

LES IONS α -CARBENIUMS BENCHROTRIENIQUES : MODE DE GENERATION ET EXEMPLES D'UTILISATION
A LA PREPARATION D'AMINES ET D'ETHERS.

par Siden TOP, Bertrand CARO et Gérard JAUQUEN

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, E.R.A. 477, Université de Rennes-Beaulieu,
"Stéréochimie des Eléments de Transition", 35042 Rennes Cedex (France).

(Received in France 14 November 1977; received in UK for publication 10 January 1978)

L'étude de l'apport des dérivés organométalliques des éléments de transition en synthèse organique apparaît comme un domaine en pleine expansion (1). Ces complexes peuvent opérer soit comme catalyseurs, intermédiaires ou réactifs stoechiométriques et permettent des réactions difficiles ou impossibles par les voies classiques. Une des caractéristiques les plus constantes de ces composés réside dans la forte stabilisation des ions carbéniums situés en position α de l'entité complexée. Les nombreuses analyses sur ce problème se sont concentrées sur la question de la nature intime de cette stabilisation (2) tandis que, curieusement, l'application synthétique de cette particularité était négligée. La présente communication se propose de corriger, à l'aide de quelques exemples, cette omission. Elle traite de la possibilité de préparation aisée d'éthers et d'amines α -phénylés via les ions carbéniums temporairement stabilisés par complexation de l'arène à l'aide du groupe $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

Si l'on connaît des exemples d'ions carbéniums pour diverses séries d'organométalliques (3), tous les groupes de précurseurs ne revêtent pas un égal intérêt sur le plan des applications synthétiques potentielles. Certains, à l'image du ferrocène, archétype des complexes à ions carbéniums stables et isolables (4) souffrent du handicap d'un ligand cyclopentadiényle fortement lié au métal et peu utilisable, en l'état, en synthèse. D'autres séries au contraire, et le benzène chrome tricarbonyle (benchrotrène) constitue un exemple typique de cette catégorie, sont caractérisées par la difficulté d'accéder à de tels ions complexes mais ceux-ci conduiraient, après réaction et libération du métal, à une entité organique stable et directement exploitable ($\text{pK}_R^+ \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+ < -17,3$ contre $(\text{CO})_3\text{CrC}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+ = -11,8$ (5)).

Le problème initial à résoudre est donc relatif à la recherche d'une méthode de génération de ces ions carbéniums dans des conditions qui préservent l'identité du complexe. Il ressort en effet des travaux de HOLMES et al. (6) que le traitement des alcools benzyles $\text{Cr}(\text{CO})_3$ dans l'anhydride acétique que ce soit par HClO_4 ou HBF_4 se traduit par une rapide décomposition des entités organométalliques. Le premier ion α -carbénium benchrotrénique stable a pourtant été isolé récemment par SEYFERTH et ESCHBACH (7) dans le cas très particulier d'un composé présentant deux arènes complexés ($(\text{OC})_3\text{CrC}_6\text{H}_5-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3$). Il est clair que la présence des deux groupes $\text{Cr}(\text{CO})_3$ en α augmente considérablement la stabilité de l'ion.

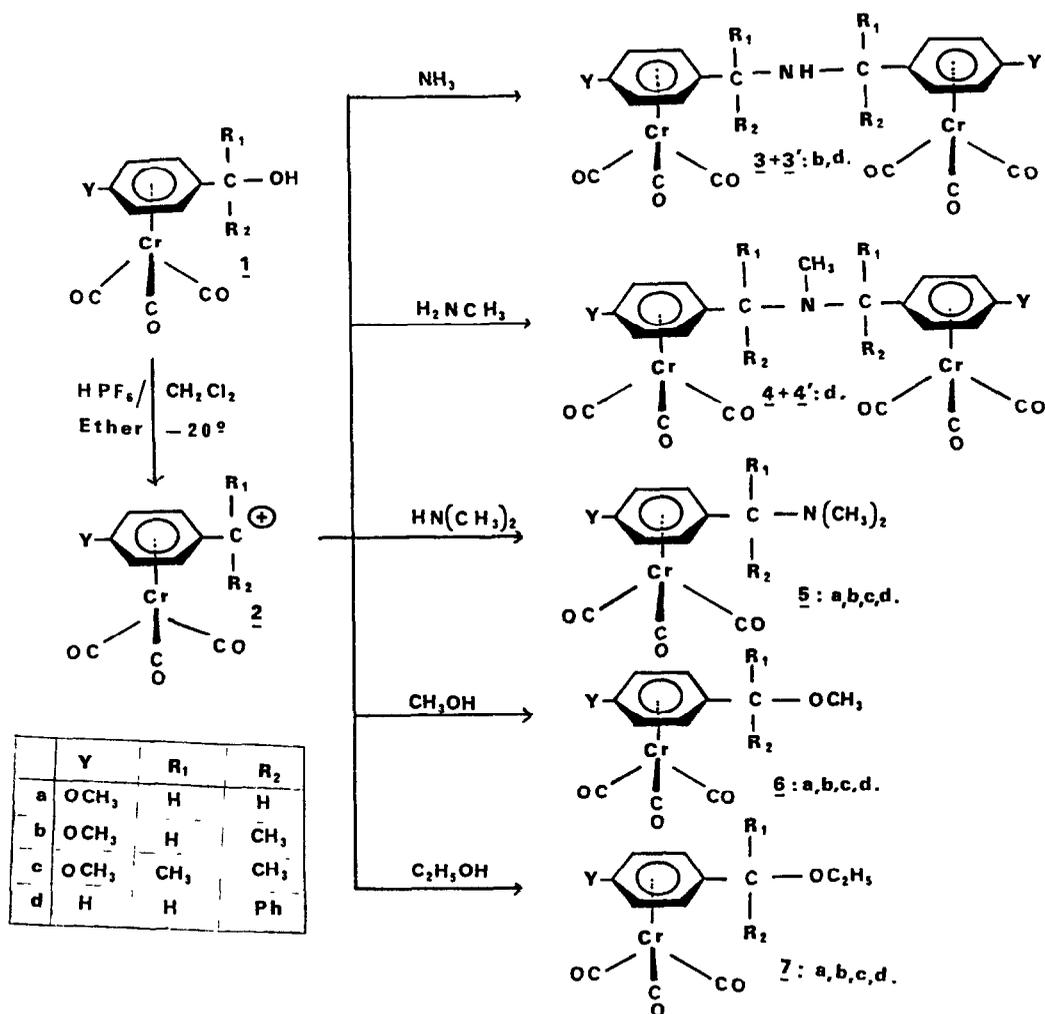
Nous avons pu montrer que cette condition n'est pas indispensable pour que les ions aient une durée de vie suffisante pour permettre d'utiliser cette approche à des fins préparatives. En effet lorsqu'on met en présence à -20°C des alcools α -benzotréaniques primaires, secondaires ou tertiaires en solution dans CH_2Cl_2 avec HPF_6 complexé par de l'éther éthylique il se développe aussitôt une intense et persistante coloration rouge-brun ou violet caractéristique des ions carbéniums. Ces ions ne sont pas, sauf exception (vide supra), isolables à l'état cristallisé mais ce mode de production n'étant pas destructeur, ils peuvent réagir en l'état "in situ".

C'est ainsi que par addition d'ammoniac ou d'amines dans le milieu on forme instantanément des amines α -phénylées secondaires ou tertiaires (cf. schéma), isolables avec des rendements convenables (tableau 1). Cette réaction se présente globalement comme une voie d'accès aux amines (3,3',4,4',5) à partir des alcools 1.

L'examen du tableau 1 appelle quelques remarques. Le rendement en produit isolé baisse sensiblement quand on passe de l'ion tertiaire à l'ion primaire ; ainsi il est toujours bon (78 à 92 %) au départ du benzhydrol 1d. Il est probable que ce bilan reflète la stabilité relative des ions carbéniums en solution. La stabilité remarquable de l'ion issu du benzhydrol 1d est liée à la possibilité de délocalisation accrue de la charge positive sur le phényl en α (8). L'ammoniac et la N-méthylamine se prêtent à une double addition de complexe conduisant à la formation de deux diastéréoisomères qui n'ont été séparés que dans le cas de la méthylamine (4d et 4'd).

Amines	Produits formés	F°	Rendement %
NH_3	<u>3b</u> + <u>3'b</u>	150	41
	<u>3d</u> + <u>3'd</u>	167	92
CH_3NH_2	<u>4d</u>	220	42 } 78
	<u>4'd</u>	167	
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	<u>5a</u>	74	23
	<u>5b</u>	62	28
	<u>5c</u>	95	40
	<u>5d</u>	95	91

Tableau 1



Schéma

Si la conduite de la réaction ne nécessite pas la préparation préalable des ions, l'emploi de HPF_6 complexé par l'éther n'est pas indispensable et un protocole expérimental modifié est utilisable. Ainsi, l'addition goutte à goutte d'acide sulfurique concentré à une solution méthanolique ou éthanolique désaérée d'alcools complexés 1 permet la préparation instantanée d'éthers avec des rendements convenables (tableau 2). Cette amélioration des rendements, en produits isolés purs, par rapport au cas précédent est à mettre à l'actif de la simplification du procédé qui évite la dégradation dans le temps des ions générés. On observe également la tendance, précédemment notée, à une amélioration du rendement quand on passe de l'alcool primaire à l'alcool secondaire. Pour ce qui concerne le résultat obtenu avec l'alcool tertiaire 1c comparé à celui de l'alcool secondaire 1b, la diminution relative en produit isolé (92 % vs. 69 % et 76 % vs. 64 %) est imputable à une réaction d'élimination concurrente conduisant au dérivé éthylénique (Rdt : 13 %, F : 96°C).

Alcools	Produits formés	F°	Rendement %
CH ₃ OH	<u>6a</u>	33	59
	<u>6b</u>	61	92
	<u>6c</u>	98	69
	<u>6d</u>	96	78
C ₂ H ₅ OH	<u>7a</u>	32	69
	<u>7b</u>	63	76
	<u>7c</u>	55	64
	<u>7d</u>	93	91

Tableau 2

Notons que les produits organométalliques signalés ci-dessus se prêtent à une décomplexation quantitative par les procédés conventionnels (9) (par exemple, l'oxydation photochimique à l'air). Nous nous proposons d'approfondir la question de l'intérêt de cette stabilisation temporaire d'ions carbéniums en α d'un système arénique en examinant la possibilité d'extension de cette approche à d'autres usages préparatifs.

C'est ainsi qu'il nous a déjà été possible de préparer selon cette voie des composés fluorés. Par exemple, l'action de Bu₄NF dans CH₂Cl₂ à -30°C sur l'ion ((OC)₃Cr-C₆H₅- $\overset{+}{C}H$ -C₆H₅Cr(CO)₃) PF₆⁻ conduit en moins de 5 minutes à 35 % de ((OC)₃Cr-C₆H₅)₂-CHF, F = 145°, RMN de CHF : δ^1H = 5,93 (TMS), δ^{19F} = 172 ppm, $^2J_{HF}$ = 47,9 Hz, CDCl₃, 10 % volume de CFC₃ référence interne, fréquence d'observation : 56,45 MHz), avec récupération de 60 % de l'alcool de départ.

Nous remercions la D.G.R.S.T. pour son soutien financier et le Dr. LE ROY (Thiais) pour la RMN du fluor.

Bibliographie

- (1) Voir par exemple : "Transition Metals in Organic Chemistry", vol. I (1976) et vol. II (1978) H. ALPER Edit., Academic Press ; "the Place of Transition Metals in Organic Synthesis", publié par the New-York Academy of Sciences (1977).
- (2) a) M.L.H. GREEN dans G.E. COATES, M.L.H. GREEN et K. WADE "Organometallic Compounds", vol.2 3rd ed., Methuen & Co., London (1968) ; b) T.G. Traylor, H.J. BERWIN, J. JERKUNICA et M.L. HALL, Pure Appl. Chem., 30, 599 (1972) ; c) M. CAIS, Organomet. Chem. Rev., 1, 436 (1966) ; d) E.A. HILLS et S.H. RICHARDS, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3483 (1959) ; e) D.F. EATON et T.G. TRAYLOR, J. Amer. Chem. Soc., 96, 1226 (1974) ; f) R.E. DAVIS, H.D. SIMPSON, N. GRICE et R. PETTIT, J. Amer. Chem. Soc., 93, 6687 (1971) ; g) G.A. OLAH et S.H. YU, J.Org. Chem., 41, 1694 (1976) ; h) R. GLEITER et R. SEEGER, Helv. Chim. Acta, 54, 1217 (1971).
- (3) a) J.C. WARE et T.G. TRAYLOR, J. Amer. Chem. Soc., 89, 2304 (1967) ; a) D. SEYFERTH, G.H. WILLIAMS, J. Amer. Chem. Soc., 95, 266 (1973) ; c) M. ACAMPORA, A. CECCON, M. DAL FARRA et G. GIACOMETTI, J.C.S. Chem. Comm., 871 (1975) ; d) A.G. GINZBURG, V.N. SETKINA, P.V. PETROV-SKII, Sh.G. KASUMOV, G.A. PANOSYAN et D.N. KURSANOV, J. Organometal. Chem., 121, 381 (1976).
- (4) E.A. HILL et R. WIESNER, J. Amer. Chem. Soc., 91, 510 (1969).
- (5) D.K. WELLS et W.S. TRAHANOVSKY, J. Amer. Chem. Soc., 91, 5870 (1969).
- (6) J.D. HOLMES, D.A.K. JONES et R. PETTIT, J. Organometal. Chem., 4, 324 (1965).
- (7) D. SEYFERTH et C.S. ESCHBACH, J. Organometal. Chem., 94, C5 (1975).
- (8) H.H. FREEDMAN dans "Carbonium Ions", G.A. OLAH et P.v.R. SCHLEYER Edit., vol. IV, Wiley Interscience (1973).
- (9) G. JAUEN, Ann. Acad. Sci. New-York, Book 534, chapt. 6, p. 59 (1977).