

Preliminary communication

CARBONYLATION DES COMPLEXES μ -ALKYLIDENIQUES: MISE EN EVIDENCE D'UN COMPOSE MINEUR PROVENANT D'UNE DOUBLE INSERTION DE CO

D. NAVARRE, F. ROSE-MUNCH et H. RUDLER*

Laboratoire de Synthèse Organique et Organométallique, UA 408 T 45, 4 Place Jussieu 75230 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 21 décembre 1984)

Summary

While the μ -alkyldenetungsten complex, $(\text{CO})_9\text{W}_2\text{CHCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ gives the expected ester resulting from CO insertion-solvolysis reactions, the μ -alkyldene-iron complex $(\text{CO})_8\text{Fe}_2\text{CH}_2$ gives, as well as the expected ester, a malonate formed by double carbonylation of the bridging carbon atom.

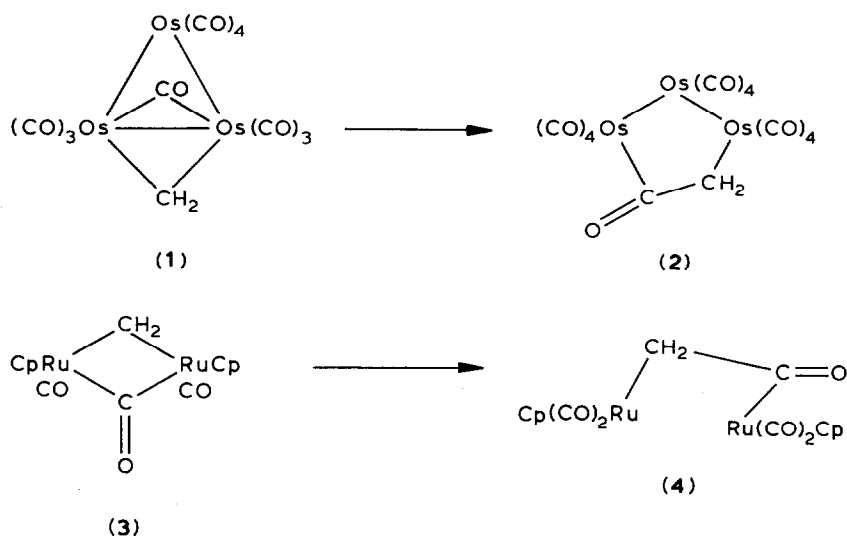
La carbonylation de substrats organiques catalysée par des métaux de transition est une des réactions les plus importantes de la chimie organique [1].

L'insertion d'un groupement CO dans un dérivé alkylé d'un métal de transition est à présent bien connue [2]. Par contre, l'insertion de CO dans les complexes carbéniques ou μ -alkylidéniques est moins connue.

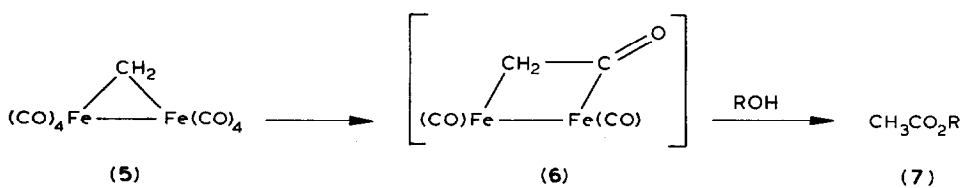
Dans le cas des complexes carbéniques, cette réaction a été envisagée pour la première fois par Schrauzer [3] et mise en évidence sur des complexes carbéniques isolés en 1978 [4,5].

L'insertion de CO dans des complexes μ -alkylidéniques n'a été observée que très récemment; alors que les complexes de l'osmium (1) et du ruthénium (3) conduisent aux produits 2 et 4 résultant de l'insertion de CO dans une des liaisons σ du carbone en pont [6,7] (Schéma 1), le complexe du fer (5) conduit directement, en présence d'alcool, à l'ester (7). Cet ester provient vraisemblablement de la solvolysse d'un intermédiaire hypothétique (6) [8] (Schéma 2).

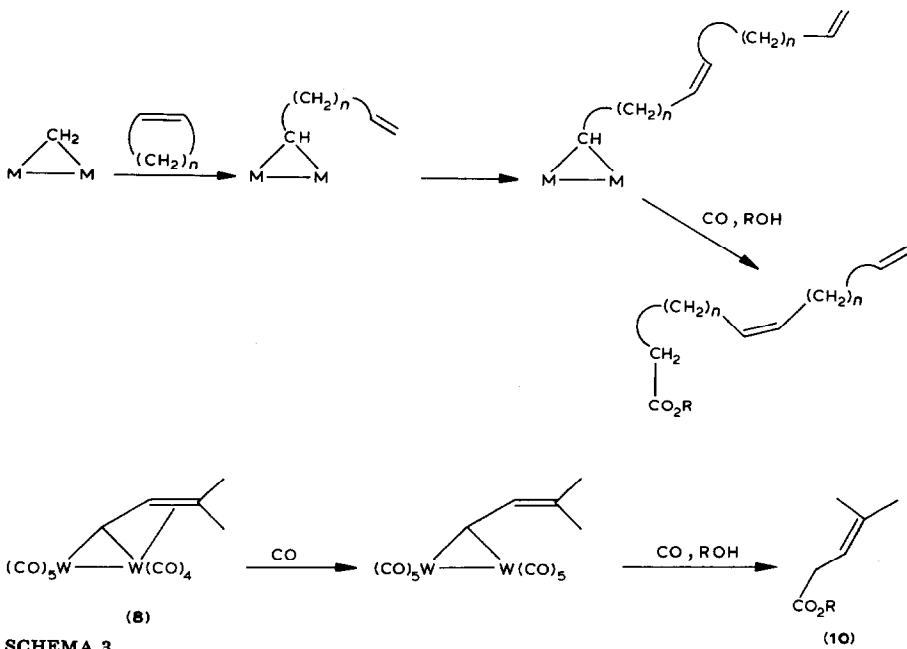
Lors d'une étude dont le but est la fonctionalisation des oligomères provenant des réactions de polyinsertion de cyclooléfines et d'alcynes dans les complexes μ -alkylidéniques (9) (Schéma 3) nous avons, dans un premier temps, cherché les conditions optimales d'insertion de CO dans les complexes μ -alkylidéniques du tungstène (8) et du fer (9).



SCHEMA 1



SCHEMA 2



SCHEMA 3

Alors que le complexe **8** conduit, en présence de CO et ROH (40 atm, 70°C) au seul produit d'insertion solvolysé (**10**), le complexe (**9**) conduit à côté du produit (**7**) résultant de la réaction d'insertion solvolysé déjà décrite par Keim et Roper [8], au malonate (**11**). Ce composé (F 35°C) a été caractérisé par ses données spectroscopiques et par comparaison avec un échantillon authentique.

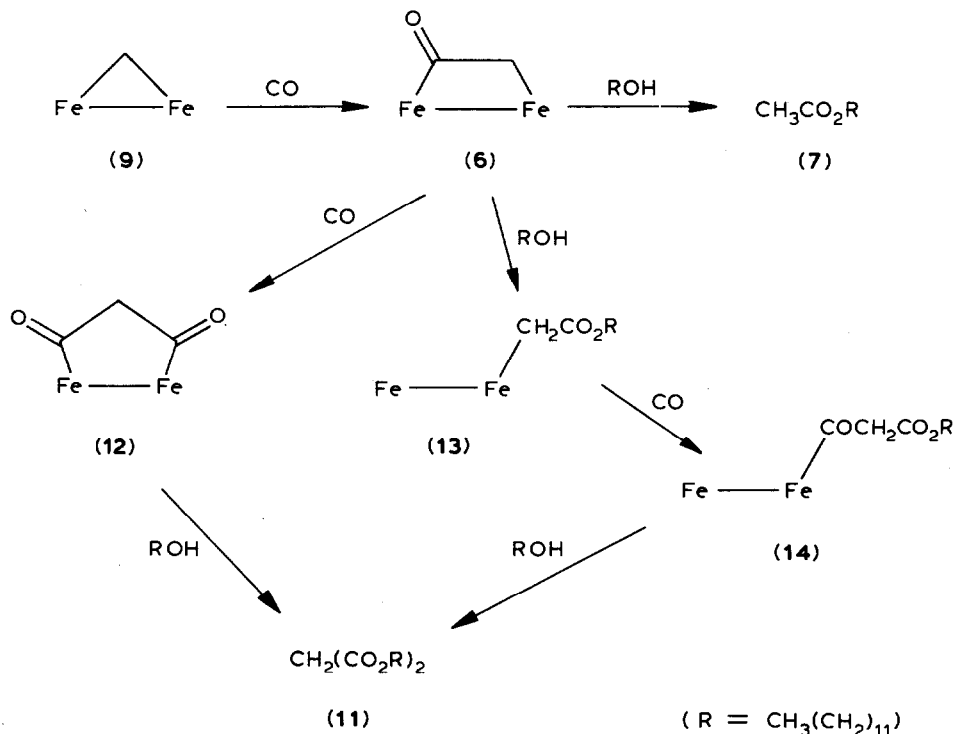
Dans les conditions utilisées, la conversion de **9** en mélange de dérivés organiques est de 40% avec une sélectivité en malonate de 9%.

Un résultat identique a pu être observé en utilisant soit une biphosphine, soit une amine tertiaire, à température ordinaire, en présence de ROH, à la place d'une suppression de CO: ces deux ligands sont donc capables, comme CO, de provoquer l'insertion de CO dans le ligand en pont.

Par contre, dans le cas des amines primaires, on observe la formation de l'amide correspondant, mais les diamide n'a pu être mis en évidence.

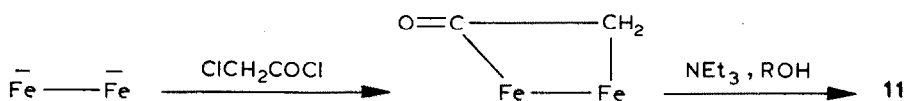
La formation de malonate à partir d'un complexe μ -alkylidénique est le résultat d'une nouvelle réaction de double insertion de CO.

Plusieurs schémas réactionnels permettent de rendre compte de ce résultat: l'intermédiaire acylé (**6**) peut donner naissance soit au dérivé diacylé (**12**), soit après solvolysé à **14** par l'intermédiaire de **13** (Schéma 4).



SCHEMA 4

Un argument en faveur d'intermédiaires de type **6** ou **13** est apporté par le résultat de l'expérience suivante. $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8][\text{NEt}_4]_2$ réagit avec ClCH_2COCl pour donner, sous l'action de NEt_3 et de ROH, le malonate **11** (schéma 5).



SCHEMA 5

Dans cette réaction, il est vraisemblablement que le dianion donne naissance, en présence de ClCH_2COCl , à 6. Cette réaction de double carbonylation est à rapprocher de la transformation de CH_2Br_2 en malonate, sous l'action de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, CO et ROH , le complexe μ -alkylidénique provenant ici probablement d'une double réaction d'addition oxydante de CH_2Br_2 sur le cobalt [10].

Les auteurs remercient la Société Atochem pour son soutien financier.

Bibliographie

- 1 A. Mullen dans J. Falbe (éd.), *New Synthesis with Carbon Monoxide*, Springer Verlag, West Berlin, 1980; J. Tsuji, *Organic Synthesis by Means of Transition Metal Complexes*, Springer Verlag, West Berlin, 1975; S.G. Davies, *Organotransition Metal Chemistry, Applications to Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford, 1982; W. Keim, *Catalysis in C_1 Chemistry*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1983.
- 2 K. Noack, et F. Calderazzo, *J. Organomet. Chem.*, 10 (1967) 101.
- 3 C. Ruckhardt et G.N. Schrauzer, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 1840.
- 4 J. Levisalles, H. Rudler et D. Villemin, *J. Organomet. Chem.*, 146 (1978) 259.
- 5 W.A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 90 (1978) 555.
- 6 E.D. Morrisson, G.R. Steinmetz, G.L. Geoffroy, W.C. Fultz et A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 4104.
- 7 Y.C. Lin, J.C. Calabrese et S.S. Wreford, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1679.
- 8 M. Roper, H. Strutz et W. Keim, *J. Organomet. Chem.*, 219 (1981) C5.
- 9 J. Levisalles, F. Rose-Munch, H. Rudler, J.C. Daran, Y. Dromzee et Y. Jeannin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1981) 152.
- 10 Nippon Soda Co., *Japan Kokai*, (1976) 7807 613.