

CHIMIE ORGANOMÉTALLIQUE

III. MÉCANISME DE LA FORMATION DU DÉRIVÉ π -ALLYLIQUE DU CYCLOOCTADIÈNE-1,3 COMPLEXÉ PAR LE CHLORURE DE PALLADIUM

C. AGAMI et J. LEVISALLES

Laboratoire de chimie organique, Equipe 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 4 mai 1973)

Summary

The complex 1,3-cyclooctadiene—PdCl₂ is shown to be an intermediate in the synthesis of the π -allylic derivative of 1,3-cyclooctadiene. The complex undergoes nucleophilic substitution with methanol followed by acid catalyzed elimination of methanol. Utilization of 1-methyl-1,3-cyclooctadiene as a ligand shows that the substitution reaction of the solvent takes place by an S_N2' process.

Résumé

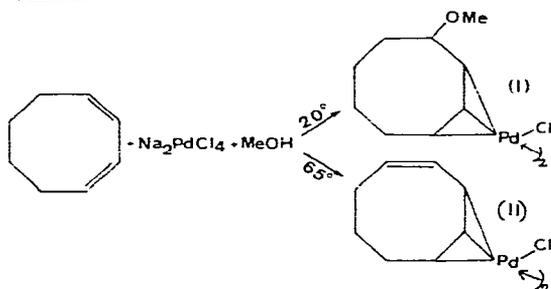
On montre que le complexe PdCl₂—cyclooctadiène-1,3 est un intermédiaire dans la synthèse du dérivé π -allylique du cyclooctadiène-1,3. Ce complexe réagit par substitution nucléophile avec le méthanol suivie d'une élimination du méthanol par catalyse acide. L'utilisation comme ligande du méthyl-1 cyclooctadiène-1,3 indique que la réaction de substitution par le solvant a lieu selon un processus S_N2'.

Introduction

Les complexes des diènes conjugués avec le chlorure de palladium sont très instables et se transforment spontanément en composés π -allyliques [1]. Donati et Conti [2] ont cependant obtenu les complexes PdCl₂—butadiène, stable à -40°, et PdCl₂—cyclooctadiène-1,3, qui est stable jusqu'à 110°.

A l'heure actuelle, aucun mécanisme n'est établi pour le réarrangement en

Schéma 1



solution des complexes diéniques en complexes π -allyliques. Dans le cas du cyclooctadiène-1,3, Maitlis [3] a suggéré le passage par un composé alcoxylé intermédiaire, résultant de l'action du solvant sur le complexe diénique; le composé alcoxylé subirait ensuite une réaction d'élimination. Robinson et Shaw [4] ont en effet réalisé les réactions figurant dans le schéma 1.

Pour prouver ce mécanisme, il faut montrer que le complexe PdCl_2 —cyclooctadiène-1,3 est intermédiaire dans ces réactions, examiner sa réactivité avec le méthanol et établir la possibilité de la réaction d'élimination de (I) en (II).

Résultats et discussion

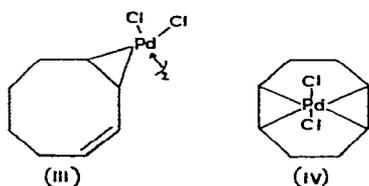
A. Complexe PdCl_2 —cyclooctadiène-1,3

Il a été rapporté [5,6] que, dans certaines conditions de concentration, le cyclooctadiène-1,3 (COD-1,3) s'isomérisé en cyclooctadiène-1,5 (COD-1,5) en présence de Pd^{II} , comme c'est le cas avec Rh^{I} [7]. Il importe donc de vérifier la formation effective du complexe PdCl_2 —COD-1,3 en s'assurant qu'il n'y a pas eu isomérisation. En fait le travail de Donati et Conti [2] est bien reproductible et le complexe (III) isolé diffère du complexe analogue [8] avec COD-1,5 (IV) par sa couleur et ses spectres IR et de RMN. De plus le complexe (III) conduit au cyclooctadiène-1,3, sans traces d'autres isomères, lorsqu'on le traite de façon à libérer le ligande organique avec les trois réactifs suivants: (a) cyanure de potassium en solution aqueuse; (b) sulfocyanure d'ammonium en solution acétonique; (c) triphénylphosphine en solution benzénique.

B. Dérivé π -allylique du cyclooctadiène-1,3

Le complexe (III) réagit à 20° avec le méthanol et conduit au même complexe (I) que celui résultant [4] de l'action de Na_2PdCl_4 sur le cyclooctadiène-1,3 en solution méthanolique à température ambiante.

Ce composé méthoxylé (I), isolé et purifié, est dissous dans du méthanol; la solution chauffée à reflux conduit à une décomposition totale et très rapide du complexe avec formation de palladium métallique. Une décomposition



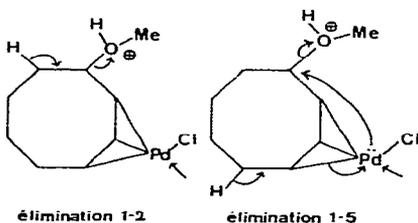
analogue, avec formation d'éthers d'énol, a été décrite par Schultz [9].

Le chauffage à reflux d'une solution méthanolique de ce même complexe (III), mais en présence cette fois d'une quantité stoechiométrique de HCl, ne conduit plus à une décomposition mais permet d'isoler, avec un rendement élevé, le composé π -allylique (II).

Le complexe $\text{PdCl}_2\text{-COD-1,3}$ est donc bien un intermédiaire dans les réactions de Robinson et Shaw [4].

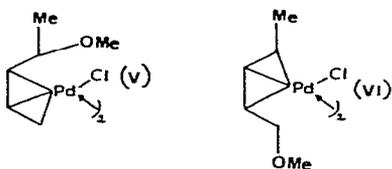
La réaction d'élimination du complexe (I) en complexe (II) a lieu sous l'action de HCl, qu'il soit déjà présent dans le milieu quand la réaction est menée en une seule étape ou qu'il y soit ajouté comme ci-dessus. Cette catalyse acide s'accorde avec la formation d'un intermédiaire protoné. Une élimination de type 1-2 est la plus plausible, mais il est également possible d'envisager un processus d'élimination 1,5 (cf. Schéma 2).

Schéma 2



Cette dernière possibilité a été rejetée par l'observation que les deux complexes π -allyliques isomères (V) et (VI) dérivant du pipérylène [10] se comportent de façon opposée lorsqu'ils sont traités par HCl dans les mêmes conditions que le complexe (I).

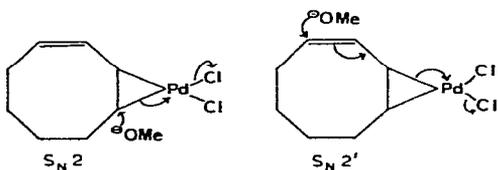
Le composé (VI) qui ne pourrait subir une réaction d'élimination du méthanol que par un processus 1,5 reste absolument inerte à l'action de HCl. Son isomère (V), qui peut réagir par élimination 1,2 est au contraire très sensible à cette action et conduit alors à un produit polymérisé non identifié.



C. Mécanisme de la méthyoxylation

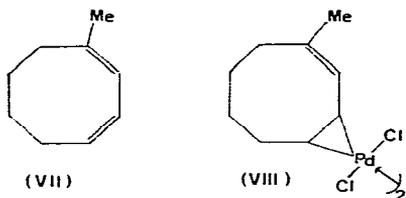
L'action du méthanol sur le complexe $\text{PdCl}_2\text{-COD-1,3}$ (III) peut se faire de deux façons: selon un mécanisme de substitution nucléophile classique [11] par attaque *trans* de type S_N2 ou par attaque *cis* sur la double liaison non complexée selon un processus S_N2' (cf. Schéma 3). On ne peut distinguer ces

Schéma 3



deux processus avec le cyclooctadiène-1,3, alors que cela est possible si une des deux doubles liaisons est substituée. Dans ce but, on a synthétisé le méthyl-1 cyclooctadiène-1,3 (VII).

Ce diène se complexé avec le chlorure de palladium par sa double liaison la moins substituée (ce qui est normalement attendu) pour conduire au complexe (VIII).



La structure de ce composé découle de ses propriétés spectrographiques. Les vibrations infrarouge à 1650 et 700 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{C})$ et $\delta(\text{C}-\text{H})$ d'une liaison éthylénique *cis* bisubstituée] n'apparaissent pas dans le spectre d'absorption de (VIII) alors que le diène (VII) les présentait; de plus (VII) et (VIII) montrent tous deux une bande d'absorption à 840 cm^{-1} [$\delta(\text{C}-\text{H})$ d'une liaison trisubstituée]. En RMN, le singulet du groupement méthyle, qui se présente à 1.75 ppm dans le diène (VII), est déblindé (2.05 ppm) dans le complexe (VIII), alors qu'on s'attendrait plutôt à un blindage [12] s'il était fixé sur une double liaison complexée.

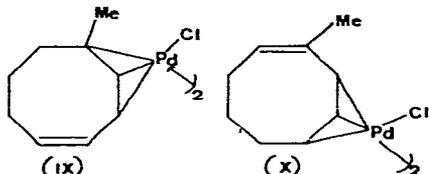
Le traitement du complexe (VIII) par une solution aqueuse de cyanure de potassium libère le diène originel (VII) accompagné de 15% d'un isomère, le méthyl-2 cyclooctadiène-1,3*.

L'action du méthanol sur le diène (VII) en présence de chlorure de palladium conduit directement au dérivé π -allylique insaturé résultant d'une attaque nucléophile du méthanol suivie d'élimination. Selon que le méthanol a attaqué le complexe suivant un processus S_N2 ou S_N2' , on peut obtenir respectivement, après élimination, les complexes (IX) ou (X).

L'examen des spectres IR et de RMN montre que c'est la structure (X) qui est correcte. Ce complexe présente dans la région des vibrations de déformation des liaisons C-H vinyliques une bande à 840 cm^{-1} (double liaison trisubstituée) mais aucune absorption vers 700 cm^{-1} (double liaison *cis* bisubstituée). Le groupement méthyle se présente en RMN à 2.1 ppm alors que pour la structure (IX), on l'attendrait vers 1.3 ppm [13].

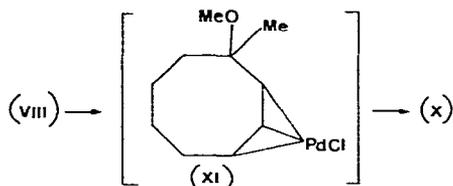
Ces résultats s'interprètent par la suite de réactions du Schéma 4.

Le complexe (XI) résultant de la substitution de (VIII) par le méthanol



* Le comportement du méthyl-2 cyclooctadiène-1,3 est actuellement en cours d'étude: il se complexé plus difficilement et conduit à des produits très différentes de ceux obtenus à partir du diène (VII).

Schéma 4



n'a pu être isolé, la réaction d'élimination du méthanol en milieu acide étant grandement facilitée par la nature tertiaire de l'atome de carbone auquel est lié l'oxygène.

Un tel processus $S_N 2'$, bien connu en chimie organique, ne semble pas déjà avoir été rencontré en chimie organométallique. Il explique en partie la réactivité supérieure vis-à-vis du méthanol du ligande COD-1,3 par rapport à COD-1,5 dans lequel les deux doubles liaisons sont complexées ($PdCl_2$ -COD-1,5 ne réagit avec CH_3OH qu'en présence de base [8]). Il serait cependant aléatoire d'extrapoler littéralement ces résultats à la formation des dérivés π -allyliques dans la série du butadiène-1,3 pour deux raisons: (i) le cyclooctadiène-1,3 ne présente qu'une conjugaison amoindrie de ses deux doubles liaisons qui ne sont pas coplanaires [14]; (ii) la grande stéréospécificité observée avec des hexadiènes-2,4 [15] implique que les deux doubles liaisons puissent se complexer toutes deux au palladium. Ces deux faits, ainsi que les présents résultats, expliquent les différences de mécanismes réactionnels pour la formation des dérivés π -allyliques à partir du butadiène-1,3 ou à partir du cyclooctadiène-1,3.

Partie expérimentale

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 225; seules quelques bandes d'absorption sont données pour chaque composé. Les spectres de RMN ont été effectués sur un appareil Jeol-C-60-HL, les fréquences δ sont données en ppm, le tétraméthylsilane servant de référence interne.

*Di- μ -chlorodichlorobis(dihapto-1,2 cyclooctadiène-1,3)dipalladium (III)**

On dissout 0.6 g (1.6 mmol) de dibenzonitriledichloropalladium dans 50 ml de benzène anhydre et ajoute 1 ml de cyclooctadiène-1,3. Après 20 h à température ambiante, on ajoute 30 ml de pentane et laisse à -10° . Les cristaux marron foncé obtenus sont filtrés et lavés avec du pentane. Rendement 0.165 g (37%). (Analyse: trouvé: C, 33.48; H, 4.07; Cl, 24.20. $C_{16}H_{24}Pd_2Cl_4$ calc.: C, 33.65; H, 4.20; Cl, 24.84%) IR (KBr): 1625 F et 685 F cm^{-1} (double liaison libre). RMN ($CDCl_3$): massif des protons éthyléniques à 5.85 ppm. Décomposition du complexe (III): traitement avec les trois réactifs suivants: (a) deux équivalents de triphénylphosphine en solution benzénique: cristallisation de $[(C_6H_5)_3P]_2PdCl_2$; (b) solution aqueuse de KCN et extraction à l'éther; (c) solution aqueuse de NH_4SCN : cristallisation de $[(SCN)_2PdCl_2](NH_4)_2$. Dans tous les cas, la chromatographie en phase vapeur ne révèle dans la phase organique

*Ce mode opératoire découle d'une indication très succincte [2].

que la présence de cyclooctadiène-1,3 sans trace de cyclooctadiène-1,5.

Di- μ -chlorobis(méthoxy-1 trihapto-2,3,4 cyclooctényl)dipalladium (I)

Le complexe (III) (0.125 g, 0.22 mmol) est dissous dans 30 ml de méthanol; après 40 h à 20°, le solvant est évaporé sous vide. Le solide jaune obtenu (0.075 g) est identique (analyse élémentaire, IR et RMN) au complexe décrit [4] (rendement 60%).

Di- μ -chlorobis(trihapto-3,4,5 cyclooctadiényl-1,3)dipalladium (II)

On dissout 0.355 g (0.6 mmol) du complexe (I) dans 20 ml de méthanol et y ajoute 1.7 ml d'une solution méthanolique 0.7 M de HCl. On chauffe à reflux et la couleur de la solution s'assombrit. Après 2 h de chauffage, on laisse refroidir cette solution dans laquelle cristallise un solide jaune (0.262 g) identique (analyse élémentaire, RMN et IR) au complexe décrit [4] (rendement 81%).

Cyclooctène-3 one-1 et cyclooctène-2 one-1

On chauffe à reflux pendant 1 h, 20 g (0.1 mol) de bromo-2 cyclooctanone* en solution dans 100 ml de *N,N*-diméthylacétamide en présence de 10 g de CaCO₃. Après lavage à l'eau et extraction à l'éther on obtient 7 g d'un mélange de cycloocténone-2 et de cycloocténone-3 (proportions respectives: 25 et 75%). Les deux cétones sont séparées par chromatographie sur gel de silice (éluant: éther éthylique à 4% dans l'éther de pétrole). Les caractéristiques spectrales (UV, IR et RMN) sont identiques à celles rapportées par ailleurs [17,18].

Méthyl-1 cyclooctène-3 ol-1

A une solution étherée d'iodure de méthylmagnésium, préparée par action de 10 g (70 mmol) d'iodure de méthyle sur 1.6 g de magnésium, on ajoute 6 g (48 mmol) de cyclooctène-3 one-1. Après une nuit d'agitation à 20°, le dépouillement habituel conduit à 5.1 g (rendement: 76%) de méthyl-1 cyclooctène-3 ol-1 distillé. Eb. 102°/18 mmHg, n_D^{21} 1.4930. (Analyse: trouvé: C, 76.76; H, 11.28. C₉H₁₆O calc.: C, 77.14; H, 11.43%) IR (CCl₄): 3580 F, 3010 F et 690 F cm⁻¹. RMN (CCl₄): multiplets à 5.6 (2H), 2.1 (5H), 1.5 (6H) et singulet à 1.1 (3H) ppm.

Méthyl-1 cyclooctadiène-1,3 (VII)

On chauffe à reflux pendant 1 h, dans un appareil de Dean - Stark, 1,2g (8.5 mmol) de méthyl-1 cyclooctène-3 ol-1 dissous dans 40 ml de benzène, en présence de 0.05 g d'acide *para*-toluènesulfonique. Après lavage à l'eau et extraction à l'éther, on distille 0.4 g (rendement: 42%) de méthyl-1 cyclooctadiène-1,3. Eb. 150 - 155°, n_D^{21} 1.4919. (Analyse: trouvé: C, 88.50; H, 11.35. C₉H₁₄ calc.: C, 88.45; H, 11.55%) IR (CCl₄): 1650 m, 835 F et 700 F F cm⁻¹. RMN (CCl₄): multiplets à 5.5 (3H), 2.0 (3H) et 1.5 (5H); singulet à 1.75 ppm (3H). UV (EtOH): λ_{max} 230 nm, ϵ 7000. Chromatographie en phase

* Obtenue par bromation en milieu acide acétique tamponné de l'acétate d'énol de la cyclooctanone [16].

vapeur: présence (13%) d'un isomère, le méthyl-2 cyclooctadiène-1,3, identifié par comparaison avec un échantillon préparé de la façon suivante.

Méthyl-2 cyclooctadiène-1,3

Le méthyl-1 cyclooctène-2 ol-1 est préparé selon le même mode opératoire que celui donné ci-dessus pour le méthyl-1 cyclooctène-3 ol-1. Rendement en alcool distillé: 63%. Eb. 98°/18 mmHg, n_D^{25} 1.4905. (Analyse: trouvé: C., 77.12; H, 11.32. $C_9H_{16}O$ calc.: C, 77.14; H, 11.43%) IR (CCl_4) 3490 F et 3015 $m\text{ cm}^{-1}$. RMN (CCl_4): multiplet à 5.5 (2H) et singulets à 2.7 (1H) et 1.1 (3H) ppm, entre autres bandes.

Le méthyl-2 cyclooctadiène-1,3 est obtenue par deshydratation de l'alcool ci-dessus au moyen d'acide *para*-toluènesulfonique (vide supra). Eb. 160°, n_D^{21} 1.4853. (Analyse: trouvé: C, 88.50; H, 11.35. C_9H_{14} calc.: C, 88.45; H, 11.55%.) IR (CCl_4): 1650 F, 835 m et 690 FF cm^{-1} . RMN (CCl_4): multiplets à 5.3 (3H), 2.0 (3H) et 1.4 (5H); singulet à 1.70 ppm (3H). UV (EtO*i*): λ_{max} 228 nm, ϵ 5430.

Di- μ -chlorodichlorobis(dihapto-1,2 méthyl-4 cyclooctadiène-1,3)dipalladium (VIII)

Une solution de 0.3 g (0.78 mmol) de dibenzonitriledichloropalladium et de 0.16 g (1.3 mmol) de méthyl-1 cyclooctadiène-1,3 (VII) dans 30 ml de benzène est laissée à 20° pendant 48 h. Après évaporation sous vide, on recristallise le solide dans 20 ml de toluène et 60 ml de pentane. Le complexe cristallise sous forme d'une poudre microcristalline orange; rendement 0.080 g (35%). Les eaux-mères de cristallisation, non traitées, contiennent du dibenzonitriledichloropalladium n'ayant pas réagi. (Analyse: trouvé: C, 35.96; H, 4.61; Cl, 23.33. $C_{18}H_{28}Pd_2Cl_4$ calc.: C, 36.09; H, 4.71; Cl, 23.68%.) IR (KBr): 1450 FF et 840 FF cm^{-1} . RMN ($CDCl_3$): multiplets à 5.0 (3H) et entre 1.0 et 2.2 ppm; singulet (3H) à 2.05 ppm.

Di- μ -chlorobis(trihapto-3,4,5 méthyl-2 cyclooctadiényl-1,3)dipalladium (X)

On laisse pendant 20 h à 20° une solution de 0.3 g (1.3 mmol) de chloropalladate de sodium et 0.20 g (1.6 mmol) de méthyl-1 cyclooctadiène-1,3 (VII) dans 20 ml de méthanol. Le précipité jaune pâle obtenu alors est essoré et séché; rendement 0.065 g (17%). (Analyse: trouvé: C, 40.82; H, 4.79; Cl, 13.39. $C_{18}H_{26}Pd_2Cl_2$ calc.: C, 41.10; H, 4.98; Cl, 13.48%.) IR (KBr): 840 cm^{-1} FF. RMN ($CDCl_3$): multiplets à 4.7 - 5.5 (4H) et 1.5 - 2.0 (6H); singulet (3H) à 2.1 ppm.

Remerciements

Les auteurs remercient le Dr. Michel Allard pour d'intéressantes discussions et M. Dominique Vacogne pour la préparation des dérivés du pipérylène.

Bibliographie

- 1 F.R. Hartley, *Chem. Rev.*, 69 (1969) 799.
- 2 M. Donati et F. Conti, *Tetrahedron Lett.*, (1966) 1219.
- 3 P.M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium*, Academic Press, New York, 1971, vol. 1, p. 166.

- 4 S.D. Robinson et B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (1964) 5002.
- 5 H.A. Tahyim et A. Vassilian, *Chem. Commun.*, (1970) 630.
- 6 H. Frey, E. Kuljian et J. Viebrock, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1499.
- 7 R.E. Rinehart et J.C. Lassky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2516.
- 8 J. Chatt, L.M. Vallarino et L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1957) 3413.
- 9 R.G. Schultz, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 435.
- 10 J.M. Rowe et D.A. White, *J. Chem. Soc., A*, (1967) 1451.
- 11 Référence 3, p. 74.
- 12 R.G. Kidd et M. Tsutsui (ed.), *Characterization of organometallic compounds*, Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 392; cf. aussi R.G. Salomon et J.K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 1889.
- 13 H.C. Volger, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 87 (1968) 225.
- 14 E.A. Braude, *Chem. Ind. (London)*, (1954) 1557.
- 15 J. Lukas, P.W. Van Leeuwen, H.C. Volger et A.P. Kouwenhoven, *J. Organometal. Chem.*, 47 (1973) 153.
- 16 N.J. Leonard et F.H. Owens, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 6039.
- 17 L.A. Paquette et R.F. Eizember, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 6205.
- 18 N. Heap et G.H. Whitham, *J. Chem. Soc., B*, (1966) 164.