

Preliminary communication

Nature du complexe obtenu par action de la benzylamine sur le cyclooctadiène-1,5-dichloropalladium*

CLAUDE AGAMI, JACQUES LEVISALLES et FRANÇOISE ROSE-MUNCH

Laboratoire de Chimie organique, Equipe de Recherche Associée au CNRS, Université de Paris VI, 11, quai Saint-Bernard, Paris 5ème (France)

(Reçu le 15 mars 1972)

On trouve décrit dans la littérature^{1,2} que l'action de l'ammoniac et des amines primaires et secondaires conduit à un composé (A), pour lequel on a proposé une formule dimère (Ia). Dans ce complexe, le palladium serait coordonné à la double liaison éthylénique qui n'a pas réagi; des complexes analogues sont obtenus par action sur ce même substrat des anions méthylate³ (Ib), acétylacétonate⁴ (Ic) ou malonate⁵ (Id) (Fig. 1).

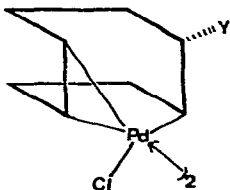


Fig. 1. Complexe (I); (Ia), Y = NHR; (Ib), Y = OCH₃; (Ic), Y = CH(COCH₃)₂; (Id), Y = CH(COOCH₃)₂.

L'action du nucléophile sur la seconde double liaison éthylénique coordonnée au métal a été mise en évidence avec les complexes Ic⁶ et Id⁵. Au contraire, les complexes (A) sont inertes vis-à-vis d'une amine.

Les données expérimentales rapportées dans la présente communication font apparaître qu'en fait le complexe (A) (Y = NHCH₂C₆H₅) est d'un type différent des autres et que la double liaison n'y est pas complexée. La quatrième coordinence du palladium est satisfaite par une liaison dative intermoléculaire azote-palladium. Cette structure est fondée sur les quatre faits suivants: (1) La masse moléculaire du complexe déterminée par tonométrie dans le chloroforme montre qu'il est tétramère (trouvé 1343 ± 100, calc. 1424). (2) La double liaison éthylénique non complexée apparaît en spectrographie Raman à

*Travail ayant bénéficié du soutien financier de la DGRST.

1654 cm^{-1} . (3) La fréquence IR de la vibration⁷ $\nu(\text{N-H})$ est nettement abaissée par rapport à celle de l'amine II non complexée et est voisine de celle que présente cette même amine complexée à PdCl_2 (III); complexe (A) ($\text{Y} = \text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$): 3150 cm^{-1} (pastille de KBr); (II) $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{-NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$: 3320 cm^{-1} (solution dans CCl_4); (III) $(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{-NH-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PdCl}_2$: 3170 cm^{-1} (pastille de KBr)^{*}. (4) Le traitement du complexe (A) par l'hydrogène conduit à une quantité très importante de benzylamine et de cyclooctylamine résultant d'une hydrogénolyse des liaisons carbone-azote. Cette réaction n'est pas catalysée par le palladium métallique qui se forme lors de la réduction, mais est due au palladium coordonné à l'atome d'azote dans le complexe. En effet, l'hydrogénolyse des amines benzyliques par Pd^0 est bien connue⁸; elle est très régiospécifique et n'intéresse pratiquement que la liaison carbone benzylique-azote, alors que cette régiospécificité disparaît lors de l'hydrogénolyse du complexe (A) ou de la bis(cyclooctylbenzylamine)di-chloropalladium(III) (cf. Tableau 1).

TABLEAU 1
SÉLECTIVITÉ LORS DE L'HYDROGÉNOLYSE DES AMINES

	Cyclooctylamine (%)	Benzylamine (%)
(A)	65	35
(II) ^a	95	5
(III)	60	40

^a L'amine (II) est hydrogénolysée en présence d'une quantité équimoléculaire de palladium sur charbon.

Le complexe (A) ne répond donc pas à la structure (Ia). Une structure telle que IV (cf. Fig. 2) permet de rendre compte des faits expérimentaux et de comprendre pourquoi la deuxième double liaison du complexe (A) (qui n'est plus coordonnée au palladium) ne réagit plus avec un nucléophile. Un composé tétramère comparable a été décrit récemment avec le platine⁹.

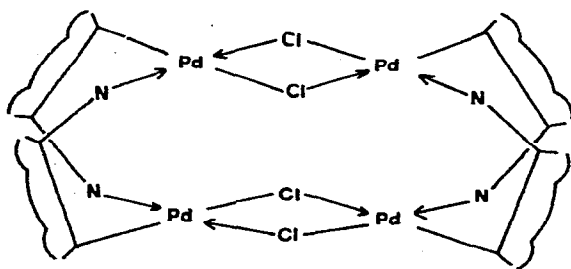


Fig. 2.

^{*}Il a été vérifié que la différence de procédés, dilution dans CCl_4 (0.001M) ou dispersion dans KBr n'était pas responsable du $\Delta\nu$; la fréquence de vibration $\nu(\text{N-H})$ d'une amine solide par exemple, la diphenylamine, apparaît respectivement à 3420 et 3390 cm^{-1} .

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Palumbo, A. De Renzi, A. Panunzi et G. Paiaro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3874.
- 2 M. Tada, Y. Kuroda et T. Sato, *Tetrahedron Letters*, (1969) 2871.
- 3 J. Chatt, L.M. Vallarino et L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1957) 3413.
- 4 B.F.G. Johnson, J. Lewis et M.S. Subramanian, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 1993.
- 5 H. Takahashi et J. Tsuji, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2387.
- 6 B.F.G. Johnson, T. Keating, J. Lewis, M.S. Subramanian et D.A. White, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 1793.
- 7 J. Chatt, L.A. Ducanson et L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1955) 4456.
- 8 W.H. Hartung et R. Simonoff, in R. Adams (Ed.), *Organic Reactions*, Vol. VII, Wiley, New York (1953) 263.
- 9 G. Rapper et W.S. McDonald, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 265.

J. Organometal. Chem., 39 (1972)