

Cocyclisation des complexes biscarbéniques bimétalliques avec le diphenylacétylène: synthèse de dérivés de bisnaphols et de bisindènes

N. Hoa Tran Huy* et P. Lefloch

*Laboratoire de Chimie du Phosphore et des Métaux de Transition, Ecole Polytechnique,
 91128 Palaiseau Cedex (France)*

(Reçu le 16 juillet 1987)

Abstract

The bis-carbene complexes $p\text{-}[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})]_2(\text{C}_6\text{H}_4)$ et $p,p'\text{-}[(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})]_2(\text{C}_6\text{H}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) react with diphenylacetylene in two different ways: (a) benzannulation leading to naphthol derivatives ($\text{M} = \text{Cr}$) and (b) $[3 + 2]$ cycloaddition giving indene derivatives. The preparation and spectroscopic data of these new compounds are reported and discussed.

Résumé

Les complexes biscarbéniques bimétalliques $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{-}p\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-}p\text{-}\text{C}(\text{OEt})=\text{M}(\text{CO})_5$ et $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{-}p,p'\text{-}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{OEt})=\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) réagissent avec le diphenylacétylène selon deux voies différentes: (a) cocyclisation à six centres pour donner les dérivés des naphthols ($\text{M} = \text{Cr}$) et (b) cycloaddition $[3 + 2]$ pour aboutir aux dérivés d'indènes ($\text{M} = \text{W}$). La synthèse et les données spectrales de ces divers composés y sont décrites et discutées.

Introduction

La réaction des complexes carbéniques de Fischer possédant un ligand carbénique insaturé avec les acétyléniques a été exploitée intensivement ces dernières années en vue de préparer divers intermédiaires dans la synthèse des produits naturels [1–5]. Elle a permis d'accéder à différents squelettes de composés, suivant les conditions opératoires employées: les furannes [6], les cyclobutanones [7], les vinylcétènes [8] et surtout les naphthols [1–6] et les indènes [10] dans la plupart des cas.

Nous avons essayé d'appliquer cette réaction complexe aux composés biscarbéniques bimétalliques dont la synthèse a été publiée récemment [11]. Cette famille de composés possède deux fonctions carbéniques, ainsi la diversité et le haut

potentiel de réactivité de ces composés vis-à-vis des alcynes sont prometteurs. Nous décrivons ici les quelques résultats préliminaires de l'étude de la cocyclisation du diphenylacétylène avec le μ -[*p*-phénylène]bis[(éthoxy)carbène]bis(pentacarbonylmétal), $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{-}p\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)-}p\text{-C}(\text{OEt})=\text{M}(\text{CO})_5$ (**1**, $\text{M} = \text{Cr}$; **3**, $\text{M} = \text{W}$) et le μ -[*p*-biphénylène] bis[(éthoxy)carbène] bis(pentacarbonylmétal), $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{-}p,p'\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)}_2\text{C}(\text{OEt})=\text{M}(\text{CO})_5$ (**2**, $\text{M} = \text{Cr}$; **4**, $\text{M} = \text{W}$).

Résultats et discussion

(a) $(\text{CO})_5=\text{CrC}(\text{OEt})\text{-}p\text{-(C}_6\text{H}_4\text{)-}p\text{-C}(\text{OEt})=\text{Cr}(\text{CO})_5$ (**1**) + $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$, monobenzannellation

Le complexe biscarbénique **1** réagit avec un équivalent de diphenylacétylène (en excès, 2.2 equiv.) dans le THF à 45 °C pendant 3.5 h pour donner le monométallo-carbène **5** avec un système naphtol π -complexé avec du chrome tricarbonyle

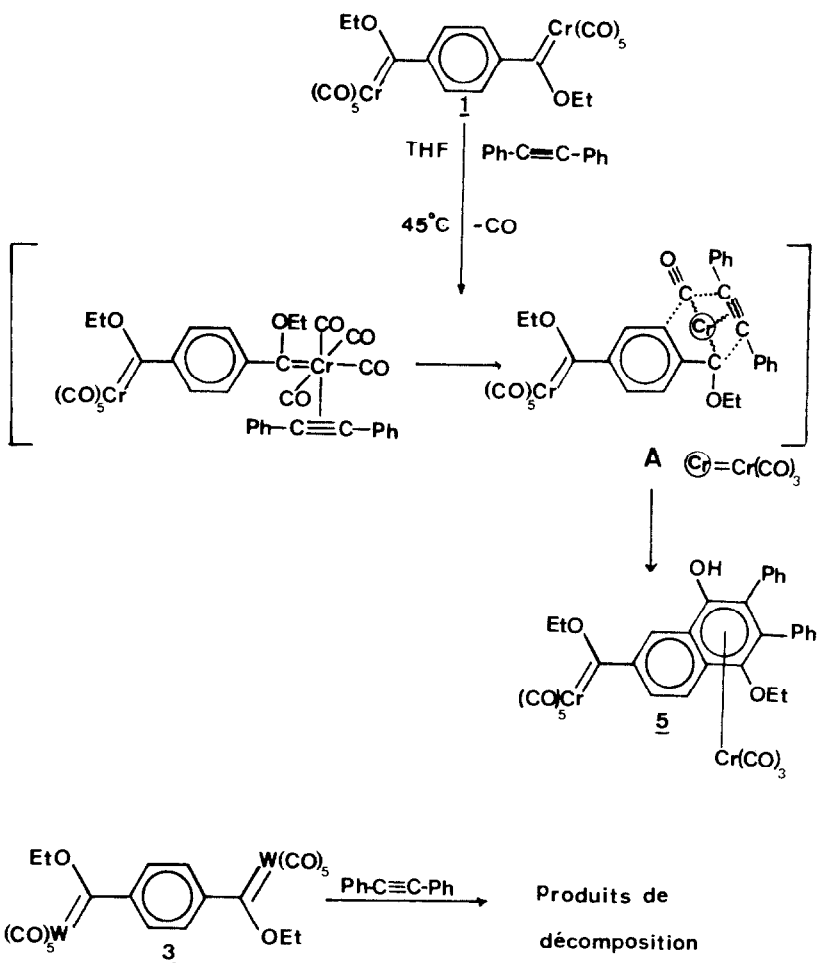


Schéma 1

Tableau 1

Fréquences d'absorption $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{CO})$ et $\nu(\text{C-O-C})$ en cm^{-1} (solvant: CH_2Cl_2 , Perkin-Elmer 357)

	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C-O-C})$	
5		2070(m)	1960(vs) 1885(s)	1950(s) 1870(s)
6a, 6b	3555 3515	1960(sh)	1885(s)	1870(s)
7	3555			1085
8		2070(w)	1970(s)	1950(s) 1890(m)
9		1965(s)	1885(s)	1870(s)
10				1070

(Schéma 1). Ce produit est identifié par ses caractéristiques spectroscopiques: IR (Tableau 1), RMN ^1H (Tableau 2) et RMN ^{13}C (Tableau 3).

Le mécanisme de cette réaction est semblable à celui proposé pour le complexe monocarbénique [12]. L'une des deux fonctions carbéniques réagit comme une entité bifonctionnelle (carbène et monoxyde de carbone lié au chrome): Il y a d'abord élimination d'un CO du $\text{Cr}(\text{CO})_5$, puis fixation du tolane au site vacant du chrome et formation du complexe intermédiaire A: "alcyne-carbène-carbonyle". Ensuite, la cycloaddition à six centres (deux carbones de l'acétylénique, deux carbones insaturés du ligand carbénique, le carbone carbénique et le carbone du groupement $\text{C}\equiv\text{O}$) aboutit au cycle aromatique à six chaînons π -complexé au chrome $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$.

(Continué sur la page 308)

Tableau 2

Déplacements chimiques des protons (δ , ppm; solvant: CDCl_3 , Bruker 200 WP)

(Note: Les protons aromatiques de $\text{C}_6\text{H}_3\text{W}(\text{CO})_3$ dans **8**, **9** sont blindés tandis que les protons H(8), H(6), H(5) de **5** et **6a**, **6b** subissent un effet de déblindage)

Composés	H(8)	H(6)	H(5)	H(arom)	OCH_2	OCH_2	CH_3	CH_3
5	8.20 (s, 1H)	8.09 (d, 1H)	7.76 (d, 1H)	7.50 à 6.94 (m, 10H)	5.2 (q, 2H)	3.49 (m, 2H)	1.63 (t, 3H)	1.10 (t, 6H)
6a, 6b	8.57 (s, 2H)	8.35 (d, 2H)	8.10 (d, 2H)	7.70 à 6.97 (m, 10H)		3.65 (m, 4H)		1.17 (t, 6H)
7	8.85 (s, 2H)	8.41 (d, 2H)	8.15 (d, 2H)	7.75 à 7.15 (m, 20H)		3.79 (q, 4H)		1.15 (t, 6H)
8	H _{arom}	$\text{C}_6\text{H}_3\text{W}(\text{CO})_3$	H(1)	OCH_2	OCH_2	CH_3	CH_3	
8	7.69 à 7.06 (m, 14H)	6.3; 6.03; 5.8 (s, 1H)(d, 1H)(d, 1H)	4.87 (s, 1H)	5.03 (q, 2H)	4.34 (m, 2H)	1.67 (t, 3H)	1.43 (t, 3H)	
9	7.09 à 7.86 (m, 23H)	6.3; 6.06; 5.62 (s, 1H)(d, 1H)(d, 1H)	$\text{H}_1(1)-\text{H}(1')$ 4.94 4.77 (s, 1H)(s, 1H)	4.20 4.13		1.60-1.35		(m, 6H)
10	7.82 à 7.15 (m, 26H)		4.95 (s, 2H)	4.30 (q, 4H)		1.47 (t, 3H)		

Tableau 3
Déplacements chimiques des carbones δ ppm (Bruker WP 200)

5	C _{carb.}	Cr(CO) ₃	CO _t	CO _{cis}	C(7)	C ₆ H ₅ + C(6,7,8)	C(9), C(10)	CH ₂ O _{C=}	OCH ₂	CH ₃
(CDCl ₃ , -20 °C)	345.60	232.63	223.92	215.74	151.03	123.27 à 120.23	107.45 103.03	77.16	74.03	15.23 15.05
7	C(1), C(4)		C ₆ H ₅			OCH ₂		CH ₃		
(CD ₃ COCD ₃)	147.2 146.7		139.2 à 121.81			70.42		16.0		
8	C _{carb.}	W(CO) ₃	CO _t	CO _{cis}	OE _t -C=	C-Ph	C ₆ H ₅ , C ₆ H ₄	C ₆ H ₃ W(CO) ₃	OCH ₂	CH ₃
(CDCl ₃)	317.47	209.95	203.34	197.34	156.66	150.74	140.90 à 127.16	116.92 113.69 101.27 91.87 90.47 80.27	77.75	15.96
10	C(3), C(2)		C(6), C(3a), C(7a)			C ₆ H ₅ + C(4,5,7)		C(1)	CH ₃	
(CDCl ₃)	154.88 147.88		140.43 139.69 139.26			134.84 à 119.15	67.67	54.01	16.01	

La deuxième fonction carbénique du composé **5** est restée intacte. Si on prolonge le temps réactionnel ou si on augmente la température de la réaction, le produit **5** est décomposé. Probablement pour des raisons d'encombrement stérique, la deuxième cycloaddition du tolane sur la fonction carbénique restante se fait difficilement et le composé **5** est fragile dans des conditions opératoires poussées.

L'effet du solvant est négligeable dans cette réaction. Avec le dibutyléther secondaire, la réaction est terminée au bout de 4 h à 45 °C; elle dure un peu plus longtemps dans le toluène (8 h) à 45 °C. Dans ces différents essais, le rendement de la réaction reste constant.

(b) $(CO)_5Cr=C(OEt)-p,p'-(C_6H_4)_2C(OEt)=Cr(CO)_5$ (**2**) + $PhC\equiv CPh$, double benzanellation

Le complexe **2** réagit avec deux équivalents de tolane dans le dibutyléther secondaire à 50 °C pendant 2.5 h pour aboutir à un mélange de deux isomères de bisnaphthols π -complexés **6a** et **6b** identifiés par leurs spectres IR, RMN 1H (Tableaux 1 et 2) et par leurs produits de décomplexation **7** (Schéma 2).

Le mécanisme de cette cycloaddition est analogue à celui proposé pour le composé **1**. La seule différence est que les deux fonctions carbéniques du composé **2** sont équivalentes; c'est-à-dire le monocarbène résultant de la monocycloaddition **B** réagit avec un deuxième équivalent de diphénylacétylène pour donner le complexe de double addition **6a** et **6b** (Schéma 2).

Effet du solvant. Les solvants donneurs sont favorables pour cette réaction. Dans le diéthyléther à 35 °C pendant une nuit, nous obtenons les mêmes résultats, tandis que dans le toluène, le rendement de la réaction est plus faible avec formation de produits de décomposition.

(c) $(CO)_5W=C(OEt)-p-(C_6H_4)pC(OEt)=W(CO)_5$ (**3**) + $PhC\equiv CPh$, fragilité des produits intermédiaires

Nous avons essayé cette réaction dans différentes conditions opératoires mais aucun produit stable n'a été isolé (Schéma 1).

(d) $(CO)_5W=C(OEt)-p,p'-(C_6H_4)_2C(OEt)=W(CO)_5$ (**4**) + $PhC\equiv CPh$, Cycloaddition [3 + 2]

Il s'agit d'un autre type de réaction de cycloaddition du diphénylacétylène sur le complexe biscarbénique du tungstène **4**.

En utilisant le toluène comme solvant, en présence de 2 équivalents de tolane, au bout de 3 h de chauffage, à 70 °C, le complexe **3** est transformé en un mélange de monocarbène **8** et de dérivé bisindène dont l'un des cycles aromatiques à 6 chaînons est π -complexé sur $W(CO)_3$ (**9**).

En prolongeant le temps de réaction jusqu'à 4 heures à 75 °C, seul le complexe **9** est isolé (Schéma 3). Ceci nous permet de conclure que la cycloaddition du diphénylacétylène sur le complexe biscarbénique se fait en deux temps: d'abord sur une des fonctions carbéniques pour donner le "monométallocarbène" **8** puis la deuxième cycloaddition sur l'autre fonction carbénique pour aboutir au dérivé **9**.

Les composés **8**, **9** sont identifiés par leurs caractéristiques spectroscopiques: IR, RMN 1H , RMN ^{13}C (Tableaux 1, 2, 3).

D'ailleurs, ce type de réaction a été observé par photolyse du complexe $(CO)_5W=C(OMe)Ph$ en présence du tolane [13] mais seulement de manière qualita-

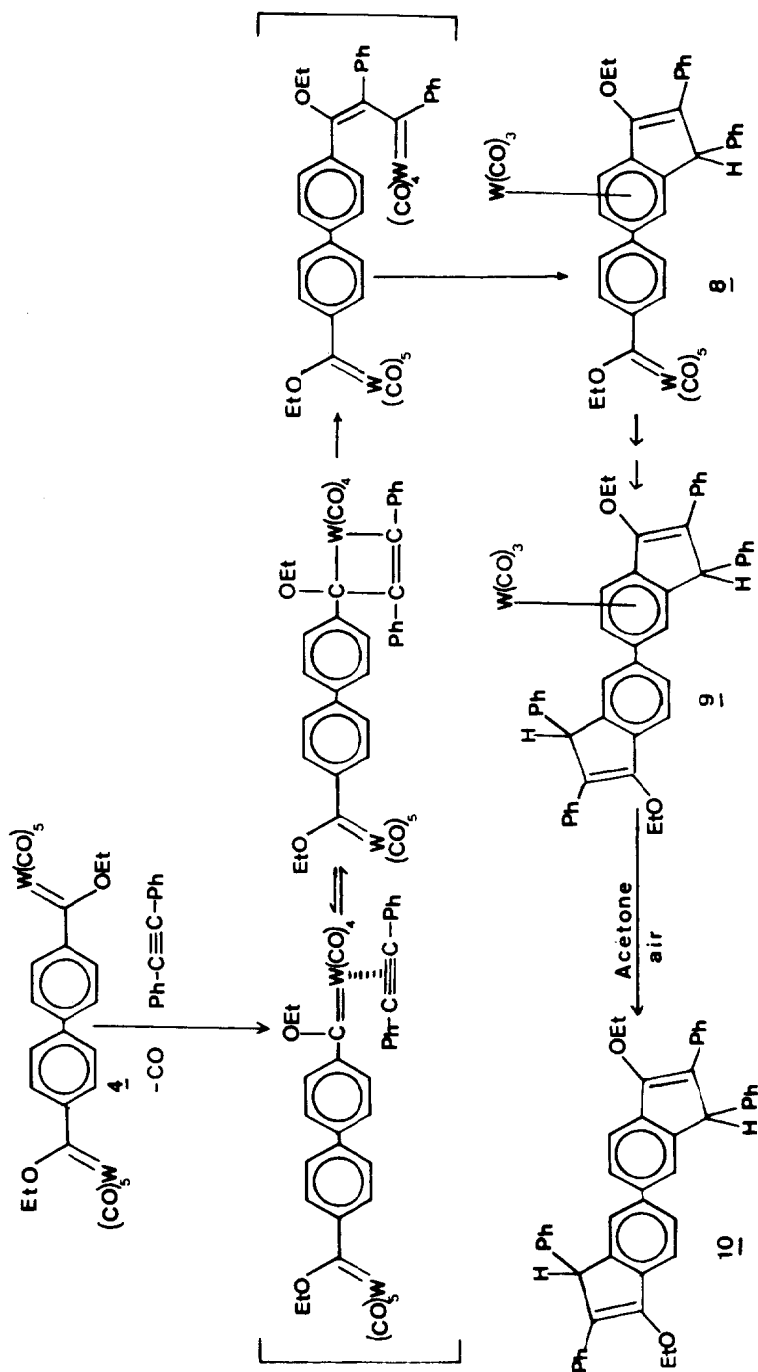


Schéma 3

tive en tube de RMN. Avec le tungstène comme métal, on constate qu'il n'y a pas formation de dérivés de naphthols, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'insertion du monoxyde de carbone dans le produit de la réaction; cet empêchement est dû à la liaison forte W-carbonyle ($\Delta\bar{H}_{W-CO} = 178 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta\bar{H}_{Cr-CO} 108 \text{ kJ mol}^{-1}$) [14].

Le composé **9** est décomplexé facilement dans l'acétone, à l'air pour donner le dérivé bisindène **10** caractérisé spectroscopiquement (Tableaux 1, 2, 3).

Effet du solvant. En utilisant les solvants donneurs tels que le diéthyléther ou le dibutyléther secondaire, le complexe biscarbénique de départ **3** se décompose au fur et à mesure qu'on prolonge le temps réactionnel. Autrement dit, ce type de réaction nécessite des solvants faiblement coordonnés comme dans le cas des complexes monocarbéniques [15].

Conclusion

Les résultats obtenus dans ce travail révèlent le haut potentiel synthétique des complexes biscarbéniques bimétalliques, susceptibles d'être des intermédiaires dans la synthèse des produits naturels.

Partie Expérimentale

Toutes les préparations ont été effectuées sous azote avec des solvants déshydratés.

Préparation du composé 5. Une solution de 1 g de complexe biscarbénique **1** ($\approx 1.7 \text{ mmol}$) et 680 mg de diphenylacétylène ($\approx 3.8 \text{ mmol}$) dans 20 ml de THF est chauffée à 45°C sous agitation mécanique. Au bout de 3.5 h, il y a disparition du produit de départ **1** (suivie par CCM). La solution est évaporée et chromatographiée sur gel de silice à -30°C (éluant: pentane/ CH_2Cl_2 4/1). On obtient 540 mg du produit **5** de couleur marron rouge (Rdt. $\approx 42\%$).

Préparation du mélange 6a, 6b. Une solution de 1 g du composé **2** (1.53 mmol) et 600 mg de tolane ($\approx 3.4 \text{ mmol}$) dans 20 ml de sec-dibutyl éther est chauffée à 50°C sous agitation magnétique. La réaction est terminée au bout de 2.5 h (suivie par CCM). Le produit est chromatographié sur le gel de silice à -20°C (éluant: pentane/éther 4/1). On obtient 750 mg du mélange des deux isomères **6a** et **6b** de couleur orange (Rdt. $\approx 51\%$).

Préparation du composé 7. Une solution de 500 mg du mélange **6a, 6b** (0.5 mmol) dans 200 ml de CH_2Cl_2 est laissée à l'air pendant une nuit. La solution jaune foncée obtenue est filtrée, évaporée et chromatographiée sur le gel de silice à 0°C (pentane/éther 5/1). On isole 180 mg de poudre blanche **7** (Rdt. 50%). F $248-250^\circ\text{C}$. Masse exacte, trouvée 678.27620 $\text{C}_{48}\text{H}_{38}\text{O}_4$ calc. 678.27699. (Appareil VG MICROMASS ZAB 2F, Référence: Perfluorokérosène).

Préparation des composés 8 et 9. Une solution de 1 g de complexe biscarbénique **4** (1.1 mmol) et 430 mg de diphenylacétylène (2.4 mmol) dans 20 ml de toluène est chauffée sous agitation magnétique à 70°C . Après une durée de 3 h, il y a disparition totale du produit de départ **4** (suivie par CCM), la solution est évaporée et chromatographiée sur le gel de silice à -30°C . Deux produits sont isolés: (1) 350 mg de produit de couleur rouge **8** (pentane/ CH_2Cl_2 5/1) (Rdt. $\approx 30\%$); F 115°C , et (2) 450 mg de produit de couleur orange **9** (pentane/ CH_2Cl_2 2/1) (Rdt. $\approx 46\%$); F 155°C .

Préparation du composé 9. Une solution de 1 g du complexe biscarbénique **4** (≈ 1 mmol), 430 mg de tolane (2.4 mmol) est chauffée à 75 °C pendant 4 h. La solution est évaporée et chromatographiée sur le gel de silice à -30 °C (pentane/CH₂Cl₂ 2/1). On isole 680 mg d'une poudre jaune orange qui est le produit **9**. (Rdt. $\approx 70\%$).

Décomplexation de 9; obtention de 10. Une solution de 600 mg du produit **9** (≈ 0.7 mmol) dans 200 ml d'acétone, à l'air libre, est laissée sous agitation magnétique pendant 7 h. Elle vire du jaune au bleu. Il y a disparition complète du produit de départ (suivie par CCM). La solution est évaporée et chromatographiée sur le gel de silice à température ambiante (éluant: pentane/CH₂Cl₂ 6/1). On obtient 350 mg d'une poudre légèrement jaune de produit **10** (Rdt. $\approx 83\%$). F 138 °C. Masse exacte, trouvée 622.28759 C₄₆H₃₈O₂ calc. 622.28716. (Appareil VG Micromass ZAB 2F, Référence perfluorokérosène).

Remerciements

Les auteurs remercient le Professeur M. Fetizon et l'Ecole Polytechnique pour leur aide financière.

Bibliographie

- 1 K.H. Dötz, I. Pruskil, J. Organomet. Chem., 209 (1981) C4; K.H. Dötz, I. Pruskil, J. Mühlemeier, Chem. Ber., 115 (1982) 1278.
- 2 K.H. Dötz, W. Kuhn, K. Ackermann, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 1351; A. Parlier, H. Rudler, N. Platzer, M. Fontanille et A. Soum, J. Organomet. Chem., 287 (1985) C8; A. Parlier, H. Rudler, N. Platzer, M. Fontanille, A. Soum, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1987) 1041.
- 3 M.F. Semmelhack, J.J. Bozell, T. Sato, W. Wulff, E. Spiess, A. Zask, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 5850.
- 4 W.D. Wulff, P.C. Tang, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 434; K.H. Dötz, M. Popall, J. Organomet. Chem., 291 (1985) C1.
- 5 K.H. Dötz, M. Popall, Tetrahedron, 41 (1985) 5797; A. Yamashita, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 5823.
- 6 K.H. Dötz, R. Dietz, D. Neugebauer, Chem. Ber., 112 (1979) 1486; M.H. Semmelhack, J.J. Bazell, Z. Keller, T. Sato, E.J. Spiess, W.D. Wulff, A. Zask, Tetrahedron, 41 (1985) 5803; W.D. Wulff, S.R. Gilbertson, J.P. Springer, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 520.
- 7 W.D. Wulff, R.W. Kaesler, Organometallics, 4 (1985) 1461.
- 8 P.C. Tang, W.D. Wulff, J. Am. Chem. Soc., 106 (1984) 1132.
- 9 K.H. Dötz, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 14 (1975) 644.
- 10 K.H. Dötz, R. Dietz, D. Kappenstein, D. Neugebauer, V. Schubert, Chem. Ber., 112 (1979) 3682; K.H. Dötz, J. Organomet. Chem., 157 (1978) 655; W.D. Wulff, P.C. Tang, K.S. Chan, J.S. McCallum, D.C. Yang, S.R. Gilbertson, Tetrahedron, 41 (1985) 5813.
- 11 E.O. Fischer, W. Röhl, N. Hoa Tran Huy, K. Ackermann, Chem. Ber., 115 (1982) 2951; N. Hoa Tran Huy, P. Lefloch, F. Robert and Y. Jeannin, J. Organomet. Chem., 327 (1987) 211.
- 12 K.H. Dötz, Pure and Appl. Chem., 55 (1983) 1689.
- 13 H.C. Foley, L.M. Strubinger, T.S. Targos, G.L. Geoffroy, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 3064.
- 14 J.A. Connor, Top. Curr. Chem., 71 (1977) 71.
- 15 K.H. Dötz, J. Organomet. Chem., 140 (1977) 177; K.H. Dötz, B. Fügen-Köster, Chem. Ber., 113 (1980) 1449; T.A. Mitsudo, T. Sasaki, Y. Watanabe, Y. Takegami, S. Nishigaki, K. Nakatsu, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1978) 252; Y. Yamashita, T.A. Scahill, Tetrahedron Lett., 23 (1982) 3765.