

Preliminary communication

**Catalyse homogène: synthèse d'organométalliques  
 $\sigma$ -acétyléniques catalysée par le cuivre(I) \***

Didier Villemin et Endo Schigeko

UA 480 CNRS, I.S.M.Ra, Université de Caen, 5 avenue d'Edimburg 14032 Caen Cédex (France) \*\*

(Reçu le 7 janvier 1988)

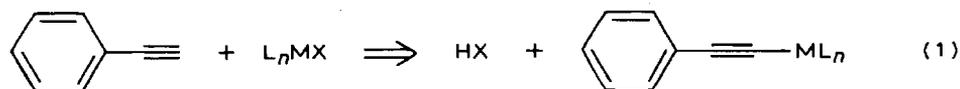
Abstract

Copper(I) iodide in triethylamine catalyses the synthesis of  $\sigma$ -alkyne organometallics from phenylacetylene and organometallic halides.

La synthèse d'organométalliques par modification de complexes au moyen de réactions de catalyse homogène est une méthode encore assez peu étudiée. Récemment nous avons décrit [1] une synthèse de benchrotrénylacétylènes catalysée par le palladium et le cuivre(I). Pour cette synthèse nous avons proposé un mécanisme voisin de celui décrit dans la littérature [2] pour ce genre de catalyse, un mécanisme impliquant: la formation d'acétylure cuivreux à partir de l'acétylénique vrai et d'un sel cuivreux dans la triéthylamine; l-alkylation des halogénures de palladium par ces acétylures cuivreux [3\*\*\*], et des réactions classiques des complexes du palladium (insertion de Pd dans RX, migration *cis*).

Dans cette communication nous avons cherché à généraliser à d'autres complexes métalliques les deux premières étapes décrites ci-dessus. Pour que ces synthèses conduisent à des organométalliques  $\sigma$ -acétyléniques définis, il faut que les organométalliques formés soient stables dans les conditions réactionnelles (triéthylamine, 25°C).

Pour cette étude préliminaire, nous avons choisi d'effectuer la réaction avec une quantité catalytique de cuivre(I) et le phenylacétylène comme substrat (éq. 1).



\* Travail effectué en grande partie à l'E.N.S.C.P., UA 403 CNRS, 11 rue P. et M. Curie, 75005 Paris (France).

\*\* Adresse actuelle.

\*\*\* Les numéros de référence pourvus d'un astérisque réfèrent aux notes explicatives dans la liste bibliographique.

Tableau 1

Réaction du phénylacétylène avec les halogénures organométalliques 1

Halogénure 1	Acétylénique 2	Rendement (%)	Lit.
$(C_6H_5)_3SnCl$ (1a)	$(C_6H_5)_3SnR^a$ (2a)	70	4
$[(C_6H_5)_3P]_2PtCl_2$ (1b)	$[(C_6H_5)_3P]_2PtR_2$ (2b)	60	5
$CpFe(CO)_2Br^b$ (1c)	$CpFe(CO)_2R$ (2c)	75	6
$CpMo(CO)_3I$ (1d)	$CpMo(CO)_3R$ (2d)	69	7
$CpW(CO)_3I$ (1e)	$CpW(CO)_3R$ (2e)	78	7
$Cp_2TiCl_2$ (1f)	?		
$ClC(Co(CO)_3)_3$ (1g)	?		

<sup>a</sup> R = C≡CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. <sup>b</sup> Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>.

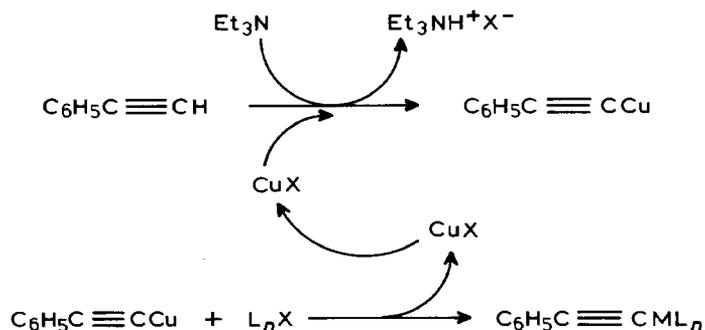
Tableau 2

Données spectroscopiques des organométalliques  $\sigma$ -acétyléniques (2)

2	Spectre IR (cm <sup>-1</sup> )	Spectre de masse (70 eV) (m/e)
2a	2110( $\nu$ (C≡C))	450 ( $M^+$ ) <sup>a</sup> , 373, 349, 195, 118
2b	2100( $\nu$ (C≡C))	922 ( $M + H^+$ ) <sup>b</sup> , 820, 719
2c	2121( $\nu$ (C≡C), 2047, 2007( $\nu$ (CO)))	278 ( $M^+$ ) <sup>c</sup> , 250, 222, 165, 101
2d	2110( $\nu$ (C≡C), 2046, 1966( $\nu$ (CO)))	348 ( $M^+$ ) <sup>d</sup> , 320, 292, 264
2e	2110( $\nu$ (C≡C)), 2040, 1950( $\nu$ (CO)))	434 ( $M^+$ ) <sup>e</sup> , 406, 378, 350

<sup>a</sup> Basé sur <sup>118</sup>Sn. <sup>b</sup> Ionisation chimique (NH<sub>3</sub>), basé sur <sup>195</sup>Pt. <sup>c</sup> Basé sur <sup>56</sup>Fe. <sup>d</sup> Basé sur <sup>98</sup>Mo. <sup>e</sup> Basé sur <sup>184</sup>W.

Dans un exemple typique l'iodure de cyclopentadiényltungstène tricarbonyle (1) (1 mmol) et l'iodure cuivreux (0.1 mmol) sont agités à la température ambiante (20 °C) sous argon dans de la triéthylamine (20 ml). A ce mélange on ajoute du phénylacétylène (1 mmol), le milieu devient homogène. Un précipité de chlorhydrate de triéthylamine se forme rapidement. Après 24 h d'agitation à la température ambiante, le mélange est filtré sur célite et le solvant est évaporé sous vide jusqu'à l'obtention de cristaux orangés, ceux ci sont dissous dans le chlorure de méthylène et chromatographiés sur Florisil®. Les résultats obtenus avec les différents organométalliques sont rassemblés dans le Tableau 1.

Schéma 1. Catalyse par Cu<sup>I</sup>, mécanisme proposé.

Dans le cas du dichlorure de titanocène (**1f**) et du cluster tris(cobalttricarboxyl) $\mu$ -chlorocarbyne (**1g**), les produits formés se décomposent en espèces non identifiées. Notons que les diacétyléniques dérivés du titanocène sont très peu stables d'après la littérature [6]. Pour cette synthèse nous proposons le mécanisme de réaction montré dans le Schéma 1. Les organométalliques obtenus (**2a–2e**) ont été purifiés par chromatographie sur du Florisil et identifiés par spectroscopies IR,  $^1\text{H}$  RMN et de masse (Tableau 2), ainsi que par comparaisons avec la littérature.

En conclusion l'iodure cuivreux dans la triéthylamine catalyse la formation d'organométallique  $\sigma$ -acétyléniques dérivés du phénylacétylène et permet un accès aisé à ce type d'organométallique.

## Bibliographie

- 1 D. Villemin et E. Schigeko, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) C10.
- 2 K. Sonogashira, Y. Tohda et N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 4467; T. Jeffrey-Luong et G. Linstrumelle, *Synthesis*, (1983) 32.
- 3 Sur l'alkylation des acétyléniques catalysée par le cuivre I, voir par exemple une revue: J.F. Normant, *Synthesis*, (1972) 63.
- 4 M. Lequan et P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim.*, (1965) 35.
- 5 I. Collamati and A. Furlani, *J. Organomet. Chem.*, 17 (1969) 457.
- 6 M.I. Bruce, D.A. Harbourne, F. Waugh and F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 356.
- 7 A.N. Nesmeyanov, L.G. Makarova, V.N. Vinogradova, V.N. Korneva, N.A. Ustynuk, *J. Organomet. Chem.*, 166 (1979) 217.