

CATALYSE PAR MANGANESE(II)

I. REACTION DE COUPLAGE D'IDOALCENES EN DIENES PAR LES ORGANOLITHIENS EN PRESENCE DE MANGANESE(II)

G. CAHIEZ, D. BERNARD et J.F. NORMANT

Laboratoire de Chimie des Organocléments et de Synthèse Organique, I.A 259, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05 (France)

(Reçu le 19 décembre 1975)

Summary

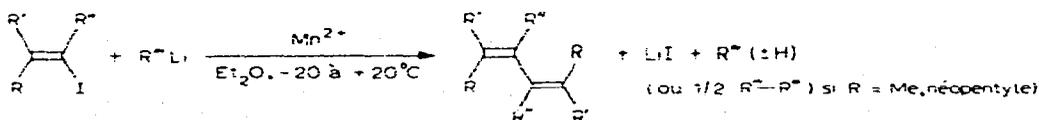
Iodoalkenes give symmetrical couplings to dienes with complete retention of configuration when treated with organolithium reagents in the presence of catalytic amounts of manganese(II) salts. A catalytic cycle is proposed through lithium manganate derivatives and manganese(IV) derivatives.

Résumé

Les iodoalcènes donnent stéréospécifiquement les diènes-1,3 correspondants, par action d'organolithiens, en présence d'une quantité catalytique de sels manganéux. Nous proposons un cycle catalytique faisant intervenir un manganate lithien et un dérivé du manganèse(IV).

Il est connu que l'alcoylation de composés organométalliques par des halogénures vinyliques est catalysée par des sels de fer [1], d'argent [2] ou de nickel [3,4]. De même, nous avons récemment décrit l'alkylation d'organomagnésiens par les iodo-1 alcènes-1, catalysée par les sels cuivreux [5].

Nous rapportons ici nos premiers résultats concernant l'influence d'une quantité catalytique de sels manganéux sur la réaction entre des organolithiens et des iodoalcènes. Contrairement à l'action des métaux précités, le manganèse(II) ne conduit pas à l'alkylation mais au couplage stéréospécifique en diènes 1,3 (Tableau 1).



(R = Me, Et, n-Bu, néopentyle, n-dodécyle)

TABLEAU I

COUPLAGE STÉRÉOSPECIFIQUE DES IODOALCÈNES PAR ACTION DU *n*-BUTYLLITHIUM, DANS L'ÉTHÉR, EN PRÉSENCE DE Mn^{2+}

Essai	R	R'	R''	Rdt. en diène (%)
1	Et	<i>n</i> -Bu	H	90
2	<i>n</i> -Bu	Et	H	91
3	<i>n</i> -Hept	H	H	88
4	Et	Me	H	87
5	H	H	<i>n</i> -Bu	70 ^a

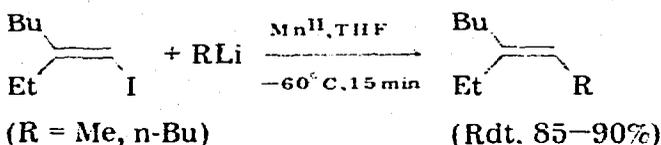
^a Rendement en CPV, il se forme en outre 30% de produit d'alkylation (butyl-2-héxène-1).

Le catalyseur (1% en mole) peut être du bromure ou chlorure manganéux. Nous préférons cependant utiliser le chlorure manganéux dissout (en présence de chlorure de lithium) dans le THF (0.5 M l).

Les essais 1 et 2 montrent que la réaction de couplage est stéréospécifique. Les diènes isomères *Z-Z* (essai 1) et *E-E* (essai 2) * sont distincts en CPV (colonne SE 30 de 3 m; 100 à 180°C; 5°C/min) et leurs structures établies par comparaison avec les échantillons authentiques préparés par ailleurs [6].

Si la réaction de couplage est efficace avec les iodoalcènes, elle n'est par contre pas univoque avec les bromo- et chloro-alcènes [7].

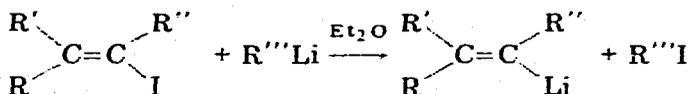
La réaction que nous décrivons à lieu dans l'éther, en effet, l'emploi d'un solvant plus polaire, comme le THF, conduit au produit d'alkylation ** et non de couplage (même en l'absence de manganèse(II)):



Mécanisme et discussion

Nous avons constaté que la formation du diène est indépendante de l'ordre d'introduction des réactifs: la quantité catalytique de manganèse peut être introduite avant ou après l'addition de l'organolithien sur l'iodoalcène. La température (+25 ou -40°C) a peu d'influence sur la réaction. L'addition de l'organolithien est dans tous les cas très exothermique.

Nous avons montré [7] que dans l'éther les organolithiens donnent une réaction d'échange iode-lithium avec les iodoalcènes.



* Nous avons constaté que le chauffage des diènes en présence de manganèse(II) conduit à leur isomérisation.

** Une telle influence du THF est décrite lors de la réaction d'octyllithium sur le bromo-1 cyclopentène [8].

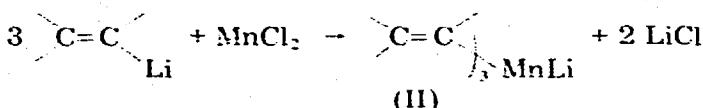
Dans ces conditions la vitesse d'alkylation de l'alcényllithium est très lente, même à la température ambiante.

L'addition d'une quantité catalytique de sel de manganèse(II) provoque alors la formation rapide, quantitative et stéréospécifique du diène 1,3 correspondant au couplage du reste vinylique*.

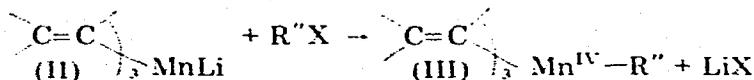
En fin de réaction, l'iodure d'alkyle formé préalablement est entièrement consommé. Ainsi, avec le butyllithium, l'iodure de butyle intermédiaire évolue en butane et butène et l'on n'observe aucune trace d'octane.

Il est parfaitement établi que les "ates complexes" de type R_3MnLi se forment dans l'éther [10]. Ces complexes anioniques du manganèse sont plus stables que leurs homologues neutres, les dialkylmanganèses [10,11], et peuvent être utilisés in situ à 0°C.

Dans nos conditions catalytiques, il est raisonnable d'envisager que tout le manganèse se trouve engagé dans une première étape, sous la forme de "trialcénylmanganate lithien" (II).



Celui-ci peut réagir alors avec un composé halogéné pour donner un dérivé du manganèse(IV).

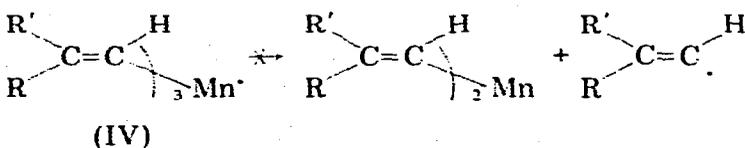


Ce complexe instable évoluerait tout d'abord en radical alkyle et trialcénylmanganèse(III) (IV) (vide infra), ce dernier se décompose alors en diène et dialcénylmanganèse(II) (I). I réagit alors sur une nouvelle molécule d'alcényllithium pour redonner le manganate lithien II (Schéma 1).

En présence d'un excès d'organolithien, la transformation de I en II doit être plus rapide que sa décomposition en diène et manganèse(0). De plus, nous excluons l'intervention de manganèse(0) dans cette réaction à l'aide de l'expérience suivante:

L'addition de 50 mmol de n-BuLi à 100 mmol d'iodo-1 éthyl-2 hexène-1 (E), en présence de 1% de $MnCl_2$ fournit 25 mmol de diène (soit 50% d'iodoalcène transformé) et du manganèse(0). L'addition ultérieure de 50 mmol de n-BuLi n'augmente pas la quantité de diène formé (toutefois l'addition de 1% de $MnCl_2$ permet alors la transformation totale de l'iodoalcène en diène).

La rétention totale de configuration lors de la formation du diène permet d'exclure par analogie avec les résultats de Whitesides et al., [12], la formation de radicaux alcényles libres à partir de IV.



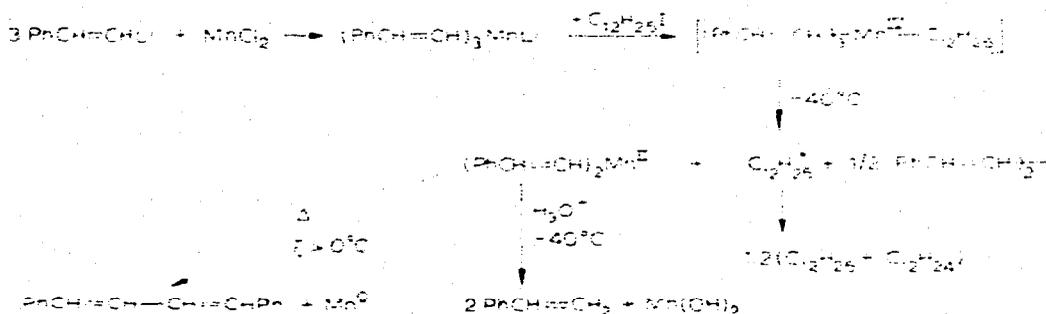
* L'échange iode-lithium est indispensable à l'obtention de diène: en effet, par action du triméthylmanganate de lithium sur l'iodo-1 nonène 1 (E) Corey et Posner [9] obtiennent le décène-2 (E) (rdt. 82%) résultant du couplage mixte.

En effet, on ne peut avoir de rétention de structure que si les 2 motifs alcényles sont liés au même atome métallique ou appartiennent à un agrégat. Dans notre cas (Schéma 2) l'intermédiaire trialcénylmanganèse (IV) pourrait évoluer par dismutation (voie *a*) ou association (voie *b*). Afin de vérifier le cycle catalytique que nous proposons, nous avons effectué les réactions suivantes (Schéma 3).

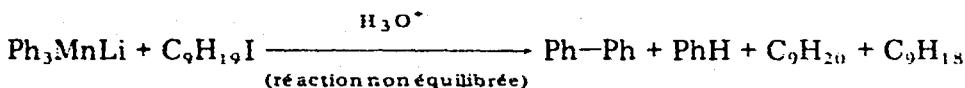
Le tristyrylmanganate lithien (stoechiométrique) est relativement stable, en solution dans l'éther. L'addition d'iodure de dodécyle provoque une réaction très exothermique qui conduit après hydrolyse à un mélange de diphenyl-1,4 butadiène, de styrène, de dodécane et de dodécène-1.

A -40°C , les 2/3 du motif styryle sont retrouvés sous forme de styrène (provenant de l'hydrolyse du distyrylmanganèse) et 1/3 sous forme de diène; plus on augmente la température de la réaction et plus le pourcentage de diène augmente.

SCHEMA 3



Une partie de ce dernier provient alors de la décomposition thermique du distyrylmanganèse [11]; à 25°C la décomposition est totale, en 1 h avec le bromure de dodécyle la réaction est beaucoup plus lente. On obtient un résultat analogue en utilisant le triphénylmanganate lithien et par exemple l'iodure de nonyle.



Ces deux réactions montrent d'une part que la présence d'halogénure d'alkyle est nécessaire pour que la réaction de couplage ait lieu à partir du manganate lithien, d'autre part, que, dans les conditions stoechiométriques il est possible de coupler deux motifs aryliques, la réaction d'alkylation directe du phényllithium n'étant plus possible.

En opérant dans les conditions catalytiques, nous avons vérifié la nature des produits provenant du radical alkyle. Avec le dodécyllithium, nous isolons les produits correspondant à la dismutation du radical dodécyle (dodécane + dodécène), à l'exclusion du produit de couplage (tétracosane), voir le Tableau 2.

Par contre, lorsque l'on utilise un dérivé lithien ne possédant pas d'hydrogène éliminable en β , le radical libre correspondant évolue par couplage. Le néopentyllithium, à côté de la formation attendue de diène 1,3, conduit uniquement au tétraméthyl-2,2,5,5 hexane.

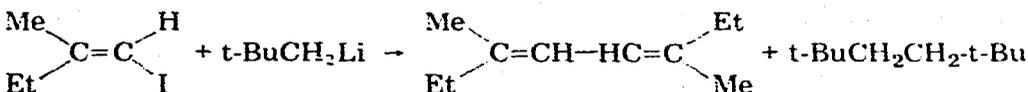
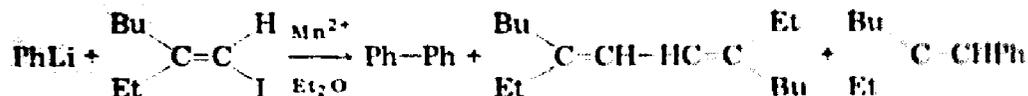


TABLEAU 2

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \\ \text{I} \end{array} + \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Li} \xrightarrow[\text{Mn}^{2+}]{\text{Et}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{R}' \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CH}-\text{HC}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} + \text{C}_{12}\text{H}_{25} \text{ (*) H}
 \end{array}$$

R	R	Rdt. en diène	Rdt. en C ₁₂ H ₂₅ (*) H	C ₁₂ H ₂₆ /C ₁₂ H ₂₄
Et	n-Bu	85%	82%	57/43
Et	Me	80%	89%	63/37

L'absence de produit de couplage mixte vinyle-alkyle est en faveur de la décomposition successive du trialcénylmanganèse(IV) (III) en trialcénylmanganèse(III) (IV) et radical alkyle puis en dialcénylmanganèse(II) (I). Cependant, lorsque les quatre liaisons Mn-C ont des stabilités comparables, nous avons observé la formation de produit résultant du couplage mixte. Par exemple, avec le phényllithium, nous obtenons le mélange statistique de biphenyle, de diène et de styrène β bisubstitué.



Conclusion

La réaction de couplage des iodo-1 alcènes-1 en présence d'un composé organolithien et d'une quantité catalytique de manganèse(II) résulte dans une première étape de la formation, par échange iode-lithium, d'un alcényllithium. Dans une deuxième étape, nous avons proposé le couplage stéréospécifique de l'alcényllithium par l'intermédiaire de complexes du manganèse(IV) et du manganèse(III). L'étude de couplage d'halogénures ne possédant pas d'hydrogène éliminable en β est actuellement développée.

Partie expérimentale

Les chromatographies en phase vapeur ont été effectuées sur colonne SE 30, 10³ de 3 m. Les spectres RMN (déplacement en ppm, solvant CCl₄) ont été enregistrés à 100 MHz sur un appareil Jeol MH 100.

Le chlorure manganéux (Merck pureté > 99%) et le bromure manganéux (Alpha) sont séchés sous vide 24 h à 200°C.

Mode opératoire général

Sous atmosphère d'azote, 50 mmol d'iodoalcène en solution dans 75 ml d'éther anhydre sont additionnés de 1 ml d'une solution 0.5 M de MnCl₂·LiCl*. On ajoute goutte à goutte 55 mmol (1.1 équivalent) d'alkyllithium en solution dans l'éther. A la fin de l'addition, on laisse revenir à la température ambiante. On

* Il est possible d'éviter l'emploi d'une boîte à gants en effectuant une pesée rapide des halogénures manganéux.

garde alors 15 min sous agitation, puis on hydrolyse par 60 ml d'une solution saturée de chlorure d'ammonium. Après décantation et extraction par le pentane (2×50 ml), on lave la phase organique successivement avec de l'acide chlorhydrique 2 N (50 ml), une solution de bisulfite de sodium et enfin avec une solution saturée de chlorure de sodium (2×50 ml). On sèche sur chlorure de calcium. Les diènes sont obtenus par distillation et sont comparés avec des échantillons authentiques [6] sauf pour le dibutyl-2,3 butadiène-1,3 (Tableau 1, essai 5) Eb. $105-110^\circ\text{C}/12$ mmHg. RMN: $\delta(-\text{CH}_2)$ 4.85 (s, 2H) et 4.95 (s, 2H). IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1605 cm^{-1} . Analyse: tr.: C, 87.3; H, 13.9. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ calc.: C, 86.7; H, 13.3%. Poids mol. 166.

Alkylation des iodo-1 alcènes dans le THF

50 mmol d'iodoalcène en solution dans 60 ml de THF anhydre sont additionnés à -60°C de 55 mmol (1.1 équivalent) d'alkyllithium en solution dans l'éther. On garde 15 min sous agitation à cette température puis on hydrolyse par 60 ml d'acide chlorhydrique 2 N. Après décantation et extraction au pentane (2×50 ml), on lave la phase organique successivement avec une solution de bisulfite de sodium, puis avec une solution saturée de chlorure de sodium. Les alcènes trisubstitués sont obtenus par distillation.

Ethyl-3-heptène-2 (E). rdt. 85%; Eb. $137^\circ\text{C}/760$ mmHg. RMN: $\delta(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ 5.10 (q, 1H), $\delta(=\text{C}-\text{CH}_3)$ 1.55 (d, 3H; $J(\text{HCCH})$ 3.5 Hz). IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1665 cm^{-1} . Analyse: tr.: C, 85.1; H, 15.0. C_9H_{18} calc.: C, 85.7; H, 14.3%. Poids mol. 126.

Ethyl-5-décène-5 (E). rdt. 90%; Eb. $87^\circ\text{C}/14$ mmHg. RMN: $\delta(=\text{C}-\text{H})$ 5.02 (t, 1H). IR: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1665 cm^{-1} . Analyse: tr.: C, 85.3; H, 14.7. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ calc.: C, 85.7; H, 14.3%. Poids mol. 168.

Action du tristyrylmanganate sur l'iodure de dodécyle

5.4 g (25 mmol) de bromure manganéux dans 70 ml d'éther anhydre sont additionnés, sous azote à -50°C , de 75 mmol (3 équivalents) de styryllithium en solution dans l'éther. On garde 45 min sous agitation vers -45°C , puis on ajoute goutte à goutte 25 mmol d'iodure de dodécyle: on garde 20 min sous agitation à -40°C et l'on hydrolyse par 60 ml d'acide chlorhydrique 6 N. On extrait, puis on lave la phase organique avec de l'acide chlorhydrique 6 N (2×30 ml), puis avec une solution de bisulfite de sodium (30 ml) et enfin avec une solution saturée de chlorure de sodium (2×50 ml). On sèche sur sulfate de magnésium. On distille les fractions volatiles contenant du styrène, du dodécane et du dodécène et l'on recueille un résidu qui donne, après recristallisation dans l'éthanol, 2.3 g de diphenyl-1,4 butadiène-1,3 (rdt. 88%), F. 148°C (lit. [13] 153°C).

Bibliographie

- 1 M. Tamura et J. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 1487.
- 2 M. Tamura et J. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 1483.
- 3 P. Corriu et J.P. Massé, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1972) 144.
- 4 K. Tamao, K. Sumitani et M. Kumada, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94** (1972) 4376.
- 5 J.F. Normant, A. Commerçon, G. Cahiez et J. Villieras, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **278** (1974) 967.
- 6 J.F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit et J. Villieras, *J. Organometal. Chem.*, **77** (1974) 269.
- 7 G. Cahiez, D. Bernard et J.F. Normant, *Synthesis*, sous presse.
- 8 J. Millon, R. Lorne et G. Linstrumelle, *Synthesis*, (1975) 434.
- 9 E.J. Corey et G.H. Posner, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 315.

- 10 (a) R. Riemschneider, H.G. Kassahn et W. Schneider, *Z. Naturforsch. B.* 15 (1960) 547; (b) C. Beer-
mann et K. Clauss, *Angew. Chem.*, 71 (1959) 627.
- 11 M. Tamura et J. Kochi, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) 111.
- 12 G.M. Whitesides, C.P. Casey et J.K. Krieger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1379.
- 13 J.H. Pinkard, B. Wille et L. Zechmeister, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70 (1948) 1938.