

## Preliminary communication

### RÉACTIONS DE CARBONYLATION

#### I. ISOLEMENT D'INTERMÉDIAIRES DANS LES RÉACTIONS DE POLY-FONCTIONALISATION DU CYCLOOCTADIÈNE-1,5

H. HEMMER, J. RAMBAUD et I. TKATCHENKO\*

*Centre de Recherches de Lacq, SNPA, BP 34, Lacq 64170 - Artix (France)*

(Reçu le 5 juillet 1975)

#### Summary

Acylpalladium(II) complexes resulting from the "carbonylation" of the products of attack by ammonia, benzylamine and phthalimide on dichloro-( $\eta^4$ -cyclooctadiene)palladium are isolated and characterized. The formation of bicyclic nonenones are tentatively explained on steric grounds. The *trans* addition of the phthalimido group is demonstrated.

L'attaque nucléophile des amines sur les doubles liaisons activées par coordination à un ion Pt(II) ou Pd(II), analogue à l'attaque nucléophile de certains alcools [1], est maintenant bien connue [2,3]. Dans le cas du cyclooctadiène-1,5, des complexes du type I peuvent être isolés, complexes dont le degré d'association dépend de la nature des substituants  $R^1$ ,  $R^2$  [4].

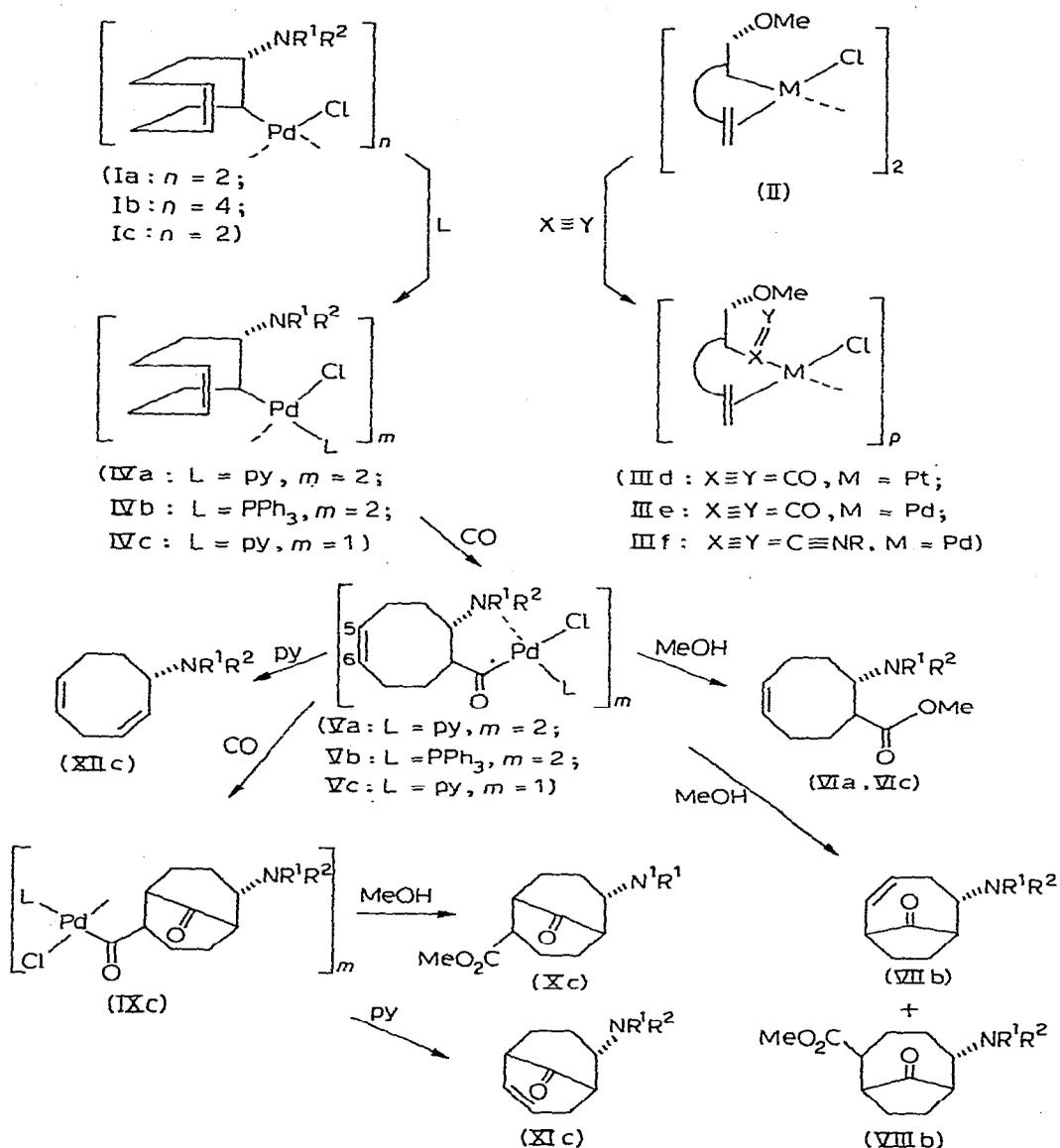
La réaction de "carbonylation" en milieu méthanolique de composés du type II fournit des  $\beta$ -alcoxyesters [5-7]. Dans le cas du platine(II), des complexes acyles III<sub>d</sub> ont été mis en évidence en solution [8]. Carturan et al. [9] ont isolé et caractérisé des complexes du type III<sub>f</sub> dans le cas de la réaction des complexes II ( $M \approx Pd$ ) avec les isonitriles dont le comportement est semblable au monoxyde de carbone. En outre, Hegedus et Siirala-Hansen [10] ont récemment montré la possibilité d'isoler des complexes acyles du palladium(II) par "carbonylation" de complexes alkyles du palladium(II) du type  $R'_2 \overline{NCHRCH_2}Pd(Cl)(R'_2NH)$ . L'obtention de complexes du type III<sub>e</sub> était donc possible et nous rapportons ici leur isolement au départ des composés Ia-Ic et leur caractérisation.

En présence de monoxyde de carbone et en milieu aprotique, ces composés, dimères ou tétramères, se décomposent, après coordination du monoxyde de carbone et dissociation des ponts di- $\mu$ -chloro, pour fournir plusieurs produits parmi lesquels on a identifié le cyclooctadiène-1,5 et des isocyanates.

En milieu protique (méthanol), seul le composé Ic conduit à une réaction simple avec la formation sélective de l'ester VIc.

\* Adresser la correspondance à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, 39, bd du 11 novembre 1918, Villeurbanne 69626 (France).

a:  $R^1 = R^2 = H$ ; b:  $R^1 = H$ ;  $R^2 = CH_2Ph$ ; c:  $R^1 R^2 = N(CO)_2 C_6H_4$



Si ces ponts di- $\mu$ -chloro sont rompus au préalable par des ligandes triphénylphosphine ou pyridine (IVa-IVc), l'action du monoxyde de carbone en milieu aprotique sur les produits obtenus conduit à des complexes acyles résultant formellement de l'insertion de CO dans la liaison  $\sigma(Pd-C)$ .

La présence de l'enchaînement PdCOR est confirmée par les données de l'IR (Tableau 1), de la spectrométrie de masse et par différentes réactions qui se produisent même lors de l'action du monoxyde de carbone sur IVa-IVc.

TABLEAU 1

VIBRATIONS  $\nu(\text{CO})$  DES DIFFÉRENTS COMPOSÉS (SUSPENSION DANS LE NUJOL)

Produit	$\nu[(\text{Pd})\text{CO}]$	$\nu[(\text{Pd})\text{CO}(\text{R})]$	$\nu(\text{CO})$
Ib + CO/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2080	1640 <sup>a</sup>	
Va		1680	
Vb		1680	
Vc		1670	1760, 1710
VIa			1735
VIc			1760, 1735, 1710
VIIb			1745
VIIIb			1745
IXc			1760, 1710, 1700
Xc			1760, 1735, 1710, 1700
XIc			1760, 1710, 1700
XIIc			1760, 1700

<sup>a</sup> En solution dans le dichlorométhane.

Ainsi, le complexe IVa, en présence de méthanol conduit à VIa. Par contre, le composé Vb, en présence de méthanol conduit aux cétones VIIb et VIIIb (traces); en présence de pyridine, seule la cétone VIIb est obtenue. Le produit Vc présente un comportement plus complexe et se révèle être en fait un mélange de deux produits Vc et IXc. La réaction avec le méthanol en présence de méthylate de sodium fournit deux produits, VIc, Xc, dont les proportions relatives dépendent de la durée de la réaction de "carbonylation". La présence des deux complexes acyles Vc, IXc est confirmée par l'action de la pyridine qui mène aux composés formés par l'élimination de "HPd(CO)(py)Cl".

La formation d'un squelette bicyclononanique résulte formellement de l'addition intramoléculaire de la liaison palladium—acyle à la double liaison restante. Elle s'effectue présentement dans des conditions beaucoup plus douces que la formation de la bicyclo [3.3.1] nonène-2-one-9 à partir du cyclooctadiène-1,5, qui est décrite pour se faire à 120° C sous une pression de 1000 bars de monoxyde de carbone [11]. Ces comportements différents pourraient être provoqués par l'intervention d'un facteur stérique, lié à la nature du groupe NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> et facilitant l'addition intramoléculaire.

L'encombrement stérique au niveau du groupement acyle est dû à la présence d'une interaction *gauche* entre le groupement NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> et l'ensemble L<sub>3</sub>PdCO (L<sub>3</sub> = Cl, py ou PPh<sub>3</sub>, double liaison). L'interaction entre le centre de coordination et ses ligandes et les substituants R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> peut amener une répulsion entre NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> et L<sub>3</sub>PdCO - qui se traduira par (a) une plus grande tendance des deux groupements à se placer en positions *trans*-antiparallèles qui favorise donc la formation d'une bicyclononénone (cas de NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> = HNCH<sub>2</sub>Ph, N(CO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), et (b) éventuellement, un départ de PdL<sub>3</sub> vers C(6) plutôt que vers C(5) et un masquage plus important du groupement CO: ce cas extrême se présente pour NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup> = NHCH<sub>2</sub>Ph.

La réaction de formation de Ia-Ic est admise comme résultant d'une addition *trans* [12]. La rétention de configuration lors de la migration du groupement alcoyle sur le ligande carbonyle a été démontrée dans plusieurs cas [13] et notamment celui du palladium [6]. Pour XIc, une telle configuration est compatible avec une constante de couplage <sup>3</sup>J = 12 Hz pour les protons portés par

**C(1) et C(3).** Ce couplage correspond à un angle dièdre HCCH voisin de 0° si la conformation du cyclohexane portant le groupement phtalimido est bateau. Une telle éventualité est raisonnable, car les protons portés par C(3) sont déblindés ( $\delta = 1.9$  ppm) et certaines fragmentations en spectrométrie de masse nécessitent le transfert d'un hydrogène en C(3) sur le groupement carbonyle.

### Remerciements

Nous remercions la Direction de la S.N.P.A. de nous avoir permis d'entreprendre ce travail et de le publier. Nous tenons à remercier Prof. J. Levisalles pour de nombreuses discussions et le Dr. R. Jacques pour son aide amicale dans l'interprétation des spectres de masse.

### Bibliographie

- 1 J. Chatt, L.M. Vallarino et L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1957) 2496.
- 2 R. Palumbo, A. de Renzi, A. Panunzi et G. Paiaro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3874.
- 3 B. Akermark, J.E. Backvall, L.S. Hegedus, K. Siirala-Hansen et K. Sjöberg, *J. Organometal. Chem.*, 72 (1974) 127.
- 4 C. Agami, J. Levisalles et F. Rose-Munch, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) C17, M. Maurie et H. Hemmer, Résultats non publiés.
- 5 J.K. Stille et L.F. Hines, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1798.
- 6 L.F. Hines et J.K. Stille, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 485.
- 7 G. Carturan, M. Graziani et U. Belluco, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2509.
- 8 G. Carturan, M. Graziani, R. Ros et U. Belluco, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1972) 262.
- 9 G. Carturan, R. Zanella, M. Graziani et U. Belluco, *J. Organometal. Chem.*, 82 (1974) 421.
- 10 L.S. Hegedus et K. Siirala-Hansen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1185.
- 11 S. Brewis et R.P. Hughes, *Chem. Comm.*, (1966) 6.
- 12 B. Akermark, J.E. Backvall, K. Siirala-Hansen, K. Sjöberg et K. Zetterberg, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 1363 et réfs. cit.
- 13 A. Wojcicki, *Adv. Organometal. Chem.*, 11 (1973) 88.
- 14 J. Rambaud et I. Tkatchenko, Résultats non publiés.