

REARRANGEMENTS D'ALLYLOXY-PYRIDINES CATALYSES PAR LES COMPLEXES DU PLATINE(0)

Gilbert BALAVOINE^a et François GUIBE^b

^aLaboratoire de Synthèse Asymétrique¹, Université Paris-Sud, Bât 420, 91405 ORSAY (France)
^bGroupe de Recherches 12 CNRS B.P. 28 94320 THIAIS (France).

Zerovalent Platinum complexes catalyze the conversion of allyloxy-pyridines into N-allyl pyridones. The results can be rationalized by assuming an intermediate π allylic complex.

Nous avons montré récemment que le réarrangement d'éthers d'énols allyliques en dérivés C-allylés peut être catalysé par $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ ². Cette isomérisation correspond formellement à un réarrangement de Claisen. (1→4, X=CH, schéma I)

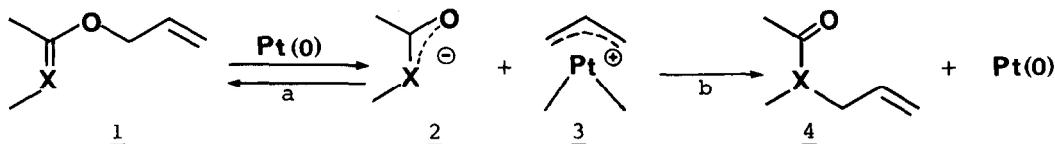


Schéma I.

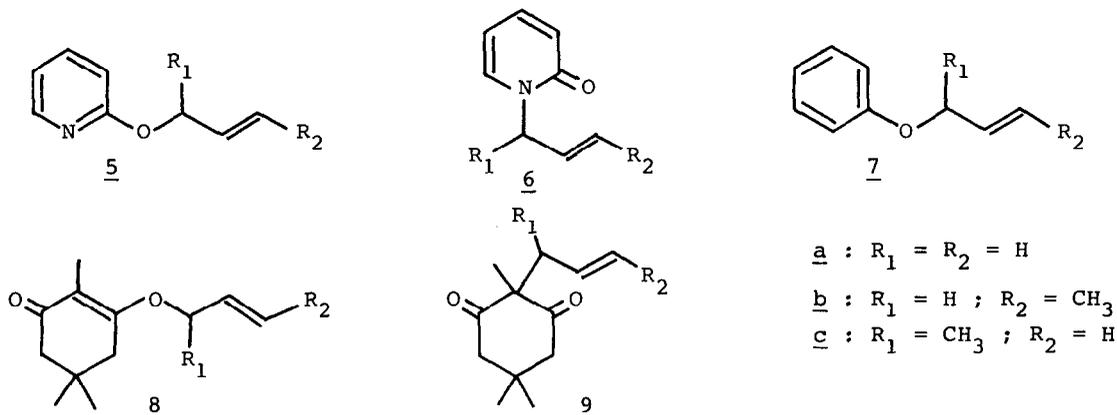
Nous avons suggéré² un mécanisme non concerté faisant intervenir un complexe π -allylique intermédiaire 3 qui réagit ensuite avec le nucléophile ambident 2. L'attaque du nucléophile peut se faire soit par l'atome d'oxygène (voie a) pour redonner le composé de départ 1, soit par l'atome de carbone (voie b) pour conduire irréversiblement au produit transposé 4. L'obtention de 4 implique que le système puisse satisfaire aux deux conditions suivantes:

- 1) Formation d'un complexe π -allylique cationique résultant du clivage de la liaison oxygène-carbone allylique de l'éther d'énol.
- 2) Formation d'un anion ambident avec un centre "X" suffisamment nucléophile pour permettre la réaction b. (Schema I).

Dans le but d'étendre ce type d'isomérisation à d'autres systèmes nous avons envisagé le cas des allyloxy-2 pyridines 5 où le centre "X" est un atome d'azote.

Le réarrangement d'allyloxy-2 pyridines a déjà fait l'objet de plusieurs études. Il a été montré que le réarrangement thermique nécessite un chauffage prolongé à 240°C, pour conduire avec de faibles rendements à un mélange d'allyl-

3 pyridone-2 et de N-allyl pyridone-2³. En présence d'acide hexachloroplatinique (H_2PtCl_6) utilisé comme catalyseur, les conditions de la réaction demeurent assez sévères (125°C, 36 hrs), mais le réarrangement fournit exclusivement le dérivé N-allylé avec de bons rendements, et l'isomérisation du composé 5b conduit exclusivement au produit 6c normalement attendu dans un réarrangement de Claisen concerté⁴. Le chlorure de diethylaluminium qui catalyse le réarrangement d'allyloxybenzenes s'est avéré inactif avec les allyloxy-pyridines⁵.



Nous présentons ici nos résultats concernant le réarrangement d'éthers allyliques de l'hydroxy-2 pyridine catalysé par le complexe $Pt(PPh_3)_4$. Le comportement des éthers allyliques substitués 7 et 8 en présence de ce même complexe a également été étudié (TABLEAU).

TABLEAU

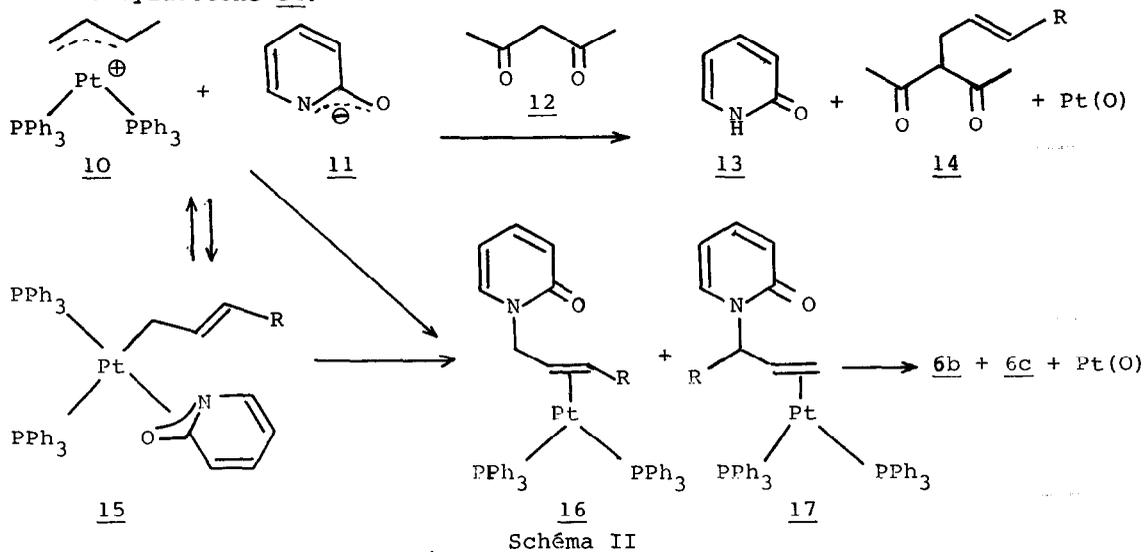
Réactif	Catalyseur	Solvant	Temp.	Durée de la réaction	Produits (Rendements) ^a
$4 \cdot 10^{-3}$ Mole	$(5 \cdot 10^{-5})$ mole				
<u>5a</u>	$Pt(PPh_3)_4$	THF (5 ml)	65°C	8 h	<u>6a</u> (100%)
<u>5a</u>	"	D.M.F. (5 ml)	65°C	1 h	<u>6a</u> (100%)
<u>5b</u> ou <u>5c</u>	"	THF (5 ml)	65°C	8 h	<u>6b</u> (14%) ^b + <u>6c</u> (86%)
<u>7b</u> ou <u>7c</u>	"	" "	65°C	45 mn	<u>7b</u> (60%) + <u>7c</u> (40%)
<u>8b</u>	"	" "	45°C	15 mn	<u>9b</u> (55%) + <u>9c</u> (45%)
<u>5c</u>	H_2PtCl_6	sans solvant	125°C	36 h	<u>6b</u> (100%)

^a L'identification des produits a été faite par comparaison avec des échantillons authentiques. Les rendements ont été déterminés par C.P.V. et par R.M.N.

^b La réaction conduite dans le D.M.F. fournit des rendements similaires.

Nos résultats montrent que les allyloxy-pyridines satisfont bien aux conditions requises dans les réarrangements catalysés par $Pt(PPh_3)_4$. La réaction est plus rapide dans le diméthylformamide que dans le tétrahydrofurane. L'obtention des produits 6b et 6c dans les mêmes proportions, à partir des isomères 5b ou 5c est en accord avec la formation d'un complexe π -allylique cationique

intermédiaire. Cette hypothèse est confirmée par l'expérience suivante : lorsque la réaction à partir du composé 5a est effectuée en présence d'acétylacéto-
ne 12 (schéma II) l'anion ambident intermédiaire 11 ($pK_A = 11,6$)⁶ déprotone 12
pour conduire à la pyridone 13 et à l'anion acétylacéto-
ne ($pK_A = 9$)⁷ qui après
attaque nucléophile sur 10 ($R = H$) fournit quantitativement le dérivé allylé
de l'acétylacéto-
ne 14.



Nous avons d'autre part vérifié qu'au cours de la réaction $5b \rightarrow 6b + 6c$
il n'y a jamais apparition de 5c (et vice versa) et que les produits 6b et 6c
sont stables en présence de $Pt(Ph_3)_4$ dans les conditions de la réaction : il
n'y a donc pas équilibration des produits initiaux 5b et 5c^{*} ou des produits fi-
naux 6b et 6c. Il faut alors admettre que dans le réarrangement de 5b ou de 5c
la formation préférentielle de 6c est due à l'attaque par l'atome d'azote de 11
du carbone le plus substitué de 10 ($R = CH_3$) avec une régiosélectivité élevée
(86%) et d'une manière irréversible.

Avec l'éther d'énol de la dimédone 8b la régiosélectivité faible est en
faveur de l'attaque nucléophile sur le carbone le moins substitué comme cela
est généralement observé dans le cas des complexes analogues du palladium⁸.

Les résultats obtenus avec les allyloxy-pyridines sont donc probablement
dus au caractère particulier de l'anion ambident 11, qui a tendance à se lier
au métal. La complexation de l'anion 11 pourrait permettre un équilibre " $\sigma \rightleftharpoons \pi$ "
du ligand allyl et la formation de l'intermédiaire σ -allylique 15, comme cela a
été montré⁶ dans le cas de $[Pt(PPh_3)_2(Crotyl)]^+Cl^-$, suivie d'une attaque

*Curieusement avec les phénoxybutènes pour lesquels il n'y a pas réarrangement en dérivés C-
allylés², l'isomérisation $7b \rightleftharpoons 7c$ est au contraire assez rapide.

**Nous avons constaté que la présence de plusieurs équivalents de 11 pouvant se coordiner au
platine inhibe les propriétés catalytiques de $Pt(PPh_3)_4$.

nucléophile du type S_N2' intramoléculaire ou intermoléculaire*. Une alternative consiste à envisager que les états de transition sont proches des complexes 16 et 17. La formation préférentielle de 6c serait alors la conséquence d'une plus grande stabilité du complexe 17⁸.

Lors du réarrangement 5b + 6c catalysé par H_2PtCl_6 les auteurs ont postulé un mécanisme faisant intervenir un complexe du platine (IV) où 5b se comporterait comme ligand bidenté et dans lequel le transfert intramoléculaire du groupe allyle sur l'atome d'azote, par un mécanisme "pseudo-Claisen", serait facilité. Nous avons vérifié que le réarrangement de 5c catalysé par H_2PtCl_6 conduisait exclusivement au produit N-allylé 6b, ce qui nous permet de confirmer le mécanisme postulé par Stewart et Seibert⁴. Les réarrangements d'allyloxyypyridines catalysés par H_2PtCl_6 et $Pt(PPh_3)_4$ procèdent donc par des mécanismes différents.

En conclusion, nous avons montré que $Pt(Ph_3)_4$ permet de catalyser dans des conditions douces, le réarrangement d'allyloxyypyridines. Ce réarrangement fait probablement intervenir un complexe π -allylique cationique intermédiaire, et un anion ambident dont les propriétés pourraient être à l'origine de la régiosélectivité observée. Outre les aspects mécanistiques, nous tentons actuellement de développer les possibilités synthétiques de cette réaction.

Les auteurs remercient Monsieur le Professeur H.B. KAGAN pour ses conseils prodigués au cours de ce travail.

* Un mécanisme par transfert monoélectronique analogue à celui proposé pour les réactions de complexes σ -allyliques du cobalt¹⁰ peut également être envisagé.

Références

1. Laboratoire associé au CNRS
2. G. BALAVOINE, G. BRAM et F. GUIBE, *Nouv. J. Chim.*, 2, 207 (1978).
3. F.J. DINAN et H. TIECKELMANN, *J. Org. Chem.*, 29, 892 (1964).
4. H.F. STEWART et R.P. SEIBERT, *J. Org. Chem.*, 23, 4561 (1968).
5. F.M. SONNENBERG, *J. Org. Chem.*, 35, 3166 (1970).
6. K. SCHOFIELD, *Heteroaromatic Nitrogen Compounds*, Butterworths (London 1967) p. 148.
7. R.G. PEARSON et R.L. DILLON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 2439, (1953).
8. B.M. TROST, L. WEBER, P.F. STREGE, T.J. FULLERTON et T.J. DIETSCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100, 3416 (1978).
9. H. KUROSAWA et G. YOSHIDA, *J. Organometal. Chem.*, 120, 297 (1976).
10. M. VEBER, K.N.V. DONG, F. GAUDEMER et A. GAUDEMER, *J. Organometal. Chem.* (à paraître).

(Received in France 27 July 1979)