

TRANSPOSITION D'OXY-COPE A TEMPERATURE AMBIANTE CATALYSEE PAR LE DICHLORURE DE
 PALLADIUM-BISBENZONITRILE.

Norbert BLUTHE, Max MALACRIA et Jacques GORE,

Laboratoire de Chimie Organique I, ERA 611 du CNRS, Université Claude Bernard Lyon I,
 E.S.C.I.L., 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cédex.

Summary : Tertiary hexa-1,5-diene-3-ols substituted on the carbon 5 (1 ; $R^1, R^3 \neq H$) are isomerized at room temperature into δ -ethylenic ketones 2 by using 0,1 molar equivalent of the entitled palladium (II) complex. The yield of the transformation is good and the stereoselectivity is higher than 90 %.

Les travaux précédents du laboratoire ont montré que la transposition d'Oxy-Cope (1 \rightarrow 2) pouvait être réalisée à température ambiante avec de bons rendements et une haute stéréosélectivité :

- soit par traitement des hexadiène-1,5 ols-3 tertiaires 1 par un équivalent molaire de trifluoroacétate mercurique suivi d'une démercuration à l'aide du borohydrure de sodium (1),
 - soit en soumettant les mêmes alcools 1 à l'action simultanée de 0,2 équivalent molaire de trifluoroacétate mercurique et de un équivalent molaire de trifluoroacétate ou de triflate de lithium (2). Dans ces conditions, l' α -mercurocétone 3 issue de la réaction du sel mercurique est vraisemblablement transformée en énolate de lithium 4 selon le processus représenté dans le schéma 1 (3) avec régénération du sel mercurique qui peut alors être réengagé dans un autre cycle réactionnel.

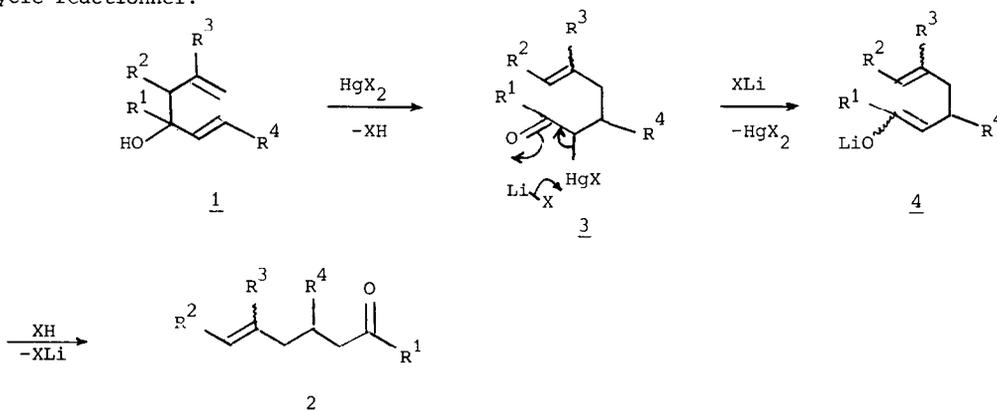


Schéma 1

Par ailleurs, OVERMAN et coll. ont récemment montré que des transpositions de Cope d'une part (4), allyliques d'autre part (5), pouvaient être réalisées aussi à température ambiante en utilisant l'action de quantités catalytiques de complexes de palladium (II) et

notamment de $\text{PdCl}_2(\text{OCN})_2$. Ces auteurs avançaient pour la transposition de Cope le processus représenté dans le schéma 2, proche de celui proposé par nous-mêmes dans le cas de la transposition d'Oxy-Cope assistée par les sels mercuriques (1) (2) (6)

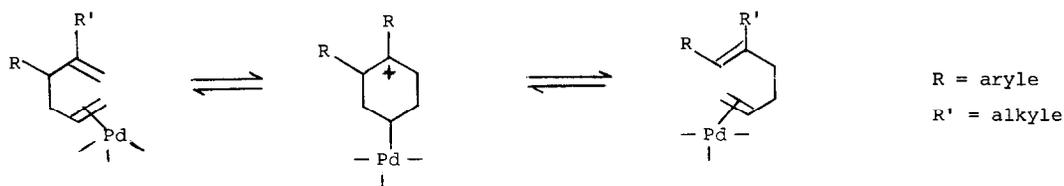
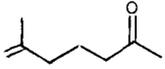
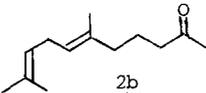
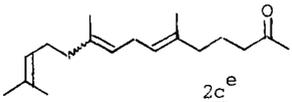
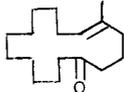
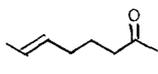
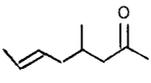
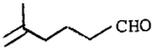


Schéma 2

Nous avons en conséquence soumis un certain nombre d'hexadiène-1,5 ols-3 1 à l'action de quantités catalytiques de dichlorure de palladium bis-benzonitrile dans le tétrahydrofurane à température ambiante. Les résultats de ces réactions, consignés dans le tableau, montrent que :

- Les alcools tertiaires substitués sur le carbone 5 (R^1 et $\text{R}^3 \neq \text{H}$) sont transformés en les cétones δ -éthyléniques correspondantes en quelques heures avec de bons rendements, que ces alcools aient une structure linéaire (1a, 1b, 1c) ou cyclique (1d, 1e). Dans les cas où le substituant R_2 est aussi différent de H, la réaction s'avère hautement stéréosélective (1d) ou stéréospécifique (1b, 1e). La stéréosélectivité de la transposition de l'alcool 1c est difficile à déterminer compte tenu de la complexité de ses spectres de RMN et de ceux de la cétone 2c. La similitude des structures de 1b et 1c d'une part et le fait que les deux alcools ont été préparés par la même méthode d'autre part (7) indiquent que les deux isomères largement majoritaires (CPV sur colonne capillaire) de 1c et 2c sont les deux isomères de configuration de la double liaison présente dans l'alcool.
- Diverses autres réactions ont été effectuées sur l'alcool 1a qui peut être transformé en la cétone 2a en présence de 0,04 équivalent molaire de $\text{PdCl}_2(\text{OCN})_2$ en un temps légèrement plus long (5 heures). De même, la transposition est réalisable à température ambiante avec ce catalyseur en utilisant comme solvant le benzène, l'éther ou le dichlorométhane. La nature des ligands de l'atome de palladium apparaît importante : $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ provoque l'isomérisation à température ambiante, alors que $\text{PdCl}_2(\text{COD})$ et $\text{PdCl}_2, 2\text{LiCl}$ nécessitent la température de reflux du THF pour assister la transformation 1a \rightarrow 2a. Enfin, tant $\text{PdCl}_2(\text{P}\phi_3)_2$ que l'acétate et le benzoate de palladium (II) n'ont provoqué aucune réaction à température ambiante ou au reflux du THF.
- Comme le montre le cas des alcools 1f, 1g et 1h, seuls sont transposés les alcools tertiaires substitués sur le carbone 5 (R_1 et $\text{R}_3 \neq \text{H}$). Les alcools tertiaires 1f et 1g non substitués sur ce carbone conduisent à la formation d'un précipité qui n'évolue pas, même au reflux du THF. L'étude détaillée de ce précipité n'a pas été entreprise. On peut toutefois raisonnablement supposer qu'il s'agit d'un complexe di- π palladium compte tenu du fait qu'il se dissout instantanément dans le diméthylsulfoxyde et que le spectre RMN de la solution obtenue est identique à celui de l'alcool de départ (8). Enfin, aucune transposition n'est observée dans le cas de l'alcool secondaire 1h substitué sur le carbone 5, que ce soit à température ambiante ou au reflux du THF. La mise en jeu de un équivalent molaire de $\text{PdCl}_2(\text{OCN})_2$ permet d'engager totalement l'alcool de départ mais la réaction ne conduit alors qu'à des produits lourds dont l'analyse

TABLEAU

Alcool <u>1</u>	Temps de réaction ^a	Composé carbonylé <u>2</u>	Rdt ^b %
<u>1a</u> R ¹ = R ³ = CH ₃ R ² = R ⁴ = H	3 h	 <u>2a</u>	100
<u>1b</u> ^d R ¹ = R ³ = CH ₃ R ² = R ⁴ = H	3 h	 <u>2b</u>	76 E pur ^c
<u>1c</u> ^e R ¹ = R ³ = CH ₃ R ² = R ⁴ = H	3 h	 <u>2c</u> ^e	85%
<u>1d</u> ^f R ³ = CH ₃ R ⁴ = H R ¹ , R ² = (CH ₂) ₄	24 h	 <u>2d</u>	55% E/Z ~ 9 ^c
<u>1e</u> ^f R ³ = CH ₃ R ⁴ = H R ¹ , R ² = (CH ₂) ₁₀	6 h	 <u>2e</u>	65% E pur
<u>1f</u> ^f R ¹ = R ² = CH ₃ R ³ = R ⁴ = H	10 h	 <u>2f</u>	0%
<u>1g</u> R ¹ = R ² = R ⁴ = CH ₃ R ³ = H	10 h	 <u>2g</u>	0%
<u>1h</u> R ³ = CH ₃ R ¹ = R ² = R ⁴ = H	10 h	 <u>2h</u>	0%

a) Toutes les réactions ont été effectuées dans le THF et à température ambiante sur 10⁻³ mole de 1 en utilisant 0,1 équivalent molaire de PdCl₂(OAc)₂. Dans le cas des alcools 1a à 1e, les temps indiqués correspondent à la disparition complète de 1 (CCM).

b) Rendements correspondant à des quantités de produits isolés par chromatographie sur colonne

c) Analyse effectuée par CPV analytique sur deux colonnes capillaires ou(et) par RMN du ¹³C.

d) Un isomère très majoritaire (> 90%) cf note c.

e) Les composés 1c et 2c sont constitués de deux isomères largement prépondérants en proportion voisine de 60/40 et qui sont vraisemblablement les deux isomères de configuration de la double liaison (les spectres de RMN ne permettent pas de conclusion nette).

f) Mélanges de diastéréoisomères en proportions variables selon les séries.

n'a pas été poussée plus avant.

Ces résultats montrent donc que la transposition d'Oxy-Cope peut être réalisée à température ambiante en l'assistant par un complexe de palladium (II). Les divers résultats enregistrés permettent de proposer la formation première d'un complexe di- π palladium 5 évoluant vers la cétone 2 par le processus représenté sur le schéma 3

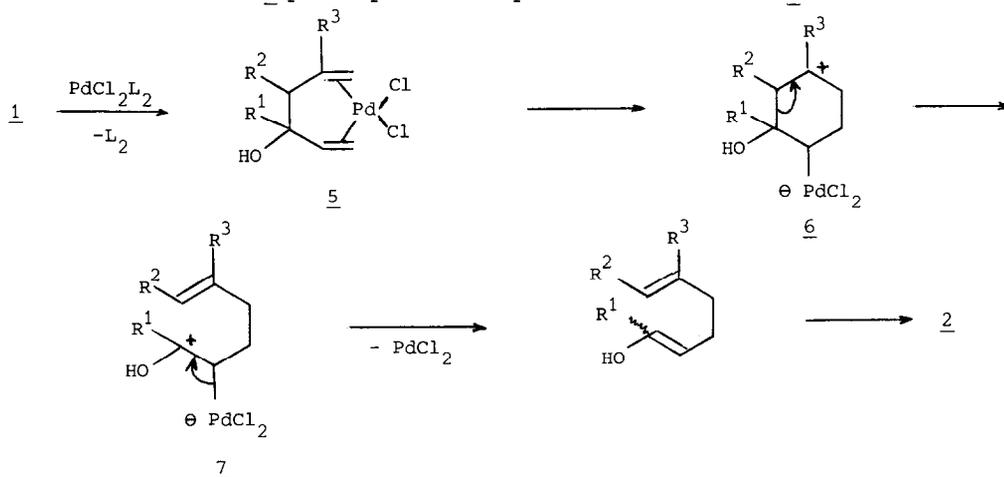


Schéma 3

L'évolution de 5 vers 2 serait alors conditionnée par la stabilité de l'intermédiaire 6, ce qui explique l'influence nette de la présence du substituant R³ (6). L'impossibilité d'isoler des produits définis lorsque R¹ = H ne permet pas de tirer de conclusion sur ce cas particulier ; on peut raisonnablement supposer que la transformation 6 → 7 puisse se produire et que ce dernier intermédiaire polymérise au lieu d'évoluer vers l'aldéhyde δ -éthylénique 2. Nos travaux actuels tentent de trouver un complexe du palladium (II) capable éventuellement de réaliser la transposition quelque soit la substitution de l'alcool de départ.

(Les auteurs remercient la Société Rhône Poulenc et la DGRST pour le soutien apporté à ce travail).

REFERENCES ET NOTES.

- (1) N.BLUTHE, M.MALACRIA et J.GORE, *Tetrahedron Letters*, 1982, 23, 4263.
- (2) N.BLUTHE, M.MALACRIA et J.GORE, soumis pour publication à *Tetrahedron*.
- (3) Ce processus apparaît raisonnable compte tenu des réactions décrites pour les α -mercurocétones : H.O.HOUSE, R.A.AUERBACH, M.GALL et N.P.PEET, *J.Org.Chem.*, 1973, 38, 514.
- (4) L.E.OVERMAN et F.M.KNOLL, *J.Amer.Chem.Soc.*, 1980, 102, 865.
- (5) L.E.OVERMAN et F.M.KNOLL, *Tetrahedron Letters*, 1979, 321.
- (6) La formation d'entités carbocationiques lors de la réaction d'alcènes avec un complexe de palladium a été aussi proposée par a) A.SEN et T.W.LAI *Inorg.Chem.*, 1981, 20, 4036 ; b) A.S.KENDE, B.ROTH, P.J.SANFILIPPO et T.J.BLACKLOCK, *J.Amer.Chem.Soc.*, 1982, 104, 5808.
- (7) a) Y.FUJITA, F.WADA, T.ONISHI et T.NISHIDA, *Chem.Letters*, 1977, 943.
b) Y.FUJITA, Y.NINAGAWA, T.NISHIDA et K.ITOI, *Yukigosei Kagaku Kyokaishi*, 1979, 37, 224.
- (8) Il est connu que les diènes 1,5 sont déplacés par le DMSO des complexes di- π palladium : N.PARTENHEIMER, *Diss.Abstr.* 1968, 29, 524 B.

(Received in France 4 January 1983)