

FONCTIONNALISATION EN POSITION ALLYLIQUE D'OLEFINE METHYLENIQUE
 PAR ACTION D'UN REACTIF NUCLEOPHILE SUR LEUR COMPLEXE PALLADIE.

Y. CASTANET et F. PETIT*

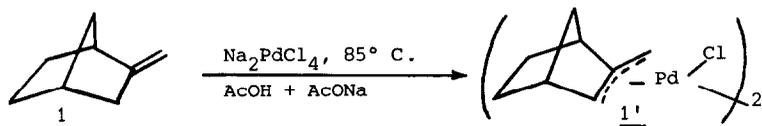
Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, ERA C.N.R.S. 458
 Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, B.P. 40, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

The stereoselective activation of the α position of a double bond of an olefin such as norcamphene is made possible by the action of a nucleophilic agent on the corresponding bis (π -allyl) dichlorodipalladium complex formed directly from this alkene and PdCl_2 . So, with $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ or CH_3MgI exo-isosantene is obtained with a quantitative yield.

La fonctionnalisation d'alcènes par substitution d'un hydrogène en α d'une double liaison s'obtient quelquefois par l'entremise de complexes de métaux de transition possédant une ou plusieurs liaisons π -allyle^{1,2}. A condition de toujours opérer en présence de ligandes phosphorés et de réactifs précurseurs de carbanions, Trost et Fullerton ont ainsi pu alcoyler, mais non alkyler des oléfines en C_4 et C_8 ^{3,4}.

Comme l'étude de l'acétoxylation d'oléfinés méthyléniques bicycliques⁵ nous a amené à préparer des complexes intermédiaires de ce type lorsque cette réaction est catalysée par des sels de palladium, il nous a par suite semblé intéressant de compléter cette recherche par un travail parallèle portant sur la réactivité de ces derniers vis à vis de quelques nucléophiles.

Afin de limiter le nombre des produits susceptibles d'être formés, l'oléfine choisie a été le norcamphène, 1 à partir duquel le complexe 1' est préparé quantitativement à partir de PdCl_2 ou Na_2PdCl_4 selon un protocole voisin de celui préconisé par Volger⁶.



Le spectre de masse ($M = 498$), l'analyse élémentaire ($\pm 0,1\%$ pour C, H et Cl), le spectre I.R. (disque de KBr) : 725(m), 780(m), 845(m), 865(m), 878(m), 950(F), 1125(F), 1285(F), 1300(m), 1450(F) et 1415(F) cm^{-1} et le spectre de R.M.N. (^1H , CDCl_3 , TMS, δ ppm) : 3,9-3,65-3,05 (3 H allylique), 2,75 (2 H tête de pont), confirment la structure avancée.

En l'absence de phosphine, le complexe 1' réagit sur divers anions dans différents solvants polaires. Après hydrolyse, extraction à l'éther et analyse par CPV (colonne capillaire de 50 m garnie de polypropylène glycol) on constate que seuls certains sels (Cl^- , OAc^-) du Cu_{II} conduisent quantitativement à la formation de norcamphènes fonctionnalisés en position 3. (Tableau 1).

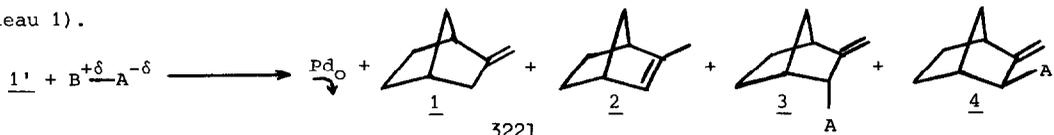


Tableau 1 : Fonctionnalisation allylique du méthylène-2 bicyclo (2.2.1) heptane, 1.

BA	Solvant	T(°C)	temps (h)	<u>1</u> (%)	<u>2</u> (%)	<u>3</u> (%)	<u>4</u> (%)
KOH ou KOCH ₃	CH ₃ OH	20	0,2	91	9	-	-
NaNH ₂	NH ₃	-33	0,2	90	10	-	-
NaNO ₂	DMF	80	24	50	1	28	22
NaCl ou MgCl ₂	CH ₃ OH	80	24	-	-	-	-
CuCl ₂	C ₂ H ₅ OH	80	0,6	-	-	85	1
Cu(OAc) ₂	CH ₃ COOH	80	24	-	-	99,5	-

Conditions expérimentales : AB (20 mmoles), 1' (3 mmoles), solvant (15 ml)

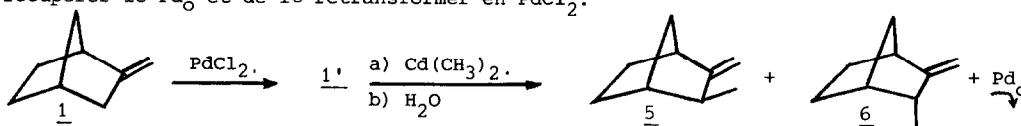
Dans des conditions analogues, l'action de quelques complexes organométalliques générateurs de CH₃⁻ s'est dans ce cas avérée très performante (Tableau 2).

Tableau 2 : Méthylation allylique du méthylène-2 bicyclo (2.2.1) heptane, 1.

Complexe	T(°C)	Temps (h)	<u>1</u> (%)	<u>2</u> (%)	<u>5</u> (%)	<u>6</u> (%)
LiCH ₃	30	<2	62	21	16	-
MgICH ₃	30	<2	9	1	90	-
Cd(CH ₃) ₂	30	2	-	-	99,5	-

Conditions expérimentales : complexes (15 mmoles), 1' (3 mmoles), (C₂H₅)₂O : 15 ml

Ainsi, l'emploi de diméthylcadmium ou d'iodure de méthylmagnésium permet la méthylation quasi quantitative de l'oléfine 1. Cette réaction peut donc constituer une voie d'accès commode à l'exo-isosantène, 5, par ailleurs très difficilement synthétisable⁷, d'autant qu'il est facile de récupérer le Pd₀ et de le retransformer en PdCl₂.



Tous les produits formés ont été isolés à l'état pur par CPV préparative et identifiés par spectroscopie. Ainsi l'oléfine 5 a été caractérisée par comparaison de son spectre de R.M.N. (¹H, CCl₄, TMS, δ ppm) : 0,95 (CH₃ en 3, d, J=7 Hz) 1,95 (2H en 3 et 4) 2,64 (H en 1) 4,5-4,8 (=CH₂) à celui d'un échantillon authentique issu du fractionnement par CPL (SiO₂-AgNO₃ 10 %, éther de pétrole-éther éthylique 90/10) d'un mélange d'isosantènes (exo 40 %, endo 60 %) préparé par pyrolyse des acétoxy-2 méthyl-3 bicyclo (2.2.1) heptanes provenant des alcools homologues produits par hydrogénation de l'adduit cyclopentadiène-acroléine^{7,8}.

Par le biais du complexe bis (π-allyl) dichlorodipalladium, il est donc possible de préparer quantitativement et sélectivement des norcamphènes substitués en position 3. L'isomère endo est obtenu par action de sels du Cu_{II}, l'exo par celle de MgICH₃ ou de Cd(CH₃)₂. D'autres oléfines sont actuellement testées afin de savoir si ces réactions peuvent faire l'objet d'une généralisation.

BIBLIOGRAPHIE

1. P.M. MAITLIS, The Organic Chemistry of Palladium, Academic Press, New York, 1, 175 (1971)
2. M. EPHRITIKHINE et M.L.H. GREEN, J.C.S. Chem. Comm., 926 (1976)
3. B.M. TROST et T.J. FULLERTON, J. Amer. Chem. Soc., 95, 292 (1973)
4. B.M. TROST et T.J. DIETSCHKE, J. Amer. Chem. Soc., 95, 8200 (1973)
5. Y. CASTANET, F. PETIT et M. EVRARD, Bull. Soc. Chim. Fr., 1583 (1975)
6. H.C. VOLGER, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 88, 225 (1969)
7. G. JOACHIMSMANN-DUFRESNE et M. BLANCHARD, Bull. Soc. Chim., Fr., 385 (1968)
8. C. ROUSSEAU, M. EVRARD et F. PETIT, J. Mol. Catalysis, 5, 163 (1978)

(Received in France 2 June 1979)