

Formation de liaison C–C par couplage réducteur d'ions carbéniums arène chrome tricarbonyle

Siden Top et Gérard Jaouen*

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, U.A. C.N.R.S. 403, 11, rue P. et M. Curie, 75231 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 4 mai 1987)

Abstract

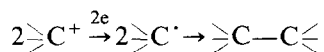
The Grignard reagent *n*-BuMgBr reacts with arenetricarbonylchromium carbeniums ions by two competing mechanisms; nucleophilic attack leading to alkylation products, and electron transfer giving rise to dimeric compounds.

Résumé

L'action du réactif de Grignard *n*-BuMgBr sur les ions carbéniums arène chrome tricarbonyle se fait avec compétition entre deux mécanismes: l'addition nucléophile conduisant à l'alkylation et le transfert d'électron conduisant au produit de duplication.

Introduction

La synthèse des composés symétriques du type R–R peut être réalisée par formation de liaison C–C selon une réaction de couplage de deux radicaux, eux mêmes obtenus par réduction d'ions carbéniums selon le schéma suivant:



Ce concept reste cependant difficile à réaliser en série purement organique à cause de l'instabilité de ces ions qui n'autorisent pas toujours une manipulation aisée. Or il est connu qu'une entité organométallique, à l'image de la série ferrocénique par exemple, possède un important pouvoir de délocalisation de la charge positive rendant ainsi l'ion carbénium plus stable [1]. Pettit et al. ont été les premiers à profiter de cette propriété particulière pour synthétiser des composés cycliques par couplage intramoléculaire selon le processus figurant ci-dessus [2]. Leur méthode consiste à générer un diion carbénium stabilisé par $\text{Fe}(\text{CO})_3$ et à réduire ce diion en diradical par la poudre de zinc. La série arène chrome

tricarbone peut en principe offrir un intérêt dans la synthèse de composés diaromatiques du type Ar-C-C-Ar en faisant appel au même type de couplage. La facilité de complexation mais aussi de décomplexation dans cette série la rend très attractive du point de vue de l'utilisation des ces complexes comme intermédiaires réactionnels. Nous décrivons dans cet article les résultats obtenus avec ce type de substrats.

Résultats et discussions

Les ions carbéniums de la série arène chrome tricarbonyl sont caractérisés par une moindre stabilisation par rapport à celle des ions d'autres séries organométalliques. L'ion ferricinium est probablement le plus stable avec $pK_{R^+} = -1.28$ pour $C_5H_5FeC_5H_4CH_2^+$ [1]; cette valeur est à comparer à celle de l'ion $(CO)_3CrC_6H_5CH_2^+$: $pK_{R^+} = -11.8$ [3]. A part l'ion diphenylmethyl dicomplexé par le groupe $Cr(CO)_3$, stable et isolable à l'état solide, les composés monocomplexés ne donnent pas des espèces isolables [4]. Cette difficulté d'isolement ne présente pas d'inconvénient synthétique majeur car on peut faire réagir ces cations à l'état in-situ comme nous l'avons déjà montré dans la synthèse des éthers et amines benchrotréniques [5].

Les premiers essais de couplage avec la poudre de zinc d'une part et avec les amines tertiaires d'autre part, n'ont pas donné de résultats satisfaisants [6]. En effet la faible durée de vie de l'ion carbénium benchrotrénique n'est pas compatible avec la lente action du zinc tandis que la réaction avec l'amine conduit à la formation de plusieurs produits secondaires non identifiés. Il faut donc trouver un réactif qui autorise un transfert rapide d'électrons. Blomberg d'une part et Ashby d'autre part ont constaté que les réactifs de Grignard réagissent sur les cétones selon deux mécanismes différents, soit par addition nucléophile normale, conduisant à l'alcool, soit par mécanisme de transfert d'électrons conduisant à la formation de radicaux qui se couplent pour former un pinacol [7]. Il apparaît donc intéressant de faire réagir ces réactifs sur les ions carbéniums benchrotréniques.

Les réactions mises en jeu sont représentées au Schéma 1: l'ion carbénium **2** est d'abord engendré par action de l'acide HPF_6 complexé par l'éther sur l'alcool **1** à $-40^\circ C$ dans le dichlorométhane anhydre, puis traité par un excès de $n-BuMgBr$ en solution étherée.

Selon la nature de l'alcool utilisé, primaire, secondaire ou tertiaire, plusieurs produits peuvent se former allant du composé **3** jusqu'au composé **7**. Le Tableau 1 résume les résultats expérimentaux obtenus. L'alcool primaire *p*-méthoxyphényl méthanol chrome tricarbonyl conduit exclusivement aux produits de duplication **3** et **4** avec un rendement global de 82%. Au contraire, l'alcool secondaire *p*-méthoxyphényl-1 éthanol complexé donne uniquement le produit d'addition **5**. Tandis que l'alcool tertiaire *p*-méthoxyphényl-2 propanol-2 conduit, en plus du composé majoritaire d'addition **5**, à un produit de réduction **7** (rdt. 17%). En série de benzhydrol, l'alcool monocomplexé ou dicomplexé conduit toujours à la formation simultanée de produit de duplication **3** et de produit d'addition **5** mais avec un rapport différent entre ces deux composés. Il se forme en plus une petite quantité d'éther **6** dans le cas du benzhydrol dicomplexé (rdt. 11%).

Ces résultats sont, à l'évidence, le reflet d'une compétition entre deux mécanismes donnant naissance aux deux produits principaux: le mécanisme d'addition

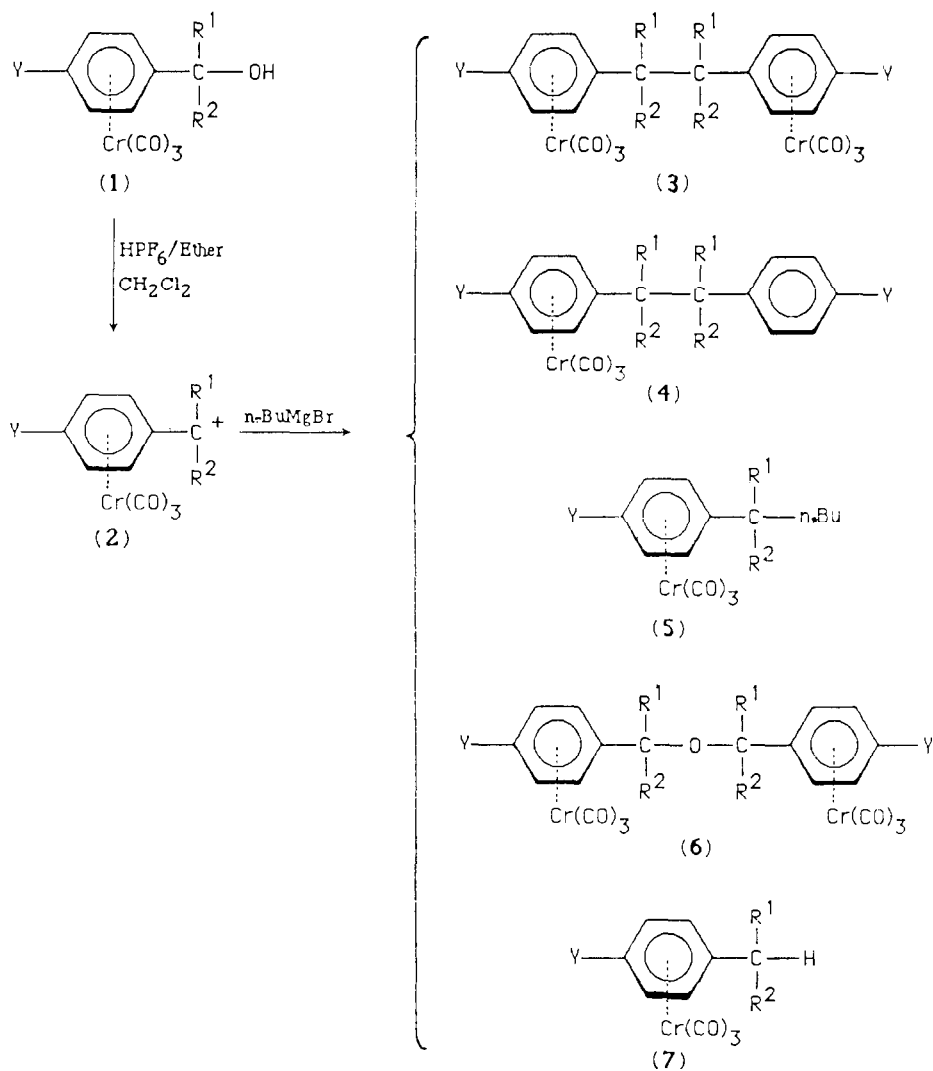


Schéma 1.

nucléophile conduisant au composé 5 et le mécanisme de transfert d'électron conduisant au composé 3. Cette compétition n'est pas étonnante quand on connaît les résultats obtenus lors de l'action d'un magnésien sur une cétone. Le Schéma 2 résume le mécanisme proposé pour cette dernière réaction [7a].

Par analogie avec ce schéma, on peut proposer un mécanisme semblable pour l'action du magnésien (Nu:^-) sur l'ion carbénium >C^+ (Schéma 3). Nu:^- peut se comporter soit comme un réel nucléophile, il réagit alors sur l'ion carbénium pour former >C-Nu , soit comme donneur d'un électron pour générer deux radicaux >C^\cdot et Nu^\cdot . Le radical >C^\cdot a deux possibilités, soit il réagit sur lui-même pour former le produit de duplication >C-C< , soit il réagit sur Nu^\cdot pour former >C-Nu . Comme dans le cas de la formation du pinacol, celle du produit de duplication ne peut être

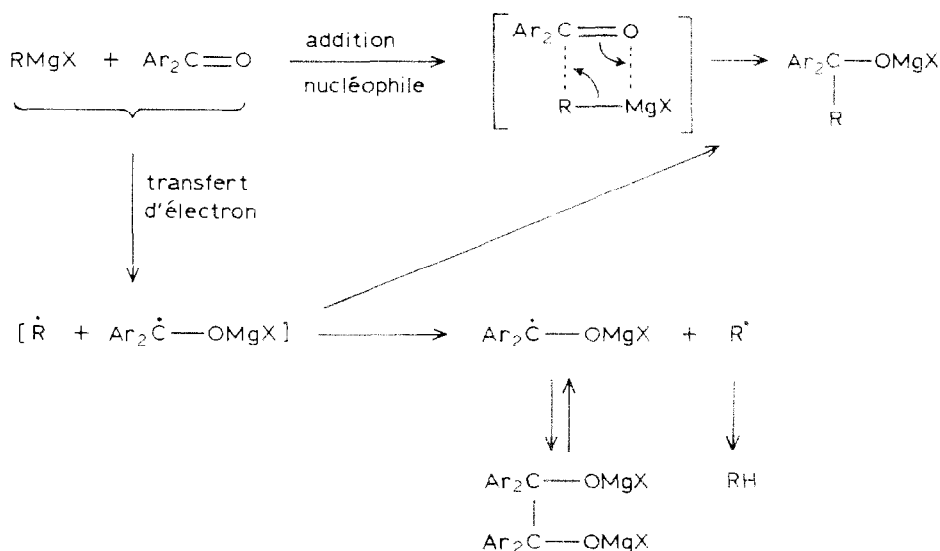


Schéma 2.

expliquée que par le mécanisme de transfert de charge tandis que la formation des composés d'alkylation >C-Nu peut être aussi bien expliquée par le mécanisme d'addition nucléophile que par le mécanisme de transfert d'électron. Selon ce dernier mécanisme, il y a compétition entre >C^\cdot et Nu^\cdot pour réagir sur >C^\cdot . Le seul effet stérique est favorable à l'addition de Nu^\cdot car >C^\cdot est plus volumineux. Or les résultats expérimentaux ont montré que même dans un cas défavorable comme la réaction du benzhydryl dicompléxé où l'encombrement est très important, le produit

Tableau 1

Action de n-BuMgBr sur les ions carbéniums **2** dérivés des alcools **1**

Alcools de départ	Produits formés	Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	Rendement (%)
Y = MeO R ¹ = R ² = H	3 ^a 4	225 83	74 8
Y = MeO R ¹ = H, R ² = Me	3 5	— 39	trace 62
Y = MeO R ¹ = R ² = Me	5 7	60 57	55 17
Y = R ¹ = H R ² = Ph	3 ^{b,c} 5	— 57	30 49
Y = R ¹ = H R ² = PhCr(CO) ₃	3 ^b 5 6	260 ^d 130 160	65 20 11

^a La décomplexation [13] libère le produit organique F 126 $^{\circ}\text{C}$ (Litt. [14]: 125 $^{\circ}\text{C}$). ^b La décomplexation [13] libère le produit organique F 212 $^{\circ}\text{C}$ (Litt. [16]: 210–211 $^{\circ}\text{C}$). ^c Deux diastéréoisomères. ^d Décomposition.

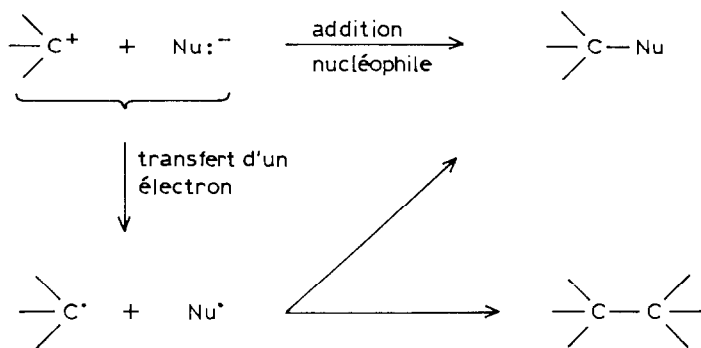


Schéma 3.

de duplication reste toujours largement majoritaire (65 contre 20%). Par ailleurs, Ashby a montré que le radical Nu^\cdot n'existe pas à l'état libre, il reste solidement attaché au Mg sous forme de cation radical $\text{NuMgX}^{+\cdot}$ [7c], ce qui diminue sa réactivité. Ainsi le mécanisme d'addition nucléophile explique raisonnablement la formation de $\text{>C}-\text{Nu}$ sans pour autant exclure formellement toute participation du mécanisme de transfert d'électron.

La variété des produits formés dépend naturellement du comportement des différents ions carbéniums vis à vis de $n\text{-BuMgBr}$. La compétition entre les deux mécanismes cités a été étudiée par House lors de l'addition d'organocuprates de lithium sur des composés carbonylés insaturés [8]. Cet auteur a montré que, lorsque la différence de potentiel négative des espèces réagissantes $E_{\text{red}} - E_{\text{ox}}$ est supérieure à -0.4 volt, le transfert d'électron est énergétiquement défavorisé. Nos résultats expérimentaux semblent être en accord avec cette constatation bien que nous n'ayons pas de valeurs mesurées. L'ion carbénium provenant de l'alcool primaire est très instable, donc très réactif, le transfert d'un électron semble plus rapide et plus favorable, dans ce cas, pour conduire au radical qui se duplique par la suite. Au contraire, dans le cas de l'alcool secondaire, l'ion carbénium est plus stable, moins réactif, et la présence du groupe méthyle qui a tendance à donner des électrons rend plus difficile le transfert d'un électron sur l'ion. Finalement c'est le mécanisme d'addition nucléophile qui devient favorisé. Selon cette hypothèse on s'attend également à une réaction nucléophile sur l'alcool tertiaire qui présente deux groupes méthyles. Effectivement le produit d'addition nucléophile se forme mais avec une légère baisse de rendement (55 contre 62%). Cette baisse de rendement en produit d'addition est causée par une nouvelle réaction compétitive conduisant à la formation de l'hydrocarbure 7. Ceci résulte probablement de l'action de l'hydrure de magnésium, formé pendant la préparation de BuMgBr , sur l'ion carbénium comme lors de la formation de l'alcool Ar_2CHOH , résultant de l'action de l'hydrure sur la cétone Ar_2CO [7b].

Une application intéressante de cette réaction concerne la synthèse des dérivés de l'olivétol, élément essentiel dans la préparation des cannabis [9]. Les cannabis sont des éléments actifs des drogues comme le hachisch ou la marijuana. L'une des méthodes de préparation consiste à faire réagir le diène-1,8 *p*-menthol-3 sur l'olivétol. D'après nos résultats, la synthèse de l'olivétol (diméthoxy-3,5 phényl-1 pentane) par action de $n\text{-BuMgBr}$ sur l'ion $(\text{Cr}(\text{CO})_3)[(\text{CH}_3\text{O})\text{-3,5-C}_6\text{H}_3\text{CH}_2]^+$ paraît impossible,

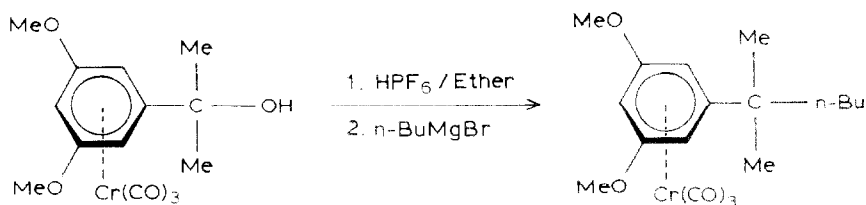


Schéma 4.

par contre son dérivé α -méthylé ou α -diméthylé apparaît accessible. Effectivement le dérivé α -diméthylé de l'olivétol (**8**) est obtenu avec un rendement de 51% selon le Schéma 4.

Cette nouvelle méthode de synthèse s'inscrit dans la panoplie des réactions utilisées pour accéder à l'olivétol et à ses dérivés [10]. Notons d'ailleurs qu'une voie organométallique a déjà été rapportée [10c]. Il faut également signaler que le dérivé diméthylé conduit aux cannabis correspondants dont l'activité toxique sur les rats est 1000 fois plus puissante que celle du produit non substitué en α [9].

Le benzhydrol mono complexé donne un ion carbénium bien stabilisé avec une charge positive très délocalisée par rapport aux autres cations non primaires [11]. L'attaque nucléophile est défavorisée et le mécanisme radicalaire peut alors entrer en compétition. Cette constatation est vérifiée dans le cas du benzhydrol dicomplexé où la charge positive est fortement délocalisée défavorisant considérablement la réaction d'addition nucléophile (20 contre 65% en produit de duplication).

La formation de l'éther symétrique **6** n'est pas surprenante. En série ferrocénique Caïs a expliqué le produit éthéré comme résultant de l'action de l'oxygène sur le radical selon le Schéma 5 [6b].

Une autre explication est également plausible. On peut penser que cet éther provient simplement de l'action de l'ion carbénium sur l'alcool de départ lui-même car dans notre cas ces deux espèces sont en équilibre dans le milieu réactionnel.

Ces nouveaux résultats montrent que le magnésien n-BuMgBr réagit, encore une fois, selon deux mécanismes, l'addition nucléophile et le transfert d'un électron. La balance entre ces deux réactions dépend de la nature des ions carbéniums ben-

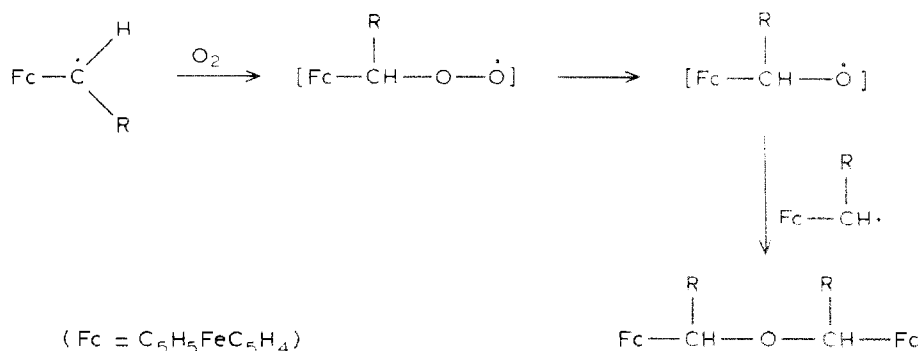


Schéma 5.

chrotréniques. Un composé symétrique du type $\text{Ar}-\overset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}-\overset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}-\text{Ar}$ peut être exclusivement obtenu par couplage des radicaux générés par action du magnésien sur les ions carbéniums primaires.

Partie expérimentale

Tous les alcools arène chrome tricarbonyle ont été préparés par complexation directe des précurseurs aromatiques avec $\text{Cr}(\text{CO})_6$ selon une méthode apparentée à la réf. 12. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des appareils Varian EM 360 et Jeol MH 100. Le réactif de Grignard $n\text{-BuMgBr}$ est préparé à partir du $n\text{-BuBr}$ et Mg dans l'éther anhydre, la concentration est environ 2 moles/l.

Mode opératoire général: réaction avec le p -méthoxyphénylméthanol chrome tricarbonyle

Sous atmosphère d'azote, on dissout 0.83 g (3×10^{-3} mole) de p -méthoxyphénylméthanol chrome tricarbonyle dans 50 ml de CH_2Cl_2 . On refroidit la solution à -40°C et on ajoute 1 ml de HPF_6 /éther pour générer l'ion carbénium. Une minute après on ajoute 20 ml de la solution de $n\text{-BuMgBr}$. On laisse ensuite remonter la température pendant 5 min. On verse le milieu réactionnel dans de l'eau glacée, on extrait les produits formés au CH_2Cl_2 , lave à l'eau, sèche sur MgSO_4 . On obtient 1.5 g de solide plus une huile de couleur jaune.

Ce mélange est ensuite lavé par un minimum d'éther. Il reste 0.65 g de bis(p -méthoxyphényl)-1,2 éthane bis(chrome tricarbonyle) (3), insoluble dans l'éther, rdt. 74%. La cristallisation dans acétone/heptane fournit des cristaux jaunes, F 225°C . RMN (CD_3COCD_3): cycle complexé: δ (ppm) 5.68 d, 6.01 d; CH_3O : 3.84 s; CH_2 : 2.64 s. Analyse, trouvé: C, 51.23; H, 3.66. $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{Cr}$ calc.: C, 51.37; H, 3.52%.

La décomplexation au soleil selon la réf. 13 conduit au p -méthoxyphényl-1,2-éthane, F 126°C (CH_2Cl_2 /hexane). Litt. [14]: F 125°C .

La partie soluble dans l'éther est chromatographiée sur plaques de gel de silice avec comme éluant éther/hexane: 1/3. On isole 0.05 g de bis(p -méthoxyphényl)-1,2 éthane chrome tricarbonyle (4), 8%, F 83°C (éther/hexane). RMN (CDCl_3) cycle complexé δ (ppm) 5.29 d, 5.57 d; cycle non complexé: 7.10 d, 7.36 d; CH_3O : 3.81s, 3.94s; CH_2 : 2.77 m. Analyse, trouvé: C, 60.16; H, 4.70. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{Cr}$ calc.: C, 60.31; H, 4.79%.

Réaction avec le p -méthoxyphényl-1 éthanol chrome tricarbonyle

Alcool complexé: 1.08 g (4×10^{-3} mole), HPF_6 /éther: 1.5 ml, $n\text{-BuMgBr}$: 30 ml. L'huile jaune obtenue est purifiée sur plaques de gel de silice, éluant éther/hexane: 1/2. On isole (0.81 g de p -méthoxyphényl-2 hexane chrome tricarbonyle 5, 62%, F 39°C (pentane). RMN (CDCl_3) cycle complexé δ (ppm) 5.29 d, 5.69d; CH_3O : 3.84 s. Analyse: trouvé: C, 57.91; H, 5.51. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Cr}$ calc.: C, 58.52; H, 6.14%.

Réaction avec le p -méthoxyphényl-2 propanol-2 chrome tricarbonyle

Alcool complexé: 1.21 g (4×10^{-3} mole), HPF_6 /éther: 1.3 ml, $n\text{-BuMgBr}$: 30 ml. Le brut réactionnel obtenu est chromatographié sur plaques, éluant éther/hexane: 1/2. On isole deux produits:

Le p -méthoxyphényl-2 méthyl-2 hexane chrome tricarbonyle (5), 0.75 g, 55%, F 60°C (pentane), cristaux jaunes. RMN (CDCl_3) cycle complexé δ (ppm) 5.03 d,

5.63 d; CH_3O : 3.72s. Analyse, trouvé: C, 59.35. H, 6.66. $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{Cr}$ calc.: C, 59.64; H, 6.66%.

Le *p*-méthoxyisopropyl benzène chrome tricarbonyle, 0.20 g, 17%, F 57°C (pentane), cristaux jaunes (Litt. [15]; F 50–52°C).

Réaction avec le benzhydrol chrome tricarbonyle

Benzhydrol complexé: 1.28 g (4×10^{-3} mole). $\text{HPF}_6/\text{éther}$: 1.5 ml, n-BuMgBr: 30 ml. Le brut obtenu est lavé à l'éther, il reste 0.36 g du mélange des deux diastéréoisomères de diphénylchrome tricarbonyl-1,2 diphényl-1,2 éthane (**3**), 30%.

La décomplexation au soleil conduit au tétraphényl-1,1,2,2 éthane, F 212°C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$) (Litt. [16]; F 210–211°C). Analyse, trouvé: C, 93.02; H, 6.10. $\text{C}_{26}\text{H}_{22}$ calc.: C, 93.36; H, 6.63%.

La partie soluble dans l'éther est purifiée sur plaques, éluant éther/hexane: 1/5. On isole 0.71 g de diphényl-1,1 pentane chrome tricarbonyle (**5**), 49%. F 57°C (pentane), cristaux jaunes. RMN (CDCl_3) cycle complexé: δ (ppm) 5.50 m. cycle non complexé: 7.53 s. Analyse, trouvé: C, 66.42; H, 5.02. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Cr}$ calc.: C, 66.65; H, 5.59%.

Réaction avec le benzhydrol bis(chrome tricarbonyle)

Benzhydrol complexé: 0.46 g (10^{-3} mole), $\text{HPF}_6/\text{éther}$: 0.6 ml, n-BuMgBr: 12 ml. Le brut réactionnel est lavé à l'éther. Il reste 0.26 g de tétrakis(phénylchrome tricarbonyle)-1,1,2,2 éthane (**3**), insoluble, 65%, se décomposant vers 260°C. Analyse, trouvé: C, 51.27; H, 2.64. $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_{12}\text{Cr}_4$ calc.: C, 51.94; H, 2.52%. La décomplexation au soleil conduit au tétraphényl-1,1,2,2 éthane, F 212°C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$).

La partie soluble dans l'éther est purifiée sur plaques, éluant éther/hexane: 2/1. On isole deux produits:

Le diphényl-1,1 pentane bis(chrome tricarbonyle) (**5**), 0.10 g, 20%. F 130°C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$), cristaux jaunes. Analyse, trouvé: C, 55.67; H, 4.03. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{Cr}_2$ calc.: C, 55.65; H, 4.06%.

L'éther diméthyl-1,1,1',1' tétrakis(phényl chrome tricarbonyle) (**6**), 0.05 g, 11%. F 160°C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$), cristaux jaunes. RMN (CDCl_3) cycle complexé δ (ppm) 5.50 s; CH: 3.56 s. Analyse, trouvé: C, 51.43; H, 2.72. $\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{O}_{13}\text{Cr}_4$ calc.: C, 51.01; H, 2.48%. La décomplexation au soleil conduit à l'éther diméthyl-1,1,1',1'-tétraphényl, F 114°C ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$), cristaux incolores (Litt. [17]; F 110°C).

Réaction avec le diméthoxy-3,5 phényl-2 propanol-2 chrome tricarbonyle

Alcool complexé: 0.66 g (2×10^{-3} mole), $\text{HPF}_6/\text{éther}$: 1 cm^3 , n-BuMgBr: 15 cm^3 . Le brut réactionnel obtenu est chromatographié sur plaques, éluant éther/hexane: 1/1. On isole le diméthoxy-3,5 phényl-2 méthyl-2 hexane chrome tricarbonyle (**9**), 0.40 g, 51%, F 100°C (éther/hexane), cristaux jaunes. RMN (CDCl_3) cycle complexé δ (ppm) 5.00 s (2) et 5.25 s (1); CH_3O : 3.80 s.

Références

- 1 E.A. Hill et R. Wiesner, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 509.
- 2 R.S. Sapienza, P.E. Riley, R.E. Davis et R. Pettit, *J. Organomet. Chem.*, 121 (1976) C35.
- 3 D.K. Wells et W.S. Trahanovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5870.
- 4 D. Seyferth, J.S. Marola et C.S. Eschbach, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4124.

- 5 S. Top et G. Jaouen, *J. Organomet. Chem.*, 197 (1980) 199.
- 6 (a) Poudre de zinc: réf. 2; (b) Amines tertiaires: M. Caïs, P. Ashkenazi, S. Dani et J. Gottlieb, *J. Organomet. Chem.*, 122 (1976) 403.
- 7 Voir par exemple: (a) C. Blomberg et H.S. Mosher, *J. Organomet. Chem.*, 13 (1968) 519; (b) E.C. Ashby, J.D. Buhler, J.G. Lopp, T.L. Wiesemann, J.S. Bowers, Jr. et J.T. Laemmle, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6561; (c) E.C. Ashby, et J.S. Bowers, Jr, 99 (1977) 8504.
- 8 H.O. House, *Accounts Chem. Res.*, 9 (1976) 59.
- 9 R. Mechoulam, N.K. McCallum et S. Burtein, *Chem. Rev.*, 1 (1976) 75.
- 10 (a) H.G. Krishnamurty et J. Siva Prahad, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 2511; (b) A.J. Birch et J. Slobbe, *ibid.*, (1976) 2079; (c) M.F. Semmelhack, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 295 (1977) 36.
- 11 G.A. Olah, M. Nojima et I. Kerekes, *Synthesis*, (1973) 779 et 786.
- 12 C.A.L. Mahaffy et P.A.L. Pauson, *Inorg. Synth.*, 19 (1979) 154.
- 13 G. Jaouen et R. Dabard, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 1015.
- 14 J.S. Buck et S.S. Jenkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (1929) 2163.
- 15 G. Barbieri et F. Taddei, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1970) 312.
- 16 J.H. Boyer, V.T. Ramakrishnan et K.G. Srinivasan, *Synthesis*, 3 (1974) 192.
- 17 N.T. Farinacci, L.P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 2542.