

Cyclotrimerisation catalytique d'alcynes par des complexes du nickel formés "in situ"

P. Alphonse*, F. Moyen,

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université Paul-Sabatier 31062 Toulouse (France)

et P. Mazerolles

Laboratoire des Organométalliques, UA 477, Université Paul-Sabatier 31062 Toulouse (France)

(Reçu le 17 juin 1987; modifié le 18 octobre 1987)

Abstract

Catalytic cyclotrimerization of acetylenic compounds by transient complexes formed in the reduction of nickel halides by magnesium, occurs with many alkynes; however, this cyclization is hindered when bulky groups are close neighbors of the triple bond or when acceptor groups are in the α position with respect to the unsaturated carbon. On the other hand, the yield of trimer increases to become quantitative with releasing substituents.

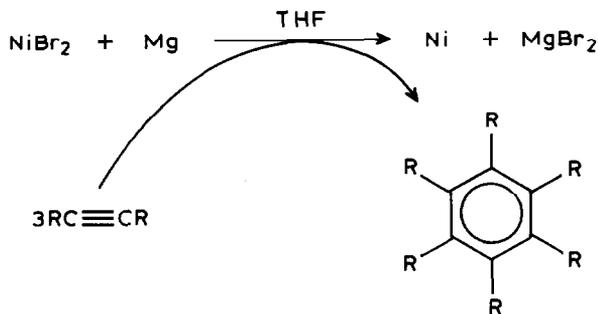
Résumé

La cyclotrimérisation catalytique des alcynes par l'intermédiaire de complexes formés "in situ" lors de la réduction d'un halogénure de nickel au moyen de magnésium se produit avec un grand nombre d'acétyléniques; toutefois, cette réaction n'a pas lieu quand des groupements volumineux sont à proximité immédiate de la triple liaison ou lorsque le carbone en α de l'insaturation porte un substituant attracteur. Par contre, le rendement en trimère s'accroît avec l'effet donneur des substituants jusqu'à devenir quantitatif.

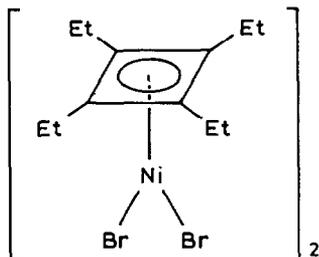
Introduction

La réduction d'un sel de nickel, en solution organique, au moyen d'un métal électropositif conduit à la formation de microparticules métalliques submicroniques [1–5]. Lorsque cette réaction est réalisée en présence de certains dérivés acétyléniques, on observe préalablement la cyclotrimérisation du composé insaturé par l'intermédi-

aire d'un complexe formé "in situ" [6-8]:



Depuis les travaux de Reppe en 1948, la cyclotrimérisation catalytique de dérivés acétyléniques par des complexes des métaux de transition (Ni, Pd, Pt, Rh, ...) a fait l'objet d'un nombre considérable d'études [9]. Précédemment, nous avons observé que la cyclotrimérisation de l'hexyne-3 peut s'effectuer par l'intermédiaire d'un complexe cyclobutadiénique dont le précurseur, le bromure de tétraéthylcyclobutadiène nickel a pu être isolé sous forme de dimère [10]:



Dans ce travail, nous avons étudié l'influence de la structure de l'alcyne sur le rendement de la réaction de cyclotrimérisation. Nous avons donc effectué la réduction du bromure de nickel au moyen de magnésium dans le THF et en présence de divers composés acétyléniques.

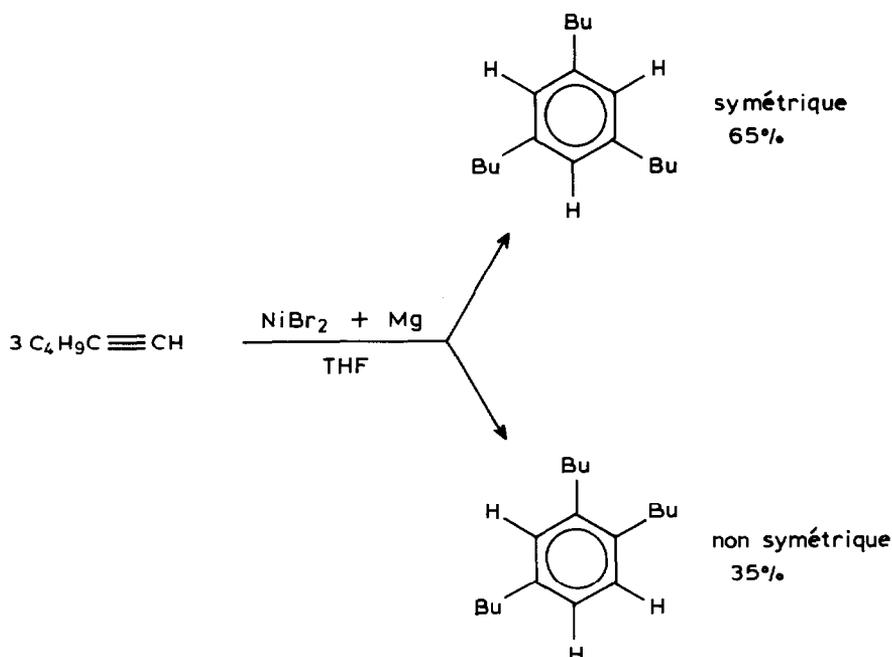
Résultats et discussion

Acétylène: $\text{HC}\equiv\text{CH}$

Lorsque la réduction du bromure de nickel est effectuée, à température ambiante et sous atmosphère d'acétylène, on constate que celui-ci est absorbé, rapidement en début de réaction, avec formation de benzène et d'une quantité importante (80%) de polymères liquides et solides (noirs) qui ralentissent ensuite considérablement la vitesse de réaction.

Hexyne-1: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$

Les expériences ont été réalisées dans le THF à l'ébullition. L'analyse du mélange réactionnel montre que la totalité de l'hexyne-1 réagit. Il se forme d'une part un mélange de 2 trimères cycliques, le tributyl-1,3,5-benzène (symétrique) et l'isomère 1,2,4 (non symétrique), d'autre part des polymères linéaires liquides qui représentent environ 10% du monomère initial.



Le spectre RMN du proton du mélange permet d'évaluer approximativement les pourcentages relatifs des 2 trimères: 65% d'isomère symétrique et 35% de non symétrique. Bien que la probabilité de formation de l'isomère symétrique ne soit que de 25%, il n'est pas surprenant d'observer que cet isomère soit prépondérant en

Tableau 1

Evolution des rendements en trimère obtenus lors de la réduction de NiBr_2 par Mg dans le THF à l'ébullition en présence de divers alcynes

Alcyne		Rendement en trimère (%)
Acétylène ^a	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	20
Butyne-2 ^b	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	35
Hexyne-1	$\text{HC}\equiv\text{CC}_4\text{H}_9$	90
Hexyne-3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5$	97 ^c
Bis(triméthylsilyl)acétylène	$\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$	0
Alcool propargylique	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	0
Butyne diol-1,4	$\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	0
Diméthoxy-1,4-butyne-2	$\text{MeOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OMe}$	50
Bis(terbutoxy)-1,4-butyne-2	$\text{Me}_3\text{COCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCMe}_3$	90
Bis(triméthylsilyloxy)-1,4-butyne-2	$\text{Me}_3\text{SiOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OSiMe}_3$	95
Bis(triméthylgermyloxy)-1,4-butyne-2	$\text{Me}_3\text{GeOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OGeMe}_3$	0

^a Réaction effectuée à 20 °C. ^b Réaction effectuée à 40 °C. ^c Ref. 6.

raison de la gêne stérique qui défavorise la structure correspondant à la proximité des groupements n-butyle encombrants.

Butyne-2: $CH_3C\equiv CCH_3$

L'expérience est réalisée à l'ébullition. Cependant, le butyne-2 ayant un point d'ébullition de 27 °C, la température du mélange réactionnel ne dépasse pas 40 °C. Nous avons constaté qu'une partie seulement de l'alcyne a réagi et le rendement en trimère (hexaméthylbenzène) n'est que de 35%.

Bis(triméthylsilyl)-acétylène: $Me_3SiC\equiv CSiMe_3$

En présence de ce dérivé, il y a réduction complète du bromure de nickel en nickel métallique en moins de 2 h dans le THF à l'ébullition. Cependant, l'analyse du mélange réactionnel montre qu'il n'y a eu ni trimérisation cyclique, ni polymérisation linéaire de l'alcyne, qui ne réagit pas dans de telles conditions. Ceci est probablement dû à la gêne stérique occasionnée par les groupements encombrants triméthylsilyle à proximité immédiate de la triple liaison.

Alcool propargylique: $HC\equiv CCH_2OH$ et butyne-2-diol-1,4: $HOCH_2C\equiv CCH_2OH$

La réduction du bromure de nickel, en présence d'alcool propargylique, dans le THF au reflux, ne donne pas de nickel métallique. Il en est de même si on utilise le butyne diol. Si on emploie du magnésium réduit [11], on constate la formation d'un complexe insoluble de couleur brun-jaune. Ce complexe est stable à l'ébullition du THF. Par hydrolyse aqueuse, il se décompose avec dégagement d'hydrogène (environ une mole de gaz pour une mole d'halogénure de nickel), pour donner de l'hydroxyde de nickel et du bromure de magnésium. L'alcool acétylénique n'est pas trimérisé.

Diméthoxy-1,4-butyne-2: $MeOCH_2C\equiv CH_2OMe$

La réduction en présence du diméthoxy-1,4-butyne est assez lente (10 h environ). Nous avons obtenu le trimère, l'hexa(méthoxyméthyl)-benzène, qui se présente sous la forme d'un solide cristallisé incolore. Ce composé a déjà été obtenu [12], par une méthode semblable, avec un catalyseur complexe du nickel(0) du type $Ni(PR_3)_{2-4}$ ou $Ni(PR_3)_2R'$.

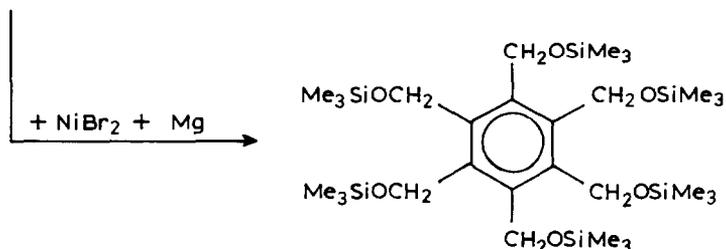
Bis(t-butoxy)-1,4-butyne-2: $Me_3COCH_2C\equiv CCH_2OCMe_3$

La réaction en présence de ce composé, dans le THF au reflux, est très rapide. La trimérisation s'effectue avec un rendement quasi quantitatif. L'hexa(t-butoxyméthyl)-benzène, est un solide cristallisé, incolore, qui se décompose sans fondre vers 260 °C.

Bis(triméthylsilyloxy)-1,4-butyne-2: $Me_3SiOCH_2C\equiv CCH_2OSiMe_3$

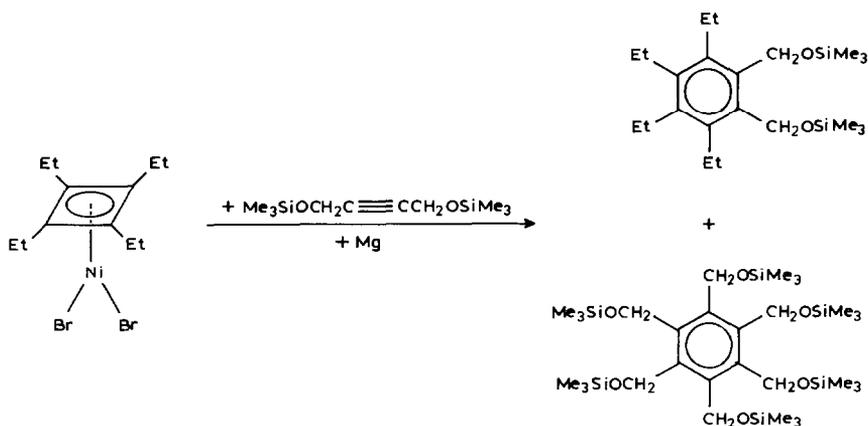
Nous avons étudié la réduction du bromure de nickel par le magnésium dans le THF à l'ébullition en présence de dérivés acétyléniques symétriques du groupe IV [7] analogues au composé carboné précédent.

Avec le dérivé du silicium, en moins de 2 h, la totalité du monomère introduit a réagi pour donner quantitativement le trimère cyclique, l'hexakis(triméthylsilyloxy-méthyl)-benzène.



Ce produit se présente sous la forme de très beaux cristaux, incolores, en aiguilles ou tablettes. Ce trimère est assez sensible à l'humidité. Par hydrolyse, on obtient l'hexaméthylolbenzène, $\text{C}_6(\text{CH}_2\text{OH})_6$, caractérisé par son spectre RMN du proton dans le $\text{DMSO-}d_6$.

Lorsqu'on fait réagir un excès de dérivé silicié sur le bromure de tétraéthylcyclobutadiène nickel en présence de magnésium et dans le THF à l'ébullition, il se forme le trimère mixte mais nous observons aussi la formation prépondérante du trimère hexasilicié.



Nous avons essayé, mais sans succès, de réaliser la réaction de trimérisation avec le dérivé isologue du germanium $\text{Me}_3\text{GeOCH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{OGeMe}_3$; seule la réaction de clivage des liaisons Ge-O a été observée.

Conclusion

La cyclotrimérisation catalytique des alcynes par l'intermédiaire de complexes formés in-situ lors de la réduction d'un halogénure de nickel au moyen de magnésium dépend fortement de l'alkyne utilisé. Il apparaît que cette réaction ne se produit pas lorsque le carbone en α de la triple liaison porte un substituant attracteur. C'est le cas de l'alcool propargylique et à plus forte raison du butyne diol-1,4. Par contre, plus l'effet donneur des substituants augmente, plus le rendement en trimère est important. Avec l'acétylène il n'excède pas 20%; il se situe vers 35% pour le

butyne-2, 90% pour l'hexyne-1 et devient quantitatif pour l'hexyne-3. Toutefois lorsque la gêne stérique à proximité de la triple liaison est importante, il ne peut plus y avoir trimérisation comme c'est le cas pour le bis(triméthylsilyl)-acétylène. Enfin, pour les éthers du butyne diol, l'effet attracteur de l'oxygène porté par le carbone en α de la triple liaison est compensé par un effet donneur des groupements alkyles. Ici encore, plus cet effet donneur augmente, plus la quantité de trimère formé s'accroît: si le rendement est seulement de 50% avec les groupes méthyle, il atteint respectivement 90 et 95% avec les groupes t-butyle et triméthylsilyle.

Partie expérimentale

Synthèse du diméthoxy-1,4-butyne-2

On fait réagir à reflux (15 h) une solution de 13.8 g (0.16 mole) de butyne diol-1,4 dans 100 cm³ de THF sur 8.7 g (0.38 mole) de sodium dispersé. On ajoute ensuite, goutte à goutte, 48 g (0.38 mole) de sulfate de méthyle et on porte à l'ébullition pendant 1 h pour terminer la réaction. On ajoute alors lentement 300 cm³ d'eau distillée. La phase organique est extraite à l'éther et séchée sur sulfate de magnésium. On recueille par distillation sous pression réduite 10.9 g d'éther acétylénique (rendement 60%). Eb: 55° C/18 mmHg. Spectre RMN ¹H 60 MHz (δ (ppm), CCl₄, TMS): 3.35 (6H, CH₃) et 4.12 (4H, CH₂).

Synthèse du di-t-butoxy-1,4-butyne-2

Nous avons utilisé le mode opératoire de Hiranuma et Miller [13]. Il consiste à réaliser la double addition électrophile en milieu acide de deux molécules de méthyl-2-propène sur une molécule de butyne diol-1,4 au sein du dichlorométhane (rendement 65%). Spectre RMN ¹H 60 MHz (δ (ppm), CDCl₃, TMS): 1.23 (18H, CH₃) et 4.08 (4H, CH₂).

Synthèse du bis(triméthylsilyloxy)-1,4-butyne-2

A une solution de 64.56 g (0.75 mole) du butyne-2 diol-1,4 et de 166.95 g (0.55 mole) de triéthylamine anhydre dans un mélange d'éther (400 cm³) et de tétrahydrofurane (100 cm³) on ajoute, goutte à goutte, à 20° C, sous agitation magnétique, une solution de 162.96 g (0.50 mole) de triméthylchlorosilane dans 500 cm³ d'éther. Après 10 h d'agitation, le précipité est filtré et le solvant chassé. Le résidu donne à la distillation 154.2 g d'éther silicié (rendement 89.3%). Eb. 102–103° C/13 mmHg; n_D^{20} 1.4317. Spectre RMN ¹H 60 MHz (δ (ppm), CCl₄, TMS): 0.17 (18H, CH₃) et 4.3 (4H, CH₂). Analyse: trouvé: C, 52.07; H, 9.55. C₁₀H₂₂O₂Si₂ calculé: C, 52.12; H, 9.62%.

Synthèse du bis(triméthylgermyloxy)-1,4-butyne-2

En ajoutant 17.98 g (0.117 mole) de triméthylchlorogermane en solution dans 70 cm³ d'éther à un mélange de 4.95 g (0.0585 mole) de butynediol et 13.067 g (0.129 mole) de triéthylamine dans 200 cm³ d'éther, il se forme un abondant précipité. On ajoute 200 cm³ d'éther et le mélange est agité pendant 12 h puis filtré à l'abri de l'humidité. Après élimination du solvant, on recueille à la distillation 12.56 g de dérivé germanié (rendement 67%). Eb. 138° C/18 mmHg; n_D^{20} 1.4680. Analyse: trouvé: C, 38.38; H, 7.04. C₁₀H₂₂O₂Ge₂ calculé: C, 37.60; H, 6.94%.

Synthèse du bis(triéthylgermyloxy)-1,4-butyne-2

En faisant réagir de même 47.93 g (0.20 mole) de triéthylbromogermane sur un mélange de 8.62 g (0.10 mole) de butynediol et de 22.3 g (0.22 mole) de triéthylamine anhydre dans 800 cm³ d'éther, on obtient 30.64 g de dérivé germanié (rendement 75.9%). Eb. 142 °C/0.3 mmHg; n_D^{20} 1.4798. Analyse: trouvé: C, 47.33; H, 8.40; C₁₆H₃₄O₂Ge₂ calculé: C, 47.61; H, 8.49%.

Mode opératoire employé pour les réactions de polymérisation cyclique

On décrit, à titre d'exemple, la réaction de trimérisation de l'éther acétylénique silicié. On fait réagir, sous atmosphère inerte, 2.2 g (0.01 mole) de bromure de nickel anhydre sur la quantité stoechiométrique de magnésium dans une solution 15.2 g (0.066 mole) de bis(triméthylsilyloxy)-1,4-butyne-2 dans 50 cm³ de THF. Le mélange est vigoureusement agité et porté à l'ébullition au reflux. Lorsque la réaction est terminée, le contenu du réacteur est évaporé à sec par chauffage modéré (30 °C) sous vide, les produits volatils étant récupérés dans un piège refroidi à -50 °C. La fraction légère obtenue est analysée et dosée par chromatographie en phase gazeuse (colonne TCEP ou Carbowax 1000 à 70 °C). Le résidu solide est épuisé au pentane afin de récupérer le trimère. La solution obtenue est concentrée puis analysée et dosée par CPV (colonne SE30 à 250 °C). On obtient 14.4 g (0.021 mole) de trimère (rendement 95%). Analyse du trimère: trouvé: C, 52.30; H, 9.51. C₃₀H₆₆O₆Si₆ calculé: C, 52.12; H, 9.62%.

Le point de fusion du trimère est de 154–155 °C. Sa masse moléculaire, obtenue par cryométrie dans le benzène, est de 714 g (théorique 691.36 g). Son spectre RMN du proton (60 MHz) dans CCl₄ présente deux singulets à 0.17 ppm (9H, SiMe₃) et 4.84 ppm (2H, CH₂). Il ne se distingue de celui du monomère que par un déplacement du singulet relatif au groupement CH₂ de 4.3 à 4.84 ppm.

En faisant réagir 2.2 g (0.0057 mole) de bromure de tétraéthylcyclobutadiène nickel(II) en solution dans 50 cm³ de THF, sur la quantité stoechiométrique de magnésium, en présence de 7.4 g (0.032 mole) de bis(triméthylsilyloxy)-1,4-butyne-2, on obtient un mélange contenant 0.0026 mole de trimère mixte et 0.094 mole de trimère hexasilicié. Par conséquent, la quantité de produit mixte ne correspond qu'à 50% environ du complexe cyclobutadiénique introduit et il s'est formé approximativement 3.5 fois plus de trimère que de produit mixte.

Trimérisation de l'acétylène. La vitesse d'absorption de l'acétylène, à pression atmosphérique et à 20 °C est de l'ordre de 10 cm³/min. La quantité d'alcyne absorbé peut atteindre 4 litres (180 mmoles) pour 24 mmoles de bromure de nickel.

Trimérisation du diméthoxy-1,4-butyne-2. Le point de fusion du trimère est de 94 °C; son spectre RMN du proton (60 MHz), en solution dans CCl₄, ne comporte que 2 singulets à 3.35 ppm (2H, CH₂) et 4.12 ppm (3H, OCH₃).

Trimérisation du bis(t-butoxy)-1,4-butyne-2. La masse moléculaire du trimère, obtenue par cryométrie dans le benzène, est de 610 g (théorique 594.91 g). Il est peu soluble dans les solvants organiques courants. Son spectre RMN du proton à 60 MHz dans CCl₄ ne comporte que 2 singulets situés à 1.32 ppm (9H, t-Bu) et 4.43 ppm (2H, CH₂).

Bibliographie

- 1 J.B. Leprince, N. Collignon, H. Normant, Bull. Soc. Chim. Fr., 34 (1976) 367.
- 2 R.D. Rieke, A.V. Kavaliunas, L.D. Rhyne, D.J.J. Fraser, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 246.

- 3 A.V. Kavaliunas, R.D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5944.
- 4 A.V. Kavaliunas, A. Taylor, R.D. Rieke, *Organometallics*, 2 (1983) 377.
- 5 P. Mauret, P. Alphonse, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 3322.
- 6 P. Mauret, P. Alphonse, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 249.
- 7 P. Mazerolles, P. Mauret, P. Alphonse, 5^{ème} FEICHEM Conference on Organometallic Chemistry, Cap d'Agde, 30 Sept.–5 Oct. 1984.
- 8 P. Alphonse, Thèse Doctorat d'Etat, Toulouse, Fr., Avril 1986.
- 9 W. Keim, A. Behr, M. Roper, dans Pergamon Press, 1982, G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organomet. Chem.*, Vol. 8, p. 410, et réf. citées.
- 10 P. Mauret, G. Guerch, S. Martin, *C.R. Sér. C*, 284 (1977) 747; G. Guerch, P. Mauret, J. Jaud, J. Gally, *Acta Cryst. B*, 33 (1977) 3747.
- 11 Nous avons utilisé la méthode décrite par R.D. Rieke, qui consiste à réduire un halogénure de magnésium anhydre par un métal alcalin au sein d'un solvant étheré. R.D. Rieke, P.M. Hudnall, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 7178.
- 12 N. von Kutepow, F. Meier, *Ger.*, 1,159,951, Dec 27, 1963, *Appl. Oct.* 21, 1961.
- 13 H. Hiranuma, S.I. Miller, *J. Org. Chem.*, 48 (1983) 3100.