

PHÉNYLATION D'ALCOOLS ALLYLIQUES ACYCLIQUES
 II^a. REGIOSELECTIVITE DU TRANSFERT D'HYDROGENE

William SMADJA*, Guy VILLE.

Laboratoire de Cinétique et Mécanismes de Réactions Organiques, ER 84 du CNRS

et

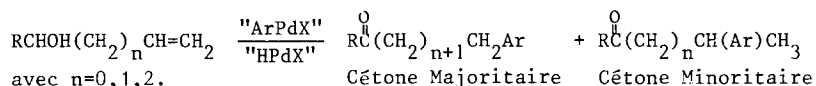
Gérard CAHIEZ.

Laboratoire de Chimie des Organoéléments, associé au CNRS,

Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

PdCl₂, HNaCO₃-catalysed phenylation of deuterium-labelled allylic butenols, a Heck type reaction, proceeds by a highly regioselective 1,2-hydrogen shift via a Wacker type intermediate. No decomplexed enol was formed during this reaction.

La réaction de Heck, qui consiste à aryle les oléfines par action d'un arylpalladium "ArPdX" formé *in situ*¹, a été rendue catalytique en palladium par l'emploi d'un iodure d'aryle en présence de base². Lorsque cette réaction est étendue aux alcools oléfiniques³, elle permet l'accès à des arylcétones dont la formation implique l'existence d'une isomérisation de la double liaison faisant suite à l'arylation proprement dite.



Dans un travail précédent, la phénylation du buténol allylique chiral 1-(S) s'est montrée stéréospécifique (Eq. 1)⁴. La modestie du transfert de chiralité -1,2, observé dans la formation de la cétone minoritaire 2-(S), pouvait être attribuable à la racémisation consécutive de cette cétone α-chirale, mais également à une faible diastéréosélection des faces de la double liaison de l'alcool 1 par l'organométallique "PhPdI" en cours de réaction.

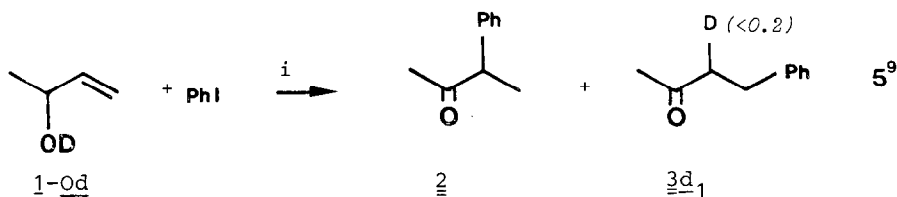
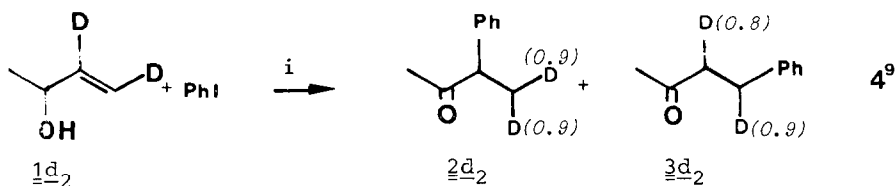
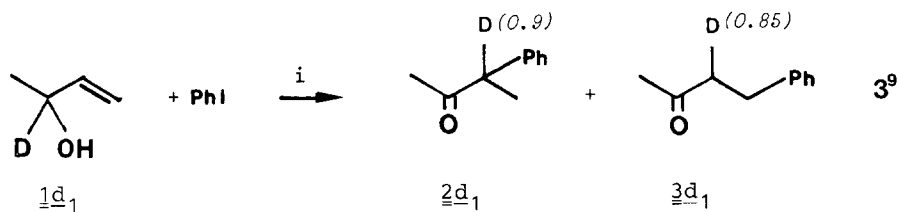
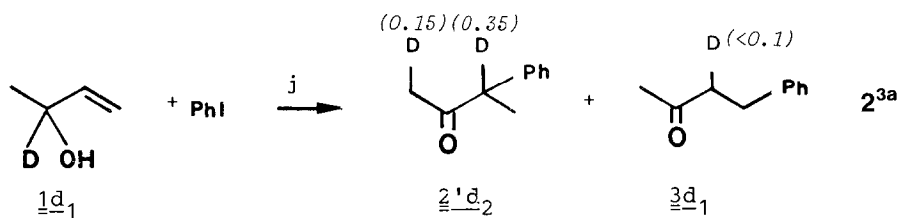
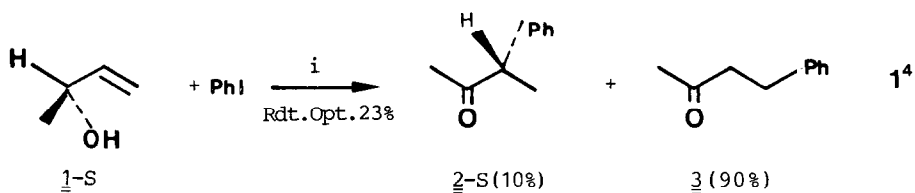
C'est pour préciser cet aspect du processus réactionnel que la régiosélectivité du transfert d'hydrogène qui accompagne la phénylation a été reconsidérée^{3a} au départ de trois buténols allyliques marqués au deutérium : 1d₁, 1d₂ et 1-Od⁵.

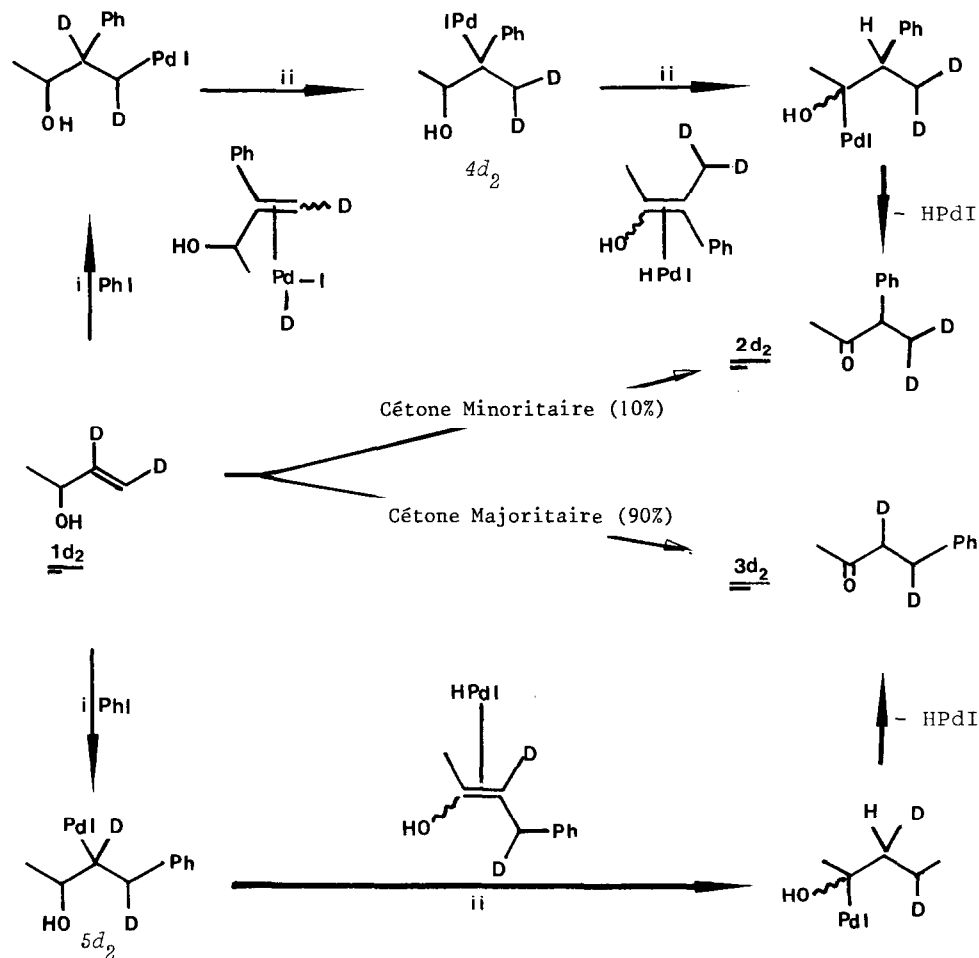
Les résultats sont consignés dans les équations 3 à 5 qui montrent que^{6,7} :

- Dans des conditions proches de celles de Chalk et Magennis [i = PdCl₂-HNaCO₃, DMF]^{3b}, la perte de deutérium par énolisation ne dépasse pas 10% pour la cétone ramifiée 2d₁ et 20% pour les cétones majoritaires 3d₁ et 3d₂ (Eq. 3,4), au lieu de 90% dans les conditions de Melpolder et Heck [j = Pd(OAc)₂-Et₃N, MeCN]^{3a} (Eq. 2).

a) Pour la première partie de ce travail, se reporter à la référence 4.

- La régiosélectivité du transfert de deutérium observée dans les cétones tant minoritaires $\underline{2d}_1$, $\underline{2d}_2$, que majoritaires $\underline{3d}_1$, indique nettement qu'une migration -1,2 d'hydrogène *hautement régiosélective* intervient dans un mécanisme d'addition-élimination de "HPdI" proposé par Heck^{3a} lors de la phénylation des alcools allyliques (Eq.2 à 4).
- Le degré d'incorporation de deutérium dans ces cétones exclut tout échange D/H important entre les complexes- π du palladium hydrido et deutéruo. Ces entités métalliques se forment à partir d'intermédiaires- σ du palladium β -hydroxyalkyl $4d_2$ et $5d_2$ qui ne sont autres que des espèces de type-Wacker⁸ (Schéma 1 ci-contre).





i : $\text{PdCl}_2\text{-HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, DMF ; ii : élimination-addition de (H)DPdI

- L'absence des cétones $\underline{2}'\underline{d}_1$ et $\underline{2}''\underline{d}_2$, comme produit de la réaction à partir des alcools $\underline{1d}_1$ et $\underline{1d}_2$ respectivement, exclut définitivement l'intervention de complexes π -allylique du palladium et palladacyclobutane⁴.



- L'incorporation de deutérium dans les cétones $\underline{2d}_1$, $\underline{2d}_2$ et $\underline{3d}_1$ s'effectue avec un haut degré d'intramolécularité puisqu'au départ de l'alcool $\underline{1-Od}$ le marquage isotopique n'a lieu que faiblement, sur la cétone la moins encombrée $\underline{3d}_1$ seulement (Eq. 5).
- La haute teneur de deutérium dans les cétones $\underline{2d}_1$ et $\underline{2d}_2$, en accord avec le transfert de chiralité -1,2 précédemment observé (Eq. 1) exclut définitivement l'existence d'un *énol décomplexé* comme intermédiaire de la réaction étudiée.

En conséquence, la limite du transfert de chiralité-1,2 illustré par l'équation 1, est principalement attribuable à une sélection diastéréofaciale *partielle* des faces diastéréotopes de la double liaison de l'alcool 1 par l'organométallique "PhPdI", mais aussi, peut être, à la nature de l'interaction entre entité métallique et double liaison.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier R. Thouvenot du Laboratoire de Physico-chimie Inorganique de l'Université Pierre et Marie Curie et J.-M. Bernassau du Laboratoire de Chimie Organique de l'École Polytechnique pour de fructueuses discussions et pour l'enregistrement des spectres de RMN du deutérium et du proton à haut champ respectivement.

REFERENCES

- 1a) J. March in "Advanced Organic Chemistry" 2nd Ed. McGraw-Hill Kogakuska, Ltd. 1977, 656 et références citées ; b) R.F. Heck Organic Reactions, 1982, 27, 345.
- 2 T. Mizoroki, K. Mori et A. Ozaki, Bull. Chem. Soc. Jap. a) 1971, 44, 581 ; Ibid b) 1973, 46, 1505.
- 3 Alcools allyliques a) J.B. Melpolder et R.F. Heck, J. Org. Chem., 1976, 41, 265 ; b) A.J. Chalk et S.A. Magennis, J. Org. Chem., 1976, 41, 273 ; c) Y. Tamaru, Y. Yamada et Z.-I. Yoshuda, Tetrahedron, 1979, 35, 329 et références citées ; d) Ibid, J. Org. Chem., 1978, 43, 3396. *Autres alcools éthyléniques* voir références 1b, 3c.
- 4 W. Smadja, S. Czernecki, G. Ville et C. Georgoulis, Tetrahedron Lett., 1981, 2479
- 5 Pour la synthèse des alcools 1d₁, 1d₂, 1-Od et leur utilisation pour l'étude de la régiochimie de l'isomérisation des alcools allyliques catalysée par le ruthénium : W. Smadja, J.-M. Valéry, G. Ville et J.-M. Bernassau, résultats inédits.
- 6 La réaction est suivie par chromatographie en phase vapeur (Silicone SE 30 10% 4m)⁴, tandis que les cétones 2 et 3 sont isolées par chromatographie en phase vapeur préparative (Carbowax 20M 30% 1,8m).
- 7 L'analyse qualitative et quantitative des alcools allyliques et des cétones phénylées décrit dans ce travail a été effectuée par RMN ¹H, ²H, ¹³C et par infrarouge.
- 8 K. Zaw, M. Lautens et P.M. Henry, Organometallics, 1983, 2, 197 et références citées.
- 9 Ce travail.

(Received in France 6 January 1984)