

Preliminary communication

CATALYSE HOMOGENE: SYNTHESE DES BENCHROTRENYL- ACETYLENES CATALYSEE PAR LE PALLADIUM

DIDIER VILLEMIN and ENDO SCHIGEKO

UA 403, CNRS, E.N.S.C.P., 11 rue P. et M. Curie, 75231 Paris Cédex 05 (France)

(Reçu le 13 juin 1985)

Summary

Palladium and copper catalyze alkylidynation of chlorobenzenechromium tricarbonyl into unknown benchrotrenylacetylenes.

Les complexes arène(métal) tricarbonyles sont de plus en plus utilisés comme synthons et catalyseurs en chimie organique [1]. Ces composés sont généralement synthétisés par la complexation des aromatiques avec des dérivés de métaux carbonylés [1]. Dans le cas des phénylacétylènes, le rendement en complexes avec les métaux du Groupe VI est toujours très faible (Rdt. <5%) et il se forme des produits secondaires notamment dus à la polymérisation des acétyléniques. La complexation directe n'est pas une bonne méthode de synthèse de ces complexes qui sont pratiquement inconnus [2]. Nous nous sommes intéressés à la substitution d'un hydrogène acétylénique par le groupe benchrotrène dans le but de marquer par une sonde organométallique absorbant en infrarouge des composés biologiques acétyléniques [3].

Le chlorobenzène(chrome)tricarbonyle (1) peut subir des substitutions nucléophiles par des carbanions [4], néanmoins dans la triéthylamine il ne réagit pas avec le phénylacétylène. En présence d'iodure cuivreux les acétyléniques vrais dans la triéthylamine forment des acétylures cuivreux [5], néanmoins l'iodure cuivreux ne catalyse pas à lui seul à la température ambiante la substitution du chlore de 1 par le radical acétylénique.

L'addition en quantité catalytique d'un complexe du palladium (4a ou 4b) conduit à un rendement pratiquement quantitatif en benchrotrenylacétylènes (3).

Synthèse des benchrotrénylacétylènes:

distillé sous vide et le résidu dissous dans du chlorure de méthylène est filtré sur une courte colonne de fluorosil. Le solvant est évaporé et le produit est cristallisé à -40°C dans un mélange éther/pentane. Les benchrotrénylacétylènes sont décrits dans le Tableau 1.

Les nouveaux complexes ont été caractérisés par leur analyse (C,H) et leurs données spectroscopiques. Nous avons obtenu pour (3c,3d,3e,3f): spectre de masse: M^+ , $M^+ - 3\text{CO}$; ^1H RMN (CDCl_3/TMS) δ : 6.3–6.2 ppm ($\text{ArCr}(\text{CO})_3$); IR: $\nu(\text{CO})$: 1970–1960, 1895–1880, 660, 625 cm^{-1} .

Toutes ces réactions sont très douces et tolèrent les groupes fonctionnels (alcool, ester, etc.). Ce type de réaction encore peu développé [7] correspond à une modification catalytique des ligands d'un complexe et semble promis à un grand avenir.

Les propriétés chimiques de ces benchrotrénylacétylènes ainsi que les applications de cette nouvelle réaction aux marquages de molécules biologiques sont en cours d'étude.

Bibliographie

- 1 G. Wilkinson, F.G.A. Stone et E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1982; R.P.A. Sneed, *Organochromium compounds*, Academic Press, New York, 1975; W.E. Silverthorn, *Advan. Organomet. Chem.*, 13 (1975) 47; H. Alper (Ed.), *Transition metal organometallics in organic synthesis*, Academic Press, 1976, Vol. 1; 1978, Vol. 2.
- 2 (a) G.R. Knox, D.G. Leppard, P.L. Pauson et W.E. Watts, *J. Organomet. Chem.*, 34 (1972) 347; (b) P.J. Dossor, C. Eaborn et D.R.M. Walton, *ibid.*, 71 (1974) 207; (c) A.N. Nesmeyanov, V.V. Krivykh, V.S. Kaganovich et M.I. Rybinskaya, *ibid.*, 102 (1975) 185.
- 3 G. Jaouen, A. Vessières, S. Top, A.A. Ismail et I.S. Butler, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. II*, 298 (1984) 683.
- 4 M.F. Semmelhack, H.T. Hall et Jr.M. Yoshifuji, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6387.
- 5 J.L. Philippe, W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 1795.
- 6 K. Sonogashira, Y. Tohda et N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 4467; S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira et N. Hagihara, *Synthesis*, (1980) 627.
- 7 Une réaction voisine sur les benchrotrènes a été récemment décrite: P.J. Beswick, S.J. Leach, N.F. Masters et D.A. Widdowson, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1984) 46.