

RÉARRANGEMENT DU TYPE σ - π DE COMPLEXES HOMOALLYLIQUES DU MOLYBDÈNE: FORMATION DE COMPLEXES π -ALLYLIQUES

J. Y. MÉROUR, C. CHARRIER, J. BENAÏM, J. L. ROUSTAN

Laboratoire de Recherches de Chimie Organique, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue
Pierre et Marie Curie, 75, Paris Ve (France)

et D. COMMEREUC

Institut Français du Pétrole, 92, Rueil-Malmaison (France)

(Reçu le 15 janvier 1972)

SUMMARY

Substituted π -allylmolybdenum complexes are obtained by reacting (π -cyclopentadienylmolybdenumtricarbonyl) sodium with homoallyl bromides. *Anti*- and *syn*-forms of these complexes are isolated. A mechanism with a σ - π -intermediate is proposed.

RÉSUMÉ

Des complexes π -allyliques substitués du molybdène sont obtenus par action de l'anion du π -cyclopentadiénylmolybdénetricarbonyle sur divers bromures homoallyliques. Les formes *syn* et *anti* de ces complexes sont isolées. Un mécanisme, avec passage par un intermédiaire du type σ - π , est proposé.

INTRODUCTION

Les complexes σ -homoallyliques sont des intermédiaires souvent proposés dans les réactions d'isomérisation de diènes par un métal de transition¹⁻⁵.

Quelques composés comportant une liaison σ -homoallylique ont été isolés dans le cas du palladium⁶ et du nickel⁷.

La stabilisation d'un coordinat homoallylique par un métal de transition, à l'image des complexes π -allyliques, a motivé ce travail.

L'action de différents bromures homoallyliques sur l'anion du π -cyclopentadiénylferdicarbonyle conduit à des composés σ -homoallyliques^{8,9}.

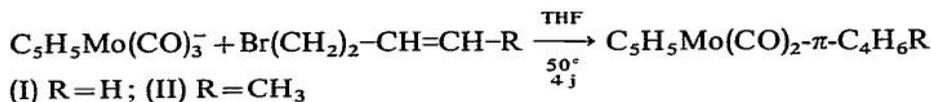
Cet article décrit la même réaction en utilisant comme métal de transition le molybdène au lieu du fer.

Des complexes π -allyliques substitués sont obtenus par réarrangement de complexes σ -intermédiaires.

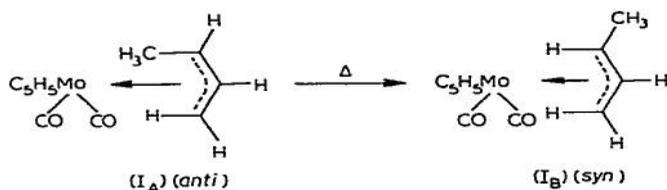
RÉSULTATS

L'anion du π -cyclopentadiénylmolybdénetricarbonyle réagissant sur le bromo-

1 butène-3 ou sur le bromo-1 pentène-3 (*cis* ou *trans*) conduit directement à la formation de complexes du type (I) ou (II) présentant une structure π -allylique.

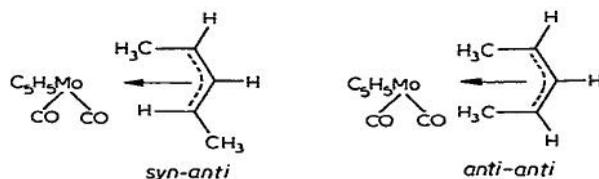


Les complexes π -crotyliques (I) présentent une isomérisie *syn-anti*^{10,11}. Dans les conditions opératoires utilisées, l'isomère *anti* (I_A), le moins stable, a été obtenu à 95% pour 5% d'isomère *syn* (I_B) (proportions déterminées par RMN). Dans le cas du composé analogue du fer^B issu de l'irradiation du σ -homoallylique, les isomères *anti* et *syn* sont dans un rapport 35 : 65.

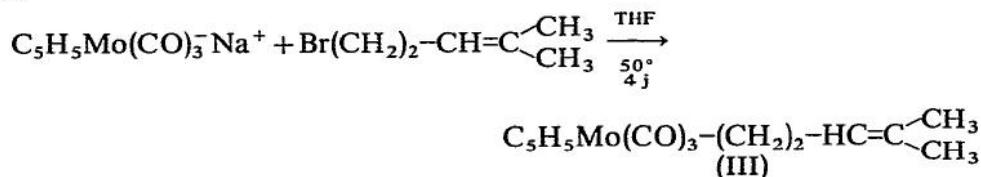


Le composé I_A, ainsi obtenu, chauffé pendant trois jours à 100°, s'isomérisie totalement en composé *syn* (I_B).

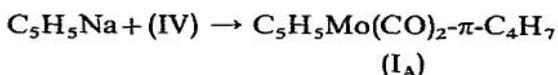
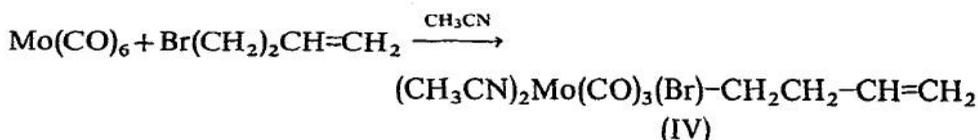
Que l'on parte du *cis*-bromo-1 pentène-3 ou du *trans*, les complexes II obtenus ont une structure *syn-anti* majoritaire; l'isomère *anti-anti* attendu dans le cas du dérivé bromé *cis* n'a jamais pu être mis en évidence.



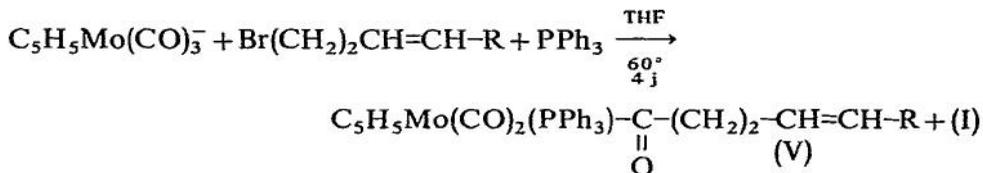
L'utilisation du bromo-1 méthyl-4 pentène-3 ayant une double liaison tri-substituée permet d'isoler le complexe du type (III) ayant une structure σ . Le composé (III), chauffé au reflux du glyme, conduit à la formation du dimère [C₅H₅Mo(CO)₂]₂



Il a été possible d'obtenir un dérivé de structure σ -homoallylique en modifiant la nature des coordinats autour du molybdène; c'est ainsi que le bromo-1 butène-3 réagit par addition oxydante sur le tris acétonitrile molybdène tricarbonyle formé in situ selon réf. 12 et conduit au composé σ -homoallylique (IV). Ce dernier, traité par le cyclopentadiénylsodium, donne le composé (I).



Lorsque la réaction de formation du complexe (I) est conduite en présence de triphénylphosphine, il se forme à côté de (I) un complexe σ -acylé homoallylique, par suite de la *cis*-migration de la chaîne homoallylique sur le coordinat carbonyle.



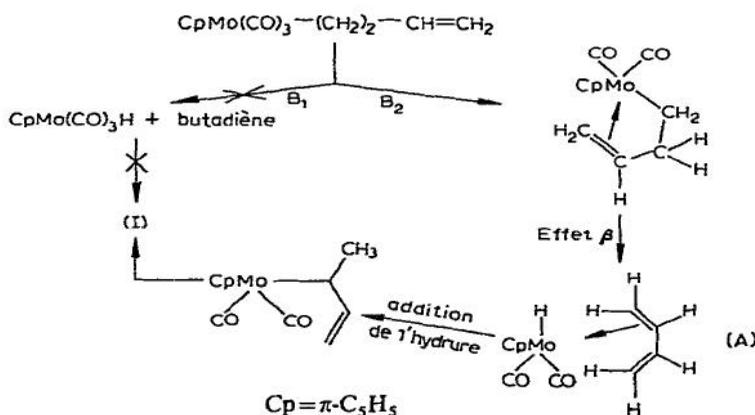
R = H, CH₃ (*trans*)

Dans l'hypothèse d'une structure bipyramidale [4, 3], la valeur du couplage de 1.2 Hz entre les hydrogènes du coordinat cyclopentadiényl et le phosphore, implique une stéréochimie *trans* pour les complexes (V) selon les résultats de Green¹³.

SCHÉMA RÉACTIONNEL ENVISAGÉ

Dans une première étape, il est vraisemblable de supposer la formation d'un complexe σ qui est isolé dans le cas des composés homoallyliques du fer^{8,9} et avec certains composés du molybdène (composés (III) et (IV)). D'autre part, la formation du composé σ -acylé (V) implique le passage par une forme σ avant *cis*-migration.

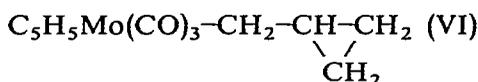
Deux possibilités, au moins, d'évolution de ce complexe peuvent être alors envisagées :



Selon la voie B₁, il pourrait y avoir élimination d'un atome d'hydrogène en β (effet β) conduisant à la formation d'hydrure de molybdène et de butadiène. Il a été

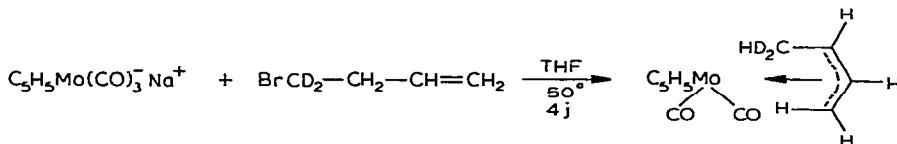
vérifié que, dans les conditions expérimentales utilisées, l'hydrure de molybdène ne réagissait pas sur le butadiène pour donner des complexes du type (I). Un autre processus (voie B₂) est envisageable: le composé σ se transforme en composé $\sigma-\pi^*$ par complexation de la double liaison suivie d'effet β , conduisant à un hydrure de molybdène avec complexation de la double liaison ainsi créée et décomplexation de l'autre double liaison pour donner un composé (A) à 18 électrons. L'intermédiaire (A) (proposé lors de la réaction de diènes avec des dérivés du manganèse¹⁴) évolue par addition de l'hydrure sur la double liaison complexée donnant un composé du type σ -allylique à 16 électrons qui se transforme rapidement en (I).

Le passage par une forme du type σ -cyclopropylméthyle semble peu probable, car le composé



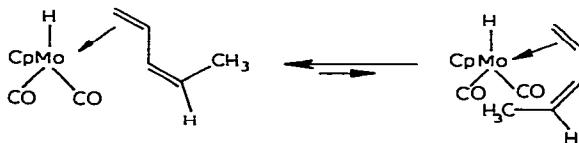
a été isolé après réaction du bromure de cyclopropylméthyle sur l'anion complexe du molybdène.

L'action du bromo-1 dideutério-1,1 butène-3 sur l'anion π -cyclopentadiényl-molybdénetricarbonyle conduit au complexe du type (I) ayant son méthyle dideutérié, en accord avec le schéma réactionnel proposé:



La voie d'évolution B₁, exclue précédemment, conduirait à la formation intermédiaire de $\text{CD}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ et l'addition de l'hydrure de molybdène sur l'une ou l'autre des doubles liaisons permettrait de retrouver les deux deutériums sur le méthyle ou à l'autre extrémité de la chaîne allylique, ce qui n'a pas été observé.

Le bromo-1 pentène-3 (*cis* ou *trans*) conduit en majorité au composé du type *syn-anti* (II); dans le cas du dérivé bromé *trans*, cela est en accord avec le schéma réactionnel; dans le cas du dérivé bromé *cis*, un équilibre entre les formes *cis*oïde et *trans*oïde de l'intermédiaire (A) est envisageable, équilibre qui serait déplacé vers la forme *trans*oïde par suite de l'encombrement stérique du méthyle avec la sphère de coordination du métal¹⁴.

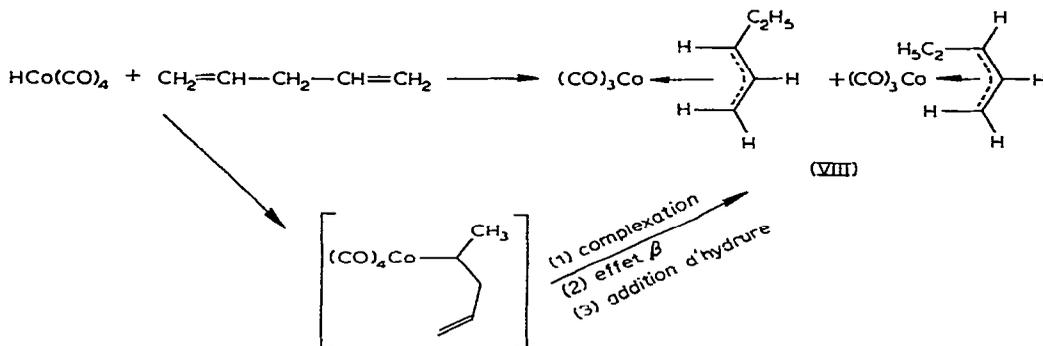


Dans le cas du composé (III), l'arrêt au stade σ peut être imputé à l'encombre-

* Ce composé $\sigma-\pi$ pourrait provenir d'un complexe $\sigma-\pi$ -acylé⁹ $\text{CpMo}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ qui, ensuite, se décarbonylerait selon un processus déjà signalé dans le cas du cobalt¹⁹.

ment stérique des méthyles de la double liaison qui empêche l'évolution vers le stade π .

Le schéma réactionnel envisagé peut aussi s'appliquer à la réaction de l'hydrure de cobalttétracarbonyle sur le pentadiène-1,4 effectuée par Bertrand¹⁰; il avait constaté la formation du composé π -allylique (VIII) inattendu :



Il peut y avoir passage par un intermédiaire σ -homoallylique provenant de l'addition de l'hydrure de cobalt sur une double liaison du diène; cet intermédiaire en évoluant, selon le schéma réactionnel proposé, conduit bien au composé (VIII).

CONCLUSION

Le réarrangement des complexes σ -homoallyliques ainsi mis en évidence semble indiquer que la stabilisation d'un coordinat homoallylique doit être difficile à atteindre du fait de l'évolution possible des composés vers des complexes π -allyliques plus stables*.

Il faut signaler l'intérêt de la réaction qui vient d'être étudiée pour la préparation de composés π -crotyliques *anti* pratiquement purs¹⁵ dont l'obtention par les méthodes usuelles est difficile^{8,9}.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur Varian A-60 et XL-100 en solution dans le deutériochloroforme, les déplacements chimiques sont donnés en ppm, les constantes de couplage en Hertz. Les spectres IR ont été mesurés en solution dans le cyclohexane ou en pastille de KBr sur Perkin-Elmer modèle 257. Les spectres de masse ont été effectués sur Varian Mat CH-7.

(A) Synthèse des dérivés bromés

Le bromo-1 butène-3, le *trans*-bromo-1 pentène-3 et le bromo-1 méthyl-4 pentène-3 sont obtenus respectivement par ouverture à l'acide bromhydrique du cyclopropylcarbinol, du méthylcyclopropylcarbinol et du diméthylcyclopropylcarbinol^{16,17}.

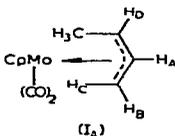
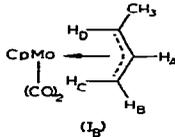
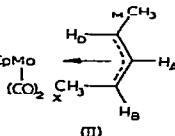
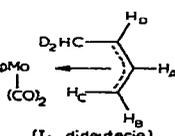
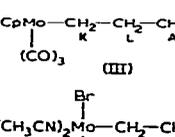
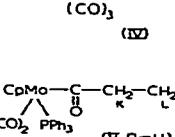
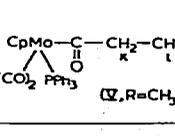
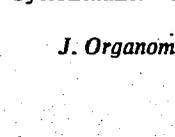
* Dans un complexe π -homoallyle, il devrait y avoir interconversion des différentes formes possibles par passage par la forme σ (comme dans le cas des π -allyles).

Le *cis*-bromo-1 pentène-3 est obtenu par action du tribromure de phosphore sur le *cis*-pentène-3-ol-1; ce dernier résultant de l'hydrogénation catalytique (Pd/BaSO₄-quinoléine) du pentyne-3-ol-1.

Bromo-1 dideutério-1,1 butène-3 : la réduction au deutériure double de lithium et d'aluminium du chlorure de butène-3-oyl conduit au butène-3 dideutério-1,1-

TABLEAU 1

RÉSULTATS OBTENUS DES SPECTRES RMN ET IR

Composé	RMN ^c						IR			
	δ (multiplet)					J	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (cm^{-1})			
 (I _A)	Cp	A	D	B	C	CH ₃	$J_{A,B}=7.0$ $J_{A,C}=10.2$ $J_{A,D}=7.9$	$J_{B,C}=2.6$ $J_{B,D}=1.9$ $J_{D,CH_3}=6.0$	1950 ^a 1875	1490 ^b
 (I _B)	Cp	A		B	C	CH ₃ ,D	$J_{A,B}=6.8$ $J_{B,C}=2.2$ $J_{B,D}=0.2$	$J_{A,C}=10.2$ $J_{A,D}=7.9$	1955 ^a 1950 1890 1875	
 (II)	Cp	A	B	D	CH ₃ (M)	CH ₃ (X)	$J_{D,X}=6.5$ $J_{A,D}=8.0$ $J_{A,B}=9.8$		1945 ^a 1870	1445 ^b
 (I _A , dideuterie)	Cp	A	D	B	C	CD ₂ H	$J_{A,B}=7.0$ $J_{A,C}=10.5$ $J_{A,D}=8.0$	$J_{B,C}=2.6$ $J_{B,D}=1.8$		
 (III)	Cp	L	K	A	X	Y			2010 ^b 1910	830
 (IV)	A	BC	L	K	CH ₃				1985 ^b 1950 1915	2325 2280 975 935
 (V, R=H)	Cp	A	B,C	K	L		$J_{H,P}=1.2$ $J_{K,L}=7.0$		1932 ^b 1850 1615	995 905
 (V, R=CH ₃)	Cp	A,B		K	L	M	$J_{H,P}=1.2$ $J_{K,L}=7.0$		1930 ^b 1850 1615	965

^a Cyclohexane. ^b KBr. ^c TMS référence interne.

ol-1¹⁸, la bromation de cet alcool avec le tribromure de phosphore en présence de pyridine conduit au bromo-1 dideutério-1,1 butène-3.

Le bromure de cyclopropylméthyle est obtenu par action du tribromure de phosphore à -78° sur le cyclopropylcarbinol.

Les résultats des spectres RMN et IR, obtenus pour les complexes (I)-(V) sont rassemblés dans le Tableau 1.

(B) Synthèse des complexes du molybdène

Toutes les opérations sont conduites sous azote.

(a) π -cyclopentadiénylmolybdènedicarbonyle π -crotylique (I)

Sur 10^{-2} mole de π -cyclopentadiénylmolybdènetricarbonylesodium dans 30 ml de THF, 2.2×10^{-2} mole (3 g) de bromo-1 butène-3 sont ajoutés rapidement. Le mélange est porté à 50° pendant 4 jours. La réaction n'est pas totale. Après filtration et évaporation du solvant sous vide, le résidu est extrait au chlorure de méthylène; le chlorure de méthylène est évaporé sous vide. Cristallisation à -78° avec un mélange chlorure de méthylène pentane, après plusieurs recristallisations, des cristaux jaunes sont isolés. $m = 1.0$ g; Rdt. 37%; $F = 70^{\circ}$. (Trouvé: C, 48; H, 4.58. $C_{11}H_{12}O_2Mo$ calc.: C, 48.35; H, 4.39%) m/e 272; cryoscopie dans benzène: 268.

(b) π -cyclopentadiénylmolybdènedicarbonyle π -(diméthyl-1,3 allyle) (II)

A 10^{-2} mole de π -cyclopentadiénylmolybdènetricarbonylesodium, dans 30 ml de THF, 1.1×10^{-2} mole (1.64 g) de bromo-1 pentène-3 (*cis* ou *trans*) est ajouté rapidement, la réaction n'est pas totale après chauffage à 50° pendant 4 jours. L'isolement du produit se fait comme pour (I). La purification du composé (II) se fait par sublimation à température ambiante sous 10^{-4} mmHg. Rdt. 14%; $F = 59^{\circ}$. $C_{12}H_{14}O_2Mo$. $m/e = 286$.

(c) π -cyclopentadiénylmolybdènetricarbonyle σ -(méthyl-4 pentène-3-yle) (III)

On procède comme pour le composé (II) sur les mêmes quantités. Le composé (III) est purifié par chromatographie sur alumine (Merck, réf. 1097), élution au CH_2Cl_2 -pentane 1/1. Rdt. 27%; $F = 40^{\circ}$. $C_{14}H_{16}O_3Mo$. $m/e = 328$.

(d) bis(acétonitrile)molybdènetricarbonylebromure σ -(butène-3-yle) (IV), $C_{11}H_{13}O_3BrMoN_2$

10^{-2} mole (2.67 g) de $Mo(CO)_6$ est porté à reflux dans 25 ml d'acétonitrile en présence de 3×10^{-2} mole (4.2 ml) de bromo-1 butène-3 dans un système raccordé à une cloche à gaz. Après 5 h de réaction, une solution limpide orange est obtenue, le volume gazeux mesuré correspond à 3×10^{-2} moles de CO dégagé; la solution est concentrée et refroidie à -40° ; des cristaux jaune citron (IV) précipitent qui sont décantés et lavés au pentane, ils sont excessivement sensibles à l'air et à la lumière; on a pu avoir des renseignements RMN en faisant directement la synthèse dans un tube RMN. Lorsqu'on ajoute à une solution de ce complexe (IV) dans le THF la quantité stoechiométrique de cyclopentadiénylesodium, on observe une réaction immédiate qui donne après un traitement selon (a) le complexe (I).

(e) π -cyclopentadiénylmolybdènedicarbonyltriphenylphosphine σ -(oxopentène-3-yle) (V)

Sur 10^{-2} mole de l'anion π -cyclopentadiénylmolybdènetricarbonyle dans le

THF, 1.1×10^{-2} mole (1.64 g) de *trans*-bromo-1 pentène-3 est ajouté rapidement, puis une demi-heure après 0.8×10^{-2} mole (2.1 g) de triphénylphosphine est additionné; le mélange est chauffé pendant 4 jours à 60° . Le THF est chassé, le résidu solide est extrait au chlorure de méthylène, puis la solution est concentrée. Le solide obtenu est chromatographié sur alumine (activité II, III, réf. Merck 1097). L'élution au pentane donne en tête le complexe (II), puis l'élution au chlorure de méthylène fournit le complexe σ -acylé (V). $m = 1.5$ g; Rdt. (PPh_3) 34%; $F = 161^\circ$; cristaux jaune orangé. (Trouvé: C, 63.56; H, 5.02; P, 5.40. $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{PO}_3\text{Mo}$ calc.: C, 64.59; H, 5.04; P, 5.38%.)

Mêmes opérations sur quantités analogues pour le bromo-1 butène-3. $m = 0.45$ g; Rdt. (PPh_3) 10%; $F = 132^\circ$. $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{PO}_3\text{Mo}$.

(f) π -cyclopentadiénylmolybdénetricarbonyle σ -(cyclopropylméthyle) (VI)

Sur 4×10^{-3} mole de l'anion complexe du molybdène dans 30 ml de glyme, 3.7×10^{-3} mole (0.5 g) de bromure de cyclopropylméthyle sont ajoutés rapidement; le mélange est chauffé 7 h à 45° . Après filtration, le solvant est évaporé sous vide, puis extrait au pentane; après évaporation, une huile est obtenue. Rdt. 30%; IR: 2 bandes $\nu(\text{C}=\text{O})$ 2020–1930 cm^{-1} ; RMN (CDCl_3): C_5H_5 , 5.32; CH_2 , 1.65 (doublet, $J = 6$ Hz), cyclopropyl, 0.25–1.3 ppm. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Mo}$.

(g) π -cyclopentadiénylmolybdénedicarbonyle π -(crotyl dideutéié)

Mêmes opérations que pour (a) avec le bromo-1 dideutéio-1,1 butène-3. Rdt. 30%.

REMERCIEMENTS

Nous remercions la D.G.R.S.T. pour le contrat de recherche accordé à l'un d'entre nous (D.C.).

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. G. Miller, P. A. Pinke, R. D. Stauffer et H. J. Golden, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) C42.
- 2 R. G. Miller, P. A. Pinke et D. J. Baker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 4490.
- 3 R. G. Miller et P. A. Pinke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2785.
- 4 L. W. Gosser et G. W. Parshall, *Tetrahedron Letters*, (1971) 2555.
- 5 C. H. Heatcock et S. R. Poulter, *Tetrahedron Letters*, (1969) 2755.
- 6 M. Green et R. I. Hancock, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 2054.
- 7 J. M. Brown, à paraître.
- 8 J. Y. Mérou, C. Charrier, J. L. Roustan et J. Benaïm, *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, 273 (1971) 285.
- 9 M. L. H. Green et M. J. Smith, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 3220.
- 10 J. A. Bertrand, H. B. Jonassen et D. W. Moore, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 601.
- 11 C. A. Reilly et H. Thyret, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5144.
- 12 R. G. Hayter, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) P1.
- 13 M. Green et P. J. Craig, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 157.
- 14 M. Green et R. I. Hancock, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 109.
- 15 G. Vitulli, L. Porri et A. L. Segre, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 3246.
- 16 M. Julia, S. Julia et S. Y. Tchen, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1961) 1849.
- 17 M. Julia, S. Julia et R. Guegan, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1960) 1072.
- 18 R. D. Schuetz et F. W. Millard, *J. Org. Chem.*, (1959) 297.
- 19 R. F. Heck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3116.