

Preliminary communication

Préparation et réactions d'un composé π -allylique du cyclooctadiène-1,5, le di- μ -chloro-bis(*trihapto*-1,2,3 cyclooctadiényl-1,5)palladium*

CLAUDE AGAMI, JACQUES LEVISALLES et FRANCOISE ROSE-MUNCH

Laboratoire de Chimie organique**[†], Université de Paris VI, 11, quai Saint-Bernard, Paris Sème (France)

(Reçu le 3 janvier 1972)

L'action de bases minérales¹ (Na_2CO_3 , Na_2HPO_4) ou du diméthylformamide² sur des complexes alcène-palladium(II) permet d'obtenir, par départ d'un proton en α de la double liaison, le complexe π -allylique correspondant.

Aucune réaction de ce type ne parait avoir été décrite pour les complexes diéniques du palladium, sauf par Takahashi et Tsuji³, qui, en traitant le dicyclopentadiène dichloro palladium par le carbonate de sodium, obtiennent un composé mal défini pour lequel ils proposent, avec quelques réserves, une structure π -allylique. Dans la présente communication, on décrit la préparation d'un complexe π -allylique issu du cyclooctadiène-1,5.

La triéthylamine réagit sur une quantité équimoléculaire de cyclooctadiène-1,5 dichloro palladium⁴ (CODPdCl_2) dans le chlorure de méthylène, à 0° et sous atmosphère d'azote. Par évaporation du solvant, lavage à l'eau du solide obtenu***, et séchage du résidu, on obtient avec un rendement de 87%, un produit, auquel est attribuée la structure I pour les raisons suivantes:

L'analyse élémentaire (trouvé: C, 38.62; H, 4.29; Cl, 13.92. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{Pd}_2$ calc. C, 38.59; H, 4.42; Cl, 14.24%) et la masse moléculaire déterminée par tonométrie dans le benzène**** (trouvé 486 ± 20 ; calc. 496) sont en accord avec la formule proposée. La double liaison non complexée apparait en IR à 690 cm^{-1} (pastille de KBr) et en Raman à 1661 cm^{-1} (dans le benzène).

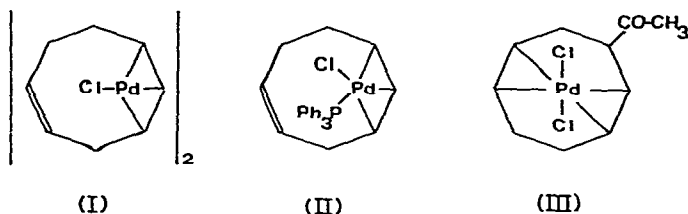
Le composé I est stable à l'air et soluble dans le benzène et le chlorure de méthylène. Il réagit à 0° en solution benzénique avec le chlorure d'hydrogène pour redonner COD PdCl_2 (rdt. 46%). Avec la triphénylphosphine, I réagit (24 h à température ordinaire) en donnant le composé II qui peut être recristallisé dans le mélange benzène-pentane (rdt. 60%). La masse moléculaire (trouvé 522 ± 15 ; calc. 511) et l'analyse

*Travail ayant bénéficié du soutien financier de la DGRST.

**Equipe de Recherche associée au CNRS.

***La solution aqueuse, par évaporation, fournit le chlorure de triéthylammonium.

****Les auteurs remercient M. Dormé, pour les analyses élémentaires et Mme Jozéfowicz (Nancy) pour les déterminations de masse moléculaire.

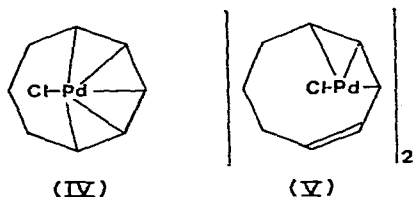


élémentaire de II (trouvé: C, 60.67; H, 5.41; Cl, 6.94; P, 6.37. $C_{26}H_{26}PdClP$ calc.: C, 61.08; H, 5.13; Cl, 6.94; P, 5.98%) satisfait à la structure proposée. Cette coupure est en accord avec les résultats analogues⁵ obtenus avec le chlorure de π -allyl-palladium dimère.

Le chlorure d'acétyle fraîchement distillé (2 équivalents) dans le benzène, réagit (48 h, 20°) sur le composé I (1 équivalent) en donnant après filtration une solution qui, additionnée de pentane, fournit un précipité orange (rdt. 26%). La masse moléculaire (trouvé 319 ± 5 ; calc. 327), l'analyse élémentaire (trouvé: C, 36.45; H, 4.36; Cl, 21.45. $C_{10}H_{14}PdCl_2O$ calc. C, 36.67; H, 4.31; Cl, 21.65%) et le spectre IR (bande à 1710 cm^{-1}) sont en accord avec la structure III pour le précipité orange.

On peut noter que le composé I est différent des produits isomères préparés à partir du cyclooctadiène-1,3 par Robinson et Shaw⁶ ($PdCl_4Na_2$ dans le méthanol) et par Rinehart⁷ ($PdCl_2$ dans l'éthanol), et auxquels avaient été attribuées respectivement les structures IV⁶ et V⁷. Ces deux produits ont été repréparés dans le présent travail: ils sont identiques entre eux, mais différents de I. La présence dans leur spectre Raman d'une bande à 1662 cm^{-1} indique que la formule V doit être préférée à la formule IV.

Les autres réactions du composé I sont actuellement à l'étude.



BIBLIOGRAPHIE

- 1 A.D. Ketley et J. Braatz, *Chem. Commun.*, (1968) 169.
- 2 D. Morelli, R. Ugo, F. Conti et M. Donati, *Chem. Commun.*, (1967) 801.
- 3 H. Takahashi et J. Tsuji, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 2387.
- 4 J. Chatt, L.M. Vallarino et L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, (1957) 3413.
- 5 L.A. Leites, V.T. Aleksanyan, S.S. Bukalov et A.Z. Rubezhov, *Chem. Commun.*, (1971) 265.
- 6 S.D. Robinson et B.L. Shaw, *J. Chem. Soc.*, (1964) 5002.
- 7 R.E. Rinehart, *Brevet Canadien*, No. 807679, 1966.