

SYNTHÈSE D'ALCOOLS LINEAIRES PAR REACTION DU
PARAFORMALDEHYDE AVEC DES COMPLEXES ALLYLIQUES DU NICKEL (II)

J. Thivolle-Cazat et I. Tkatchenko*

(Institut de Recherches sur la Catalyse 79, Bd du 11 Novembre 1918,
69626 Villeurbanne, France)

Le caractère particulier du ligand allylique a été mis à profit par WILKE¹, COREY² et leurs collaborateurs pour la synthèse de composés oxygénés résultant de la réaction entre complexes allyliques du nickel préformés² ou issus de l'interaction de diènes-1,3 avec des complexes zérovalents du nickel et d'aldéhydes, cétones ou époxydes.

La synthèse d'alcools linéaires à longues chaînes présente un intérêt certain pour l'obtention par exemple d'agents plastifiants : le procédé Alfol³ utilisant comme substrat de départ l'éthylène en est un exemple. Conceptuellement, l'emploi du butadiène, molécule à quatre atomes de carbone, serait plus attrayant, puisqu'il est maintenant bien connu que son oligomérisation⁴ conduit sélectivement à des composés en C₈, C₁₂, etc...

Ainsi, les octadiénols ont pu être préparés⁵ par réaction entre butadiène et eau en présence de dioxyde de carbone. La réaction est catalysée par des complexes du palladium zérovalent. Cette réaction de télomérisation n'a cependant pas été étendue à l'obtention d'alcools en C₁₂.

Baker et Cookson⁶ ont décrit la réaction de l'acétaldéhyde et du chlorure d'acétylène sur le complexe bis(allylique) 1. Différents alcools ou cétones isomères sont obtenus avec des rendements variant entre 30 et 40 %.

L'addition à 0°C d'une quantité stoechiométrique de paraformaldéhyde ou de trioxane à une solution du complexe 1 suivie de l'hydrolyse du mélange réactionnel conduit, après extraction à l'oxyde d'éthyle, à l'obtention d'un mélange comportant les trois cyclo-dodécatriènes-1,5,9 (18 %), trois alcools C₁₃H₂₂O (80 %) et des traces d'un tétramère cyclique du butadiène (2 %) (couplage CPV/SM). Le spectre IR du mélange des trois alcools (rapport 2 / 3 / 4 = 57 / 30 / 13) indique, en plus des vibrations ν_{OH} et ν_{CO} , la présence de doubles liaisons vinyliques et trans disubstituées. D'après la structure du complexe de départ, une des doubles liaisons reste inchangée au cours de la réaction et doit donc se trouver en 5,6 ou en 7,8.

L'hydrogénation au contact du système NiCl₂-NaBH₄, connue pour favoriser l'hydrogénation des groupements vinyliques⁷, montre (couplage CPV/SM) que pendant les 40 premières minutes de l'hydrogénation (cf figure), seul l'alcool majoritaire évolue. Après 80 minutes, cet alcool a disparu et l'hydrogénation de l'alcool minoritaire débute. Après hydrogénation totale (Pd/C), un seul pic est observé par CPV, dont le temps de rétention est identique à celui du tridécanol-1, 1. Le spectre de RMN (3H à 0,9ppm, triplet (J = 7Hz) ; 22H centré à 1,25ppm,

massif non résolu ; 2H à 3,65ppm, triplet ($J = 7\text{Hz}$) correspond pratiquement à celui du tridécanol-1.

Toutefois, après tosylation (TsCl , py) du mélange obtenu après hydrogénation et séparation par CCM préparative, deux fractions ($\sim 85:15$) sont recueillies. La première fraction

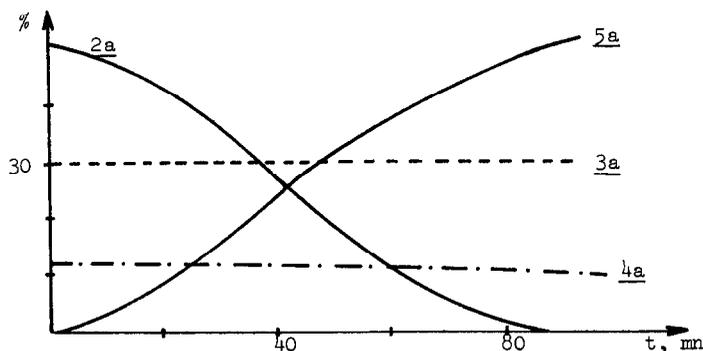
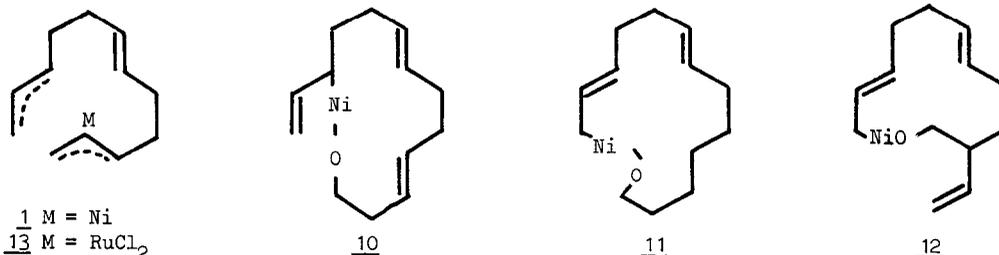


Figure. Evolution des alcools 2a, 3a et 4a au cours de l'hydrogénation partielle

correspond au tosyloxy-1-tridécanol 7b (2H à 4,05 ppm, triplet ($J = 7\text{Hz}$)). La seconde fraction correspond à un mélange de 7b et d'un tosylate d'alcool ramifié comme le montre la RMN (quartet à 4,0ppm, ($J = 7\text{Hz}$), correspondant à 2H et pouvant s'interpréter comme le recouvrement du triplet observé pour 7b et d'un doublet, attendu pour l'isomère ramifié 8b.

L'hydrogénation partielle, mais aussi l'abondance du pic $m/e = 55$ (C_4H_7^+) dans le spectre de masse de l'alcool minoritaire suggèrent que ce dernier est l'isomère ramifié 4 et non 9.



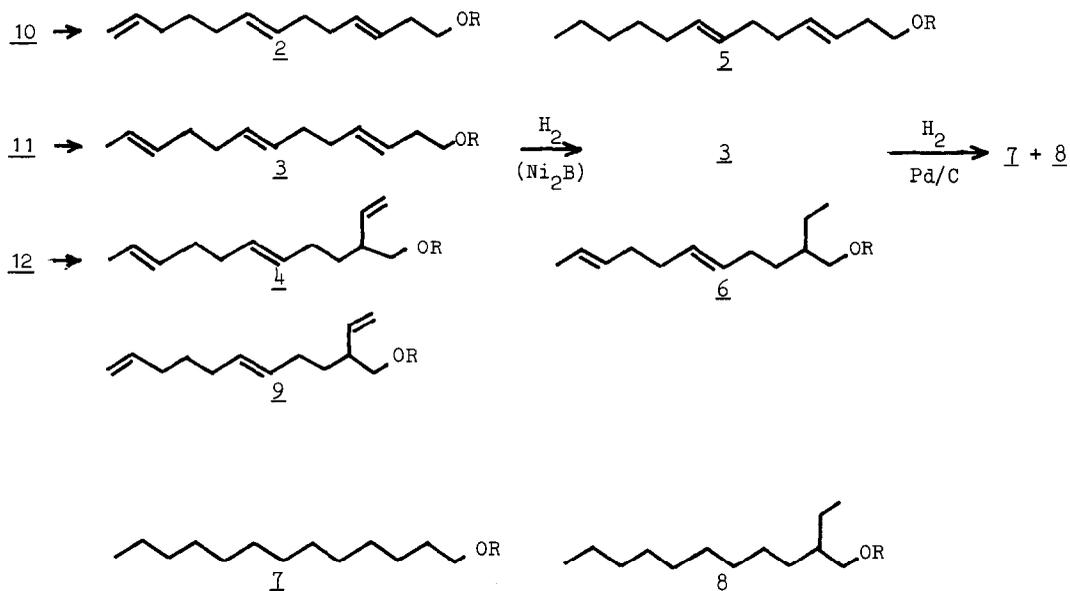
Le spectre IR du mélange réactionnel avant hydrolyse montre la présence de nouvelles bandes à 1580, 1120, 1075 et 965 cm^{-1} , indiquant la formation de nouveaux complexes allyliques, en accord avec les structures 10, 11 et 12, à la suite de l'attaque électrophile du méthanal sur le complexe 1. L'absence de double liaison *cis* suggère qu'au moment de l'attaque électrophile, le ligand η^3 -allylique réagit dans sa configuration *syn*. Les trois alcools sont vraisemblablement formés par une protonolyse des liaisons C-Ni et O-Ni des intermédiaires 10, 11 et 12. La deutériolyse du mélange réactionnel, suivi d'un échange à l'eau légère conduit à un mélange d'alcools monodeutériés (CPV/S/). Après hydrogénation totale, l'analyse des coupures en spectrométrie de masse permet de localiser les sites de protonolyse des liaisons C-Ni en C-11 (7a-d₁) ou en C-13 (8a-d₁).

L'hydrolyse a été également effectuée en milieu acide ou basique et en présence d'ions cyanures. Il est intéressant de noter que les sélectivités en les trois isomères varient en fonction des conditions de cette hydrolyse (Tableau 1).

Tableau 1. Répartition (%) des produits en fonction des conditions d'hydrolyse

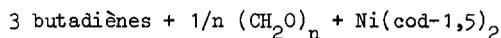
Conditions d'hydrolyse	Cyclododécatriènes	Alcools			Cyclotétramère
		<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	
pH 3	29,5	37,0	20,5	8,5	4,5
pH 6	18,0	46,5	23,0	10,5	2,0
pH 9	23,0	36,0	23,5	13,0	4,5
pH 6 + KCN	38,0	19,0	25,0	10,0	8,0

Dans l'état actuel de nos travaux, il est difficile de préciser les facteurs qui régissent les variations de sélectivité observées.



a, R = H ; b, R = Ts

La formation d'aldéhydes, consécutive à une réaction d'élimination dans les intermédiaires 10, 11 et 12 n'a pas été décelée. De même, la formation de tridécatétraénols, à la suite d'une migration intramoléculaire d'hydrogène⁸ dans ces mêmes intermédiaires n'a pas été observée. Le mélange réactionnel n'est également pas transformé sous l'action de l'hydrogène. Ces observations expliquent pourquoi la réaction



ne peut pas être catalytique par rapport au composé du nickel (0).

L'action d'un excès de paraformaldéhyde sur le complexe 1 ne conduit qu'à de faibles quantités de diols. Ces quantités sont trop faibles pour pouvoir être caractérisées plus avant.

Enfin, la réaction du paraformaldéhyde ou du trioxanne sur le complexe du ruthénium (IV) 13⁹ ne donne pas lieu à la formation d'alcools : on observe seulement la formation de complexes carbonyles du ruthénium.

REMERCIEMENTS

Nous remercions la Société Nationale Elf Aquitaine pour le soutien financier de cette étude et l'autorisation de publier ce travail.

REFERENCES

- 1 P.W. Jolly et G. Wilke, The Organic Chemistry of Nickel, Academic Press New-York 1975, Vol. II, p.133.
- 2 E.J. Corey et M.F. Semmelhack, J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 2755 :
E.J. Corey et E.K.W. Wat, ibid., p.2757.
- 3 K. Weissermel et M.J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, Verlag Chemie Weinheim 1976, p. 173.
- 4 P. Heimbach, P.W. Jolly et G. Wilke, Adv. Organometal. Chem. 1970, 8, 29.
- 5 J. Tsuji, Acc. Chem. Res. 1969, 2, 144.
- 6 R. Baker, B.N. Blackett, R.C. Cookson, R.C. Cross et P. Madden J.C.S. Chem. Comm. 1972, p. 343.
- 7 C.A. Brown, J. Org. Chem. 1970, 35, 1900.
- 8 A. Musco, C. Perego et V. Tartari, Inorg. Chim. Acta 1978, 28, L147.
- 9 J.K. Nicholson et B.L. Shaw, J. Chem. Soc. (A) 1966, p. 807.

(Received in France 10 October 1978)