

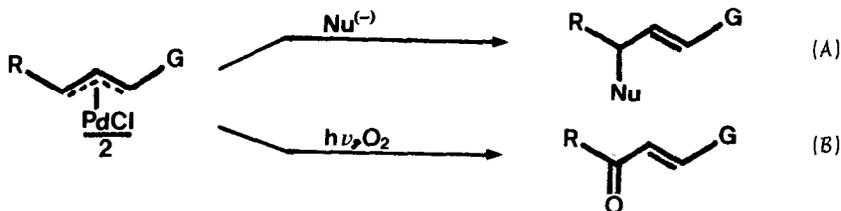
PHOTOXYDATION RÉGIOSÉLECTIVE DE COMPLEXES  $\eta^3$ -ALLYLPALLADIUM :  
 ACCÈS À DES COMPOSÉS CARBONYLÉS  $\alpha,\beta$ -INSATURÉS FONCTIONNALISÉS EN  $\gamma$

J. Muzart\*, P. Pale et J.P. Pete

Laboratoire de Photochimie, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.,  
 "Réarrangements thermiques et photochimiques", U.E.R. Sciences,  
 51062 REIMS Cedex, France

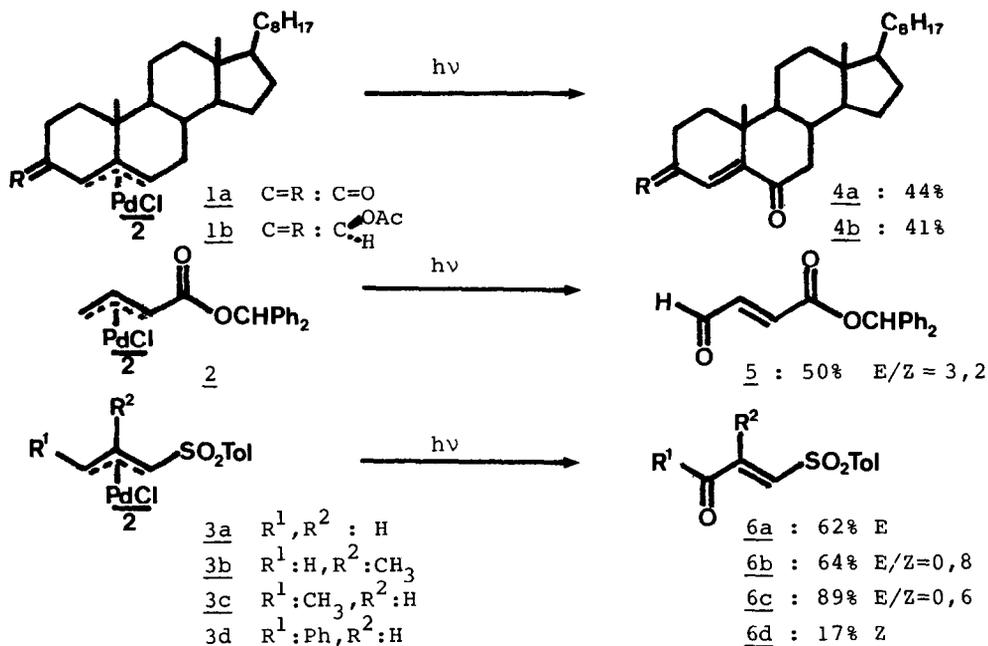
Summary : Irradiation of oxygenated solutions of  $\eta^3$ -allylpalladium complexes, formed from alkenes substituted in  $\alpha$  or  $\beta$ -position by an electron-withdrawing group, leads to a regioselective oxidation of the allyl group.

La formation de liaisons C-C par addition d'un anion énolate sur un complexe di- $\mu$ -chloro bis( $\eta^3$ -allylpalladium) est régiosélective lorsqu'une des extrémités du système allylique porte un groupe fonctionnel (1) (équation A). Il a été rapporté que l'oxydation de complexes  $\eta^3$ -allylpalladium, par l'hydroperoxyde de t-butyle, en présence de dérivés du molybdène s'effectue de manière régiosélective sur le carbone le plus substitué et fournit un mélange d'alcools allyliques et de cétones  $\alpha,\beta$ -éthyléniques (2). Dans cette communication, nous montrons que la réaction de photooxydation de complexes allyliques du palladium peut également être régiosélective et conduire à des composés carbonylés  $\alpha,\beta$ -insaturés fonctionnalisés en  $\gamma$  (équation B).



L'irradiation à  $\lambda=366$  nm, durant 15 à 20h, des complexes 1a, 2, 3a-3c (3) en solution dans un mélange de chlorure de méthylène et d'acétonitrile saturé d'oxygène fournit les composés carbonylés 4a, 5, 6a-6c respectivement. Dans des conditions similaires, 1b(3) donne l'énone 4b accompagnée de l'acétoxy-3 $\alpha$  cholestène-4 one-6 (6%) résultant d'une épimérisation sur C-3 (4) tandis que 3d (3) conduit à la cétosulfone 6d et au cinnamaldéhyde (16%) susceptible de provenir de la dégradation de la phényl-1 tolylsulfonyl-3 propène-1 one-3 (5).

Comme la photooxydation d'un complexe  $\eta^3$ -allylpalladium dissymétrique substitué uniquement par des groupes alkyles fournit généralement un mélange des deux composés carbonylés conjugués (6), il apparaît ici que la présence d'un groupe électroattracteur augmente considérablement la régiosélectivité de l'oxydation : l'oxygène se fixe préférentiellement sur l'extrémité du résidu allylique la plus éloignée du groupe électroattracteur. Cette régiosélectivité pourrait résulter d'une dissymétrie de répartition électronique au sein du complexe  $\pi$ -allylique ou (et) de l'intermédiaire susceptible de fixer l'oxygène. En effet, dans le complexe analogue à 1a, formé à partir de la testostérone, le palladium est légèrement plus éloigné du carbone en position 6 que de celui en 4 (7) ; de plus, nous avons remarqué qu'en présence de nitrosodurène, la photolyse des complexes  $\eta^3$ -allylpalladium



disymétriques et non fonctionnalisés en  $\alpha$  fournit un mélange de deux adduits ; par contre, celle de 1a ne permet d'en mettre en évidence qu'un seul (8).

Enfin, nous avons observé que la photooxydation des complexes  $\eta^3$ -allylpalladium possédant le brome comme halogène pontant conduit aux mêmes produits mais avec des rendements souvent améliorés.

Nous remercions le C.N.R.S. pour son support financier (A.T.P. Chimie Fine) et la D.G.R.S.T. pour une allocation de recherche attribuée à P. Pale.

#### Références et Notes :

- (1) a) W.R. JACKSON et J.U. STRAUSS, *Tetrahedron Lett.*, 2591 (1975) ; b) D.J. COLLINS, W.R. JACKSON et R.N. TIMMS, *Tetrahedron Lett.*, 495 (1976) ; c) D.J. COLLINS, W.R. JACKSON et R.N. TIMMS, *Aust. J. Chem.*, 30, 2167 (1977) ; d) W.R. JACKSON et J.U. STRAUSS, *Aust. J. Chem.*, 30, 553 (1977) ; e) P.S. MANCHAND, H.S. WONG et J.F. BLOUNT, *J. Org. Chem.*, 43, 4769 (1978) ; f) B. ÅKERMARK et A. JUTAND, *J. Organomet. Chem.*, 217, C41 (1981) ; g) T. MANDAI, S. HASHIO, J. GOTO et M. KAWADA, *Tetrahedron Lett.*, 22, 2187 (1981).
- (2) K. JITSUKAWA, K. KANEDA et S. TERANISHI, *J. Org. Chem.*, 48, 388 (1983).
- (3) 1a a été préparé à partir de la cholestène-4 one-3 (1d). 1b a été préparé à partir de l'acétoxy-3 $\beta$  cholestène-4 en utilisant une méthode décrite (1e). 2, 3a-3d ont été préparés à partir des ester ou sulfones  $\beta, \gamma$ -insaturés correspondants en utilisant la méthode de B.M. TROST et P.J. METZNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102, 3572 (1980).
- (4) Le palladium relargué dans le milieu réactionnel pourrait être à l'origine de cette isomérisation. C.f. B.M. TROST, T.R. VERHOEVEN et J.M. FORTUNAK, *Tetrahedron Lett.*, 2301 (1979) ; C.A. HORIUCHI et J.Y. SATOH, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*, 2595 (1982).
- (5) P.A. WADE, H.R. HINNEY, N.V. AMIN, P.D. VAIL, S.D. MORROW, S.A. HARDINGER et M.S. SAFT, *J. Org. Chem.*, 46, 765 (1981).
- (6) J. MUZART, P. PALE et J.P. PETE, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 668 (1981). Dans cette étude, le complexe dérivé du méthylène-1 tertbutyl-4 cyclohexane donnait le seul exemple d'oxydation photochimique régiosélective ; depuis, nous avons observé que cette sélectivité n'est pas générale pour les complexes exo ; en effet, la photolyse du complexe du  $\beta$ -pinène en présence d'oxygène a fourni un mélange 1/2 de myrténal et de pinocarvone.
- (7) P. HUTTER, T. BUTTERS, W. WINTER, D. HANDSCHUH et W. VOELTER, *Liebigs Ann. Chem.*, 1111, (1982).
- (8) La position de la substitution (C-4 ou C-6) n'a cependant pu être déterminée sans ambiguïté. M.P. CROZET, J. MUZART, P. PALE et P. TORDO, *J. Organomet. Chem.*, 244, 191 (1983).

(Received in France 4 July 1983)