

ORIENTATION DE LA PALLADATION DU NOYAU NAPHTALENIQUE DANS LES α ET β DIMETHYLAMINOMETHYL NAPHTALENES

M. JULIA, M. DUTEIL et J.Y. LALLEMAND

Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, 75 - Paris Ve (France)

(Reçu le 11 juin 1975)

Summary

The palladation of 1-dimethylaminomethylnaphthalene takes place only on the 2-position, whereas its lithiation does mainly on the 8-position. The palladation of the 2-isomer occurs on the 1- and 3-position (66/33).

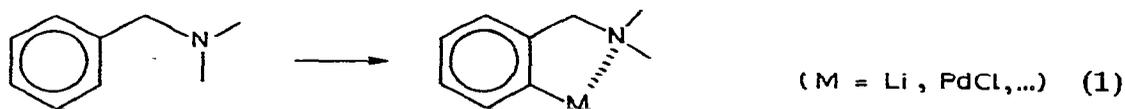
The reaction of the palladium complex of 1-dimethylaminomethylnaphthalene with ethyl acrylate is examined.

Résumé

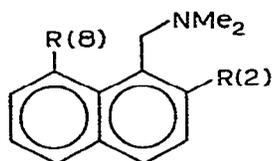
La palladation du diméthylaminométhyl-1 naphthalène s'effectue seulement en 2, alors que la lithiation se fait principalement en 8. La palladation de l'isomère-2 se fait en 1 et en 3 (66/33).

La réaction du complexe palladié du diméthylaminométhyl-1 naphthalène avec l'acrylate d'éthyle est étudiée.

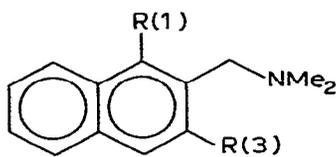
La métallation des noyaux aromatiques est grandement facilitée par la présence de ligands intramoléculaires [1], favorisant, le plus souvent, une attaque en position *ortho* du ligand. C'est ainsi que la *N,N*-diméthylbenzylamine est facilement lithiée [2] et palladiée [3] en position *ortho*. La coordination du métal est alors assurée par formation d'un système à cinq éléments (éqn. 1). Le diméthylaminométhyl-1 naphthalène I ($R(2) = R(8) = H$) est par contre lithié



principalement en 8 (90%) plutôt qu'en 2 (10%) [4]. Dans le diméthylaminométhyl-2 naphthalène II ($R(1) = R(3) = H$), les positions 1 (45%) et 3 (55%) sont pratiquement équivalentes.



(I)



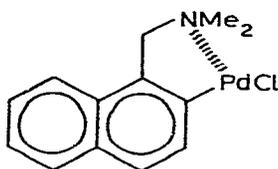
(II)

La palladation de dérivés naphthaléniques n'a été étudiée que dans le cas du diméthylamino-1 naphthalène [3], où les auteurs attribuent au palladium la position 8 qui correspond à une coordination par un système à cinq éléments.

Pour utiliser les possibilités réactionnelles des arylpalladiens nous avons étudié la palladation des composés naphthaléniques I ($R(2) = R(8) = H$) et II ($R(1) = R(3) = H$).

I.1. Quand on traite l'amine I ($R(2) = R(8) = H$) par le tétrachloropalladate de potassium dans le méthanol d'après Cope et Friedrich [3] on obtient, après récrystallisation dans le benzène, un produit cristallisé jaune, unique (RMN ^{13}C). L'analyse ($C_{13}H_{14}ClNPd$) et le spectre RMN du proton montrent qu'il s'agit d'un produit monopalladié sur le noyau aromatique.

I.2. La position de métalation a été déterminée en remplaçant le métal par du deutérium (réduction par $LiAlD_4$ [5]). Le spectre de RMN 1H du produit obtenu montre que le proton H(8) fortement déplacé dans le spectre de I ($R(2) = R(8) = H$) à cause de l'effet *péri* [6] n'a pas été affecté (Fig. 1a et 1c). Si l'on admet que la palladation de I ($R(2) = R(8) = H$) ne peut avoir lieu qu'en 2 ou en 8, on doit conclure qu'elle a eu lieu uniquement en 2:



(I)

($R(2) = PdCl, R(8) = H$)

Le produit de lithiation de I ($R(2) = R(8) = H$) selon Hauser, hydrolysé par l'eau lourde, conduit ainsi à un mélange du produit de départ I ($R(2) = R(8) = H$)* et des deux produits deutériés I ($R(2) = D, R(8) = H$) et I ($R(2) = H, R(8) = D$). Les proportions ont été évaluées sur les spectres RMN 1H par calcul sur l'intégration du spectre du mélange (Fig. 1b) et sur celle que l'on obtiendrait pour chacun des trois produits purs. Elles correspondent sensiblement aux proportions de la métalation elle-même (88% en 8 et 12% en 2) [4].

Il est à noter enfin que le spectre RMN 1H de I ($R(2) = PdCl, R(8) = H$) (Fig. 1d) ne montre pas l'existence d'un effet *péri* sur le proton H(8) probablement en raison de la complexation du palladium par l'azote.

I.3. Les spectres de RMN ^{13}C du produit de départ I ($R(2) = R(8) = H$), des produits obtenus par deutération à $LiAlD_4$ du dérivé palladié et par hydrolyse à

* Nous avons travaillé dans des conditions où Gay et Hauser [4] retrouvaient 47% du produit de départ I ($R(2) = R(8) = H$).

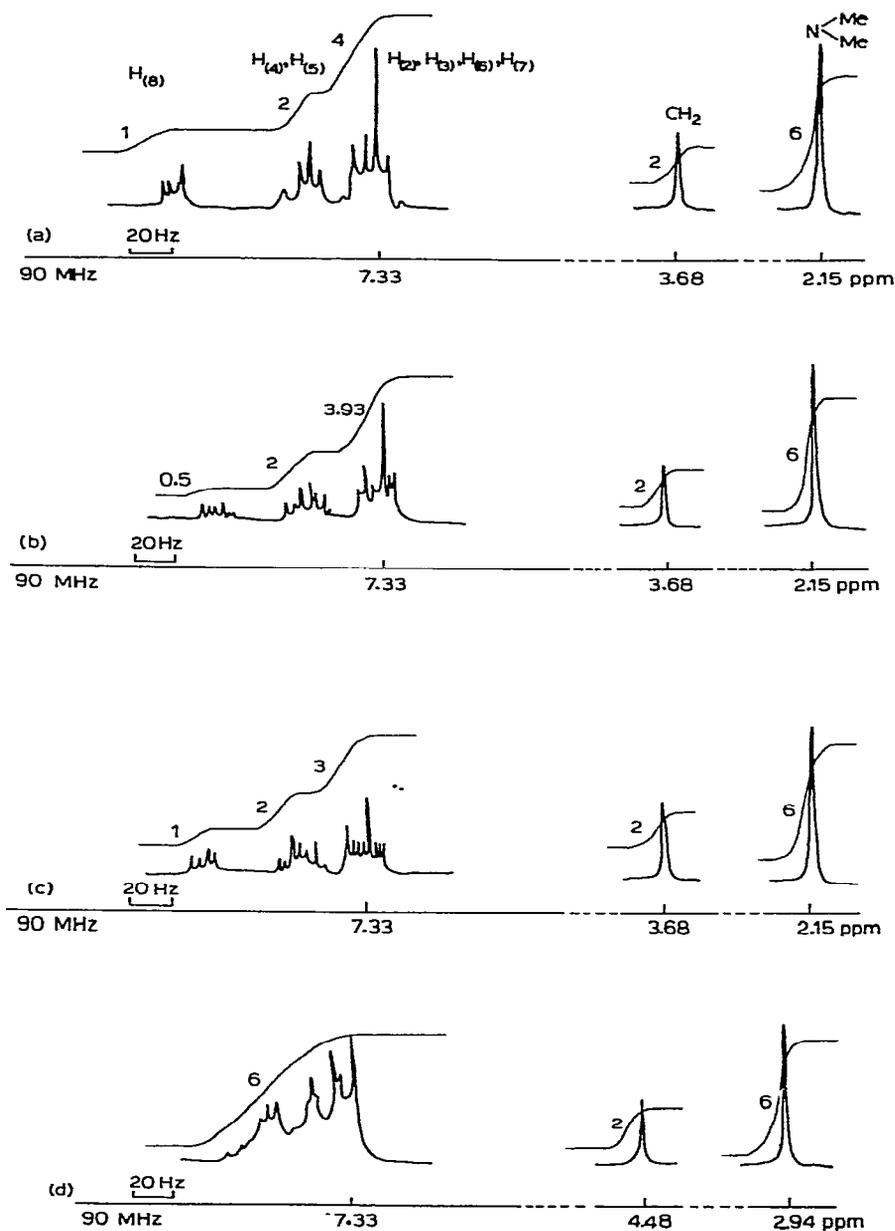


Fig. 1. Spectres RMN ^1H des produits I: (a) I ($\text{R}(2) = \text{R}(8) = \text{H}$); (b) I ($\text{R}(2) = \text{R}(3) = \text{H}$) après traitement par $n\text{-BuLi}$ puis D_2O : I ($\text{R}(2) = \text{R}(8) = \text{H}$), 43%; I ($\text{R}(2) = \text{D}$, $\text{R}(8) = \text{H}$), 7%; I ($\text{R}(2) = \text{H}$, $\text{R}(8) = \text{D}$), 50%; (c) I ($\text{R}(2) = \text{R}(8) = \text{H}$) après traitement par K_2PdCl_4 puis LiAlD_4 : I ($\text{R}(2) = \text{D}$, $\text{R}(8) = \text{H}$); (d) I ($\text{R}(2) = \text{PdCl}$, $\text{R}(8) = \text{H}$). Les spectres a, b, c ont été faits dans CD_3COCD_3 , le spectre d dans CD_3SOCD_3 . Le TMS est pris pour référence. Les proportions de deutériation ont été calculées en prenant comme référence interne les pics des protons $\text{H}(4)$ et $\text{H}(5)$ et en étudiant l'intégration du proton $\text{H}(8)$ d'une part et du massif des protons $\text{H}(2)$, $\text{H}(3)$, $\text{H}(6)$, $\text{H}(7)$ d'autre part où seule l'intégration de $\text{H}(2)$ peut varier. La précision de la mesure est d'environ 10%.

l'eau lourde des dérivés lithiés selon Hauser ont été enregistrés (Fig. 2a, 2b, 2c)*.

La comparaison des spectres a et b montre que le pic G présent dans le produit de départ disparaît dans le spectre b de I (R(2) = D, R(8) = H). Ce résultat s'interprète en attribuant G au carbone 2 qui porte un deutérium.

Le spectre c est le spectre d'un mélange contenant essentiellement (I, R(2) = R(8) = H) et (I, R(2) = H, R(8) = D) dans des proportions sensiblement égales. On voit que le pic L du spectre c (Hauser + D₂O) a une intensité moitié de celle qu'il a dans le spectre a. Cela s'interprète en attribuant le pic au carbone 8 de I (R(2) = R(8) = H) qui constitue 43% du mélange d'après le spectre ¹H. Par ailleurs les pics C et H sont dédoublés. On l'explique en attribuant les pics déplacés à champs forts aux deux carbones voisins du carbone portant l'atome de deutérium dans I (R(2) = H, R(8) = D) (effet isotopique) [12]. Les pics A, B et C étant les pics des carbones quaternaires on peut ainsi attribuer D au carbone 8a et H au carbone 7. La même observation sur le spectre b permet d'attribuer le pic A au carbone 1 et le pic K au carbone 3. Il en résulte que l'on peut attribuer B au carbone 4a. Ces attributions sont en accord avec les résultats de Wells, Arnold et Doddrell [11] sur le méthyl-1 naphthalène. Par analogie avec ces mesures nous pensons pouvoir attribuer les pics E, F et J aux carbones 5, 4 et 6.

Enfin le spectre de RMN ¹³C de I (R(2) = PdCl, R(8) = H) dans le DMSO-d₆ (référence TMS) montre des pics à 51.5 ppm (NMe₂), 70.0 ppm (CH₂N), 9 pics de 122.8 à 141.8 ppm et un pic large (100 Hz à 22.63 MHz) à 146.3 ppm. Ce

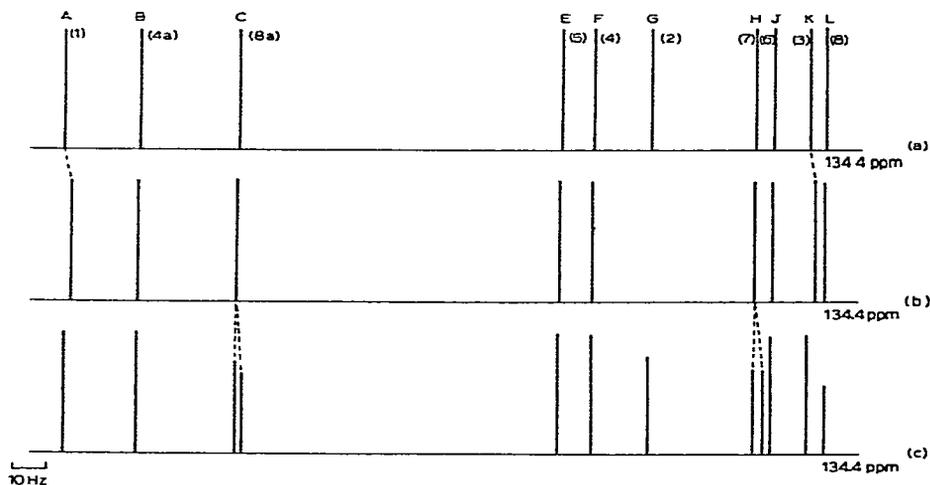


Fig. 2. Le spectre RMN ¹³C des produits I: (a) I (R(2) = R(8) = H); (b) I (R(2) = D, R(8) = H); (c) I (R(2) = R(8) = H) après traitement par n-BuLi puis D₂O. Les spectres ont été pris à 22.63 MHz, dans CDCl₃. Les déplacements chimiques sont donnés par rapport au TMS.

* Sur un spectrographe fonctionnant par impulsion et transformation de Fourier, en utilisant des impulsions assez courtes et un délai suffisamment long entre deux impulsions, on peut utiliser quantitativement les résultats d'intégrations effectuées sur les pics des atomes de carbone portant le même nombre d'atomes d'hydrogène. Les spectres de RMN ¹H et ¹³C ont été enregistrés sur un appareil WH90 Bruker fonctionnant par impulsions et transformation de Fourier. Nous remercions Melle V. Michon qui a contribué à la bonne réalisation de ces spectres.

dernier pic peut être attribué à l'atome qui porte le métal. Un phénomène analogue a été observé dans le spectre de RMN ^{13}C du complexe palladié de la benzyldiméthylamine [10].

I.4. Le composé I ($\text{R}(2) = \text{PdCl}$, $\text{R}(8) = \text{H}$) a été traité par l'acrylate d'éthyle dans l'acide acétique à 100°C selon une méthode dérivée de celle de Tsuji [7]. Cette réaction a fourni un produit unique, de formule brute $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ (rendement 70%). La structure I ($\text{R}(2) = \text{CH}=\text{CH}-\text{COOEt}$, $\text{R}(8) = \text{H}$) lui a été attribuée (spectre de masse, RMN ^1H , RMN ^{13}C).

Lorsque la substitution directe du noyau aromatique de I ($\text{R}(2) = \text{R}(8) = \text{H}$) par l'acrylate a été essayée par la technique de Moritani [8] (chauffage à 100°C des deux produits dans AcOH avec une quantité stœchiométrique d'acétate de palladium), on obtient le même produit que précédemment avec un rendement de 60%.

Un guidage analogue vers la position *ortho* a déjà été observé [9] lors de la réaction de la benzyldiméthylamine avec l'acrylate d'éthyle selon Moritani. Bien qu'on n'isole pas dans ces conditions de complexe palladié stable, ceci semble confirmer que l'arylpalladien est en cause dans la réaction de Moritani.

II. Le diméthylaminométhyl-2 naphthalène II ($\text{R}(1) = \text{R}(3) = \text{H}$), conduit, après hydrolyse à l'eau lourde des produits de lithiation selon Hauser [4], à un mélange de II ($\text{R}(1) = \text{R}(3) = \text{H}$) (40%), II ($\text{R}(1) = \text{D}$, $\text{R}(3) = \text{H}$) (40%) et II ($\text{R}(1) = \text{H}$, $\text{R}(3) = \text{D}$) (20%) soit une proportion 66/33 des produits deutériés en 1 et 3. (Les mesures sont ici moins précises qu'en I car, en raison de la complexité du spectre RMN ^1H , les calculs d'intégration se font sur deux massifs et non plus sur un proton et deux massifs.)

La palladation de II ($\text{R}(1) = \text{R}(3) = \text{H}$) a donné un mélange de II ($\text{R}(1) = \text{PdCl}$, $\text{R}(3) = \text{H}$) et de II ($\text{R}(1) = \text{H}$, $\text{R}(3) = \text{PdCl}$) dont les proportions, déterminées par réduction avec LiAlD_4 , sont 62/38.

Conclusion

Il apparait donc que dans le cas du diméthylaminométhyl-1 naphthalène (mais pas dans le cas de l'isomère-2), la palladation permet des réactions très sélectives en 2 et par suite, l'accès aux dérivés 1,2-disubstitués alors que la lithiation conduisait à des dérivés 1,8-disubstitués. La différence de comportement est très probablement à chercher dans la taille très différente des ions métalliques.

Bibliographie

- 1 Pour des revues voir C.W. Parshall, *Acc. Chem. Res.*, 3 (1970) 139; 8 (1975) à paraître; A.J. Carty, *Organometal. Chem. Rev.*, A, 7 (1972) 191.
- 2 F.N. Jones, R.L. Vaulx et C.R. Hauser, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 3461.
- 3 A.C. Cope et E.C. Friedrich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 909.
- 4 R.L. Gay et C.R. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 2297.
- 5 Technique de A.C. Cope et R.W. Sieckmann, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3272.
- 6 G.O. Dudek, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 697; A.R. Katritzky, Y. Takeuchi, B. Ternai et G.J.T. Tiddy, *Org. Magn. Res.*, 2 (1970) 357.
- 7 J. Tsuji, *Acc. Chem. Res.*, 2 (1969) 142.
- 8 Y. Fujiwara, I. Moritani, S. Danno, R. Asano et S. Teranishi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7166.
- 9 M. Duteil, résultats non encore publiés.
- 10 M. Duteil et J.Y. Lallemand, à paraître.
- 11 P.R. Wells, D.P. Arnold et D. Doddrell, *J. Chem. Soc., Perkin II*, (1974) 1745.
- 12 R.H. Martin, J. Moriau et N. Defay, *Tetrahedron*, 30 (1974) 179.