

## Cocyclisation des complexes biscarbéniques bimétalliques avec le diphenylacétylène: synthèse de dérivés de bisnaphtols et de bisindènes

N. Hoa Tran Huy\* et P. Lefloch

*Laboratoire de Chimie du Phosphore et des Métaux de Transition, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex (France)*

(Reçu le 16 juillet 1987)

### Abstract

The bis-carbene complexes  $p\text{-}[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})]_2(\text{C}_6\text{H}_4)$  et  $p,p'\text{-}[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})]_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ) react with diphenylacetylene in two different ways: (a) benzannulation leading to naphthol derivatives ( $\text{M} = \text{Cr}$ ) and (b) [3 + 2]cycloaddition giving indene derivatives. The preparation and spectroscopic data of these new compounds are reported and discussed.

### Résumé

Les complexes biscarbéniques bimétalliques  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{-}p\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-}p\text{-}\text{C}(\text{OEt})=\text{M}(\text{CO})_5$  et  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{-}p,p'\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{OEt})=\text{M}(\text{CO})_5$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ) réagissent avec le diphenylacétylène selon deux voies différentes: (a) cocyclisation à six centres pour donner les dérivés des naphtols ( $\text{M} = \text{Cr}$ ) et (b) cycloaddition [3 + 2] pour aboutir aux dérivés d'indènes ( $\text{M} = \text{W}$ ). La synthèse et les données spectrales de ces divers composés y sont décrites et discutées.

### Introduction

La réaction des complexes carbéniques de Fischer possédant un ligand carbénique insaturé avec les acétyléniques a été exploitée intensivement ces dernières années en vue de préparer divers intermédiaires dans la synthèse des produits naturels [1–5]. Elle a permis d'accéder à différents squelettes de composés, suivant les conditions opératoires employées: les furannes [6], les cyclobutanones [7], les vinylcétènes [8] et surtout les naphtols [1–6] et les indènes [10] dans la plupart des cas.

Nous avons essayé d'appliquer cette réaction complexe aux composés biscarbéniques bimétalliques dont la synthèse a été publiée récemment [11]. Cette famille de composés possède deux fonctions carbéniques, ainsi la diversité et le haut

potentiel de réactivité de ces composés vis-à-vis des alcynes sont prometteurs. Nous décrivons ici les quelques résultats préliminaires de l'étude de la cocyclisation du diphenylacétylène avec le  $\mu$ -[*p*-phénylène]bis[(éthoxy)carbène]bis(pentacarbonylmétal),  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{-}p\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-}p\text{-}\text{C}(\text{OEt})=\text{M}(\text{CO})_5$  (**1**,  $\text{M} = \text{Cr}$ ; **3**,  $\text{M} = \text{W}$ ) et le  $\mu$ -[*p*-biphénylène] bis[(éthoxy)carbène] bis(pentacarbonylmétal),  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{-}p, p'\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{OEt})=\text{M}(\text{CO})_5$  (**2**,  $\text{M} = \text{Cr}$ ; **4**,  $\text{M} = \text{W}$ ).

## Résultats et discussion

(a)  $(\text{CO})_5=\text{CrC}(\text{OEt})\text{-}p\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-}p\text{-}\text{C}(\text{OEt})=\text{Cr}(\text{CO})_5$  (**1**) +  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ , monobenzannelation

Le complexe biscarbénique **1** réagit avec un équivalent de diphenylacétylène (en excès, 2.2 equiv.) dans le THF à 45°C pendant 3.5 h pour donner le monométallocarbène **5** avec un système naphтол  $\pi$ -complexé avec du chrome tricarbonyle

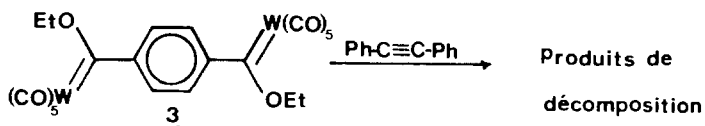
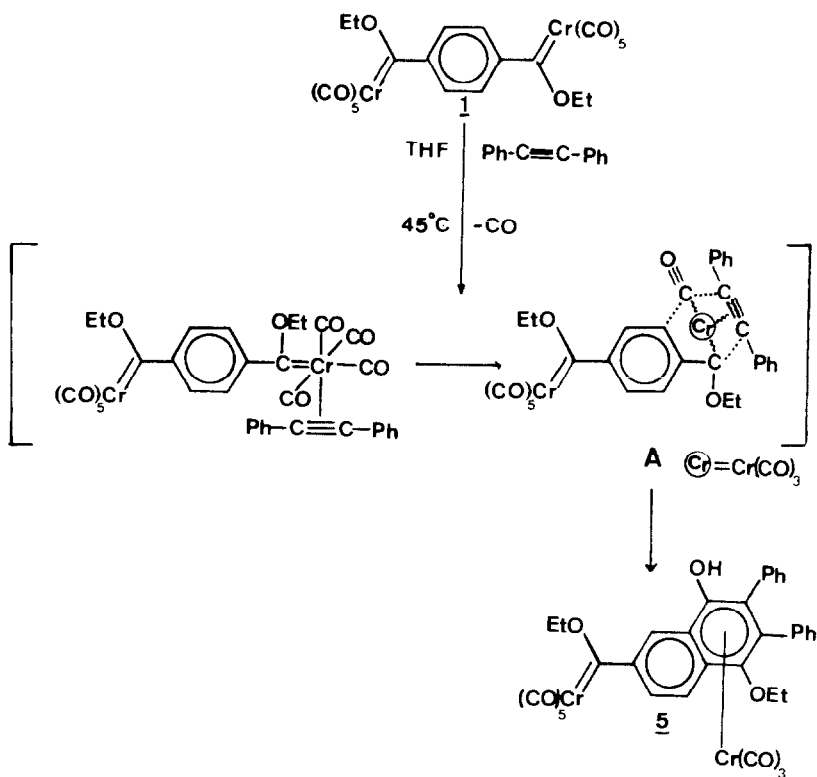


Schéma 1

Tableau 1

Fréquences d'absorption  $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{CO})$  et  $\nu(\text{C-O-C})$  en  $\text{cm}^{-1}$  (solvant:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Perkin-Elmer 357)

	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C-O-C})$		
<b>5</b>		2070(m)	1960(vs) 1885(s)	1950(s) 1870(s)	
<b>6a, 6b</b>	3555 3515	1960(sh)	1885(s)	1870(s)	
<b>7</b>	3555				1085
<b>8</b>		2070(w)	1970(s)	1950(s)	1890(m)
<b>9</b>		1965(s)	1885(s)	1870(s)	
<b>10</b>					1070

(Schéma 1). Ce produit est identifié par ses caractéristiques spectroscopiques: IR (Tableau 1), RMN  $^1\text{H}$  (Tableau 2) et RMN  $^{13}\text{C}$  (Tableau 3).

Le mécanisme de cette réaction est semblable à celui proposé pour le complexe monocarbénique [12]. L'une des deux fonctions carbéniques réagit comme une entité bifonctionnelle (carbène et monoxyde de carbone lié au chrome): Il y a d'abord élimination d'un CO du  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ , puis fixation du tolane au site vacant du chrome et formation du complexe intermédiaire A: "alcyne-carbène-carbonyle". Ensuite, la cycloaddition à six centres (deux carbones de l'acétylénique, deux carbones insaturés du ligand carbénique, le carbone carbénique et le carbone du groupement  $\text{C}\equiv\text{O}$ ) aboutit au cycle aromatique à six chaînons  $\pi$ -complexé au chrome  $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ .

(Continué sur la page 308)

Tableau 2

Déplacements chimiques des protons ( $\delta$ , ppm; solvant:  $\text{CDCl}_3$ , Bruker 200 WP)(Note: Les protons aromatiques de  $\text{C}_6\text{H}_3\text{W}(\text{CO})_3$  dans **8**, **9** sont blindés tandis que les protons H(8), H(6), H(5) de **5** et **6a, 6b** subissent un effet de déblindage)

Composés	H(8)	H(6)	H(5)	H(arom)	$\text{OCH}_2$	$\text{OCH}_2$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$
<b>5</b>	8.20 (s, 1H)	8.09 (d, 1H)	7.76 (d, 1H)	7.50 à 6.94 (m, 10H)	5.2 (q, 2H)	3.49 (m, 2H)	1.63 (t, 3H)	1.10 (t, 6H)
<b>6a, 6b</b>	8.57 (s, 2H)	8.35 (d, 2H)	8.10 (d, 2H)	7.70 à 6.97 (m, 10H)		3.65 (m, 4H)		1.17 (t, 6H)
<b>7</b>	8.85 (s, 2H)	8.41 (d, 2H)	8.15 (d, 2H)	7.75 à 7.15 (m, 20H)		3.79 (q, 4H)		1.15 (t, 6H)
<b>8</b>	$\text{H}_{\text{arom}}$	$\text{C}_6\text{H}_3\text{W}(\text{CO})_3$	H(1)	$\text{OCH}_2$	$\text{OCH}_2$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	
<b>8</b>	7.69 à 7.06 (m, 14H)	6.3; 6.03; 5.8 (s, 1H)(d, 1H)(d, 1H)	4.87 (s, 1H)	5.03 (q, 2H)	4.34 (m, 2H)	1.67 (t, 3H)	1.43 (t, 3H)	
<b>9</b>	7.09 à 7.86 (m, 23H)	6.3; 6.06; 5.62 (s, 1H)(d, 1H)(d, 1H)	$\text{H}_1(1)-\text{H}(1')$ 4.94 4.77 (s, 1H)(s, 1H)	4.20 4.13		1.60-1.35		(m, 6H)
<b>10</b>	7.82 à 7.15 (m, 26H)		4.95 (s, 2H)	4.30 (q, 4H)		1.47 (t, 3H)		

Tableau 3  
Déplacements chimiques des carbones  $\delta$  ppm (Bruker WP 200)

	$C_{\text{carb.}}$	$Cr(CO)_3$	$CO_t$	$CO_{\text{cis}}$	$C(7)$	$C_6H_5 + C(6,7,8)$	$C(9), C(10)$	$CH_2OC=$	$OCH_2$	$CH_3$
<b>5</b> ( $CDCl_3, -20^\circ C$ )	345.60	232.63	223.92	215.74	151.03	123.27 à 120.23	107.45 103.03	77.16	74.03	15.23 15.05
<b>7</b> ( $CD_3COCD_3$ )	$C(1), C(4)$ 147.2 146.7		$C_6H_5$ 139.2 à 121.81		$OCH_2$ 70.42			$CH_3$ 16.0		
<b>8</b> ( $CDCl_3$ )	$C_{\text{carb.}}$ 317.47	$W(CO)_3$ 209.95	$CO_t$ 203.34	$CO_{\text{cis}}$ 197.34	$OEt-C=$ 156.66	$C-Ph$ 150.74	$C_6H_5, C_6H_4$ 140.90 à 127.16	$C_6H_3W(CO)_3$ 116.92 113.69 101.27	$OCH_2$ 77.75	$CH_3$ 15.96
<b>10</b> ( $CDCl_3$ )	$C(3), C(2)$ 154.88 147.88	$C(6), C(3a), C(7a)$ 140.43 139.69 139.26	$C_6H_5 + C(4,5,7)$ 134.84 à 119.15	$OCH_2$ 67.67	$C(1)$ 54.01	$CH_3$ 16.01				

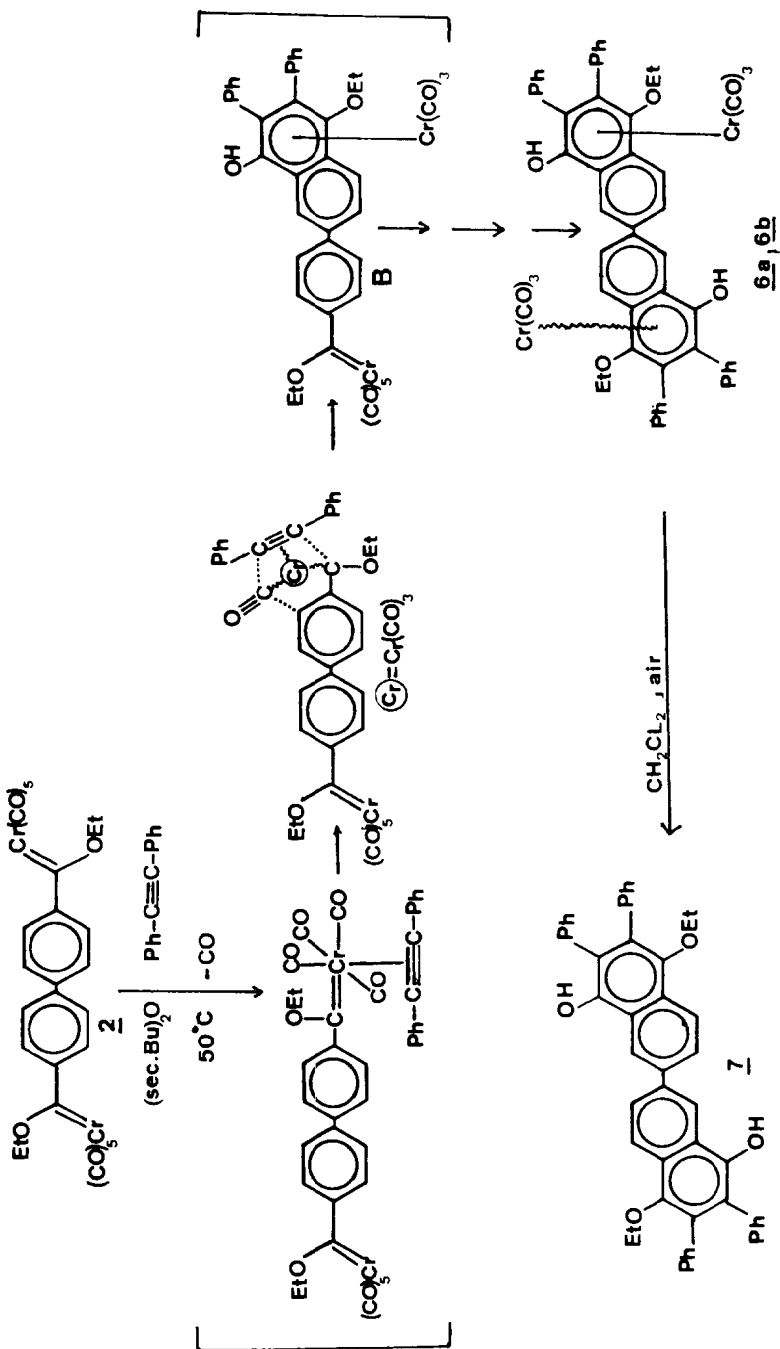


Schéma 2

La deuxième fonction carbénique du composé **5** est restée intacte. Si on prolonge le temps réactionnel ou si on augmente la température de la réaction, le produit **5** est décomposé. Probablement pour des raisons d'encombrement stérique, la deuxième cycloaddition du tolane sur la fonction carbénique restante se fait difficilement et le composé **5** est fragile dans des conditions opératoires poussées.

L'effet du solvant est négligeable dans cette réaction. Avec le dibutyléther secondaire, la réaction est terminée au bout de 4 h à 45 °C; elle dure un peu plus longtemps dans le toluène (8 h) à 45 °C. Dans ces différents essais, le rendement de la réaction reste constant.

(b)  $(CO)_5Cr=C(OEt)-p,p'-(C_6H_4)_2C(OEt)=Cr(CO)_5$  (**2**) +  $PhC\equiv CPh$ , double benzanellation

Le complexe **2** réagit avec deux équivalents de tolane dans le dibutyléther secondaire à 50 °C pendant 2.5 h pour aboutir à un mélange de deux isomères de bisnaphthols  $\pi$ -complexés **6a** et **6b** identifiés par leurs spectres IR, RMN <sup>1</sup>H (Tableaux 1 et 2) et par leurs produits de décomplexation **7** (Schéma 2).

Le mécanisme de cette cycloaddition est analogue à celui proposé pour le composé **1**. La seule différence est que les deux fonctions carbéniques du composé **2** sont équivalentes; c'est-à-dire le monocarbène résultant de la monocycloaddition **B** réagit avec un deuxième équivalent de diphénylacétylène pour donner le complexe de double addition **6a** et **6b** (Schéma 2).

*Effet du solvant.* Les solvants donneurs sont favorables pour cette réaction. Dans le diéthyléther à 35 °C pendant une nuit, nous obtenons les mêmes résultats, tandis que dans le toluène, le rendement de la réaction est plus faible avec formation de produits de décomposition.

(c)  $(CO)_5W=C(OEt)-p-(C_6H_4)pC(OEt)=W(CO)_5$  (**3**) +  $PhC\equiv CPh$ , fragilité des produits intermédiaires

Nous avons essayé cette réaction dans différentes conditions opératoires mais aucun produit stable n'a été isolé (Schéma 1).

(d)  $(CO)_5W=C(OEt)-p,p'-(C_6H_4)_2C(OEt)=W(CO)_5$  (**4**) +  $PhC\equiv CPh$ , Cycloaddition [3 + 2]

Il s'agit d'un autre type de réaction de cycloaddition du diphénylacétylène sur le complexe biscarbénique du tungstène **4**.

En utilisant le toluène comme solvant, en présence de 2 équivalents de tolane, au bout de 3 h de chauffage, à 70 °C, le complexe **3** est transformé en un mélange de monocarbène **8** et de dérivé bisindène dont l'un des cycles aromatiques à 6 chaînons est  $\pi$ -complexé sur  $W(CO)_3$  (**9**).

En prolongeant le temps de réaction jusqu'à 4 heures à 75 °C, seul le complexe **9** est isolé (Schéma 3). Ceci nous permet de conclure que la cycloaddition du diphénylacétylène sur le complexe biscarbénique se fait en deux temps: d'abord sur une des fonctions carbéniques pour donner le "monométallocarbène" **8** puis la deuxième cycloaddition sur l'autre fonction carbénique pour aboutir au dérivé **9**.

Les composés **8**, **9** sont identifiés par leurs caractéristiques spectroscopiques: IR, RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C (Tableaux 1, 2, 3).

D'ailleurs, ce type de réaction a été observé par photolyse du complexe  $(CO)_5W=C(OMe)Ph$  en présence du tolane [13] mais seulement de manière qualita-

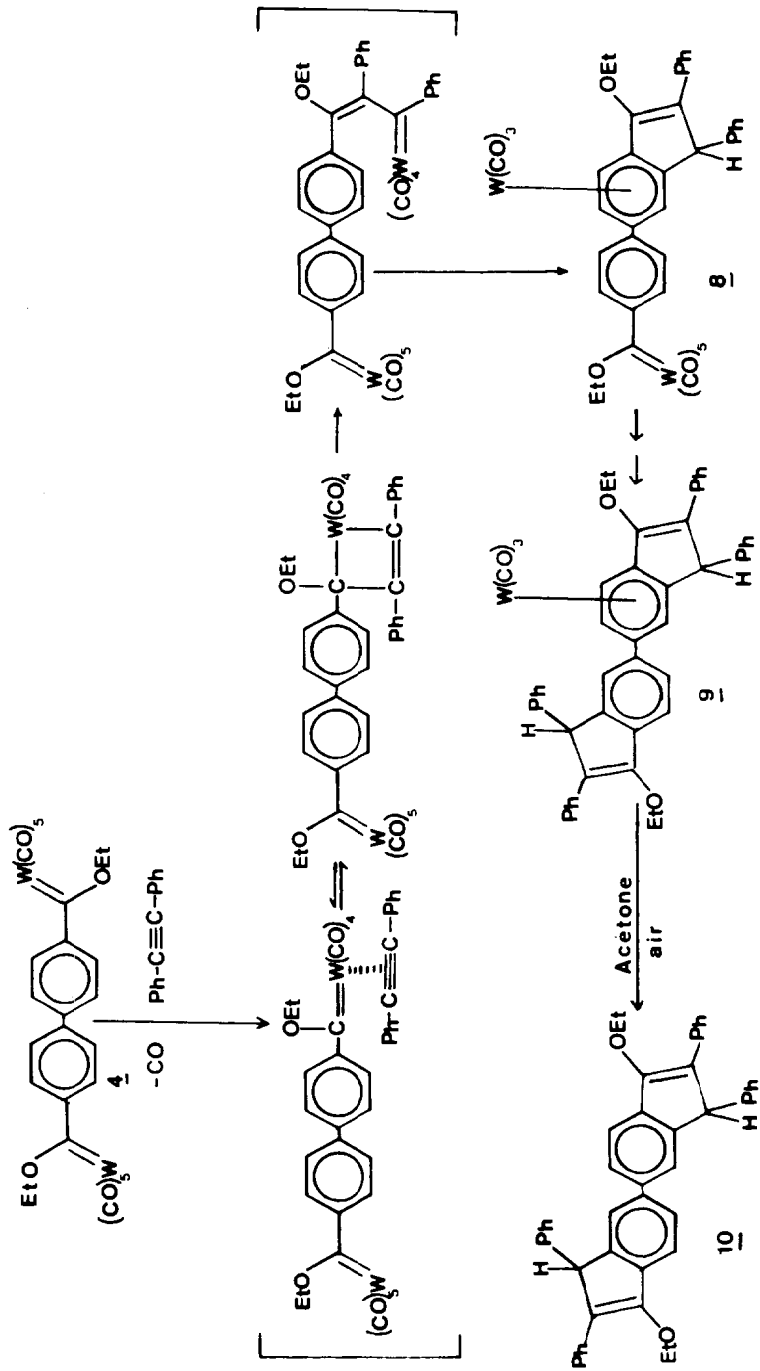


Schéma 3

tive en tube de RMN. Avec le tungstène comme métal, on constate qu'il n'y a pas formation de dérivés de naphthols, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'insertion du monoxyde de carbone dans le produit de la réaction; cet empêchement est dû à la liaison forte W-carbonyle ( $\Delta\bar{H}_{W-CO} = 178 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta\bar{H}_{Cr-CO} 108 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [14].

Le composé **9** est décomplexé facilement dans l'acétone, à l'air pour donner le dérivé bisindène **10** caractérisé spectroscopiquement (Tableaux 1, 2, 3).

*Effet du solvant.* En utilisant les solvants donneurs tels que le diéthyléther ou le dibutyléther secondaire, le complexe biscarbénique de départ **3** se décompose au fur et à mesure qu'on prolonge le temps réactionnel. Autrement dit, ce type de réaction nécessite des solvants faiblement coordinés comme dans le cas des complexes monocarbéniques [15].

## Conclusion

Les résultats obtenus dans ce travail révèlent le haut potentiel synthétique des complexes biscarbéniques bimétalliques, susceptibles d'être des intermédiaires dans la synthèse des produits naturels.

## Partie Expérimentale

Toutes les préparations ont été effectuées sous azote avec des solvants déshydratés.

*Préparation du composé 5.* Une solution de 1 g de complexe biscarbénique **1** ( $\approx 1.7 \text{ mmol}$ ) et 680 mg de diphenylacétylène ( $\approx 3.8 \text{ mmol}$ ) dans 20 ml de THF est chauffée à  $45^\circ\text{C}$  sous agitation mécanique. Au bout de 3.5 h, il y a disparition du produit de départ **1** (suivie par CCM). La solution est évaporée et chromatographiée sur gel de silice à  $-30^\circ\text{C}$  (éluant: pentane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  4/1). On obtient 540 mg du produit **5** de couleur marron rouge (Rdt.  $\approx 42\%$ ).

*Préparation du mélange 6a, 6b.* Une solution de 1 g du composé **2** (1.53 mmol) et 600 mg de tolane ( $\approx 3.4 \text{ mmol}$ ) dans 20 ml de sec-dibutyl éther est chauffée à  $50^\circ\text{C}$  sous agitation magnétique. La réaction est terminée au bout de 2.5 h (suivie par CCM). Le produit est chromatographié sur le gel de silice à  $-20^\circ\text{C}$  (éluant: pentane/éther 4/1). On obtient 750 mg du mélange des deux isomères **6a** et **6b** de couleur orange (Rdt.  $\approx 51\%$ ).

*Préparation du composé 7.* Une solution de 500 mg du mélange **6a, 6b** (0.5 mmol) dans 200 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est laissée à l'air pendant une nuit. La solution jaune foncée obtenue est filtrée, évaporée et chromatographiée sur le gel de silice à  $0^\circ\text{C}$  (pentane/éther 5/1). On isole 180 mg de poudre blanche **7** (Rdt. 50%). F  $248-250^\circ\text{C}$ . Masse exacte, trouvée 678.27620  $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_4$  calc. 678.27699. (Appareil VG MICROMASS ZAB 2F, Référence: Perfluorokérosène).

*Préparation des composés 8 et 9.* Une solution de 1 g de complexe biscarbénique **4** (1.1 mmol) et 430 mg de diphenylacétylène (2.4 mmol) dans 20 ml de toluène est chauffée sous agitation magnétique à  $70^\circ\text{C}$ . Après une durée de 3 h, il y a disparition totale du produit de départ **4** (suivie par CCM), la solution est évaporée et chromatographiée sur le gel de silice à  $-30^\circ\text{C}$ . Deux produits sont isolés: (1) 350 mg de produit de couleur rouge **8** (pentane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5/1) (Rdt.  $\approx 30\%$ ); F  $115^\circ\text{C}$ , et (2) 450 mg de produit de couleur orange **9** (pentane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  2/1) (Rdt.  $\approx 46\%$ ); F  $155^\circ\text{C}$ .



*Préparation du composé 9.* Une solution de 1 g du complexe biscarbénique **4** ( $\approx 1$  mmol), 430 mg de tolane (2.4 mmol) est chauffée à 75 °C pendant 4 h. La solution est évaporée et chromatographiée sur le gel de silice à -30 °C (pentane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2/1). On isole 680 mg d'une poudre jaune orange qui est le produit **9**. (Rdt.  $\approx 70\%$ ).

*Décomplexation de 9; obtention de 10.* Une solution de 600 mg du produit **9** ( $\approx 0.7$  mmol) dans 200 ml d'acétone, à l'air libre, est laissée sous agitation magnétique pendant 7 h. Elle vire du jaune au bleu. Il y a disparition complète du produit de départ (suivie par CCM). La solution est évaporée et chromatographiée sur le gel de silice à température ambiante (éluant: pentane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 6/1). On obtient 350 mg d'une poudre légèrement jaune de produit **10** (Rdt.  $\approx 83\%$ ). F 138 °C. Masse exacte, trouvée 622.28759 C<sub>46</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub> calc. 622.28716. (Appareil VG Micromass ZAB 2F, Référence perfluorokérosène).

## Remerciements

Les auteurs remercient le Professeur M. Fetizon et l'Ecole Polytechnique pour leur aide financière.

## Bibliographie

- 1 K.H. Dötz, I. Pruskil, J. Organomet. Chem., 209 (1981) C4; K.H. Dötz, I. Pruskil, J. Mühlemeier, Chem. Ber., 115 (1982) 1278.
- 2 K.H. Dötz, W. Kuhn, K. Ackermann, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 1351; A. Parlier, H. Rudler, N. Platzer, M. Fontanille et A. Soum, J. Organomet. Chem., 287 (1985) C8; A. Parlier, H. Rudler, N. Platzer, M. Fontanille, A. Soum, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1987) 1041.
- 3 M.F. Semmelhack, J.J. Bozell, T. Sato, W. Wulff, E. Spiess, A. Zask, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 5850.
- 4 W.D. Wulff, P.C. Tang, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 434; K.H. Dötz, M. Popall, J. Organomet. Chem., 291 (1985) C1.
- 5 K.H. Dötz, M. Popall, Tetrahedron, 41 (1985) 5797; A. Yamashita, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 5823.
- 6 K.H. Dötz, R. Dietz, D. Neugebauer, Chem. Ber., 112 (1979) 1486; M.H. Semmelhack, J.J. Bazell, Z. Keller, T. Sato, E.J. Spiess, W.D. Wulff, A. Zask, Tetrahedron, 41 (1985) 5803; W.D. Wulff, S.R. Gilbertson, J.P. Springer, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 520.
- 7 W.D. Wulff, R.W. Kaesler, Organometallics, 4 (1985) 1461.
- 8 P.C. Tang, W.D. Wulff, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 1132.
- 9 K.H. Dötz, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 14 (1975) 644.
- 10 K.H. Dötz, R. Dietz, D. Kappenstein, D. Neugebauer, V. Schubert, Chem. Ber., 112 (1979) 3682; K.H. Dötz, J. Organomet. Chem., 157 (1978) 655; W.D. Wulff, P.C. Tang, K.S. Chan, J.S. McCallum, D.C. Yang, S.R. Gilbertson, Tetrahedron, 41 (1985) 5813.
- 11 E.O. Fischer, W. Röhl, N. Hoa Tran Huy, K. Ackermann, Chem. Ber., 115 (1982) 2951; N. Hoa Tran Huy, P. Lefloch, F. Robert and Y. Jeannin, J. Organomet. Chem., 327 (1987) 211.
- 12 K.H. Dötz, Pure and Appl. Chem., 55 (1983) 1689.
- 13 H.C. Foley, L.M. Strubinger, T.S. Targos, G.L. Geoffroy, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 3064.
- 14 J.A. Connor, Top. Curr. Chem., 71 (1977) 71.
- 15 K.H. Dötz, J. Organomet. Chem., 140 (1977) 177; K.H. Dötz, B. Fügen-Köster, Chem. Ber., 113 (1980) 1449; T.A. Mitsudo, T. Sasaki, Y. Watanabe, Y. Takegami, S. Nishigaki, K. Nakatsu, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1978) 252; Y. Yamashita, T.A. Scahill, Tetrahedron Lett., 23 (1982) 3765.