

COMPORTEMENT DES ORGANOMAGNESIENS VIS-A-VIS DE COMPOSES ACETYLENIQUES DISUBSTITUES EN PRESENCE DE PdCl₂

C. BROQUET et H. RIVIERE

Groupe de Recherches No. 12 — C.N.R.S., 2 Rue H. Dunant — 94320 Thiais (France)

(Reçu le 22 juillet 1981)

Summary

In the presence of HMPT as a cosolvent, uncomplexed PdCl₂ can be used in addition reactions of reducing or non-reducing Grignard reagents with disubstituted acetylenic compounds. Stereospecific conjugated dienes are obtained in good yields together with dialkylation and reduction products.

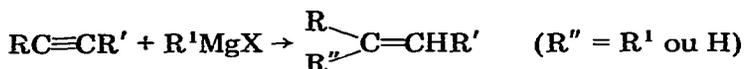
Résumé

La présence de HMPT comme cosolvant, a permis d'utiliser PdCl₂, non préalablement complexé, dans la réaction d'addition d'organomagnésiens, réducteurs ou non, sur des composés acétyléniques disubstitués. On obtient, avec de bons rendements, à côté des produits de dialkylation et de réduction, des diènes conjugués d'une manière stéréospécifique.

I. Introduction

L'utilisation des métaux de transition (Rh, Pd, Co ...) diversement complexés a permis l'alkylation d'acétyléniques non fonctionnels par les organomagnésiens. C'est ainsi que le bromure de méthyl magnésium réagit sur le diphenylacétylène en donnant des mélanges de produits de mono-, de dialkylation et de réduction. Les résultats sont fortement influencés par la nature du complexe métallique envisagé: ils varient avec le métal et les ligandes [1 à 4].

Duboudin et Jousseau [5], utilisant le dichlorobis(triphénylphosphine)-nickel comme catalyseur (10%) ont généralisé cette réaction en l'appliquant à différents acétyléniques symétriques ou non et en employant des organomagnésiens non réducteurs et réducteurs. Ils ont surtout obtenu la monoalkylation ou la réduction de l'acétylénique:



Ces différents auteurs ne signalent pas la formation de diènes conjugués sauf parfois sous forme de traces. Pourtant ils obtiennent dans certains cas des trimères ou polymères supérieurs.

Nous nous sommes demandés pourquoi, à l'exception du nickel [5], les autres sels de métaux de transition étaient utilisés en large excès (7 à 10 fois) pour avoir des rendements convenables.

De plus PdCl_2 , complexé ou non, est connu pour être un bon catalyseur d'oligomérisation des acétyléniques [6]. Cependant, les résultats décrits concernant le diphenyl acétylène [3] ne mentionnent pas l'existence d'une réaction analogue malgré l'excès de catalyseur utilisé.

Notre étude a porté sur le comportement d'organomagnésiens vis à vis de carbures acétyléniques disubstitués en présence de PdCl_2 en quantité stoechiométrique. Elle nous a permis d'obtenir à la fois des composés de dialkylation et des diènes conjugués.

Les diènes conjugués, utilisés dans de nombreuses synthèses, sont surtout obtenus à partir d'organo-boranes vinyliques [7] ou d'organomercuriques également vinyliques [8]; dans ce dernier cas en présence de PdCl_2 . Un autre moyen, aussi efficace, consiste à passer un courant d'air dans un vinylcuivre préparé à partir d'un acétylénique vrai [9].

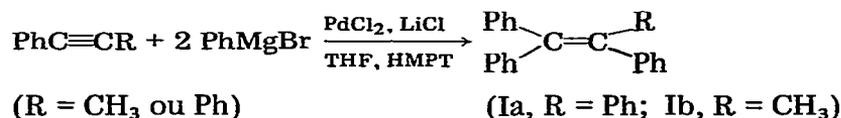
II. Résultats et discussion

L'addition de l'organomagnésien sur l'acétylénique a été réalisée à basse température (-70 à -45°C) dans le THF additionné de HMPT (7 fois la quantité de PdCl_2), en présence de quantités stoechiométriques de PdCl_2 et de LiCl ; l'agitation a été ensuite poursuivie à température ambiante. Dans tous les cas l'organomagnésien a été utilisé en gros excès (10 fois); PdCl_2 catalysant la réaction de Wurtz.

Nous avons mis en jeu des organomagnésiens non réducteurs et réducteurs sur le diphenyl acétylène et le phényl propyne.

A. Organomagnésiens non réducteurs (Tableau 1)

1. *Bromure de phénylmagnésium*. Il conduit dans tous les cas à une double alkylation sans formation de diène.



2. Bromure de méthylmagnésium

(a) Avec le diphenylacétylène on obtient à côté de l'éthylénique résultant de la double alkylation, un diène conjugué sous forme d'un seul stéréoisomère Z,Z.

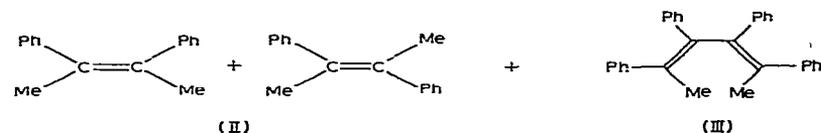
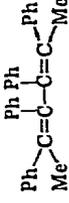
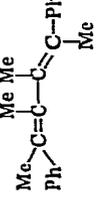


TABLEAU 1

ADDITION D'ORGANOMAGNESIENS NON REDUCTEURS SUR DES ACÉTYLÉNIQUES DISUBSTITUÉS

| Acétylénique | RMgX | t (°C) (addition durée 2 h) | Alcène Z/E ^b | Rdt. ^a (%) | Diène-1,3 | Rdt. ^a (%) |
|--------------|--------|-----------------------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|
| PhC≡CPh | PhMgBr | -25 | Ph ₂ C=CPh ₂ (Ia) | 30 | | |
| PhC≡CPh | MeMgBr | -70 | PhC(Me)=C(Me)Ph (II, Z/E = 4) | 45 |  | 38 |
| PhC≡CPh | MeMgCl | -70 | II (Z/E = 4,3) | 15 | III (Z-Z) | 20 |
| PhC≡CMe | PhMgBr | -25 | Ph ₂ C=C $\begin{matrix} \text{Ph} \\ \text{Me} \end{matrix}$ (Ib) | 15 | | |
| PhC≡CMe | MeMgBr | -70 |  | <5 | IV (Z-E) | 20 |
| PhC≡C-t-Bu | MeMgBr | -45 | PhCH=CH-t-Bu (Z) | <5 | | |

^a Rdt. calculé par rapport à l'acétylénique mis en jeu et correspondant au produit isolé. ^b Rapport déterminé par RMN et CPG.

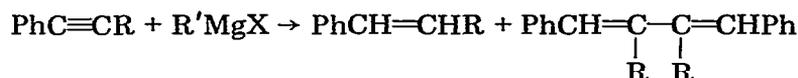
La nature de l'halogène de RMgX joue un rôle; en effet pour: $\text{X} = \text{I}$ la réaction n'a pas lieu quelle que soit la température: il y a réduction immédiate de Pd^{2+} et précipitation de Pd^0 . Pour $\text{X} = \text{Br}$ les rendements sont meilleurs qu'avec $\text{X} = \text{Cl}$ mais le rapport Z/E des éthyléniques ne change pas.

(b) Avec le phényl-1 propyne on obtient surtout le diphenyl-2,5 hexadiène-2,4 sous forme $Z-E$ (IV).

(c) Avec le phenyl t-butyl acétylène et CH_3MgBr on observe une très faible proportion de produit de réduction.

B. Organomagnésiens réducteurs (Tableau 2)

Aucune alkylation n'a été constatée, les magnésiens réducteurs considérés conduisent tous à un mélange de produits de réduction et de diènes conjugués.



($\text{R} = \text{Ph}, \text{CH}_3$)

(V, Z et E ;

a, $\text{R} = \text{Ph}$;

b, $\text{R} = \text{CH}_3$)

($Z-Z$ et $E-E$;

VI, $\text{R} = \text{Ph}$;

VII, $\text{R} = \text{CH}_3$)

Il faut remarquer que la nature de l'organomagnésien influe sur les pourcentages Z et E des éthyléniques ainsi que sur la stéréochimie du diène obtenu. Notons de plus que par deutériolyse, on n'obtient pas de composé deutérié.

Nous n'avons pu, jusqu'à présent rendre cette réaction catalytique en utilisant CuCl_2 comme oxydant de Pd^0 . Le HMPT complexe CuCl_2 en donnant une solution homogène et le rend inefficace. Larock [8a] signale de son côté, une baisse considérable de ses rendements lors d'essais de polymérisation avec PdCl_2 en quantités catalytiques en présence de CuCl_2 dans le HMPT.

C. Rôle du solvant

Le HMPT s'est révélé indispensable dans l'alkylation des acétyléniques en empêchant la réduction de PdCl_2 par RMgX .

Il est bien connu que PdCl_2 se réduit immédiatement en Pd^0 en présence d'organométalliques (RMgX ou RLi); pour éviter cette réduction il est généralement utilisé sous forme stabilisée par des ligandes comme le benzonitrile [3].

Pour notre part, nous avons cherché à utiliser le solvant pour stabiliser le palladium dans l'état d'oxydation Pd^{II} en présence d'acétylénique. Des essais effectués dans le THF ou l'acétonitrile [10] se sont traduits par une précipitation immédiate de Pd^0 lors de l'addition de PhMgBr et ce quelle que soit la température envisagée. L'utilisation de HMPT comme cosolvant élimine cet inconvénient. Hegedus [11] avait déjà montré le rôle important du HMPT, susceptible de remplacer PPh_3 dans la stabilisation du Pd^{II} et permettre ainsi l'alkylation d'oléfines par des carbanions réducteurs.

Si l'on relie le pouvoir stabilisant du solvant au nombre donneur de Gutmann [12] on voit que le HMPT est meilleur que l'acétonitrile et le THF. Le même rôle stabilisant du solvant est rapporté par Eaborn [13] qui a réalisé la synthèse simple de complexes alkyl ou aryl du platine ($\text{R}_2\text{Pt}(\text{DMSO})_2$ ou $\text{R}(\text{X})\text{Pt}(\text{DMSO})_2$) à partir de K_2PtCl_4 et R_4Sn , dans le DMSO. Le DMSO a un nombre donneur de Gutmann légèrement inférieur à celui du HMPT.

TABLEAU 2
ADDITION D'ORGANOMAGNÉSIENS RÉDUCTEURS SUR DES ACÉTYLÉNIQUES DISUBSTITUÉS

| Acétylénique | R.MgX | t (°C)/ addition et durée (h) | Alcène Z/E ^b | Rdt. ^a (%) | Diène-1,3 | Rdt. ^a (%) |
|--------------|--|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------|--|--|
| PhC≡CPh | EtMgBr | -70/2 | PhCH=CHPh (Va, Z/E = 0,36) | 70 | Ph ^{Ph} CH=C-C=CHPh (VI, E-E) | 15 |
| PhC≡CPh | EtMgBr | -70/5 | Va, Z/E = 0,17 | 85 | VI, E-E | ≈5 |
| PhC≡CPh | (CH ₃) ₂ CHMgBr | -70/2 | Va, Z/E = 1,6 | 50 | VI, Z-Z | 10 |
| PhC≡CPh | (CH ₃) ₂ CHMgCl | -70/2 | Va, Z/E = 2,5 | 30 | VI, Z-Z et E-E | 10 |
| PhC≡CPh | t-BuMgCl | -70/2 | Va, Z/E = 2,85 | 30 | VI, Z-Z | 5 |
| PhC≡CMe | EtMgBr | -45/2 | PhCH=CHMe Vb, Z/E = 6,8 | 10 | Ph ^{Me Me} CH=C-C=CHPh (VII, Z-Z) | 15 |
| PhC≡C-t-Bu | EtMgBr | -45/2 | PhCH=CH-t-Bu IX, Z/E = 0,66 | ≈10 | Ph ^{Me Ph} CH=C-C=CHMe (VIII, Z-Z) | $\frac{\text{VIII}}{\text{VII}} = 1,6$ |

^a Rdt. calculé par rapport à l'acétylénique mis en jeu et correspondant au produit isolé. ^b Rapport déterminé par RMN et CPG.

D. Nature des produits formés, régiosélectivité et stéréochimie

Les données de la littérature montrent que contrairement aux autres sels métalliques [1 à 5] le chlorure de palladium, différemment complexé, conduit en présence de CH_3MgBr , à un mélange de composés provenant de la mono- et surtout de la dialkylation du diphenylacétylène.

Parmi les résultats que nous avons obtenu avec les magnésiens réducteurs ou non, trois sont plus particulièrement intéressants: l'absence de produits mono-alkylés, la présence de produits de duplication et la régiosélectivité d'attaque du nucléophile, régiosélectivité déduite de la structure des produits de duplication dans le cas du phenyl-1 propyne.

La régiosélectivité obtenue dans ce travail, est généralement inverse de celle observée par Duboudin et coll. [5], avec $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ comme catalyseur; sur les acétyléniques dissymétriques ils obtiennent une monoalkylation sur le carbone porteur du groupement alkyle.

Nos résultats montrent que l'attaque nucléophile initiale se fait essentiellement sur le carbone porteur du phényle; en effet, les diènes obtenus à partir du phenyl-1 propyne correspondent surtout à une duplication tête-tête de cet intermédiaire.

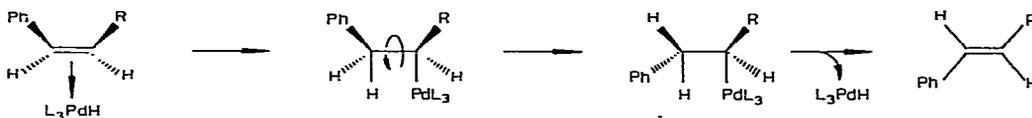
En ce qui concerne la stéréochimie, l'isomère cinétique *Z* se forme préférentiellement; ce dernier s'isomérisé plus ou moins dans le milieu, ce qui conduit à des proportions *Z/E* variables. Il faut remarquer que la stéréochimie du diène correspond, dans chaque cas à celle de l'isomère éthylénique majoritaire.

E. Interprétation des résultats

Selon la nature de l'organomagnésien mis en jeu, on peut envisager les schémas réactionnels 1 et 2.

Les Schémas 1 et 2 rendent compte du fait que le produit cinétique de la réaction est l'éthylénique *Z* ou le diène *Z-Z* résultant d'un couplage tête-tête. Le couplage tête-queue observé dans le cas particulier du composé *Z-Z* (VIII) peut également s'expliquer par une addition inverse sur l'acétylénique, à partir de l'intermédiaire a.

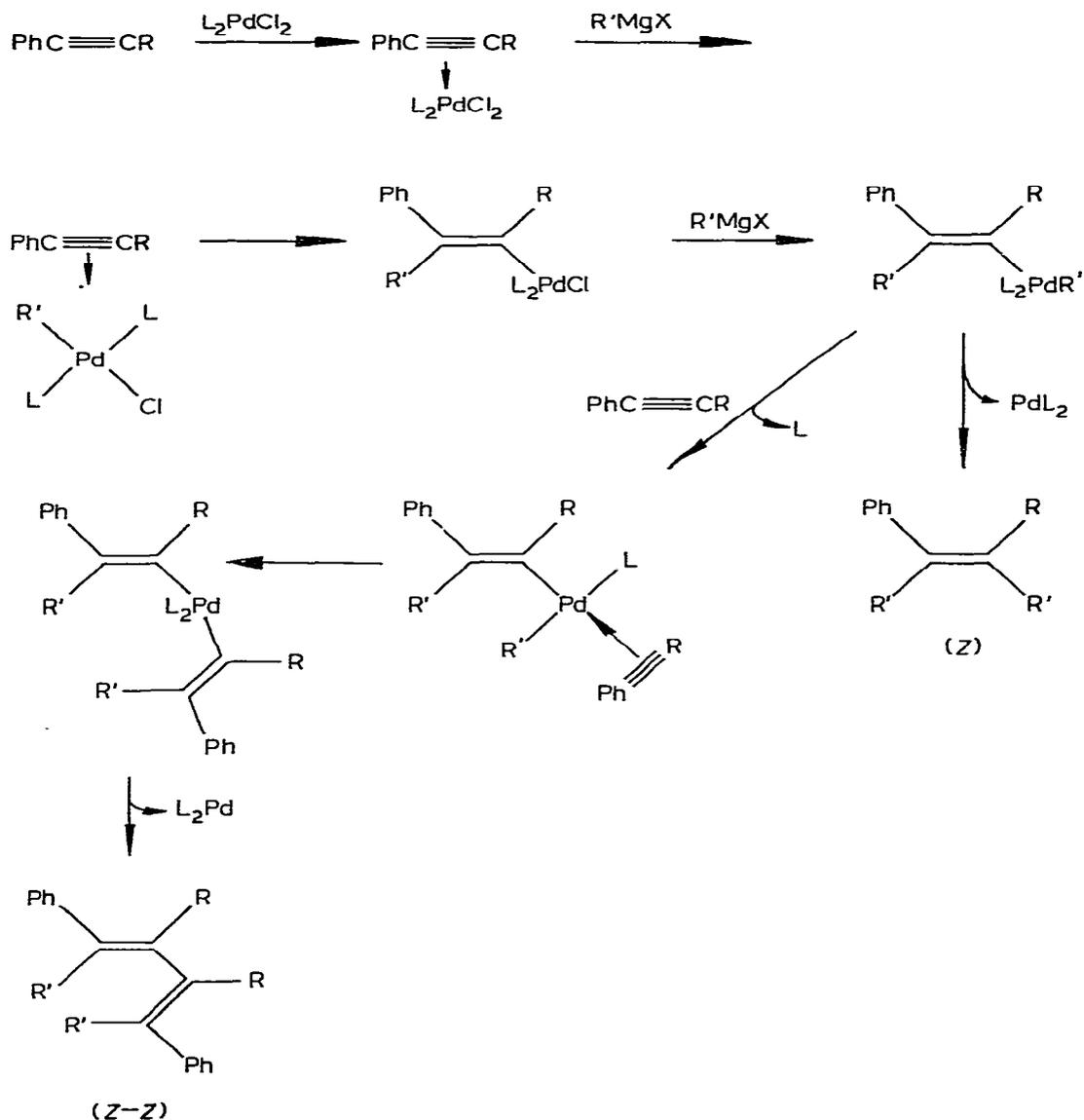
Avec les organomagnésiens réducteurs, l'isomérisation importante en isomère *E* ou *E-E* dépend de la structure du réactif réducteur: cette isomérisation s'effectuerait par intervention d'un hydruure de palladium L_3PdH , présent dans le milieu [14].



L_3PdH provient de la réaction de β élimination du complexe σ .



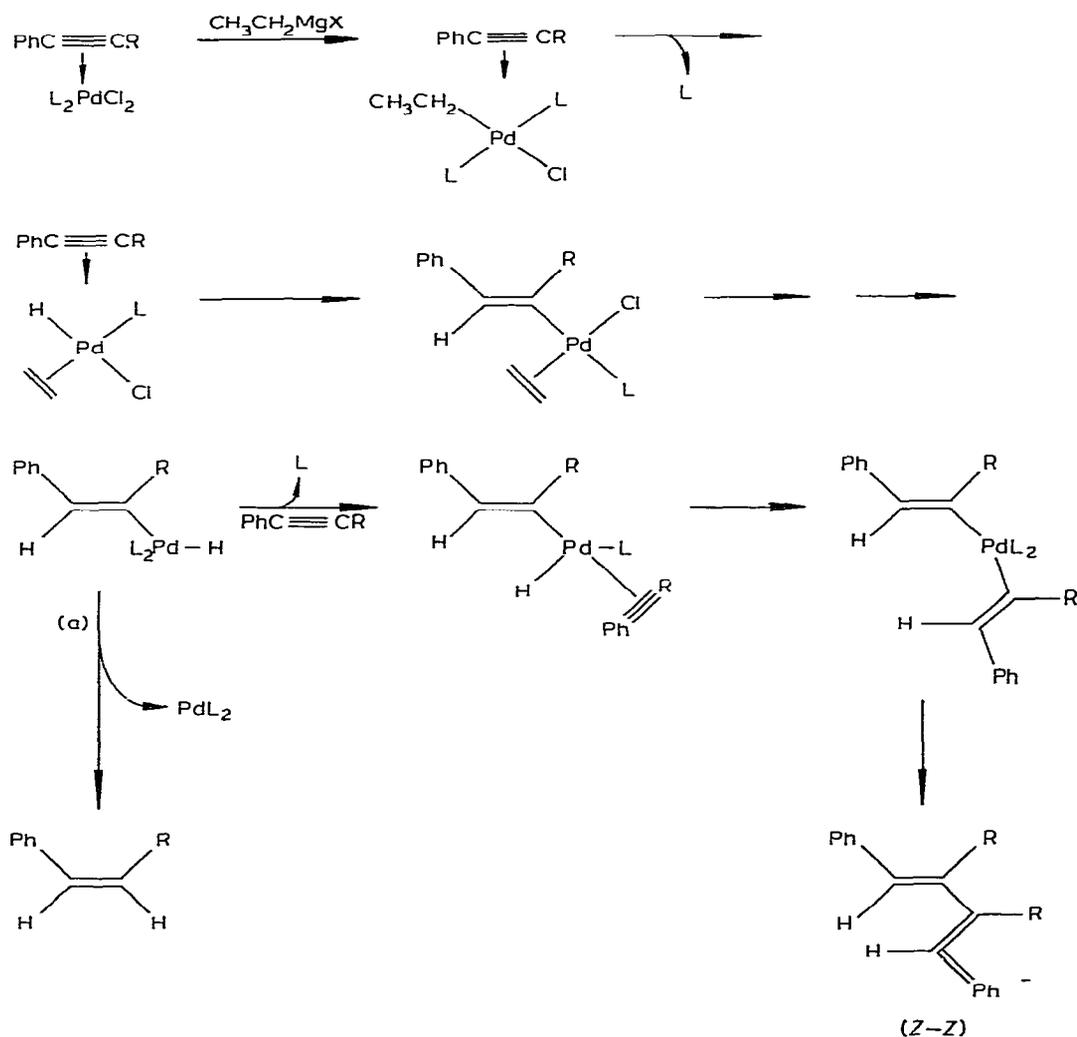
SCHEMA 1. RMgX non réducteur.



Le complexe π éthylénique ainsi formé est d'autant moins stable que l'éthylénique est substitué [15], sa concentration dans le milieu dépend donc de la nature de l'organomagnésien. On constate que la proportion de produit isomérisé est dans l'ordre: $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} > (\text{CH}_3)_2\text{CHMgBr} \gg (\text{CH}_3)_3\text{CMgCl}$.

Conclusion

L'utilisation du HMPT comme ligande et cosolvant a permis de réaliser l'alkylation des acétyléniques avec de bons rendements: PdCl_2 est, dans ces conditions,

SCHEMA 2. RMgX réducteurs (ex. R = CH₂CH₃).

utilisé en stoechiométrie et non en large excès. Ce résultat peut être attribué à la stabilisation par le HMPT, du Pd^{II}, sans toutefois le désactiver. Ce ligande n'est pas un bon complexant du Pd^{II} [11a] sa substitution facile soit par le nucléophile en provenance de RMgX, soit par l'acétylénique expliquerait la formation des produits de dialkylation (ou de réduction) et de duplication au détriment des produits de monoalkylation.

Partie expérimentale

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un Varian T60 avec le TMS en référence interne, le solvant employé est le CDCl₃.

Les analyses chromatographiques ont été effectuées en CPG. (Girdel, Colonne SE 30 15%. 2 mètres) avec le diphenyle comme étalon interne.

Matières premières

Le THF et le HMPT sont distillés sur CaH_2 et conservés sous argon.

PdCl_2 et LiCl sont séchés avant utilisation.

Les organomagnésiens sont préparés dans l'éther, conservés sous argon et dosés avant emploi.

Les réactions sont effectuées sous azote, l'introduction des différents réactifs se fait à l'aide de seringues.

Mode opératoire général

On refroidit à -45°C une suspension de 2 mmol de PdCl_2 et 8 mmol de LiCl dans 15 ml de THF et 3 ml de HMPT (15 mmol).

On introduit 2 mmol d'acétylénique dissous dans 8 ml de THF, on poursuit l'agitation pendant 15 minutes puis on ajoute lentement à la température envisagée l'organomagnésien (10 fois la quantité théorique).

Toujours sous agitation, on maintient la température pendant 2 h puis on laisse revenir lentement le tout à la température ambiante. Le mélange change peu à peu d'aspect, un précipité noir se forme. On poursuit l'agitation pendant 15 h. On verse ensuite dans une solution glacée de NH_4Cl ; on extrait à l'éther et filtre pour éliminer le précipité noir de Pd^0 . On lave la solution étherée successivement avec HCl 5%, l'eau et une solution saturée de NaCl . On sèche et élimine le solvant. Le mélange brut est analysé en CPG et les produits sont isolés par chromatographie sur plaque de silice (éluant pentane).

1. *Diphenylacétylène et PhMgBr* . L'élimination du solvant laisse un produit visqueux qui cristallise. Une recristallisation dans le mélange $\text{C}_6\text{H}_6/\text{EtOH}$ absolu permet d'obtenir le tétraphényl éthylène (Ia, F 226°C) [16].

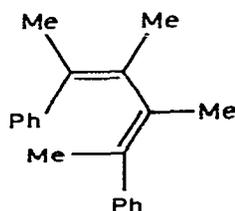
2. *Diphenylacétylène et CH_3MgX* . Au cours de l'élimination de l'éther, des cristaux blancs se forment. On filtre pour récupérer le tétraphényl-2,3,4,5 hexadiène-2,4. On élimine alors le reste du solvant et on chromatographie le résidu sur plaque de silice. Trois éluations successives au pentane permettent de séparer: $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$, les deux diphenyl-2,3 butène-2, *Z* et *E* et le diène III résiduel.

Diphenyl-2,3 butanes (II). *Z*: F 64°C , *E*: 107°C . RMN en accord avec [3].

Tétraphényl-2,3,4,5 hexadiène-2,4 (III). *Z-Z*: F 210°C ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{hexane}$). RMN en accord avec [17].

3. *Phényl-1 propyne et PhMgBr* . Par chromatographie on sépare: le triphényl méthyl éthylène Ib. F 93°C (hexane) [18]. RMN: δ (ppm) C_6H_5 : 7.30 (5 H, s); 7.12 (5 H, s); 6.98 (5 H, s); Me 2.15 (3 H, s).

4. *Phényl-1 propyne et CH_3MgBr* . Après élimination du solvant, on isole par CPG préparative (SE 30 10%, 2 mètres, colonne 185°C), le diphenyl-2,5 diméthyl-3,4 hexadiène-2,4 (IV) *Z-E*, produit visqueux. RMN: δ (ppm) C_6H_5 : 7.42



(IV)

(10 H); Me: 2.10 (3 H, q, J 1 Hz, couplage homoallylique); Me: 1.9 (3 H, s); Me: 1.8 (3 H, s); Me: 1.55 (3 H, q, J 1 Hz).

5. *Diphényl acétylène et magnésien réducteur*. Une chromatographie sur plaque de silice (éluant: pentane) permet d'obtenir dans l'ordre: le *Z* stilbène, souillé de diphényl acétylène, le *E* stilbène pur et les tétraphényl-1,2,3,4 butadiènes 1,3 (VI) *E-E*: F 145°C (hexane); *Z-Z*: F 184°C (benzène/hexane). RMN en accord avec [19].

6. *Phényl-1 propyne et EtMgBr*. La chromatographie sur plaque permet de séparer les deux phényl-1 propènes des diènes. Les phényl-1 propènes (Vb) *Z* et *E* ont une RMN en accord avec [20]. Les diméthyl-2,3 diphényl-1,4 butadiène-1,3 (VII) *Z-Z*, F 133°C (ethanol) et diméthyl-1,3 diphényl-2,4 butadiène-1,3, (VIII) *Z-Z*, F 62°C ont une RMN en accord avec [21].

7. *Phényl, t-butyl acétylène et EtMgBr*. Par chromatographie sur plaque de silice, on sépare les deux phényl-1 t-butyl-2 éthylènes, liquides visqueux. RMN en accord avec [22].

Bibliographie

- 1 J.R.C. Light et H.H. Zeiss, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 517.
- 2 M. Michman et J. Balog, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 395.
- 3 M. Garty et M. Michman, *J. Organometal. Chem.*, 36 (1972) 391.
- 4 M. Michman, B. Steinberger et S. Gershoni, *J. Organometal. Chem.*, 113 (1976) 293.
- 5 J.G. Duboudin et B. Jousseau, *J. Organometal. Chem.*, 162 (1978) 209.
- 6 A.T. Blomquist et P.M. Maitlis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2329.
- 7 (a) H.C. Brown et N. Ravindran, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 1617; (b) E.I. Negishi et T. Yoshida, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 606; (c) J.B. Campbell Jr. et H.C. Brown, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 549.
- 8 (a) R.C. Larock, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 2241; (b) R.C. Larock, Mise au point dans J.H. Brewster (Réd.) *Aspects of Mechanism and Organometallic Chemistry*, 1978, p. 251.
- 9 J.F. Normant, G. Cahiez et C. Chuit, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) 269.
- 10 N.T. Luong-Thi et H. Rivière, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 918.
- 11 (a) L.S. Hegedus, R.E. Williams, M.A. McGuire et T. Hayashi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4973; (b) L.S. Hegedus, W.H. Darlington et C.E. Russel, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 5193.
- 12 V. Gutmann, *Coordin. Chem. Rev.*, 18 (1976) 225.
- 13 C. Eaborn, K. Kundu et A. Pidcock, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1981) 933.
- 14 G.H. Olivé et S. Olivé, *Coordination and Catalysis*, Verlag Chemie, Weinheim, 1977, p. 161.
- 15 (a) J. Chatt, R.S. Coffey, A. Gough et D.T. Thompson, *J. Chem. Soc. A.* (1968) 190; (b) R.A. Schunn, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2567.
- 16 *Organic Synthesis*, Coll. Vol. IV, p. 914.
- 17 G.A. Doorakian et H.H. Freedman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5310.
- 18 A. Campbell et J. Kenyon, *J. Chem. Soc.*, (1947) 436.
- 19 H.H. Freedman, G.A. Doorakian et V.R. Sandel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3019.
- 20 J.A. Pople, W.G. Schneider et H.J. Bernstein, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1959, p. 238.
- 21 J.J. Eisch et W.C. Kaska, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2213.
- 22 D. Seyferth et G. Singh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 2329.