

ALCOXYCARBONYLATION

I. ALCOXYCARBONYLATION DE COMPLEXES σ -PROPARGYLIQUES DU MOLYBDÈNE, DU TUNGSTÈNE ET DU MANGANESE

C. CHARRIER *, J. COLLIN, J.Y. MEROUR ** et J.L. ROUSTAN ***

Laboratoire de Recherche de Chimie Organique, E.R.A. 390 E.N.S.C.P., 11, rue P. et M. Curie, 75231 Paris Cédex 05 (France)

(Reçu le 31 janvier 1978)

Summary

σ -Propargylic molybdenum, tungsten or manganese carbonyl complexes are alkoxy-carbonylated by alcohols, water and thiols, yielding π -allyl complexes in most cases. The reaction of the σ -2-propynylmolybdenum complex with alcohols yields carbenoid complexes or π -allyl complexes if propargyl bromide is added.

Résumé

Les complexes σ -propargyliques carbonylés du molybdène, du tungstène et du manganèse sont alkoxy-carbonylés en complexes π -allyliques dans la plupart des cas, par les alcools, l'eau et les thiols. La réaction du complexe σ -propynyl-2 du molybdène avec les alcools permet d'obtenir soit des complexes carbenoïdes soit des complexes π -allyliques lorsque l'on ajoute du bromure de propargyle.

Introduction

Les réactions d'alkoxy-carbonylation donnant lieu à la formation de liaisons carbone-carbone sont nombreuses dans la chimie du nickel [1] et du palladium [2]. Elles permettent d'introduire une ou plusieurs fonctions esters ou acides sur des alcools ou des dérivés halogénés.

Avec les dérivés propargyliques une fonctionnalisation du carbone central du groupe propargylique est observée par Rosenthal [3] et Tsuji [4]: il se forme en

(suite sur la page 61)

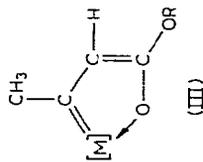
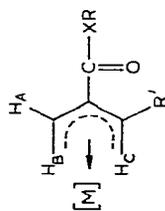
* Adresse actuelle: Equipe IRCHA-CNRS Laboratoire du C.N.R.S., 2 Henri Dunant, 94 Thiais (France).

** Laboratoire de Chimie IV, Domaine Universitaire de la Source, 45045 Orléans Cédex (France).

*** University of Ottawa, Department of Chemistry, Ottawa K1N 6N5 Ontario (Canada).

TABLEAU 1

DONNEES ANALYTIQUES ET SPECTROGRAPHIQUES DES COMPOSES II ET III



No. [M]	R'	XR	Temps de réaction (25°C) (h)		F. (°C)	Rdt. (%)	Analyse (trouvée (calc.) (%))			
			sans BrCH ₂ C≡ CH	avec BrCH ₂ C≡ CH			C	H	X	M
IIa	Mn(CO) ₄	H	OMe	96	30	66	40.93 (40.60)	2.67 (2.63)		20.50 (20.69)
IIb	CpW(CO) ₂	H	OMe	72	135	32	36.39 (35.70)	3.01 (2.99)		45.28 (45.48)
IIc	CpMo(CO) ₂	Me	OH	170	220	51				
IId	CpMo(CO) ₂	Me	OMe	170	75	62				
IIe	CpMo(CO) ₂	Me	OEt	170	71-79	48				
IIIf	CpMo(CO) ₂	Ph	OMe	170	95	50				
IIg	CpMo(CO) ₂	H	OMe	24	116	85	46.03 (45.52)	3.89 (3.81)		28.87 (30.40)
IIh	CpMo(CO) ₂	H	OCH ₂ Ph	60	78-80	50	54.97 (55.05)	4.18 (4.08)		22.99 (24.52)
IIi	CpMo(CO) ₂	H	OPh	72	huile	45				
IIj	CpMo(CO) ₂	H	OC(Me) ₃	40	111	40				
IIk	CpMo(CO) ₂	H	OCH ₂ C≡CH	72	88	52	49.01 (49.45)	3.47 (3.53)		27.87 (28.21)

III	CpMo(CO) ₂	H	SMe	24	185	24	43.25 (43.50)	3.60 (3.60)	9.51 (9.65)	28.77 (28.90)
IIIm	CpMo(CO) ₂	H	SCH ₂ Ph	48	87	66	52.82 (52.85)	3.93 (3.92)	7.84 (7.84)	
IIIn	CpMo(CO) ₂	H	SPh	36	165	62	51.69 (51.75)	3.54 (3.56)	8.35 (8.12)	24.51 (24.38)
IIIg	CpMo(CO) ₂	H	OMe	12	109	59	45.64 (45.52)	3.75 (3.81)		30.17 (30.40)
IIIh	CpMo(CO) ₂	H	OPh	12	94	25	54.14 (54.10)	4.00 (3.70)		
IIIh	CpMo(CO) ₂	H	OCH ₂ Ph	12	99	26				
IIIj	CpMo(CO) ₂	H	OC(Me) ₃	4	91	30				

TABLEAU 1 (suite)

No.	IR (cm ⁻¹) ^a	RMN ¹ H ^c (δ, ppm)				δ(R _A)	δ(H _B)	δ(H _C)
		ν(>C=O)	δ(Cp)	δ(R ₁)	δ(R ₂)			
IIa	b { 2060-2000 1980-1970	1720		3.78(s)	3.56(t)	1.91(t)		
IIb	c { 1980-1910 1960-1880	1720	5.31(s)	3.70(s)	3.22(m)	1.53(m)		
IIc	b { 1980-1910 1960-1880	1670	5.23(s)	9.83(s)	3.22(d)	0.90(m)	2.09(m)	
IIId	b { 1970-1900 1955-1875	1720	5.20(s)	3.70(s)	3.10(d)	1.00(m)	2.10(m)	
IIe	b { 1980-1920 1960-1900	1720	5.21(s) { CH ₂ CH ₃	4.21(q) 1.30(t)	3.32(d)	0.93(m)	2.12(m)	
IIIf	b { 1970-1900 1960-1880	1700	5.29(s)	3.65(s)	3.44(m)	1.17(m)	3.11(d)	
IIg	c { 1980-1910 1960-1880	1720	5.22(s)	3.68(s)	3.36(m)	1.60(m)		
IIh	c { 1975-1910 1960-1880	1715	5.17(s) { CH ₂ Ph	5.13(s) 7.34(s)	3.39(m)	1.60(m)		

TABLEAU 1 (suite)

No.	IR (cm ⁻¹) ^a	RMN ¹ H ^c (δ, ppm)						
		ν(C=O)	δ(Cp)	δ(R)	δ(R')	δ(H _A)	δ(H _B)	
IIi	d { 1980-1910 1960-1880	1710	5.22(s)	7.22(m)		3.40(m)	1.81(m)	
IIj	d { 1975-1905 1955-1880	1705	5.23(s)	1.46(s)		3.34(m)	1.60(m)	
IIk	d { 1980-1910 1960-1880	1710	5.27(s) { CH CH ₂	2.47(t) 4.72(d)		3.38(m)	1.64(m)	
III	c { 1980-1920 1955-1890	1665	4.63(s) /	2.05(s)		3.42(m)	1.25(m)	
IIIm	c { 1980-1920 1965-1890	1660	5.15(s) { CH ₂ ph	4.15(s) 7.28(s)		3.34(m)	1.52(m)	
IIIn	b { 1980-1920 1960-1880	1660	5.26(s)	7.40(s)		3.40(m)	1.59(m)	
							δ(H)	δ(Me)
IIIe	b	1960-1860	5.28(s)	3.79(s)		6.09(q)	2.82(d) ^g	
IIIh	d	1960-1860	5.24(s)	7.16(m)		6.23(q)	2.90(d)	
IIIhh	d	1960-1860	5.22(s) { CH ₂ ph	5.19(s) 7.33(s)		6.12(q)	2.83(d)	
IIIj	d	1960-1860	5.27(s)	1.42(s)		6.00(q)	2.79(d)	

^a Perkin-Elmer 457, ^b Solvant HCCl₃, ^c Solvant THF, ^d Solvant CH₂Cl₂, ^e Spectre dans CDCl₃, TMS réf. interne (s) singulet, (d) doublet, (t) triplet, (q) quadruplet, (m) massif; Appareil Varian A 60, ^f Spectre dans C₆D₆, ^g IIIa RMN 13 C (solvant CH₂Cl₂/CD₂Cl₂, T = -70°C, appareil XL 100); δ(C(4)) 36.6, δ(OCH₃) 53.9, δ(Cp) 93.8, δ(CH) 175 Hz, δ(C(2)) 11.56, δ(C(1)) 178.3, δ(C(3)) 246.1, δ(CO) 254.0 et 256.1.

particulier les esters des acides itaconique et bromo-3 butène-3 oïque. L'obtention de ces produits ne peut s'expliquer par une réaction de *cis* migration et le mécanisme permettant d'interpréter la réactivité du groupe propargylique n'est pas élucidé.

C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude de l'alcoycarbonylation de complexes σ -propargyliques qui avaient été préalablement synthétisés au laboratoire [5]. Aucune réaction de *cis* migration du groupe propargylique n'a pu être observée [6].

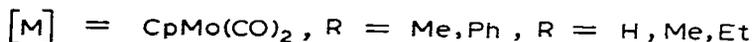
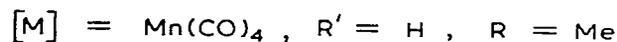
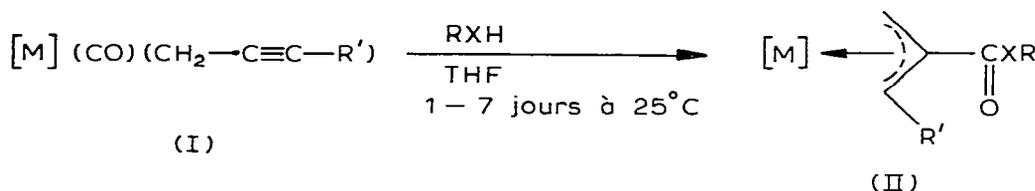
Par contre l'action d'alcools ou de thiols permet de fonctionnaliser la chaîne propargylique. Suivant les cas il se forme un complexe π -allylique II ou un complexe carbénoïde III.

Les résultats préliminaires ont été précédemment publiés [7,8]. L'ensemble des résultats obtenus avec les complexes propargyliques carbonylés de type I est décrit dans le présent article. L'influence des conditions réactionnelles a été plus particulièrement étudiée.

Résultats

Réactions de complexes σ -propargyliques du molybdène, du tungstène et du manganèse avec les alcools

Les complexes σ -propargyliques du molybdène I portant un substituant sur le carbone terminal réagissent avec l'eau et les alcools en formant des complexes π -allyliques II *. De même la réaction des complexes σ -propargyliques acétylés du manganèse et du tungstène avec le méthanol conduit à des complexes π -allyliques. La structure des composés II a été déterminée par spectrographies IR et RMN. Les données spectrales (Tableau 1) sont en accord avec celles connues pour des composés analogues [6,9-12].



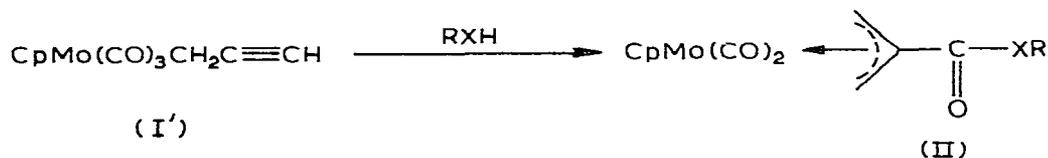
Réactions du complexe du molybdène de structure supposé σ -propargylique acétylénique vraie

Le composé I' ($M = CpMo(CO)_2, R' = H$) est obtenu par action du cyclopentadiényl tricarbonyl molybdénate de sodium sur le bromure de propargyle. Il est instable et utilisé in situ dans la solution de tétrahydrofurane. Sa structure est

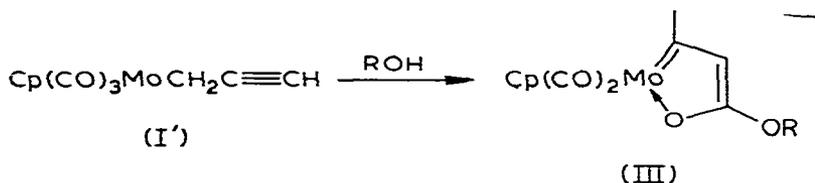
* La numérotation des composés obtenus est explicitée dans le Tableau 1.

supposée être propargylique d'après les résultats de l'insertion d'anhydride sulfureux [5] et d'anhydride sulfurique [13]. L'orientation de la réaction d'alkoxy carbonylation du composé I' dépend en particulier de la nature du nucléophile et de la présence de bromure de propargyle (ajouté en même temps que le nucléophile ou excès utilisé lors de la synthèse du composé I').

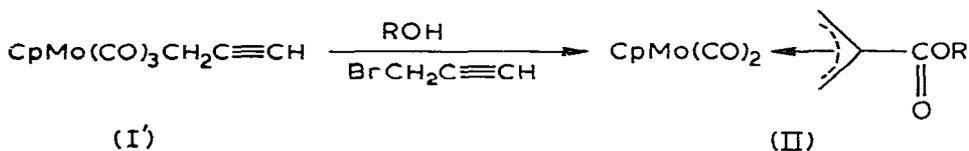
Avec les thiols. La réaction avec les thiols conduit toujours en présence ou non de bromure de propargyle dans le milieu aux dérivés π -allyliques II.



Avec les alcools et le phénol. La réaction du composé I' avec les alcools ou le phénol conduit aux complexes carbénoïdes III:



Par contre en présence de bromure de propargyle la réaction s'oriente vers les complexes π -allyliques II.



Influence du milieu sur la réaction du composé I' avec le méthanol

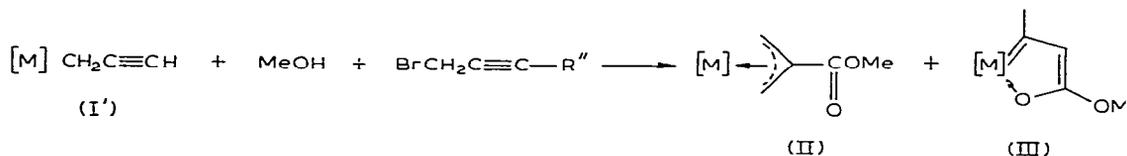
Bromure de propargyle. L'addition d'une mole de bromure de propargyle par mole de complexe I' fournit uniquement le complexe π -allylique (voir Tableau 2).

On n'observe pas d'échange de la chaîne propargylique du complexe I' avec celle du bromure de propargyle comme le montre l'emploi de bromures propargyliques substitués qui provoquent la même orientation.

D'autres types d'halogénures utilisés. Le chlorure de benzyle paraît moins sélectif (13% de complexe π -allylique IIg et 13% de complexe carbénoïde IIIg),

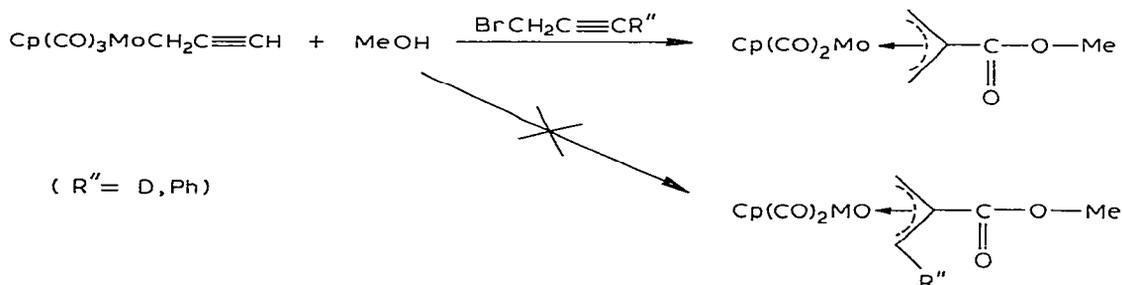
TABLEAU 2

INFLUENCE DU BROMURE DE PROPARGYLE SUR LA FORMATION DES DERIVES IIg ET IIIg A PARTIR DE I' ([M] = CpMo(CO)₂)



R''	BrCH ₂ C≡CR''/I' (mol/mol)	Rdt. IIg (%)	Rdt. IIIg (%)
	0	0	59
H	0.5	44	23
H	1	85	0
D	1	85	0
Ph	1	80	0

le chlorure d'allyle et l'iodure de méthyle n'ont donné que des produits de décomposition.



L'addition de phényl acétylène n'a pas d'influence sur l'orientation de la réaction, le composé IIIg est obtenu seul dans ces conditions.

Le bromure de propargyle est un "catalyseur stoechiométrique" pour la formation du complexe π-allylique (il est récupéré en fin de réaction). Un effet analogue a été observé par Benaim [14]. Ce rôle du bromure de propargyle dans l'orientation de la réaction reste inexplicé.

Action d'un acide. Une trace d'acide ne produit pas d'effet catalytique visible. Une plus grande quantité d'acide oriente partiellement la réaction vers le complexe π-allylique avec une décomposition importante due à la sensibilité des complexes en milieu acide (avec 0.3 équivalent d'acide chlorhydrique il se forme 22% de complexe π-allylique IIg, 20% de complexe carbénoïde IIIg et 40% du dimère du cyclopentadiényle molybdène tricarbonyle). L'action des acides n'a donc pas été étudiée plus avant dans ce cas.

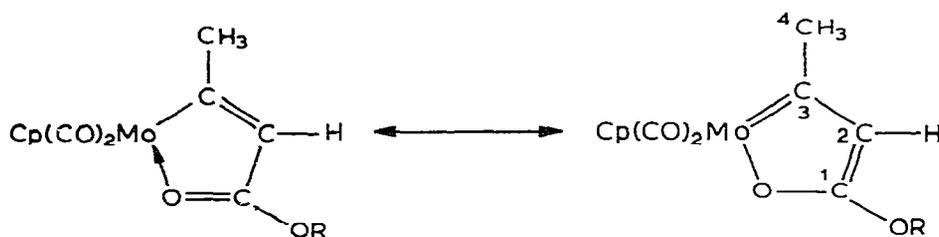
Les constantes de tous les composés synthétisés sont rassemblées dans le Tableau 1.

Structure et réactivité des composés III

La structure des complexes du type III est proposée à partir de l'étude spectro-

graphique infra-rouge et RMN, et de l'identification des produits obtenus par traitement acide. La décomposition par les acides a permis de mettre en évidence la formation de crotonate de méthyle, caractérisé par chromatographie en phase vapeur et par RMN. Les spectres d'absorption dans l'infra-rouge montrent tous une bande d'absorption à 1550 cm^{-1} pour la fréquence de vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$. Cette valeur particulièrement basse, suggère une complexation de ce carbonyle avec le métal. De telles structures ont déjà été décrites [15,16]. En résonance magnétique nucléaire du proton, le déplacement chimique du méthyle de la chaîne carbonée anormalement faible ($\delta\ 2.82\text{ ppm}$) peut être expliqué si celui-ci est porté par un carbone doublement lié au métal dans une structure carbénoïde [17]. De plus en spectrographie RMN du ^{13}C le déplacement chimique du carbone 3 du composé IIIg ($\delta(\text{C}(3))\ 246.1\text{ ppm}$) * correspond à celui obtenu dans un complexe métallocyclique du tungstène de structure voisine [16].

Ces renseignements permettent d'envisager une structure qui peut être représentée par ses deux formes limites mésomères:



(III structure σ vinylique)

(III structure carbénoïde)

Les valeurs indiquées dans la littérature pour les déplacements chimiques du carbone carbénique en spectrographie RMN du ^{13}C sont comprises entre 320 et 360 ppm pour les alcoxycarbènes du molybdène [18], du tungstène [19–21] et pour les tungstacarbènes ne portant pas d'hétéroatome [22]. Il semble qu'un changement de coordinat ne produit qu'une faible influence sur le déplacement chimique d'un carbone carbénique [23]. Dans un complexe σ -vinylique du molybdène [24] le déplacement chimique du carbone vinylique en α du molybdène est de 151 ppm. Les composés III ainsi que le composé du tungstène précédemment décrit [16] doivent donc avoir une structure partiellement carbénique, sans que l'on puisse préciser le poids de chacune des formes mésomères.

Les complexes carbénoïdes ne sont pas des intermédiaires réactionnels dans la formation des complexes π -allyliques. Ce sont des dérivés isolables et stables. Ils ne subissent aucune transformation par chauffage à 80°C pendant trois jours dans l'acétonitrile en présence de triphénylphosphine. En présence de bromure de propargyle il ne se forme pas de dérivé π -allylique mais il y a destruction progressive du complexe qui devient totale après trois jours.

* Le carbone C(3) a été identifié sans ambiguïté à -70°C . Le spectre découplé présente trois pics de déplacements chimiques voisins de 250 ppm (voir Tableau 1) correspondant au carbone C(3) et aux deux carbones des coordinats carbonyles. Le spectre enregistré sans découplage à -70°C montre un massif pour le signal de déplacement chimique à 246 ppm. A 15°C les deux signaux résonant à champ le plus faible coalescent: ils correspondent donc aux carbonyles qui s'échangent à cette température.

Conclusion

Les complexes dont la structure a pu être caractérisée comme propargylique peuvent être alcoxycarbonylés en présence des alcools, en complexes π allyliques.

La réaction d'alcoxycarbonylation du composé supposé σ -propargylique acétylénique vrai du molybdène I' permet d'obtenir soit des complexes π -allyliques, soit des complexes carbenoïdes. Ces produits proviennent de deux réactions différentes.

Partie expérimentale

Préparation des complexes π -allyliques II

Toutes les opérations sont effectuées sous atmosphère d'argon et avec des solvants désaérés. Le THF est distillé sous argon, sur hydruure de lithium aluminium ou sur naphthalène sodium.

Composés pouvant être obtenus sans addition de bromure de propargyle (cf. Tableau 1) IIa–IIf, III–III n. A une solution contenant 5×10^{-3} mol de complexe σ -propargylique I [5,6] dans 20 ml de THF anhydre et désaéré sont ajoutés 5×10^{-3} – 4×10^{-2} mol d'alcool ou de thiol vers -10 à -20°C (un excès d'alcool n'a pas d'importance).

Le solution est agitée, tout en laissant revenir la température vers 15 – 20°C . L'évolution de la réaction est suivie par IR, jusqu'à disparition des bandes d'absorption des CO du complexe σ -propargylique de départ (2030 et 1950 cm^{-1}) et apparition des 4 bandes CO (1980, 1960, 1920, 1880 cm^{-1}) du complexe π -allylique. Le temps de réaction est variable, voir le Tableau 1.

Le produit est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine (Merck force II–III) préalablement dégazée, ainsi que tous les solvants utilisés. L'élu-tion est commencée au pentane puis ensuite continuée par un mélange benzène/pentane (1/1) et enfin terminée au benzène pur, qui permet d'extraire le complexe π -allylique pur. Les constantes de tous les composés préparés ainsi sont reportées dans le Tableau 1.

Composés obtenus en présence de bromure de propargyle IIg–III n. A une solution contenant 5×10^{-3} mol de complexe σ -propargylique acétylénique vrai du molybdène I' dans le THF fraîchement préparée, sont ajoutés 5×10^{-3} mol de bromure de propargyle et 5×10^{-3} – 4×10^{-2} mol d'alcool vers -20°C . La solution est agitée, tout en laissant revenir la température vers 15 – 20°C . L'évolution de la réaction est suivie par IR jusqu'à disparition des bandes d'absorption 2030 et 1950 cm^{-1} du produit de départ et apparition des 4 bandes des complexes π -allyliques (1980, 1960, 1920, 1880 cm^{-1}). Le temps de réaction est porté sur le Tableau 1.

Les produits sont purifiés comme les autres complexes π -allyliques.

Préparation des complexes carbenoïdes III

A une solution contenant 5×10^{-3} mol du complexe I' dans le THF fraîchement préparée sont ajoutés 5×10^{-3} – 4×10^{-2} mol d'alcool vers -20°C .

La solution est agitée tout en laissant revenir la température vers $+10^\circ\text{C}$. L'évo-lution de la réaction est suivie par IR jusqu'à disparition des bandes d'absorption

des CO du composé de départ (2030 et 1950 cm^{-1}) et apparition des 2 bandes du complexe carbénoïde à 1960 et 1860 cm^{-1} . Le temps de réaction est porté dans le Tableau 1. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne d'alumine (Merck activité II, III) préalablement dégazée. L'élution est faite avec des solvants dégazés, d'abord au pentane, puis ensuite par un mélange de benzène/pentane (1/1) qui permet d'entraîner le composé attendu. Les constantes sont reproduites dans le Tableau 1.

Spectrographie

Pour tous les complexes π -allyliques obtenus, exception faite de celui du manganèse, un équilibre conformationnel en solution a été observé, comme pour les complexes π -allyliques analogues étudiés précédemment [6,10,12].

Cet équilibre se manifeste en spectrographie infra-rouge par l'observation de quatre bandes caractéristiques des coordinats carbonylés dans la région 1850—2000 cm^{-1} [25].

L'étude RMN à basse température permet de séparer les raies des deux conformères. Les résultats de l'étude de l'équilibre conformationnel seront publiés ultérieurement.

Bibliographie

- 1 (a) G.P. Chiusoli, *Chim. Ind.*, 41 (1959) 513; (b) G.P. Chiusoli et L. Cassar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (1967) 124; (c) G.P. Chiusoli, *Acc. Chem. Res.*, (1973) 422.
- 2 (a) A. Schoenberg, I. Bartoletti et R.F. Heck, *J. Org. Chem.*, (1974) 3318; (b) J. Tsuji, *Acc. Chem. Res.*, (1969) 144.
- 3 (a) R.W. Rosenthal et L.H. Schwartzman, *J. Org. Chem.*, 24 (1959) 836; (b) R.W. Rosenthal, L.H. Schwartzman, N.P. Greco et R. Proper, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 2835.
- 4 (a) J. Tsuji et T. Noji, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 1801; (b) T. Noji and J. Tsuji, *Tetrahedron*, (1969) 4099.
- 5 J.L. Roustan et C. Charrier, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, 268 (1969) 2113.
- 6 J.L. Roustan, Thèse, Paris, 1972.
- 7 J.L. Roustan, C. Charrier, J.Y. Merour, J. Benaim et C. Giannotti, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) C37.
- 8 J. Collin, M. Savignac et P. Lambert, *J. Organometal. Chem.*, 82 (1974) C19.
- 9 L.A. Fedorov, *Russ. Chem. Rev.*, 39(8) (1970) 655.
- 10 J.Y. Merour, Thèse Paris, 1973.
- 11 J.Y. Merour, C. Charrier, J. Benaim, J.L. Roustan et D. Commereuc, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) 321.
- 12 J.W. Faller, Chin-Chun Chen, M.J. Mattina et A. Jakubowski, *J. Organometal. Chem.*, 52 (1973) 361.
- 13 J.L. Roustan, J.Y. Merour, J. Benaim et C. Charrier, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, 274 (1972) 537.
- 14 J. Benaim, Communication aux Journées de Chimie Organique d'Orsay 1975.
- 15 (a) W.D. Bannister, B.L. Booth, R.N. Haszeldine et P.L. Loader, *J. Chem. Soc., A*, (1971) 930; (b) B.L. Booth et R.G. Hargreaves, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2766; (c) B.L. Booth et R.G. Hargreaves, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 308.
- 16 H.G. Alt, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2862.
- 17 R. Yasufuku et H. Yamazaki, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 367.
- 18 M.F. Lappert, P.L. Pye et G.M. McLaughlin, *J. Chem. Soc. A* (1977) 1272 et 1283.
- 19 C.G. Kreiter et V. Formacek, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 11 (1972) 141.
- 20 G.M. Bodner, S.B. Kahl, K. Bork, B.N. Storhoff, J.E. Wuller et L.J. Todd, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1071.
- 21 J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemin, *J. Organometal. Chem.*, 146 (1978) 259.
- 22 C.P. Casey, T.J. Burkhardt, C.A. Bunnell et J.C. Calabrese, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2127.
- 23 M. Brookhart et G.O. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6099.
- 24 M. Botrill et M. Green, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 (1977) 5795.
- 25 R.B. King, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 2242.