

REACTIONS D'ALKYLATION DE CHLORURES, FORMATE ET ACETATES ALLYLIQUES
 CATALYSEES PAR DES COMPLEXES DU FER ET DU COBALT

J.L. Roustan*, J.Y. Mérour et F. Houlihan

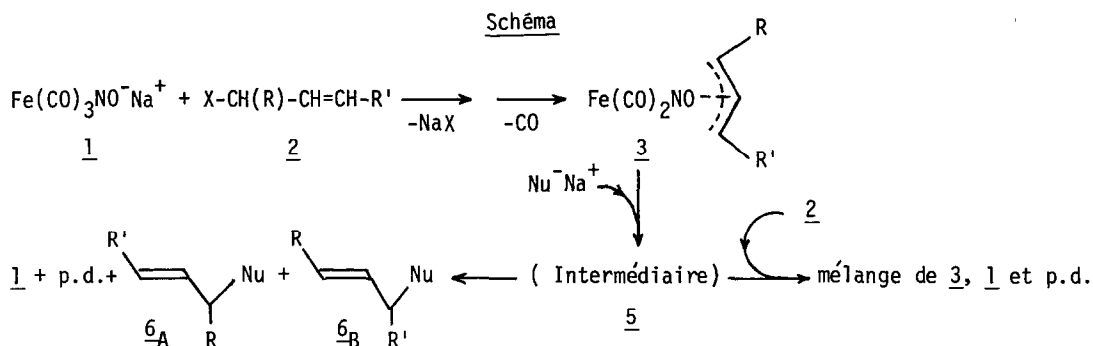
Département de Chimie, Faculté des Sciences et de Génie,
 Université d'Ottawa, Ottawa, Ontario Canada.

Summary: Alkylation of allylic substrates (chlorides, acetates, formate) with diethyl malonate anion is catalysed by the iron complexes (η^3 -crotyl) $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$ (chlorides only) and $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}^- \text{Na}^+$ with a good regioselectivity. (η^3 -crotyl) $\text{Co}(\text{CO})_3$ and $\text{Co}(\text{CO})_4\text{Na}^+$ are also active catalysts.

Cette communication a pour objet la mise en évidence d'un effet catalytique du tricarbonylnitrosyl ferrate de sodium 1 (1) et de complexes η^3 -allyliques du cobalt et du fer dans les réactions d'alkylation de substrats allyliques modèles par l'anion diéthyl malonate.

De par les nombreuses possibilités qu'elles offrent en synthèse organique, ces réactions font actuellement l'objet de recherches approfondies. L'attention s'est, jusqu'à présent, principalement portée sur l'utilisation de complexes phosphino du palladium comme précurseurs des espèces catalytiques actives (2) (3).

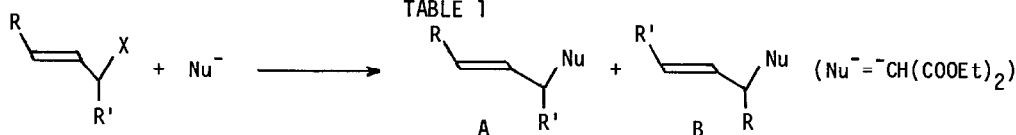
Nous avons récemment établi le caractère électrophile marqué du ligande η^3 -allylique des complexes 3 (schéma 1) (4). L'alkylation par des nucléophiles tel l'anion malonate s'effectue rapidement à température ambiante dans le THF. Le carbone le moins substitué est alkylé préférentiellement $\underline{6}_A$ ($\text{R}'=\text{CH}_3, \text{R}=\text{H}$) conduit à 83% de $\underline{6}_A$ et 17% de $\underline{6}_B$ par réaction avec l'anion diéthyl malonate, séquence 3 \rightarrow 5 \rightarrow 6 établie à l'échelle stoéchiométrique (4) (5) \rceil .



X=Cl, O₂CH₃, O₂CH; p.d. = produits métalliques de décomposition.

En général les bromures allyliques 2 (X=Br) sont utilisés pour synthétiser les complexes 3. Nous avons constaté qu'ils sont aussi formés à partir des chlorures, formates ou acétates allyliques.

L'élément incitateur du présent travail a été la réactivité de l'intermédiaire réactionnel 5 dont la nature mono ou polymétallique n'a pas encore été déterminée. Contrairement à l'anion 1,



Entrée	substrat allylique			catalyseur ^(a)	temps réactionnel en heures	Rdt% ^(b) (A+B)	%A	%B
	R	R'	X					
1	H	CH ₃	Cl	<u>7</u> (0.1)	0.4	84	74	26
2	H	CH ₃	Cl	<u>1</u> (0.2)	48	90	82	28
3	H	CH ₃	Cl	<u>8a</u> (0.15)	0.25	78	47	53
4	H	CH ₃	Cl	<u>8b</u> (0.15)	7	74	69	31
5	CH ₃	H	Cl	<u>1</u> (0.2)	48	79	90	10
6	CH ₃	H	Cl	<u>8a</u> (0.15)	0.25	77	61	39
7	CH ₃	H	Cl	<u>8b</u> (0.15)	7	60	84	16
8	H	H	O ₂ CCH ₃	<u>1</u> (0.2)	6	50(15)	-	-
9	H	H	O ₂ CCH ₃	<u>9</u> (0.2)	20	34(12)	-	-
10	H	H	O ₂ CH	<u>9</u> (0.2)	20	45(22)	-	-
11	H	H	O ₂ CH	<u>1</u> (0.25)	4	88	-	-
12	H	H	O ₂ CCH ₃	<u>1</u> (0.25)	6	74	-	-
13	CH ₃	H	O ₂ CCH ₃	<u>1</u> (0.1)	14	90	91	9
14	H	CH ₃	O ₂ CH ₃	<u>1</u> (0.3)	14	79	95	5
15	C ₆ H ₅	H	O ₂ CCH ₃	<u>1</u> (0.1)	14	91	100	0
16 ^(c)	H	C ₆ H ₅	O ₂ CCH ₃	<u>1</u> (0.3)	24	83	66	34

(a) catalyseur: $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}^-\text{Na}^+ = \underline{1}$, $(\eta^3\text{-crotlyl})\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO} = \underline{7}$ (6), $(\eta^3\text{-crotlyl})\text{Co}(\text{CO})_2\text{L}$, 8a L=CO (7) 8b L=P(OC₆H₅)₃ (8), $\text{Co}(\text{CO})_4^-\text{Na}^+ = \underline{9}$ (9). Entre parenthèses figure le nombre d'équivalents de catalyseur utilisé par mole de substrat allylique.

(b) conditions réactionnelles: Réaction effectuée sous azote ou sous argon, substrat allylique et ion malonate en quantités égales (10^{-2} à $2 \cdot 10^{-2}$ moles). Avec les chlorures (entrées 1 à 7), réaction à température ambiante sans excès de malonate. Sauf pour l'entrée 5 où environ 10% du produit provient de la réaction directe du nucléophile sur le chlorure, dans tous les autres cas cette réaction est négligeable devant la réaction catalysée. Avec les acétates et le formate allyliques, réaction à ébullition du THF (entrées 8 à 16). En l'absence d'un excès de malonate (entrées 8 à 10) les nombres entre parenthèses indiquent le rendement en produit de bis allylation. Dans les autres cas un excès de 100% de malonate est utilisé, il se forme alors moins de 5% de produit de bis allylation. A la fin des réactions, les composés métalliques sont oxydés à l'air, le milieu est hydrolysé, extrait à l'éther, séché sur MgSO₄ et le solvant évaporé. Le mélange des produits de monoallylation isomères est séparé des autres constituants par chromatographie sur colonne ou couche mince de silice et analysé par ¹H ¹³C RMN, IR et cpv (colonne DEGS 10% chromosorb W, oxalate d'éthyle comme étalon interne).

(c) La réaction d'alkylation par l'anion diméthyl malonate conduit à un mélange de 76% de A et 24% de B (Rdt global = 81%).

peu nucléophile, 5 réagit en moins de 10 minutes à température ambiante avec les substrats allyliques 2 ($X=Cl, O_2CH_3, O_2CH$) pour régénérer en partie les complexes η^3 -allyliques 3, l'anion 1 et des produits métalliques de décomposition (p.d.) insolubles. On met ainsi en évidence la possibilité de réaliser deux cycles catalytiques (avec désactivation partielle du catalyseur) suivant que le complexe η^3 -allylique 3 (ou tout autre complexe fer-allyle, précurseur de 3, susceptible d'être alkylé) provient de la réaction de l'anion 1 ou de l'intermédiaire 5 avec les composés 2.

L'activité catalytique de l'intermédiaire 5 est démontrée dans les réactions d'alkylation des chlorures qui ne réagissent que très lentement (plusieurs jours) avec 1 ou l'anion diéthyl malonate (Nu^-) à température ambiante dans le THF.

L'intermédiaire 5 a été formé en additionnant le complexe η^3 -crotylique 3 ($R'=CH_3, R=H$) (0.1 équivalent) à une solution de chloro-3-butène-1 (1 eq.) et d'anion diéthyl malonate (1 eq.). L'effet catalytique est spectaculaire puisque l'alkylation du chlorure allylique est achevée en moins de quinze minutes (tableau 1 entrée 1). Le complexe η^3 -crotylique du cobalt tricarbonyle présente un effet catalytique tout aussi prononcé. Toutefois à l'inverse du cas précédent, la régiosélectivité est très peu marquée (entrées 3 et 6). Elle peut être améliorée en substituant un CO par un ligande phosphoré (entrées 4 et 7) mais en contre partie, on observe une augmentation prévisible du temps réactionnel (diminution de l'électrophilie du ligande η^1 et/ou η^3 -allylique causée par l'effet électronique donneur du ligande phosphoré).

Cette première série d'expérience permet en outre d'établir l'effet catalytique marqué de l'anion nitrosyl tricarbonyl ferrate 1 (entrées 2 et 5).

Sans préjuger du (des) mécanisme (s) de ces réactions, l'utilisation de cet anion donne des résultats très satisfaisants dans les réactions d'alkylation d'acétates ou formates allyliques (des résultats préliminaires avec l'anion $Co(CO)_4^-$ sont aussi indiqués).

Dans les cas étudiés on constate que la réaction d'alkylation s'effectue avec des rendements convenables en produit de monoalkylation, à condition d'opérer en présence d'un excès de diéthyl malonate afin de diminuer la formation de produits de bis alkylation (comparaison des entrées 8 et 12).

Comme avec les chlorures, l'examen des résultats obtenus révèle une régiosélectivité marquée de la réaction d'alkylation qui s'effectue préférentiellement sur le carbone initialement lié au groupe acétate, qu'il soit primaire ou secondaire (entrées 13 et 14, 15 et 16). De ce fait, dans le (les) cycle(s) catalytique(s) prépondérant(s), l'attaque du nucléophile s'effectue au niveau d'un intermédiaire réactionnel autre qu'un complexe η^3 -allylique du type 3.

A temps de réaction égal, l'acétate ramifié nécessite l'emploi d'une quantité d'anion 1 plus importante qu'avec l'isomère linéaire.

Enfin il existe des réactions de désactivation des espèces catalytiques, puisqu'en opérant avec des quantités de 1 inférieures à 0.1 équivalent l'anion disparaît totalement du milieu réactionnel avant la fin de la réaction d'alkylation. Celle-ci se déroule à nouveau après une nouvelle addition du catalyseur (aucune décomposition appréciable de l'anion 1, placé seul dans les mêmes conditions opératoires, n'a été détectée par spectroscopie infra-rouge). Toutefois ces réactions de désactivation ne constituent pas un obstacle majeur à l'utilisation de ce complexe

comme catalyseur, puisqu'il est préparé à partir de produits commerciaux peu onéreux (10).

Un des prolongements actuels de ce travail est l'étude des facteurs susceptibles d'abaisser le temps réactionnel et de contrôler la régiosélectivité ainsi que, si besoin était, la stabilité des espèces catalytiques. Les résultats précédents montrent que de tels facteurs sont sous la dépendance de la nature du groupe partant du substrat allylique (un formate, quand il est disponible, paraît préférable à un acétate, entrées 11 et 12) et de la nature du fragment métallique (métal + ligandes) pour lequel doit être réalisée la balance adéquate entre la nucléophilie (influence sur l'étape de formation de la liaison métal-allyle) et le caractère attracteur d'électrons (influence sur l'électrophilie du ligande allylique) (12).

References

- (1) W. Hieber et H. Beutner Z. Anorg. and Allgem. Chem. 320 (1963) p. 91
- (2) B.M. Trost Tetrahedron 33 (1977) p. 2615
- (3) B.M. Trost et T.R. Verhoeven J. Amer. Chem. Soc. 101 (1979) p. 1595
- (4) J.L. Roustan et F. Houlihan Can. J. Chem. soumis à publication
- (5) Nous avons depuis constaté que les complexes η^3 -allyliques du cobalt tricarbonyle réagissent rapidement avec des nucléophiles du type doublement activé. La réaction de l'anion diéthylmalonate avec le complexe (η^3 -crotyl) $\text{Co}(\text{CO})_3$ (7) conduit à un mélange de 6_A et 6_B dans les mêmes proportions que celui obtenu à partir du complexe du fer.
- (6) G. Cardaci et A. Foffani J. Chem. Soc. Dalton (1974) p. 1809
- (7) R.F. Heck et D.S. Breslow J. Amer. Chem. Soc. 83 (1961) p. 1097
- (8) H.L. Clarke et N.J. Fitzpatrick Inorg. Nucl. Chem. Letters (1973) p. 75
- (9) Formé par réduction de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ par un excès d'amalgame de sodium à 1% dans le THF.
- (10) L'anion 1 est préparé par réaction de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ avec $\text{Na}^+ \text{NO}_2^-$ dans le méthanol en présence de $\text{CH}_3\text{O}^- \text{Na}^+$ (1), la réaction est pratiquement quantitative. Après la réaction, le solvant est évaporé, et le résidu solide maintenu sous vide (10^{-2} torr) à température ambiante pendant au moins 24 h. Le solide est extrait à l'éther, après filtration, le solvant est évaporé, l'huile obtenue est solidifiée par addition de benzène par petites portions, en refroidissant occasionnellement dans la glace. Le solide est abondamment lavé à l'hexane et séché sous vide. Il se présente sous forme de poudre jaune qui doit être conservée à l'abri de l'oxygène, de la lumière et de l'humidité. ν_{CO} 1995, 1880 cm^{-1} , ν_{NO} 1650, 1615 cm^{-1} (solvant THF dans lequel il forme des paires d'ions (11)), 50 grammes peuvent être facilement préparés en une seule fois.
- (11) K.H. Pannel, Yu Sen Chen et K.L. Belknap J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1977) p. 362
- (12) Nous avons récemment utilisé avec succès le complexe (η^3 -allyl) $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{-Br}$ (13) comme catalyseur (0.15 eq.) dans la réaction d'alkylation de l'acétate d'allyle par l'anion diéthyl malonate qui s'effectue en une heure au reflux du THF.
- (13) H.D. Murdoch et E. Weiss Helv. Chim. Acta 45 (1962) p. 1927

(Received in France 10 July 1979)