, K. Tamao et M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 1719.
- 2 J.G. Duboudin et B. Jousseume, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) C1.
- 3 J.G. Duboudin et B. Jousseume, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 276 (1973) 1421.
- 4 B. Jousseume, Thèse de 3ème cycle, octobre 1973.
- 5 R.A. Benkeser, *Synthesis*, (1971) 347.
- 6 C. Agami, M. Andrac-Taumig et C. Prevost, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 1915.
- 7 J.E. Nordlander, W.G. Young et J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 494; M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1958) 1475.
- 8 G.E. Coates, M.L.H. Green et K. Wade, *Organometallic Compounds, Vol. II, The Transition Elements*, Methuen, 1968, p. 319.