

Preliminary communication

Réaction de carbonylation de complexes  $\sigma$  propargyliques. Formation de complexes  $\pi$  allyliques et d'un complexe  $\sigma$  vinylique carboxylés

J.L. ROUSTAN, C. CHARRIER, J.Y. MÉROUR et J. BÉNAÏM

Laboratoire de Recherches de Chimie Organique de l'E.N.S.C.P., 11 Rue P. et M. Curie, Paris Ve (France)

C. GIANNOTTI

Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif sur Yvette 91 (France)

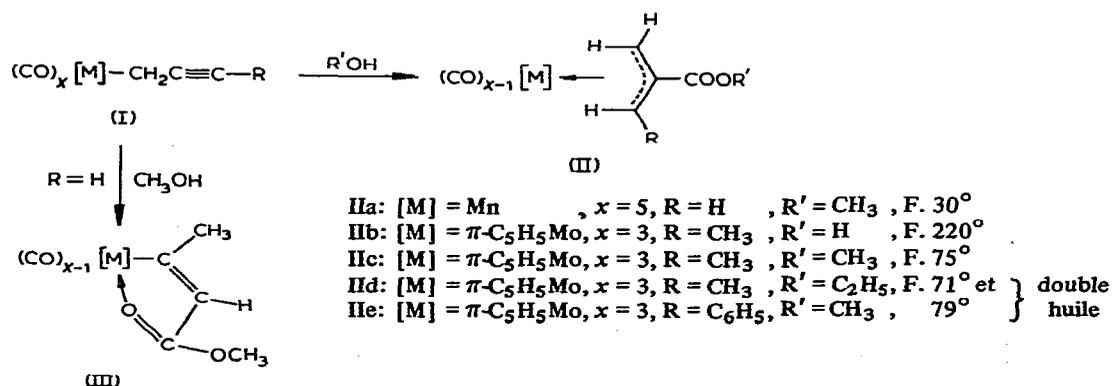
(Reçu le 15 mars 1972)

Les réactions d'insertion d'oxyde de carbone dans les liaisons métal-carbone de complexes  $\sigma$  alkyles sont des réactions bien connues<sup>1,2</sup>.

Le mécanisme généralement admis est une migration du groupe alkyle sur un CO coordonné sur le métal<sup>3,4</sup>.

Les complexes  $\sigma$  propargyliques I<sup>5,6</sup> réagissent à température ambiante avec les alcools (méthanol, éthanol) ainsi qu'avec l'eau en milieu acétonitrile, pour conduire soit à des complexes  $\pi$  allyliques II, soit au complexe  $\sigma$  vinylique chélaté III, suivant la nature du métal [M] et du substituant R de la chaîne propargylique<sup>\*</sup>.

Les rendements sont compris entre 40 et 60%.

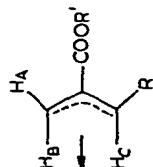


IIIa: [M] =  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Mo, x = 3, F. 108°

\*L'analyse élémentaire indique l'incorporation d'une molécule de R'OH par molécule de complexe du type I.

TABLEAU I

## CONSTANTES RMN DES COMPLEXES CARBOXYLÉS [M]

(VARIAN A60, TMS réf. interne, solution  $\text{CDCl}_3$ .)

Composés	Température Opératoire	Conformères (%)	$\delta(\text{H}_A) = \delta(\text{R})$ (ppm)	$J_{AB} = J_{CR}$ (Hz)	$\delta(\text{H}_B) = \delta(\text{HC})$	$J_{AC} = J_{BR}$	$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{R}')$
IIa	36°	100	3.55	1.5	1.92	1.5		3.78
IIf	$\left\{ \begin{array}{l} 36^\circ a \\ -53^\circ \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ 80 \\ 20 \end{array} \right.$	3.37		1.63		5.23	4.16
			3.30	0	1.83	0	5.31	4.15
			3.48	1.5	0.85	1.5	5.23	4.27
			$\delta(\text{H}_A)$	$\delta(\text{H}_B)$	$J_{AB}$	$\delta(\text{HC})$	$\delta(\text{R})$	$J_{CR}$
IIb	36° <sup>a</sup>	-	3.1	1.0	2.0	2.1	5.25	9.8
IIb	-30°	50	3.19	1.33	3.1	2.66	7.1	5.3
		50	3.03	0.58	0.5	1.53	2.04	7.0
IIc	36° <sup>a</sup>	-	3.1	1.0	2.0	2.1	5.20	3.7
IIId	36° <sup>a</sup>	-	3.15	1.0	2.0	2.1	5.20	4.21
IIe	36° <sup>a</sup>	-	3.12	1.0	1.5	2.2	5.29	3.66

<sup>a</sup> Température au-dessus de la température de confluence.

*Composés de structure II*

La structure  $\pi$  allylique carbonylée des complexes IIb, IIc, IId et IIe a été déterminée par IR et RMN. Leurs données spectrales sont en effet compatibles avec les valeurs trouvées dans la littérature pour des complexes  $\pi$  allyliques analogues<sup>7,8,9</sup>.

La préparation d'un complexe  $\pi$  allylique IIf ( $[M] = \pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}$ ;  $x = 3$ ;  $R = \text{H}$ ;  $R' = \text{C}_2\text{H}_5$ ) obtenu à partir de  $\text{BrCH}_2\text{C}(\text{CH}_2)\text{COOC}_2\text{H}_5$  selon réf. 10, a permis de confirmer que le groupement  $\text{COOR}'$  avait bien été incorporé sur le carbone central de la chaîne allylique des complexes II obtenus.

Tous ces composés conduisent en solution à un équilibre entre deux conformères mis en évidence par RMN en variation de température<sup>\*</sup> et en IR par l'existence de quatre bandes  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  dont les valeurs moyennes sont: 1980–1960, 1910–1880  $\pm 10\text{ cm}^{-1}$ .

Dans le cas du complexe IIa, la position de résonance et les couplages des protons du coordinat organique sont en accord avec une structure  $\pi$  allylique symétrique<sup>11</sup>

Les données des spectres RMN sont rassemblées dans le Tableau 1.

*Composé de structure III*

Le composé IIIa ne peut pas, d'après ces caractéristiques spectrales, présenter une structure  $\pi$  allylique.

RMN (Solution  $\text{CDCl}_3$ , TMS réf. interne):  $\delta(\pi\text{-C}_5\text{H}_5) = 5.28$ ;  $\delta(\text{H}) = 6.08\text{ ppm}$ ;  $J(\text{H}.. \text{CH}_3) = 1.1\text{ Hz}$  (quadruplet)  $\delta(\text{CH}_3) = 2.82\text{ ppm}$ ;  $J(\text{CH}_3.. \text{H}) = 1.1\text{ Hz}$  (doublet);  $\delta(\text{OCH}_3) = 3.78\text{ ppm}$ .

IR (Solution  $\text{CHCl}_3$ );  $\nu(\text{C}\equiv\text{O}) = 1960, 1860\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1550\text{ cm}^{-1}$  abaissée par complexation<sup>12</sup>.

Une structure  $\sigma$  vinylique chélatée lui a été attribuée, bien que les protons du méthyle porté par la double liaison résonnent à un champ anormalement faible (2.82 ppm). La dégradation de ce composé par  $\text{HCl}$  (4*N*) dans l'éther, conduisant au crotonate de méthyle, devrait cependant être un argument en faveur de la structure proposée.

La structure des produits de carbonylation de complexes  $\sigma$  propargyliques ne peut être expliquée par une simple migration du carbone primitivement lié au métal. Ces réactions semblent par contre s'apparenter aux réactions de carbonylation de dérivés propargyliques<sup>14,15,16</sup> ou d'allènes<sup>17</sup>, dans lesquelles la carboxylation se fait sur le carbone 2 du groupe propargylique ou allénique.

Les études sont poursuivies pour essayer de déterminer le mécanisme réactionnel.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 M.F. Lappert et B. Prokai, *Advan. Organometal. Chem.*, 5 (1967) 525.
- 2 R.F. Heck, *Accounts Chem. Res.*, 2 (1969) 10.
- 3 K. Noack et F. Calderazzo, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 101.
- 4 G.M. Whitesides et D.J. Boschetto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4313.

\*Cet équilibre doit être analogue à ceux donnés en solution par certains complexes  $\pi$  allyliques du molybdène et du tungstène<sup>13</sup>. Les complexes  $\sigma$  propargyliques du tungstène<sup>5</sup> ont une réactivité analogue.

- 5 J.L. Roustan et C. Charrier, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, 268 (1969) 2113.
- 6 J.E. Thomasson, P.W. Robinson, D. Aross et A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 2130.
- 7 L.A. Fedorov, *Russ. Chem. Rev.*, 39(8) (1970) 655.
- 8 M.L. Maddox, S.L. Stafford et H.D. Kaesz, *Advan. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 1.
- 9 D. Commereuc, J.Y. Mérour, C. Charrier, J. Bénéaim et J.L. Roustan, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
- 10 R.G. Hayter, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) P1.
- 11 W.R. Mc Clellan, H.H. Hoehn, H.N. Cripps, E.L. Muetterties et B.W. Howk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1601.
- 12 W.D. Bannister, B.L. Booth, R.N. Haszeldine et P.L. Loader, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 930.
- 13 J.W. Faller et A. Jakubowski, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) C75.
- 14 R.W. Rosenthal, L.H. Schwartzman, N.P. Greco et R. Proper, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2835.
- 15 T. Nogi et J. Tsuji, *Tetrahedron*, (1969) 4099.
- 16 G.P. Chiusoli, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 74.
- 17 J. Tsuji et T. Susuki, *Tetrahedron Letters*, 34 (1965) 3027 et J. Tsuji, *Advan. Org. Chem.*, 6 (1969) 176.

*J. Organometal. Chem.*, 38 (1972)