

Journal of Organometallic Chemistry, 212 (1981) 203–210
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

CHIMIE ORGANOMETALLIQUE

XVII *. NOUVELLE VOIE D'ACCES AUX COMPLEXES VINYLALKYLIDENIQUES DU TUNGSTENE; ALKYLATION DES ETHERS D'ENOLS PAR LES ANIONS DES COMPLEXES ALKYLIDENIQUES

M. RUDLER-CHAUVIN et H. RUDLER *

Laboratoire de Chimie Organique, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 5 novembre 1980)

Summary

The reaction of the anion of methylmethoxycarbenotungsten with enol ethers leads, after protonation, to new alkylidene complexes which result from the pericyclic addition of the two aforementioned species. Treatment of these new complexes with base gives after alcohol elimination the new vinylalkylidene complexes of tungsten.

Résumé

La réaction de l'anion du méthylméthoxycarbénotungstène avec les éthers d'énols conduit à la formation, après protonation, de nouveaux complexes alkylidéniques. Ces complexes résultent d'une réaction d'addition péricyclique entre les deux entités présentes dans le milieu réactionnel. L'élimination d'alcool, sous l'action de l'alumine, conduit aux complexes vinylalkylidéniques du tungstène.

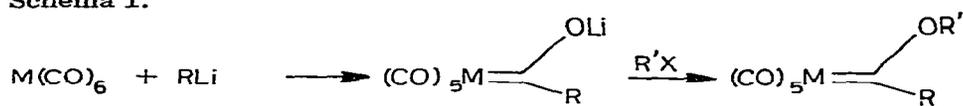
Introduction

Les applications des complexes alkylidéniques des métaux de transition ont été examinées par différents groupes de recherche et les résultats de ces études ont été regroupés par Casey [1]. Une éventuelle utilisation de ces complexes en synthèse organique suppose avant tout la mise au point de voies d'accès simples à ces composés.

La méthode directe la plus utilisée pour la préparation de ces complexes du

* Article précédent voir réf. 12.

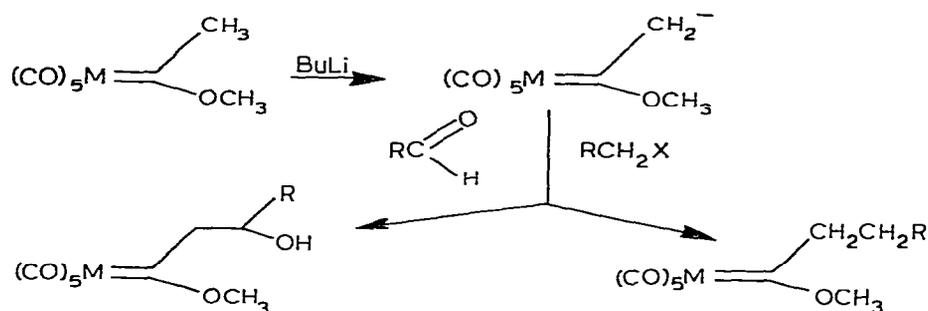
tungstène et du chrome consiste à traiter le dérivé hexacarbonylé correspondant par un organo-lithien, puis par un agent d'alkylation [2], selon le Schéma 1.



SCHEMA 1

Cette méthode permet de préparer aussi bien des complexes alkyldéniques simples que des complexes renfermant d'autres insaturations [2-5].

Partant des complexes alkyldéniques simples, Casey [6] a mis au point, par la suite, une méthode permettant d'accéder à des homologues supérieurs selon le Schéma 2.

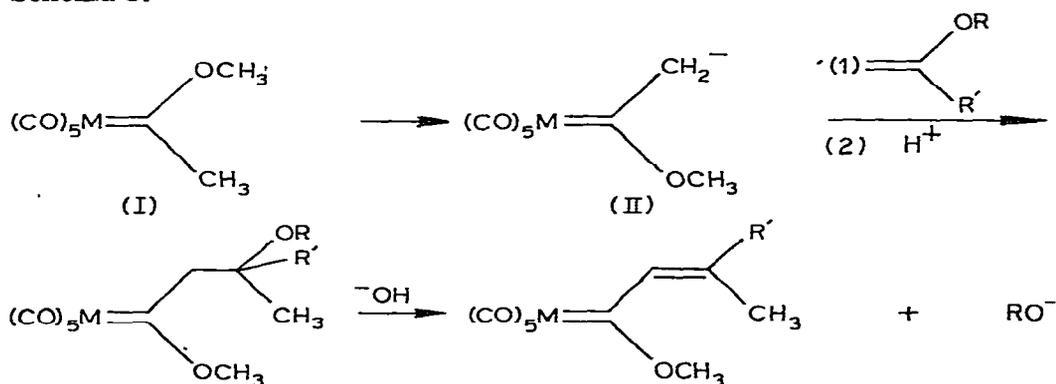


SCHEMA 2

Cette méthode donne des résultats positifs dans le cas des halogénures allyliques et dans le cas des aldéhydes (benzaldéhyde et formaldéhyde).

Cependant, dans le cas des cétones, aucune réaction n'a été observée par ces auteurs.

Nous nous proposons de décrire dans le présent mémoire, l'extension de cette méthode d'homologation aux cétones, grâce à l'utilisation d'éthers d'énols comme substrats, associés aux dérivés des complexes alkyldéniques, selon le Schéma 3.



SCHEMA 3

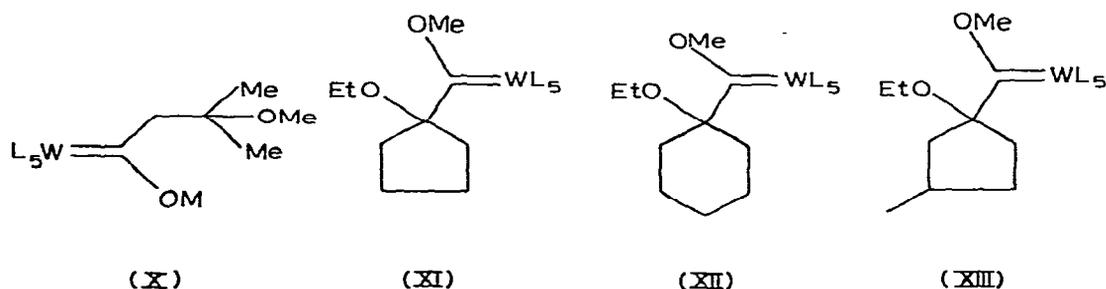
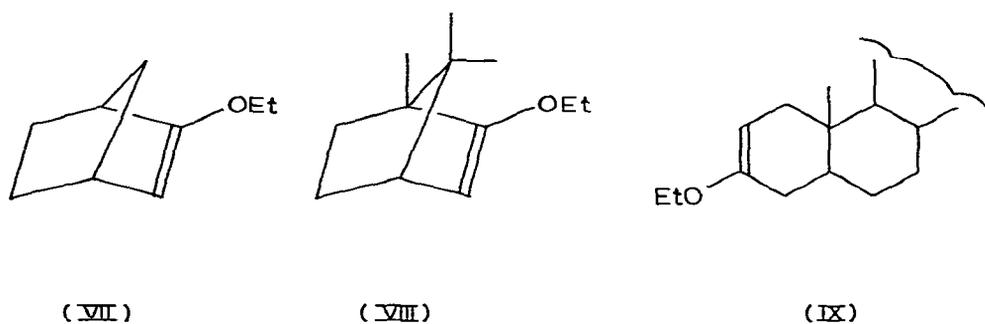
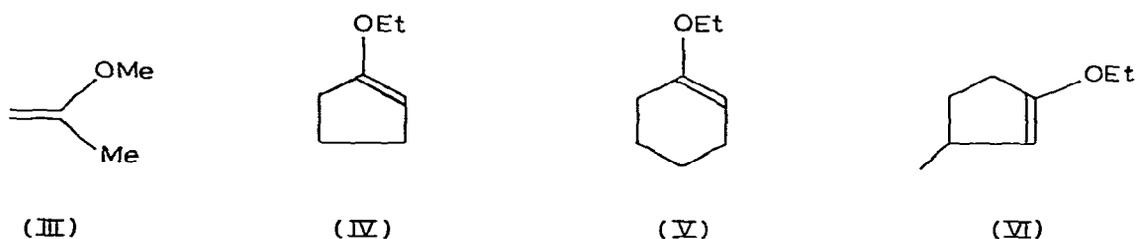
En effet, lors d'essais d'insertion de complexes alkylidéniques dans la double liaison carbone-carbone d'éthers d'énols cycliques [7] nous avons mis en évidence une réaction d'addition des complexes carbéniques aux éthers d'énols selon le Schéma 3.

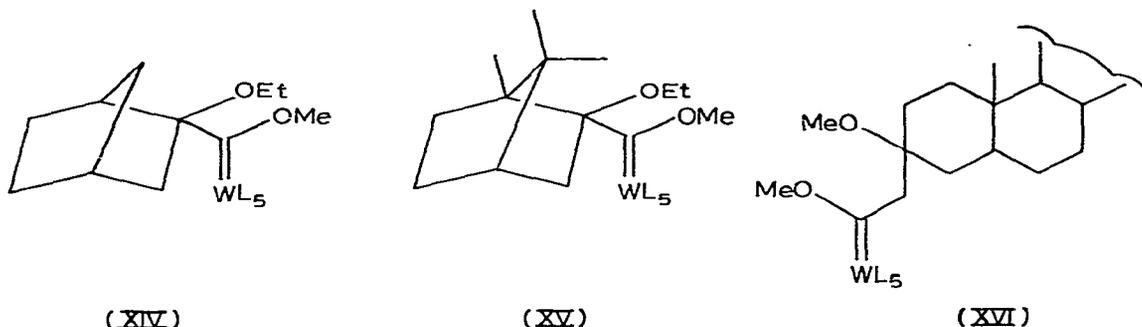
Cette réaction a été développée par la suite et appliquée à toute une série de dérivés.

Résultats et discussion

(a) Réaction avec les éthers d'énols méthyliques et éthyliques

La réaction de l'anion du méthylmethoxycarbénotungstène (II), préparé dans l'éther, à -40°C sous l'action de MeLi ou de BuLi sur I, fournit avec les éthers d'énols III à IX, en présence d'acide trifluoroacétique, les produits d'addition IX à XVI.



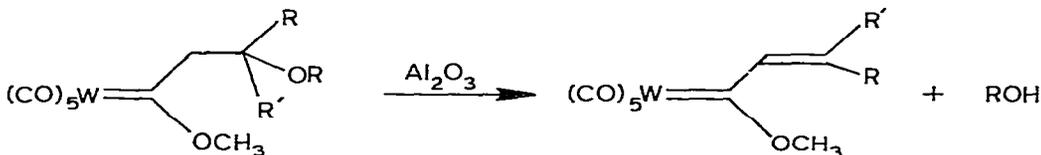


Les spectres de RMN ^1H de ces produits d'addition présentent le déplacement caractéristique d'un groupement méthoxy sur un carbone carbénique (4.55 à 4.65 ppm). Dans le cas du produit d'addition IX sur l'éther d'énol du norcamphre III, la présence d'un carbone carbénique est en outre confirmée, par un signal en RMN de ^{13}C à 336 ppm.

Les spectres de masse confirment la structure indiquée: on observe la présence de l'ion moléculaire, puis d'ions correspondant à la perte successive de cinq groupements CO.

Il est à noter que dans cette réaction, l'éther d'énol du norcamphre donne les meilleurs rendements ce qui peut être imputé à la forte tension du système bicyclique.

Traités par l'alumine [8], dans de l'éther de pétrole, les produits d'addition X à XVI subissent une élimination quasi quantitative de ROH pour conduire aux carbènes vinyliques XVII à XXIII selon le Schéma 4.



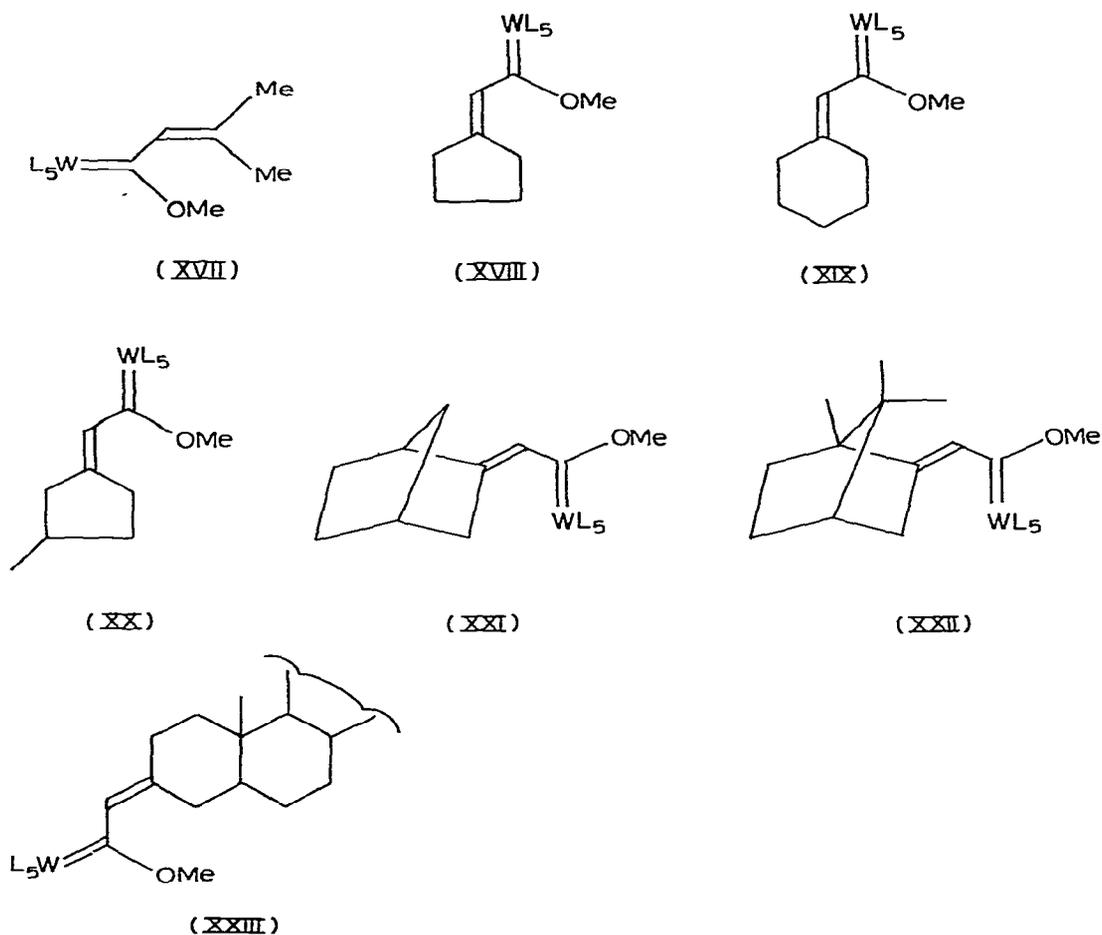
SCHEMA 4

Ces produits ont été caractérisés par leurs spectres de masse et leurs spectres de RMN. Les produits XVII à XXIII sont également observés (en faibles quantités) lors de la purification des produits X à XVI sur gel de silice.

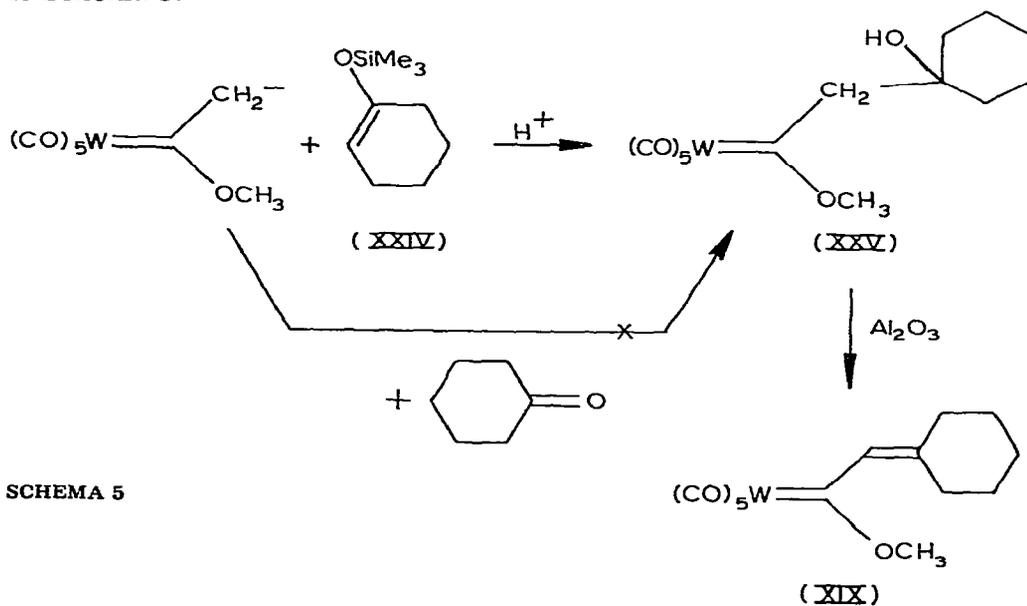
(b) Réaction avec l'éther d'énol triméthylsilylé de la cyclohexanone

La préparation des éthers d'énols de type III à IX se fait en général en deux étapes. En vue de simplifier la préparation des produits d'addition, nous avons pensé partir des éthers d'énols silylés qui sont d'un accès plus simple (réaction en une étape à partir de la cétone [10]).

Ainsi la réaction d'addition de II sur l'éther d'énol XXIV fournit, après chromatographie sur gel de silice, un produit dont les spectres de masse et de RMN ^1H correspondent à la structure XXV: le passage sur gel de silice (ou le traitement acide) fournit donc directement le produit d'addition XXV que l'on pourrait théoriquement obtenir en faisant réagir l'anion II sur la cétone XXVI. La structure de XXV est par ailleurs confirmée par sa transformation, sous



l'action de Al_2O_3 [8] en produit d'élimination déjà décrit XIX. Cette méthode simple permet donc d'accéder aux complexes carbéniques β -hydroxylés selon le Schéma 5.

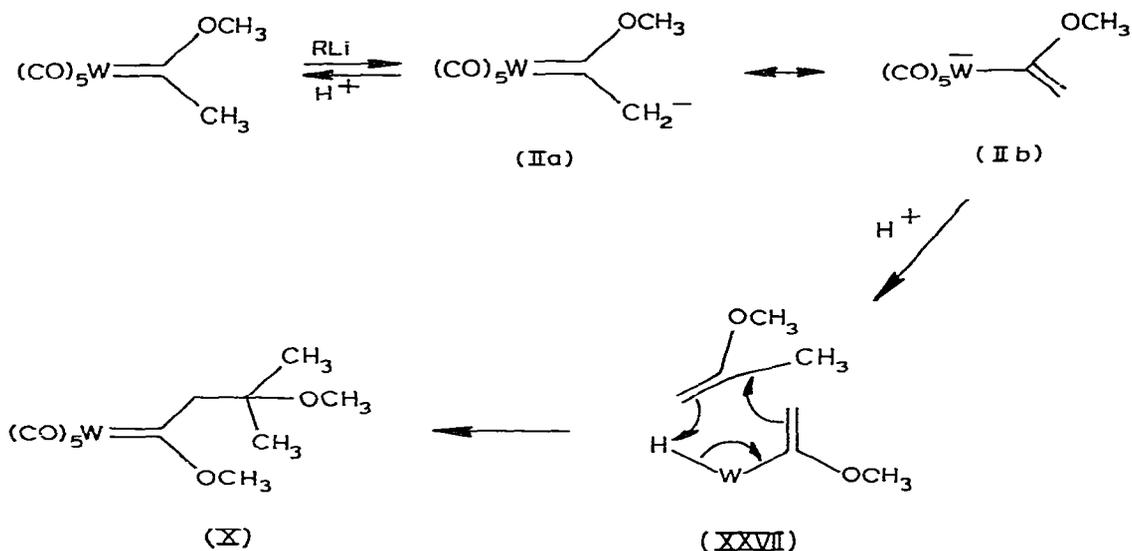


SCHEMA 5

Mécanisme de la réaction d'addition

Comme l'ont montré Kreiter et Casey [1,3], les atomes d'hydrogène en α du carbone carbénique sont acides et sous l'action d'une base, fournissent un anion dont les deux formes mésomères sont IIa et IIb. Casey et al. ont montré que dans le cas du chrome c'est la forme IIb qui rend le mieux compte des observations faites en RMN ^1H .

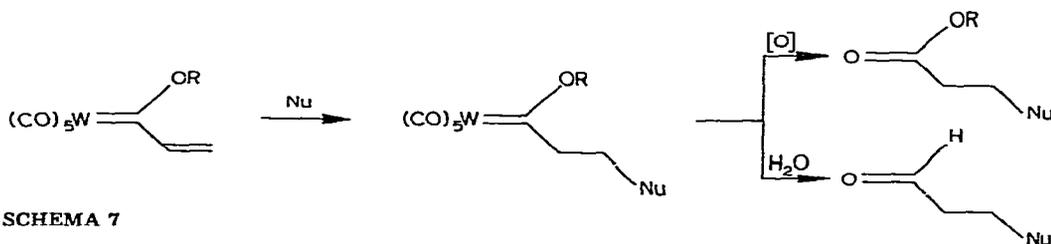
La protonation pourra donc se faire soit sur le métal, soit sur le carbone pour conduire à XXVII et à I respectivement. Si dans le cas du tungstène, XXVII se forme effectivement à partir de l'anion II, on pourra s'attendre à observer entre XXVII et un éther d'énol, une réaction péricyclique apparentée à l'ènesynthèse; cette réaction conduira, selon le Schéma 6, au produit d'addition X.



SCHEMA 6

La grande analogie qui existe entre ces complexes et les esters permet d'expliquer la facile transformation des complexes β -méthoxy alkydéniques en complexes alkydéniques α - β insaturés par simple traitement basique.

En conclusion, cette nouvelle réaction permet d'accéder à des complexes alkydéniques portant une fonction en β du carbone carbénique et par la même occasion, à des composés carbonylés, par oxydation ou par hydrolyse de la fonction metallocarbénique [11] selon le Schéma 7.



SCHEMA 7

Partie Expérimentale

Les spectres de RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés sur un appareil JEOL C6GHL et FX 60. Les spectres de masse ont été effectués au centre de Spectrochimie de l'Université Pierre et Marie Curie, et les analyses centésimales au Centre de Microanalyse du CNRS, à Lyon. Les éthers d'énols et les complexes alkylidéniques de départ ont été préparés selon les méthodes de la littérature [2,10,11].

Préparation des complexes X à XVI: Procédé général

Le complexe I (10^{-2} mol) dans l'éther anhydre (50 ml) est traité par MeLi (1 équivalent) à -40°C ; puis on ajoute l'éther d'énol (2 équivalents) et $\text{CF}_3\text{-CO}_2\text{H}$ (1 équivalent).

Après 15 minutes, on neutralise par CO_3HNa , extrait et chromatographie le brut réactionnel sur acide silicique.

On élue à l'éther de pétrole le complexe I de départ, puis au mélange éther de pétrole/éther (90/10) le produit d'addition correspondant (X à XVI).

Résultats

X: liquide orange, rendement 31% (par rapport au complexe I de départ). RMN ^1H (CDCl_3) σ (ppm): 1.21 (s) 6 H, 3.15 (s) 3 H, 3.45 (s) 2 H, 4.60 (s) 3 H. m/e : 454.

XI: liquide, rendement: 34%. RMN ^1H : 1.08 (t), 3 H, 1.54 (m) 8 H, 3.20 (q) 2 H, 3.50 (s) 2 H, 4.55 (s) 3 H. m/e : 494.

XII: liquide, rendement: 25%. RMN ^1H : 1.7 (t), 3 H, 1.47 (m) 10 H, 3.30 (q) 2 H, 4.60 (s) 3 H. m/e : 508.

XIII: liquide, rendement: 24%. RMN ^1H : 1 (d.de d. J 3.2 Hz) 3 H, 1.10 (t) 3 H, 1.80 (m) 7 H, 3.25 (q) 2 H, 4.57 (s) 3 H. m/e : 508.

XIV: F ; 86°C , rendement: 56%. RMN ^1H : 1.15 (t) 3 H, 1.40 (m) 8 H, 2.18 (m) 2 H, 3.22 (q) 2 H, 3.57 (s) 2 H. RMN ^{13}C : 336 (W=C), 202, 200, 197 (CO). m/e : 520. Analyse.Trouvé: C, 39.3; H, 3.9; W, 35.4. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{W}$ calc.: C, 39.2; H, 3.9; W, 35.4%.

XV: F ; 156°C , rendement: 10%. RMN ^1H : 0.76 (s) 3 H, 0.86 (s) 3 H, 0.96 (s) 3 H, 0.97 (t) 3 H, 2.90 (m) 4 H, 3.93 (s) 3 H. m/e : 562.

XVI: F ; 97°C , rendement: 18%. $[\alpha]_D$ (C=O, 53): 27° . RMN ^1H : 3.10 (s) 3 H, 3.35 (s) 2 H, 4.53 (s) 3 H. Analyse Trouvé: C, 55.7; H, 6.85. $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{O}_7\text{W}$ calc.: C, 55.2; H, 6.9%.

Préparation des complexes XVII à XXIII

A une solution de produit d'addition (X à XVI) dans l'hexane, on ajoute de l'alumine neutre (Merck) et laisse reposer pendant 2 h. On filtre et lave l'alumine à l'hexane et isole ainsi les complexes XVII à XXIII de façon pratiquement quantitative.

XVII: F ; 33°C . RMN ^1H : 1.8 (s) 6 H, 4.47 (s) 3 H, 7.17 (s, large) 1 H. m/e : 422.

XVIII: F ; 67°C . RMN ^1H : 1.7 (m) 4 H, 2.35 (m) 4 H, 4.4 (s) 3 H, 7.45 (m) 1 H. m/e : 448.

XIX: *F*: 35°C. RMN ¹H: 1.7 (m) 5 H, 2.25 (m) 4 H, 4.4 (s) 3 H, 7.0 (s) 1 H. *m/e*: 462.

XX: *F*: 59°C. RMN ¹H: 1.03 (d, *J* 4.5 Hz), 2.01 (m) 3 H, 2.40 (m) 4 H, 4.50 (s) 3 H, 7.47 (m) 1 H. *m/e*: 462.

XXI: *F*: 89°C. RMN ¹H: 1.2 (m) 7 H, 2 (m) 3 H, 3.9 (s) 3 H, 7.5 (s) 1 H. *m/e*: 474. Analyse: C, 38.3; H, 3.0; W, 38.4 pour C₁₅H₁₄O₆W, C, 38.0; H, 3.0; W, 38.2.

XXII: *F*: 164°C. [α]_D (C=O, 53): -143°. RMN ¹H: 0.73 (s) 3 H, 0.93 (s) 3 H, 1.01 (s) 3 H, 1.87 (m) 2 H, 3.53 (s) 3 H, 7.31 (s) 1 H. *m/e*: 516.

XXIII: *F*: 107°C. [α]_D (C=O, 53) \simeq 0. RMN ¹H: 3.53 (s) 3 H, 7.05 (s) 1 H. Analyse. Trouvé: C, 55.7; H, 6.8; W, 23.4. C₃₅H₅₀O₆W calc.: C, 56.0; H, 6.7; W, 24.4%.

XXV: *F*: 77°C, rendement: 17%. RMN ¹H: 1.5 (m) 10 H, 3.4 (s) 2 H, 4.6 (s) 3 H.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier le Professeur Levisalles pour de fructueuses discussions, le Dr. Cahiez pour l'enregistrement des spectres de RMN ¹³C et le CNRS pour son aide financière.

Bibliographie

- 1 C.P. Casey, dans H. Alper (Réd.), *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, Vol. I, Academic Press, New-York, 1976, p. 189.
- 2 E.O. Fischer et A. Maasböl, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 645.
- 3 J.W. Wilson et E.O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) C63.
- 4 C.P. Casey et W.R. Brunswold, *Inorg. Chem.*, 15 (1977) 39.
- 5 E.O. Fischer, W.R. Wagner, F.R. Kreissl et D. Neugebauer, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1320.
- 6 C.P. Casey, R.A. Boggs et R.L. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 8947.
- 7 H. Rudler, *J. Mol. Cat.*, 8 (1980) 53.
- 8 C.P. Casey et W.R. Brunswold, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) 345.
- 9 C.G. Kreiter, *Angew. Chem.*, 7 (1968) 390.
- 10 G. Stork et P.F. Huldric, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4462 et 4464.
- 11 H. Meerwein, dans E. Muller (Réd.), *Methoden der organischen Chemie*, Vol. VI/3, Thieme, Stuttgart, 1965, p. 90.
- 12 J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemin, *J. Organometal. Chem.*, 193 (1980) 235.