

CHIMIE ORGANOMÉTALLIQUE

IV*. RÉVERSIBILITÉ DE L'AMINATION DES COMPLEXES DIÈNES—PALLADIUM(II)

C AGAMI, J LEVISALLES et F ROSE-MUNCH

*Laboratoire de chimie organique, Équipe de Recherche associée au C N R S, Tour 44—45,
 Université de Paris VI, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 5 juin 1973)

Summary

An elimination reaction takes place with palladium compounds arising from the reaction of benzylamine with 1,5-cyclooctadiene—PdCl₂ (IV) and 1,5-hexadiene—PdCl₂ (VI) complexes. Evidence for this retroamination reaction is given by the reaction of hydrogen chloride on the cyclooctadiene derivative (V) and by a study of the products resulting from the amination of the hexadiene complex (VI) under various conditions

Résumé

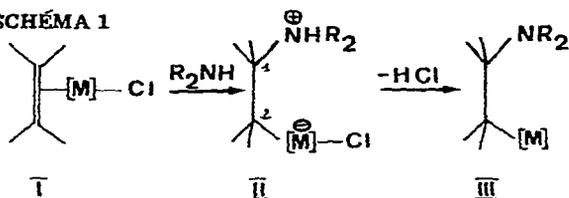
Une réaction d'élimination a lieu à partir des composés du palladium résultant de l'action de la benzylamine sur les complexes du cyclooctadiène-1,5 (IV) et de l'hexadiène-1,5 (VI) avec PdCl₂. La réaction de rétroamination est mise en évidence par l'action de HCl sur le complexe (V) provenant du cyclooctadiène et par l'examen des produits obtenus lors de l'amination du complexe (VI) de l'hexadiène dans différentes conditions.

Introduction

Le comportement des complexes diènes—Pd^{II} vis-à-vis des réactifs nucléophiles a donné lieu à de nombreux travaux [2a]. Contrairement aux réactifs portant une charge négative (anions méthylate [3] ou malonate [4] par exemple), les amines [5,6] primaires et secondaires, ainsi que l'ammoniac, réagissent en deux étapes (cf. Schéma 1). Le complexe (III) résulte de l'action d'une seconde molécule d'amine sur l'intermédiaire (II) Palumbo et al. [6] ont montré, dans le cas du platine(II), que le produit zwitterionique (II) peut être

* Pour partie III voir ref. 1

SCHÉMA 1



isolé dans le cas de diènes "non rigides" (hexadiène-1,5) Avec les diènes "rigides" (cyclooctadiène-1,5), la seconde étape est trop rapide par rapport à la première pour qu'un composé de type (II) soit isolable.

Palumbo et al. [6] expliquent la différence de comportement des deux types de diènes par une interaction stabilisatrice éventuelle entre le groupement ammonium et le métal dans le complexe (II); cette interaction se produirait après rotation autour de la liaison $C_1 - C_2$, rotation qui n'est permise qu'avec des diènes non rigides, du fait de la stéréochimie vraisemblablement *trans* de la réaction d'amination

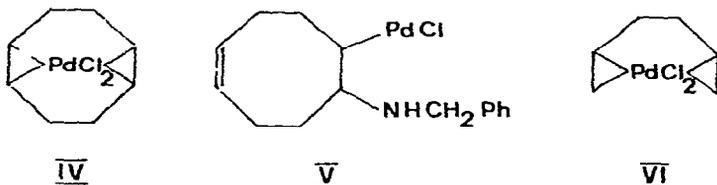
Nous avons montré par ailleurs que l'action d'une amine tertiaire [7] sur le complexe $PdCl_2$ —cyclooctadiène-1,5 (IV) qui aurait permis d'isoler un complexe (II), se traduit en fait par l'arrachement d'un proton en α d'un des systèmes éthyléniques

Cependant on n'a encore jamais mis en évidence la réaction inverse de l'amination* à partir des composés aminés (II) ou (III), alors que les complexes méthoxylés correspondants peuvent subir, en milieu acide, une réaction d'élimination [8,9] par l'intermédiaire supposé d'une forme protonée La mise en évidence de réactions de rétroamination des complexes palladiés établirait la présence d'équilibres dans les étapes du Schéma 1 et serait un facteur important pour expliquer les différences de réactivités constatées L'étude de ces réactions fait l'objet du présent mémoire.

Résultats

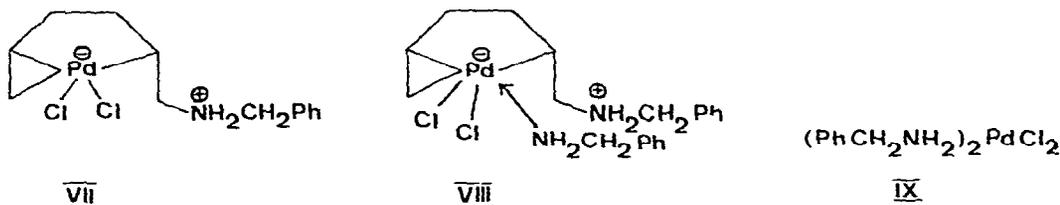
Le complexe $PdCl_2$ —cyclooctadiène-1,5 réagit avec deux équivalents de benzylamine pour conduire directement au motif (V) [6], qui est isolé sous forme tétramère [10]. Ce composé (V), lorsqu'il est soumis à l'action de HCl en milieu aqueux ou en solution dans le chlorure de méthylène, conduit quantitativement au chlorhydrate de benzylamine et au complexe (IV)

Le complexe $PdCl_2$ —hexadiène-1,5 (VI) conduit à des produits différents selon le nombre d'équivalents de benzylamine qu'on lui oppose



* Il faut toutefois souligner que Tada et al [5] ont décrit dans une communication préliminaire, un exemple de rétrogression de l'amination provoquée par le borohydrure de sodium. En l'absence de détails expérimentaux, et compte tenu du caractère réducteur du borohydrure, l'interprétation de ce résultat reste difficile

En présence d'un équivalent d'ammine, le complexe conduit à un produit zwitterionique (VII) (rendement 74%) analogue à celui qui a été décrit [6] dans le cas du platine. La réaction du complexe (VI) avec deux équivalents de benzylamine permet d'isoler les deux produits (VIII) et (IX) (rendements respectifs 39 et 26%).



Les complexes (VIII) et (IX) proviennent de l'action d'une molécule d'ammine sur (VII). En effet le composé (VII) mis en présence d'un équivalent de benzylamine conduit aux mêmes complexes (VIII) et (IX).

On obtient exclusivement le bis(benzylamine)dichloropalladium (IX) lorsque, faisant réagir deux équivalents d'ammine sur le complexe (VI), on inverse l'ordre d'addition des réactifs (addition du complexe (VI) à une solution d'ammine) de façon à ce qu'il y ait continuellement un excès d'ammine dans le milieu.

La formule du composé (VIII), en accord avec son analyse élémentaire, est déduite de son spectre d'absorption infrarouge qui n'indique pas la présence d'une double liaison éthylénique libre et où les vibrations $\nu(\text{N-H})$ de la benzylamine coordonnée se présentent à 3220 et 3280 cm^{-1} (les bandes correspondantes de la benzylamine libre apparaissent à 3320 et 3390 cm^{-1}). Une structure pentacoordinée est proposée, bien qu'une structure où un ion chlorure serait en dehors de la sphère de coordination du palladium puisse être également envisagée. Les structures pyramidales à base carrée sont fréquentes dans la chimie de Pd^{II} [2b], mais elles se rencontrent plutôt avec des ligandes arsénés qu'avec des ligandes azotés [11].

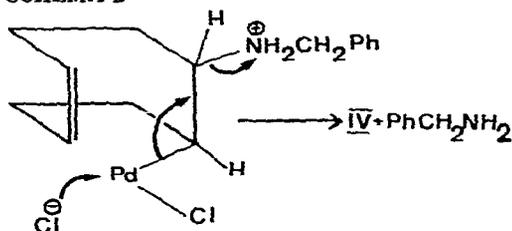
En présence d'un grand excès d'ammine (cinq équivalents), le seul complexe isolé (rendement 76%) est le composé (X) $[(\text{PhCH}_2\text{NH}_2)_4\text{Pd}]\text{Cl}_2$, qui est accompagné d'hexadiène-1,5. Ce complexe (X) se range dans une famille bien connue [12] de dérivés du type (amine) $_4\text{PdCl}_2$ (un complexe analogue avec l' α -phényléthylamine a déjà été décrit [13]). Le dichlorure de tétrakis(benzylamine)palladium est également obtenu par action de la benzylamine sur le bis(benzylamine)dichloropalladium (IX).

Discussion

La réaction de rétroamination observée dans le cas du dérivé du cyclooctadiène-1,5 s'interprète par la protonation, sous l'action de HCl, du composé du type (III) suivie d'une réaction d'élimination (cf Schéma 2). L'impossibilité d'isoler un complexe zwitterionique du type (II) avec le cyclooctadiène s'explique donc, d'après ce résultat, par sa tendance à évoluer par réaction d'élimination conduisant au complexe diène-Pd^I de départ. Maithus [2c] a suggéré un mécanisme voisin de celui-là pour la décomposition en milieu acide des

derivés alcoxylés de complexes analogues.

SCHÉMA 2

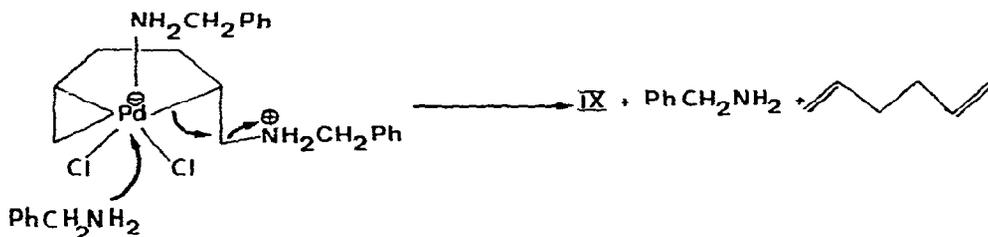


Le mécanisme proposé dans le Schéma 2 est de type E_2 avec initiation par un chlorure. On verra en effet (*vide infra*) que la réaction analogue avec l'hexadiène nécessite l'assistance d'une particule nucléophile. Ce processus est en accord avec une stéréochimie *trans* du motif aminé par rapport à l'atome métallique [6].

Il ne se produit aucune protolyse de la liaison carbone—palladium puisque l'on ne décèle pas la présence de cycloocténylbenzylamine parmi les produits de la réaction.

Le complexe (IX), obtenu par action d'un excès d'amine sur (VII) dérivant du complexe hexadiène— $PdCl_2$, provient lui aussi d'une réaction d'élimination. La plus grande stabilité des complexes amine— $PdCl_2$ par rapport aux complexes diène— $PdCl_2$ [14] explique l'absence du composé hexadiène— $PdCl_2$ (VI) parmi les produits de la réaction. Le composé (VIII) est un intermédiaire dans la réaction (VII) \rightarrow (IX). En l'absence d'amine, le composé (VII) est très stable, cela écarte la possibilité d'un processus d'élimination E_1 . En fait le complexe (VII) agit d'abord par coordination avec une seconde molécule d'amine, conduisant à (VIII). Ce dernier complexe sous l'action d'un excès d'amine, subit une réaction d'élimination pour donner de l'hexadiène-1,5 et le composé (IX) (cf. Schéma 3)

SCHÉMA 3



L'obtention possible, en présence d'un grand excès d'amine, du complexe (X) témoigne de l'affinité bien connue [15] des amines envers le palladium. Il résulte de l'action de la benzylamine sur le composé (IX)

En conclusion, on peut expliquer l'absence de produits du type (II) avec les diènes rigides par la réaction inverse qui est grandement facilitée par la stabilité du complexe cyclooctadiène— $PdCl_2$; le produit intermédiaire (II) peut donc évoluer de deux façons: (1) élimination d'amine ou (11), perte de HCl, qui sont deux réactions rapides. Dans le cas de l'hexadiène, dont le complexe avec

PdCl_2 est beaucoup moins stable que celui du cyclooctadiène [14], la réaction d'élimination de l'amine à partir du produit (II) est plus lente, ce qui permet de l'isoler et laisse le temps à d'autres réactions ultérieures d'avoir lieu. Par ailleurs Belluco [16], en se fondant sur la théorie symbiotique, a émis l'hypothèse que la présence d'un ligande dur (amines) coordonné à un atome métallique déstabilise une liaison entre ce même métal plan carré et un groupement alkyle.

Partie expérimentale

Les complexes du chlorure de palladium avec l'hexadiène-1,5 et le cyclooctadiène-1,5 ont été préparés selon des méthodes déjà décrites [17,3]. L'action de la benzylamine sur le complexe PdCl_2 -cyclooctadiène-1,5 a été réalisée selon le mode opératoire décrit pour l' α -phényléthylamine [6]. Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un appareil Perkin - Elmer 225 (pastilles de KBr), les caractéristiques spectrales des liaisons N—H sont regroupées dans le Tableau 1.

Cyclooctadiène-1,5 dichloropalladium (IV)

On fait passer un courant de HCl sec dans une solution du complexe (V) (0.178 g, 0.12 mmol de tétramère [10]) dans le chlorure de méthylène (30 ml). Après évaporation du solvant, le solide jaune résiduel est traité par le chloroforme qui dissout le complexe (V) (0.125 g); le solide blanc (0.067 g) non soluble est le chlorhydrate de benzylamine, identifié par comparaison avec un échantillon authentique.

Complexe (VII)

A une solution du complexe (VI) (0.240 g, 0.92 mmol) dans le chlorure de méthylène (30 ml), on ajoute goutte à goutte à 0° sous atmosphère d'azote, une solution de benzylamine (0.115 g, 1.1 mmol) dans le chlorure de méthylène (5 ml). Après addition, on laisse agiter encore 1 h à 0°. Le précipité orange obtenu est filtré. Une addition de pentane dans le filtrat permet d'isoler une quantité additionnelle de ce même produit. Le produit est ensuite séché sous 0.5 mmHg. Rendement 0.285 g (74%) (Trouvé C, 42.44, H, 5.27, Cl, 19.51, N, 3.76. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NPd}$ calc. C, 42.60, H, 5.22, Cl, 19.34, N, 3.82%.)

Le complexe (VII) est soumis à l'action de l'hydrogène (solution dans le THF). Le dépôt de palladium métallique formé est filtré et la solution résultante est examinée par chromatographie en phase vapeur présence de *n*-hexylbenzylamine sans trace de *N*-benzylamino-2 hexane.

Complexes (VIII) et (IX)

(a). On ajoute, à 0° sous azote, une solution de benzylamine (0.275 g, 2.54 mmol) dans le chlorure de méthylène (5 ml) à une solution du complexe (VI) (0.330 g, 1.27 mmol) dans ce même solvant (30 ml). Après 1 h d'agitation, le précipité jaune est filtré et lavé à l'éther puis séché, complexe (VIII). Rendement 0.225 g (39%). (Trouvé: C, 50.50; H, 5.82; Cl, 14.97; N, 6.07. $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Pd}$ calc. C, 50.71, H, 5.95% Cl, 14.96; N, 5.91%.) Le filtrat est évaporé et le solide jaune ainsi obtenu est recristallisé dans le benzène bouillant; ce produit [rendement 0.120 g (26%)] est identique (analyse élémentaire, point

TABLEAU 1
BANDES D'ABSORPTION (CM^{-1}) DES LIAISONS N—H

Complexe	$\nu(\overset{+}{\text{N}}\text{—H})$	$\nu(\text{N—H})$	$\delta(\text{N—H})$
(VII)	3200 et 3100		1580
(VIII)	3100	3280 (as) 3220 (sym)	1580
(IX)		3280 (as) 3220 (sym)	1550
(X)		3000	1570

de fusion et infrarouge) à un échantillon authentique de bis(benzylamine)-dichloropalladium (IX) préparé par ailleurs [18].

(b). Le même mode opératoire que ci-dessus est utilisé avec la benzylamine (0.035 g, 0.32 mmol) et le complexe (VII) (0.120 g, 0.32 mmol). Après le même traitement, on isole le complexe (VIII) [rendement 0.110 g (73%)] et le complexe (IX) [rendement 0.020 g (16%)]

Chlorure de tétrakis(benzylamine)palladium (X)

(a) On ajoute une solution de benzylamine (0.267 g, 2.5 mmol) dans le chlorure de méthylène (5 ml) à une solution du complexe (VI) (0.129 g, 0.5 mmol) dans le même solvant (20 ml). Après 4 h d'agitation, on évapore le solvant et recristallise le produit blanc obtenu dans le benzène bouillant, on obtient alors le complexe (X). Rendement 0.230 g (76%). (Trouvé; C, 56.03; H, 6.11; Cl, 11.83; N, 9.17 $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Pd}$ calc : C, 55.49, H, 5.99, Cl, 11.70, N, 9.25%.

(b). Ce même produit (X) peut être obtenu avec un rendement de 86% lors de l'addition de benzylamine (0.119 g, 1.12 mmol) au bis(benzylamine) dichloropalladium (IX) (0.110 g, 0.28 mmol) dans le chlorure de méthylène à température ambiante

Remerciement

Les auteurs tiennent à remercier le Professeur R. Ugo (Milan) pour une fort intéressante discussion et la D.G.R.S.T. pour son soutien financier

Bibliographie

- 1 C Agami et J Levisalles, *J Organometal Chem*, 64 (1974) 281
- 2 (a) M. Mathis, *The Organic Chemistry of Palladium*, Academic Press, New York, Vol. 1, 1971, p 163
(b) Idem, p 33.
(c) Idem, p 77
- 3 J Chatt, L.M. Vallarino et L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1957) 3413
- 4 J Tsuji et H Takahashi *J Amer Chem Soc*, 87 (1965) 3275
- 5 M Tada, Y Kuroda et T. Sato, *Tetrahedron Lett*, (1969) 2871
- 6 R Palumbo, A De Renzi, A Panunzi et G Paiaro, *J. Amer. Chem. Soc*, 91 (1969) 3874
- 7 C Agami, J Levisalles et F. Rose-Munch, *J Organometal Chem*, 35 (1972) C59
- 8 J.K. Stille et R.A. Morgan, *J Amer Chem. Soc*, 88 (1966) 5135
- 9 M. Green et R.I. Hancock, *J. Chem. Soc., A*, (1967) 2054
- 10 C Agami, J Levisalles et F Rose-Munch, *J Organometal. Chem*, 39 (1972) C17
- 11 A.D. Westland, *J Chem. Soc* (1965) 3060
- 12 *Gmelins Handbuch Anorg Chem Verlag Chemie, Berlin* 65 (1941) 356
- 13 H. Reihlen et E. Flohr, *Chem. Ber*, 69 (1936) 325
- 14 W. Partenheimer, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 743
- 15 G.W.A Fowles, *Progress in Inorganic Chemistry, Interscience New York, Vol. 6, 1964, p 17*
- 16 U. Belluco, *Coordination Chem. Rev.* 1 (1966) 111
- 17 K.A Jensen, *Acta Chem. Scand*, 7 (1953) 865
- 18 A.C Cope et E.C. Friedrich, *J. Amer. Chem. Soc*, 90 (1968) 909.