

Preliminary communication

ACTION DES SELS DE PALLADIUM SUR LES TRICYCLO[6,*n*,0,0^{2,7}] ET [7,*n*,0,0^{2,8}] ALCENES OLS-1

B. LOUBINOUX et P. CAUBERE

Laboratoire de Chimie Organique I, Université de Nancy I, Case Officielle 140, 54037 Nancy Cedex (France)

(Reçu le 20 décembre 1973)

Summary

The action of Na₂PdCl₄ on tricyclic alcohols Ia with a methylenecyclobutane group leads to the formation of π -allylic complexes with rearrangement of the backbone; while the corresponding acetates allow the isolation of complexes without rearrangement. On the contrary, reactivity of alcohols with one carbon atom more in the unsaturated ring, is dependent on the junction stereochemistry.

Nos travaux antérieurs sur les déhydrocycloalcènes nous ont permis de synthétiser une nouvelle série d'alcools de formule générale I.

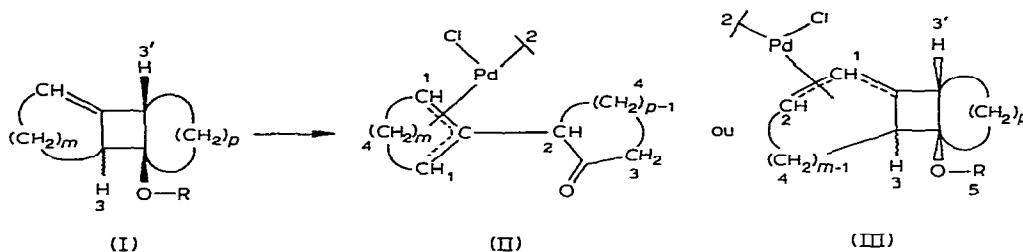
Nous avons entrepris d'examiner l'action des sels de palladium sur ces composés dans le but d'étudier les réarrangements qu'ils pourraient éventuellement provoquer sur ces systèmes, et de fonctionnaliser ces composés. De plus, compte tenu des résultats de la littérature [1] le comportement du motif méthylène cyclobutane nous a paru intéressant à examiner. Nous rapportons ici les premiers résultats obtenus, représentés par le Schéma 1.

*Cas des tricyclo[6,*n*,0,0^{2,7}]alcènes-6 ols-1, Ia, et de leurs acetates Ib*

Après 3 h à 25°C, les seuls complexes formés à partir de Ia sont du type II (Rdt. en produit pur par rapport au palladium: 60 à 70%). Les structures sont prouvées par spectroscopie (Tableau 1), analyses centésimales et osmométrie; sous l'action de Na₂CO₃, ces complexes sont détruits avec aromatisation simultanée et formation de phényl-2 cyclanones. Cette méthode douce d'aromatisation est actuellement à l'étude dans notre laboratoire et semble être assez générale.

La formation des complexes II peut s'expliquer par deux mécanismes:

(i) Ouverture en milieu basique de I conduisant à la cyclohexényle-1 cyclanone [3, 4] puis complexation. Cette hypothèse est à rejeter car nous avons vérifié que CH₃COONa n'est pas assez basique pour provoquer l'ouverture



a: isomère *cis* R = H; m = 3; p = 4, 5, 6

b: isomère *cis* R = Ac; m = 3; p = 4, 5, 6

c: isomère *trans* R = H; m = 4; p = 6

d: isomère *cis* R = H; m = 4; p = 6

(Isomère *cis* = H(3) *cis* par rapport à O-R; Isomère *trans* = H(3) *trans* par rapport à O-R; Proportions [2])

alcool: 3.3 mM; Na₂PdCl₄: 1.7 mM; CH₃COONa: 3.6 mM; CH₃COOH: 50 cm³)

Schéma 1

TABLEAU 1
SPECTRES RMN ET IR DES COMPLEXES II

m	p	RMN (CDCl ₃ , TMS) (δ)				IR (CCl ₄) ν(CO) (cm ⁻¹)
		H(1)	H(2)	H(3)(3')	H(4)	
3	4	4.60 à 5.00 (m 2H)	2.80 à 3.30 (m 1H)	2.20 à 2.80 (m 2H)	1.00 à 2.20 (m 12H)	1710
3	5	4.68 à 5.00 (m 2H)	2.95 à 3.45 (m 1H)	2.40 à 2.80 (m 2H)	0.60 à 2.80 (m 14H)	1705
3	6	4.60 à 5.00 (m 2H)	3.00 à 3.50 (m 1H)	2.40 à 2.80 (m 2H)	0.50 à 2.40 (m 16H)	1700
4	6	4.40 à 5.10 (m 2H)	3.00 à 3.40 (m 1H)	2.20 à 2.65 (m 2H)	0.60 à 2.20 (m 18H)	1700

de I. De plus, la cyclohexényle-1 cyclohexanone-2 conduit, dans les mêmes conditions, au complexe où le motif π-allylique est conjugué avec le carbonyle et non à II.

(ii) Formation d'un complexe π-oléfinique puis réarrangement (Schéma 2). Ce dernier nous paraît plus vraisemblable; il est en accord avec les travaux de Hüttel [5] qui met en évidence la formation aisée de complexe π-oléfinique palladium à partir de cycloalcènes.

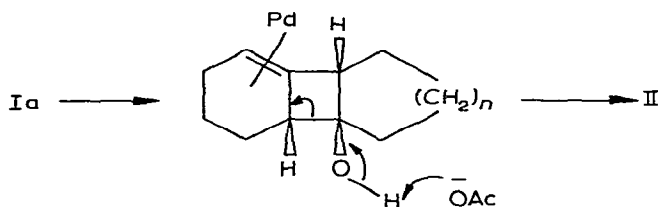


Schéma 2

L'importance de la fonction hydroxyle dans la réaction d'ouverture est confirmée par le fait que son blocage sous forme d'ester permet de conserver la structure du squelette carbone. En effet, après 3 h à 85°C, Ib conduit aux seuls complexes IIIb (Rdt. en produit pur: 40 à 50%) (Tableau 2).

TABLEAU 2
SPECTRES RMN ET IR DES COMPLEXES III

Complexes	p	RMN (CDCl ₃ , TMS) (δ)					IR (CCl ₄) (cm ⁻¹)
		H(1)	H(2)	H(3)H(3')	H(4)	H(5)	
IIIb	4	5.45 (d 1H)	5.10 (t 1H)	2.50 à 3.10 (m 2H)	0.50 à 2.30 (m 12H)	2.10 (s 3H)	1740 ν(CO)
	5	5.45 (d 1H)	5.10 (t 1H)	2.40 à 3.20 (m 2H)	0.40 à 2.40 (m 14H)	2.06 (s 3H)	1740 ν(CO)
	6	5.45 (d 1H)	5.08 (t 1H)	2.45 à 2.98 (m 2H)	0.60 à 2.45 (m 16H)	2.05 (s 3H)	1735 ν(CO)
IIIId		4.55 à 5.1 (m 2H)		0.60 à 3.00 (m 20H)	2.55 à 2.85 (m 1H)	3600 3450 ν(OH)	

Cas des tricyclo[7,n,0,0^{2,8}]alcènes-7 ols-1 cis et trans, Ic et Id

La taille du cycle portant l'insaturation joue un rôle important dans les propriétés chimiques des alcools I [3, 4]; en particulier, les composés I (R = H; m = 3) sont moins stables que les composés I (R = H; m = 4). Ces derniers peuvent exister sous deux formes isomères et par action de Na₂PdCl₄, Ic conduit, après 1 h 30 à 85°C, au seul complexe II (Rdt. 70%); par contre, IIIId est le produit unique obtenu à partir de Id après 5 min à 85°C (Rdt. 40%).

Ces résultats sont en accord avec le fait que Id est plus stable que Ic et Ia; pour Id, la complexation de la double liaison par le palladium sous forme π-oléfinique ne constitue pas une "force motrice" suffisante, pour que l'ouverture du cycle puisse se produire dans nos conditions.

Conclusions

Notre travail permet la préparation de complexes π-allyle palladium nouveaux et difficilement accessibles par ailleurs, il met en évidence une réaction intéressante d'aromatization dans des conditions douces. Nous poursuivons cette étude dans le but de préciser les mécanismes réactionnels, de généraliser les résultats obtenus en de les utiliser en synthèse.

Bibliographie

- 1 R. Rossi, P. Diversi et L. Porri, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) C40; 47 (1973) C21.
- 2 J. Lukas, J.E. Ramakers-Blom, T.G. Hewitt et J.J. De Boer, *J. Organometal. Chem.*, 46 (1972) 167.
- 3 P. Caubère et J.J. Brunet, *Tetrahedron*, 28 (1971) 4835.
- 4 J.J. Brunet, B. Fixari et P. Caubère, *Tetrahedron*, à paraître.
- 5 R. Hüttel, H. Dietl et H. Christ, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 2037.