

### Preliminary communication

---

## CATALYSE HOMOGENE: SYNTHESE DES BENCHROTRENYL- ACETYLENES CATALYSEE PAR LE PALLADIUM

DIDIER VILLEMIN and ENDO SCHIGEKO

UA 403, CNRS, E.N.S.C.P., 11 rue P. et M. Curie, 75231 Paris Cédex 05 (France)

(Reçu le 13 juin 1985)

### Summary

Palladium and copper catalyze alkylidination of chlorobenzenechromium tricarbonyl into unknown benchrotrenylacetylenes.

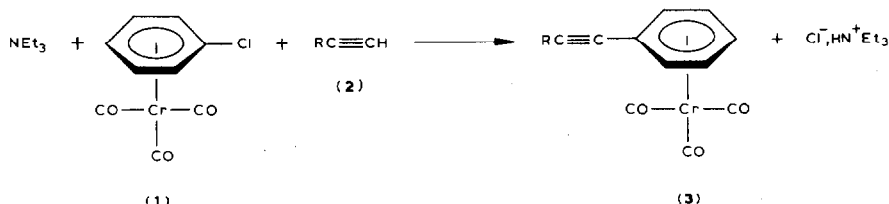
---

Les complexes arène(métal) tricarbonyles sont de plus en plus utilisés comme synthons et catalyseurs en chimie organique [1]. Ces composés sont généralement synthétisés par la complexation des aromatiques avec des dérivés de métaux carbonylés [1]. Dans le cas des phénylacétylènes, le rendement en complexes avec les métaux du Groupe VI est toujours très faible (Rdt. <5%) et il se forme des produits secondaires notamment dus à la polymérisation des acétyléniques. La complexation directe n'est pas une bonne méthode de synthèse de ces complexes qui sont pratiquement inconnus [2]. Nous nous sommes intéressés à la substitution d'un hydrogène acétylénique par le groupe benchrotène dans le but de marquer par une sonde organométallique absorbant en infrarouge des composés biologiques acétyléniques [3].

Le chlorobenzène(chrome)tricarbonyle (1) peut subir des substitutions nucléophiles par des carbanions [4], néanmoins dans la triéthylamine il ne réagit pas avec le phénylacétylène. En présence d'iodure cuivreux les acétyléniques vrais dans la triéthylamine forment des acétylures cuivreux [5], néanmoins l'iodure cuivreux ne catalyse pas à lui seul à la température ambiante la substitution du chlore de 1 par le radical acétylénique.

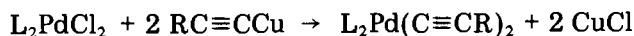
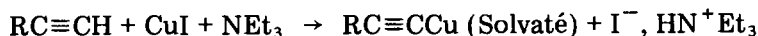
L'addition en quantité catalytique d'un complexe du palladium (4a ou 4b) conduit à un rendement pratiquement quantitatif en benchrotrenylacétylènes (3).

Synthèse des benchrotrenylacétylènes:



Catalyseurs :  
 $\text{L}_2\text{PdCl}_2$  (4a) ou  $\text{L}_4\text{Pd}$  (4b) (L =  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ )

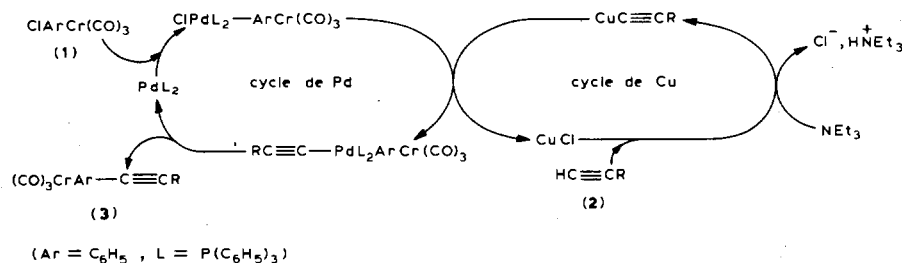
Quand 4a est utilisé en quantité catalytique (1%), il se forme toujours une faible quantité de diacétylénique (~2%), ce qui n'est pas le cas avec 4b. Pour expliquer ces résultats nous proposons le mécanisme d'amorçage suivant:



L'étape clef de la réaction catalytique est l'insertion du palladium dans la liaison C—Cl de 1.

Le système catalytique décrit ci-dessus (Cu—Pd) catalyse aussi l'action des alcynes sur les iodures et bromures aromatiques, les chlorures ne réagissant pas [6]. Cela montre que la complexation du noyau benzénique par le groupe chrome tricarbonyle facilite l'insertion du palladium dans la liaison C—Cl.

La réaction est catalytique en cuivre et palladium, et le mécanisme suivant est proposé:



Un mode expérimental typique est le suivant: Les complexes 1 (2 mmol), 4a ou 4b (0.1 mmol), CuI (0.1 mmol) sont dissous sous argon dans de la triéthylamine anhydre (20 ml). L'acétylénique 2 (2 mmol) est ajouté et le mélange est agité à la température ambiante (20°C) sous argon pendant 18 h. Le solvant est

TABLEAU 1  
 RENDEMENTS ET CARACTÉRISTIQUES DES BENCHROTRÉNYLACÉTYLÈNES OBTENUS

3	R	Yield (%)	M.p. (°C)
3a	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	85	75 (lit. [2a] m.p. = 75–76°C) aiguilles jaunes
3b <sup>a</sup>	H	87 (5)	70 (lit. [2a] m.p. = 70–71°C) plaques jaunes
3c	$\text{C}_6\text{H}_5$	92	78 (dec.) plaques jaunes
3d	$\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$	90	71 plaques jaunes
3e	$\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	82	88 (dec.) aiguilles jaunes
3f	$(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}$	80	<20 plaques oranges

<sup>a</sup> 3b est préparé par traitement basique de 3a [2a].

distillé sous vide et le résidu dissous dans du chlorure de méthylène est filtré sur une courte colonne de fluorosil. Le solvant est évaporé et le produit est cristallisé à  $-40^{\circ}\text{C}$  dans un mélange éther/pentane. Les benchrotrénylacétylènes sont décrits dans le Tableau 1.

Les nouveaux complexes ont été caractérisés par leur analyse (C,H) et leurs données spectroscopiques. Nous avons obtenu pour (3c,3d,3e,3f): spectre de masse:  $M^+$ ,  $M^+ - 3\text{CO}$ ;  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ )  $\delta$ : 6.3–6.2 ppm ( $\text{ArCr}(\text{CO})_3$ ); IR:  $\nu(\text{CO})$ : 1970–1960, 1895–1880, 660, 625  $\text{cm}^{-1}$ .

Toutes ces réactions sont très douces et tolèrent les groupes fonctionnels (alcool, ester, etc.). Ce type de réaction encore peu développé [7] correspond à une modification catalytique des ligands d'un complexe et semble promis à un grand avenir.

Les propriétés chimiques de ces benchrotrénylacétylènes ainsi que les applications de cette nouvelle réaction aux marquages de molécules biologiques sont en cours d'étude.

## Bibliographie

- 1 G. Wilkinson, F.G.A. Stone et E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1982; R.P.A. Sneed, *Organochromium compounds*, Academic Press, New York, 1975; W.E. Silverthorn, *Advan. Organomet. Chem.*, 13 (1975) 47; H. Alper (Ed.), *Transition metal organometallics in organic synthesis*, Academic Press, 1976, Vol. 1; 1978, Vol. 2.
- 2 (a) G.R. Knox, D.G. Leppard, P.L. Pauson et W.E. Watts, *J. Organomet. Chem.*, 34 (1972) 347; (b) P.J. Dossor, C. Eaborn et D.R.M. Walton, *ibid.*, 71 (1974) 207; (c) A.N. Nesmeyanov, V.V. Krivykh, V.S. Kaganovich et M.I. Rybinskaya, *ibid.*, 102 (1975) 185.
- 3 G. Jaouen, A. Vessières, S. Top, A.A. Ismail et I.S. Butler, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. II*, 298 (1984) 683.
- 4 M.F. Semmelhack, H.T. Hall et Jr.M. Yoshifuji, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6387.
- 5 J.L. Philippe, W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 1795.
- 6 K. Sonogashira, Y. Tohda et N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 4467; S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira et N. Hagihara, *Synthesis*, (1980) 627.
- 7 Une réaction voisine sur les benchrotrènes a été récemment décrite: P.J. Beswik, S.J. Leach, N.F. Masters et D.A. Widdowson, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1984) 46.