

Preliminary communication

**Cétonisation catalytique du méthyl-2-butène-3-ol-2
 par des complexes du rhodium(III) ou du palladium(II)**

Fatma Derdar, Jacques Martin, Claudine Martin, Jean-Marie Brégeault*

*Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Cinétique Chimique, 1, rue Guy de la Brosse,
 75005 - Paris (France)*

et Jacqueline Mercier

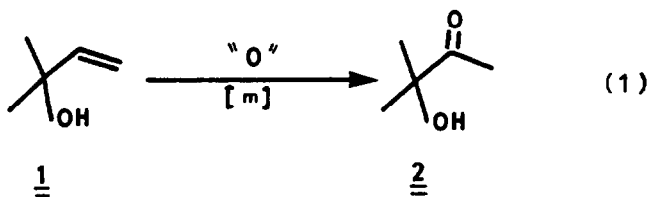
*Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Bât. 74, Place Jussieu,
 75005 - Paris (France)*

(Reçu le 7 juillet 1987)

Abstract

A number of efficient catalytic procedures for the oxidation of acid-sensitive substrate such as 2-methyl-3-buten-2-ol to the corresponding ketone (2-methylbutan-2-ol-3-one) are compared. Reaction with dioxygen (or quinone) and a palladium precursor (PdCl_2 or $[\text{PdCl}(\text{NO}_2)(\text{CH}_3\text{CN})_2]$) under mild conditions ($\approx 35^\circ\text{C}$), gave good conversions ($\approx 98\%$) and good selectivities ($\approx 90\%$).

Dans le cadre d'une étude de différents systèmes catalytiques permettant la cétonisation des oléfines terminales [1] et/ou l'oxydation des alcools $\text{R}^1\text{R}^2\text{CHOH}$ [2], nous avons entrepris l'examen de ces systèmes avec des substrats "exigeants". Il apparaît en effet que les processus de cétonisation catalytique des oléfines fonctionnalisées sont souvent plus délicats à réaliser que ceux des oléfines simples. Le céto-alcool **2** (hydroxy-2-méthyl-2-butanone-3) dérivé de l'alcool allylique tertiaire **1** (méthyl-2-butène-3-ol-2) (éq. 1) est un intermédiaire intéressant en synthèse organique [3].



Toutefois, l'obtention de **2** peut être perturbée par différents processus concurrents de la réaction catalytique principale.

Les résultats d'essais récents [4] mettant en jeu des substrats du même type (alcool allylique tertiaire) illustrent cette analyse. A partir de **1**, obtenu industriellement selon une réaction catalytique relativement sélective [5,6], nous avons recherché, dans un premier temps, des voies de synthèse catalytique directe de **2** et présentons ici les premiers résultats qui permettent de retenir plus spécialement deux systèmes catalytiques.

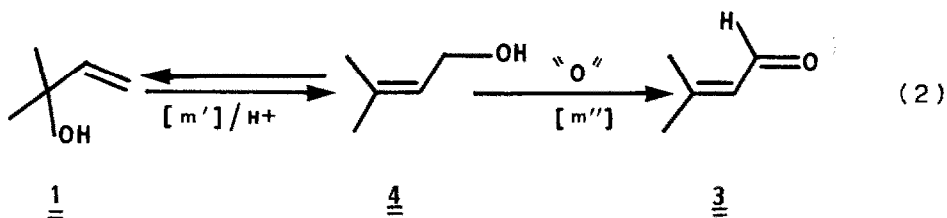
Résultats et discussion

Pour effectuer ce type de réaction, nous avons retenu des méthodes d'oxydations hétérolytiques (non radicalaires) avec activation par complexe réalisées par catalyse homogène à une température voisine de la température ambiante. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1. Les expériences 1 et 2 sont relatives aux essais effectués avec des précurseurs engageant du rhodium(III) et de l'éthanol anhydre (solvant de choix pour ces systèmes catalytiques [1]), (exp. 2 seulement). Des essais en vue d'optimiser les conditions de réaction n'ont pas pu aboutir à un rendement acceptable. Ceci s'explique par la faible réactivité catalytique des précurseurs au rhodium en présence d'un alcool tertiaire [1a,7] et par l'effet de l'acidité de Brønsted sur ce substrat qui peut conduire à l'isomérisation [8] (cf. formation de $\text{H}_3\text{O}^+\text{Cl}^-$ avec " $\text{RhCl}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ " comme précurseur [1b]).

Il en est de même avec les constituants du système Wacker classique " $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ " qui conduisent à la formation d'un grand nombre de sous-produits. Ces observations nous ont amenés à rechercher de meilleures conditions avec des systèmes permettant de minimiser l'acidité.

Le système " $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}/\text{solvant}/\text{O}_2$ ". Ce système a été proposé par McQuillin et Parker [9] et repris par Tsuji [4,10]. Avec comme solvant le mélange DMF/ H_2O , il donne des rendements et sélectivités satisfaisants (exp. 3) pour des conditions de réaction très douces (T 35–40°C; $p(\text{O}_2)$ 1 atm). Toutes conditions égales par ailleurs, la substitution du DMF par le HMPA conduit à un abaissement notable de la sélectivité (exp. 4). Ce dernier déjà utilisé au laboratoire, a permis d'obtenir de très bons résultats avec des substrats moins exigeants tel que l'octène-1 [11]. Le principal sous-produit est le méthyl-3-butène-2-al (**3**). Il a été identifié, après couplage CPV-SM, par RMN du ^1H du produit isolé par chromatographie préparative (voir caractérisation des produits).

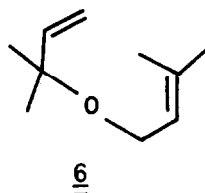
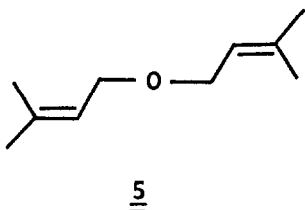
Nous avons vraisemblablement isomérisation de **1** en méthyl-3-butène-2-ol-1 (**4**) puis oxydation de cet alcool en aldéhyde **3** (eq. 2). L'alcool **4** n'a pas été mis en



évidence dans le milieu réactionnel, mais l'aldéhyde **3** est le produit majoritaire de la réaction avec **4** comme substrat.

Pour interpréter ces résultats, nous pensons que l'acidité de Brønsted et/ou de Pearson libérée par les précurseurs est suffisante pour amorcer l'isomérisation de **1** en **4** [12,14]. Pour confirmer cette interprétation, nous avons effectué une expérience

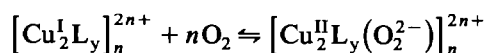
en atmosphère inerte ($p(N_2)$ 1 atm) avec l'alcool **1** pur et $PdCl_2$ ou $PdSO_4$. Elle a conduit à la formation de **4** (7%), accompagnée de celle de deux autres produits identifiés par CPV-SM et par RMN du 1H comme étant les éthers **5** (6%) et **6** (10%) dérivés des alcools **1** et **4**. Il se forme du palladium(0) qui pourrait participer au processus d'isomérisation [12].



La présence de **6** a été détectée comme sous-produit de la prénylation de l'isopenténol par le méthyl-2-butène-3-ol-2 (**1**) en présence d'acide trifluoroacétique [13].

Signalons que les produits **5** et **6** n'ont jamais été identifiés dans nos mélanges réactionnels lorsque la réaction est effectuée sous atmosphère d'oxygène avec les systèmes au palladium(II) par opposition à ce que l'on observe (exp. 1 et 2) avec les systèmes au rhodium(III). Ces derniers sont peu actifs en oxydation. Avec les précurseurs au palladium(II), le préinol **4** s'oxyde rapidement, ce qui explique l'absence de **4**, **5** et **6** en atmosphère d'oxygène.

Ces résultats permettent d'expliquer l'isomérisation de **1** en **4**. Reste à élucider l'oxydation de **4** en **3** car les systèmes étudiés ne sont pas connus comme oxydants de la fonction alcool des alcools allyliques primaires. La formation d'un ène-al à partir d'alcool allylique a été décrite par Jira [14], mais elle résulterait d'une déshydratation après cétonisation de l'alcool isomérisé. Dans les systèmes à base de cuivre(I), la formation de complexes peroxy du cuivre pourrait être responsable de l'oxydation de l'alcool allylique primaire [15]. Bien que le mécanisme de l'activation de l'oxygène par le cuivre(I) n'ait jamais été bien précisé, nous proposons:



En fait, des expériences avec le préinol **4** montrent que les systèmes "CuCl/DMF-H₂O/O₂" sont peu actifs pour l'oxydation de **4** en **3**. Afin de réduire la quantité d'aldéhyde **3** formé nous avons expérimenté, comme réoxydant, la quinone.

Le système "PdCl₂/DMF/H₂O/quinone". Ce système, bien connu depuis les travaux de Moiseev [16], conduit dans notre cas à de meilleurs rendements et sélectivités. Ainsi pour un temps de réaction nettement plus court (8 h), la transformation de **1** est pratiquement complète, et la sélectivité bien meilleure (exp. 5). Toutefois, **3** est toujours présent mais en quantité plus faible que dans les systèmes à base de cuivre(I). Ce résultat tendrait à prouver que **3** peut être formé selon plusieurs voies concurrentes dont l'une n'est pas liée à la présence de chloro complexes de cuivre. Avec les systèmes à base de quinone, il est possible d'opérer avec des solvants autres que le DMF tels le THF (exp. 6) ou Et₂O. Fait plus intéressant, la réaction peut être conduite en l'absence de ces solvants organiques avec une transformation totale du substrat et une sélectivité très satisfaisante ($\approx 90\%$, exp. 7). Ce système est aussi meilleur par le nombre de rotations.

Tableau 1

Oxydation catalytique du méthyl-2-butène-3-ol-2 (1) par des systèmes à base de rhodium(III) ou de palladium(II)

Exp.	T (°C)	Temps (h)	Précurseurs [M] ^a mol l ⁻¹	Solvants (cm ³)	1 (mol l ⁻¹)	Rendement en 2		Sélectivité ^c (%)	sous-produits identifiés ^d (%)	
						conversion ^b (%)	2/[M] (mol/mol)			
1	25	48	RhCl ₃ ·3H ₂ O/t-BuOOH 0.02		10	9	11	0.5	25	3 (23); 4 (30) 5 (1); 6 (15)
2	40	48	RhCl ₃ ·3H ₂ O/ 0.02		2	5	-	-	très mauvaise	4, 5 et 6
3	40	24	PdCl ₂ /CuCl/O ₂ /DMF-H ₂ O 0.04 0.4 (4.6)(0.6)		1.6	80	21	0.6	64	3 (25)
4	40	24	PdCl ₂ /CuCl/O ₂ /HMPA-H ₂ O 0.04 0.4 (4.8) (0.4)		1.6	84	12	0.6	36	3 (30)
5	35	8	PdCl ₂ /Quinone/DMF-H ₂ O 0.04 (4.6) (0.6)		1.6	98	34	0.8	86	3 (10)
6	35	8	PdCl ₂ /Quinone/THF-H ₂ O 0.04 (4.6) (0.6)		1.6	98	34	0.8	86	3 (9)
7	35	8	PdCl ₂ /Quinone/H ₂ O 0.15 (0.6)		6.25	98	37	0.9	90	3 (8)
8	35	24	[PdCl(NO ₂)(CH ₃ CN) ₂]/O ₂ /THF 0.06 (4)		0.83	92	13	2.1	99	

^a [M] complexe du rhodium ou du palladium. ^b 1 transformé/1 initial. ^c 2/Σ produits formés. ^d Produit X/Σ produits formés. ^{b,c,d} Dosages par CPV en utilisant un étalon interne (octanone-2) introduit après la fin de la réaction. ^e La consommation d'oxygène est déterminée par des burettes à gaz; quinone/substrat 1.05.

Le système " $[PdCl(NO_2)(CH_3CN)_2] / THF / O_2$ ". Il est possible d'aboutir à une sélectivité excellente avec le complexe $[PdCl(NO_2)(CH_3CN)_2]$ proposé récemment [17]. Le composé **2** est le seul produit de la réaction. Le THF (exp. 8) permet d'accroître le nombre de cycles comparativement aux solvants utilisés par Andrews et al. [17]. L'introduction progressive du substrat conduit aussi à une amélioration sensible du rendement car le complexe se décompose rapidement en présence d'un excès d'oléfine.

Des études sont en cours, d'une part pour stabiliser l'espèce catalytique tout en maintenant la sélectivité, d'autre part pour recycler les quinones.

Parallèlement, nous recherchons des voies de cétonisation indirecte permettant d'atteindre des nombres de rotations supérieurs à ceux obtenus dans ce travail tout en conservant, voire, en améliorant la sélectivité.

Caractérisation des produits *

(1) $(CH_3)_2C(OH)(CH=CH_2)$. SM: m/z (%) M^+ : 86(11), 71 (100), 43 (67), 59 (35), 41 (30), 27 (17), 31 (15), 39 (12), 53 (10); RMN 1H (δ): 1.35 (s, 6H, Ha), 2.81 (s, 1H, Hb), 5.05 (d, J_{dc} (cis) 11 Hz, 1H, Hd), 5.28 (d, J_{ec} (trans) 18 Hz, 1H, He), 6.12 (dd, J_{cd} 11 Hz et J_{ce} 18 Hz, 1H, Hc).

(2) $(CH_3)_2C(OH)COCH_3$. SM: m/z (%) M^+ : 102 (1), 59 (100), 31 (85), 43 (50), 41 (35), 27 (10); RMN 1H (δ): 1.45 (s, 6H, Ha), 2.35 (s, 3H, Hc), 4.02 (s, 1H, Hb).

(3) $(CH_3)_2C=CHCO(H)$. SM: m/z (%) M^+ : 84 (100), 55 (85), 39 (60), 41 (50), 83 (50), 29 (40), 27 (30), 53 (20), 51 (10); RMN 1H (δ): 2.02 (s, 3H, Ha), 2.21 (s, 3H, Ha), 5.93 (d, J_{bc} 8 Hz, 1H, Hb), 10.1 (d, J_{cb} 8 Hz, 1H, Hc).

(4) $(CH_3)_2C=CHCH_2OH$. SM: m/z (%) M^+ : 86 (20), 71 (100), 41 (70), 43 (60), 39 (35), 53 (33), 27 (28), 29 (25), 68 (20), 67 (15); RMN 1H (δ): 1.72 (s, 3H, Ha), 1.77 (s, 3H, Ha), 3.02 (s, 1H, Hd), 4.17 (d, J_{cb} 7 Hz, 2H, Hc), 5.50 (t, J_{bc} 7 Hz, 1H, Hb).

(5) $(CH_3)_2C=CHCH_2OCH_2CH=C(CH_3)_2$. SM: m/z (%) M^+ : 154 (1), 69 (100), 41 (60), 139 (32), 85 (32), 70 (30), 55 (20), 29 (19), 57 (17), 39 (15), 27 (14); RMN 1H (δ): 1.71 (s, 6H, Ha), 1.78 (s, 6H, Ha), 4.02 (d, J_{cb} 7 Hz, 4H, Hc), 5.48 (t, J_{bc} 7 Hz, 2H, Hb).

(6) $(CH_3)_2C(CH=CH_2)OCH_2CH=C(CH_3)_2$. SM: m/z (%) M^+ : 154 (<1), 69 (100), 41 (39), 29 (19), 85 (16), 124 (14), 57 (14), 110 (10); RMN 1H (δ): 1.35 (s, 6H, Ha), 1.72 (s, 3H, Hf), 1.77 (s, 3H, Hf), 3.90 (d, J_{de} 7 Hz, 2H, Hd), 5.22 (m, 2H, Hc), 5.42 (t, J_{ed} 7 Hz, 1H, He), 5.98 (dd, J_{bc} (trans) 18 Hz et J_{bc} (cis) 11 Hz, 1H, Hb).

Remerciements. Les auteurs remercient la firme BASF (Ludwigshafen) et particulièrement Dr. M. Fischer pour le don des substrats **1** et **4**.

* Les spectres de masse (70 eV) résultent de couplages CG-SM (Pye-Unicam/Kratos MS 50) et les spectres RMN 1H ($CDCl_3$, référence TMS; 80 MHz) sont enregistrés avec un appareil Varian WP 80.

Références

- 1 (a) M. Faraj, J.-M. Brégeault, J. Martin et C. Martin, *J. Organomet Chem.*, 276 (1984) C23; (b) M. Faraj, J. Martin, C. Martin, J.-M. Brégeault et J. Mercier, *J. Mol. Catal.*, 31 (1985) 57; (c) C. Martin, M. Faraj, J. Martin, J.-M. Brégeault, J. Mercier, J. Fillaux et P. Dizabo, *J. Mol. Catal.*, 37 (1986) 201; (d) J.-M. Brégeault, M. Faraj, J. Martin et C. Martin, *Nouv. J. Chim.*, 11 (1987) 337; (e) B. El Ali, J.-M. Brégeault et J. Martin, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) C9.
- 2 J. Martin, C. Martin, M. Faraj et J.-M. Brégeault, *Nouv. J. Chim.*, 8 (1984) 141.
- 3 A.B. Smith, P.A. Levenberg, P.J. Jerris, R.M. Scarborough Jr. et P.M. Wovkulich, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1501.
- 4 J. Tsuji, *Synthesis*, (1984) 369.
- 5 W. Rebafka et H. Nickels, BASF A.-G., Ger. Offen. DE 3,200,990, 1983; Chem. Abst. patent 099 (1983) (13)104781.
- 6 V.M. Gryaznov, A.N. Karavanov, T.M. Beloslyudova, A.V. Ermolaev, A.P. Maganyuk, I.K. Sarycheva et A.V. Topchiev; *Otkrytiya, Izobret., Prom. Obraztsy Tovarnye Znaki* (1983) 107; Chem. Abstr. patent 099 (1983) (03)021943.
- 7 R.S. Drago, A. Zuzich et E.D. Nyberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 2898.
- 8 (a) H. Mueller et D. Mangold, Brevet U.S. 3,696,155, 1972; (b) F. Dardar et al., résultats non publiés; (c) Sung Wouseng, *Ann. Chim. Paris*, 1 (1924) 343; E.A. Brande, *Quart. Rev.*, 4 (1950) 407; R.H. De Wolfe et W.G. Young, *Chem. Rev.*, 56 (1956) 753.
- 9 F.J. McQuillin et D.G. Parker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1974) 809.
- 10 J. Tsuji, I. Shimizu et K. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 2975.
- 11 J. Martin, O. Mohammedi, C. Martin et J.-M. Brégeault, résultats non publiés.
- 12 F. Dardar, J.-M. Brégeault et al., résultats non publiés.
- 13 M. Julia et C. Schmitz, *Bull. Soc. Chim. France*, (1986) 630.
- 14 R. Jira, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 1225.
- 15 M. Munakata, S. Nishibayashi et H. Sakamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1980) 219.
- 16 I.I. Moiseev, M.N. Vargaftik et Y.K. Syrkin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 133 (1960) 337; *Chem. Abstr.*, 54 (1960) 24350.
- 17 A. Andrews, T.C.-T. Chang, C.-W.F. Cheng, K.P. Kelly, *Organometallics*, (1984) 1777; M.A. Andrews et K.P. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 2894; A. Heumann, F. Chauvet et B. Waegell, *Tetrahedron Lett.*, (1982) 2767; F. Chauvet, A. Heumann et B. Waegell, *J. Org. Chem.*, 52 (1987) 1916.