

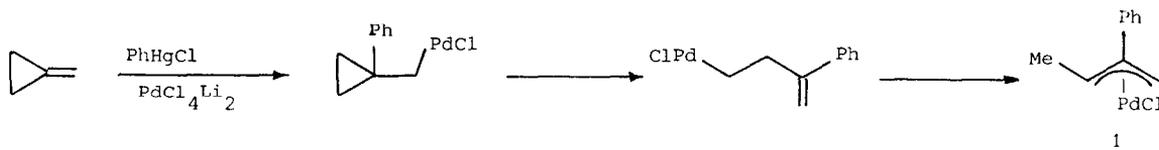
CARBOPALLADATION DES ALKYLIDENECYCLOPROPANES.
 OBTENTION DE DIENES-1,3 ET DE STYRENES FONCTIONNALISES.

Geneviève BALME, Guy FOURNET et Jacques GORE.

Laboratoire de Chimie Organique 1, UA 0467 du C.N.R.S., Université Claude Bernard Lyon I,
 E.S.C.I.L., 43 Boulevard du 11 Novembre 1918,
 69622 Villeurbanne Cédex, France.

Summary. The palladium(0) catalyzed reaction of iodo-benzene and 2-bromopropene with methylene and n-pentylidenecyclopropane in the presence of sodium methyl malonate leads, via a π -allyl palladium complex, to styrenes and 1,3 butadienes derivatives 2 and 3.

Il a été récemment montré (1) que l'addition du chlorure de phényl-mercure sur le méthylène cyclopropane en présence de PdCl_4Li_2 constituait une voie d'accès au complexe π -allylique du palladium 1 obtenu vraisemblablement par ouverture de l'organopalladique α -cyclopropanique intermédiaire suivie d'un réarrangement du métallique homoallylique en résultant (2).



Une séquence de même type a été décrite dans le cas de vinylcyclopropanes, le complexe σ -palladique entrant étant là aussi formé stoechiométriquement par transmétallation d'un organomercurique ou d'un organothallique (3). L'utilisation synthétique de ces réactions insérées dans un processus catalytique en métal ne paraît pas avoir été envisagée.

Les résultats obtenus dans le cas des diènes-1,3 et -1,4 (4) et par notre laboratoire dans celui des allènes (5) nous ont incités à étudier la séquence décrite dans le schéma 1 qui fait apparaître les alkylidénecyclopropanes comme précurseurs potentiels des diènes et des styrènes fonctionnalisés 2 et 3.

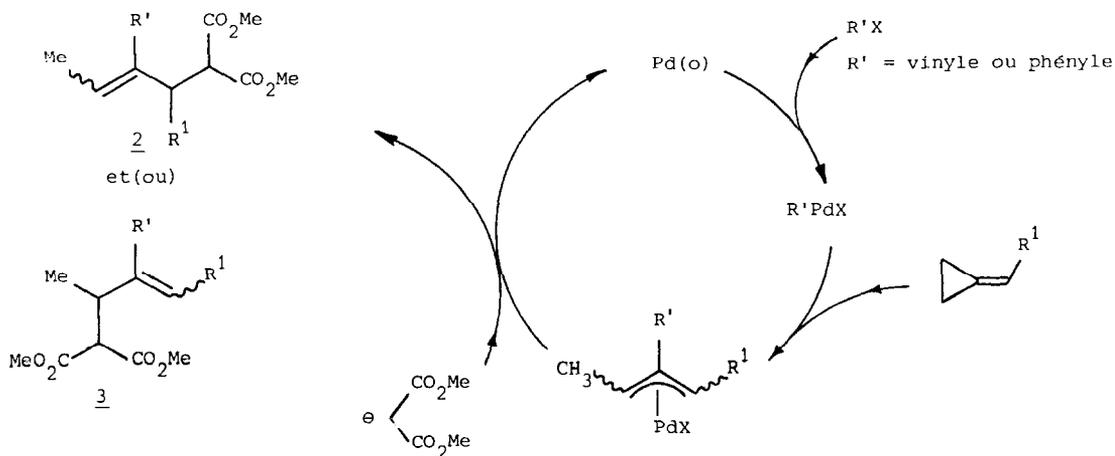


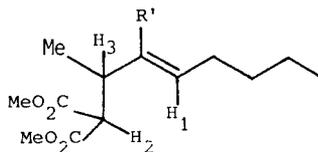
Schéma 1

Le traitement en autoclave du méthylèncyclopropane (commercial ou aisément accessible (6)) par l'iodo-benzène et l'anion du malonate de méthyle en présence d'une quantité catalytique du complexe $\text{Pd}(\text{dba})_2 + \text{dpe}$ conduit après 40 heures à 80° (solvant : THF) au mélange des deux diènes 2a et 3a (tableau) résultant de l'attaque du nucléophile sur chacun des pôles du π -allyl palladium intermédiaire. De manière un peu surprenante, compte tenu des résultats obtenus avec le n-heptyl-allène (7), la réaction n'est pas stéréosélective et sa régiosélectivité est minime. Ces faits doivent être la conséquence du faible encombrement stérique du groupement méthyle.

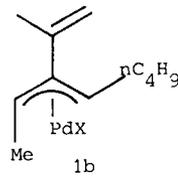
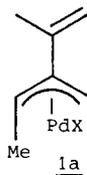
L'utilisation du bromo-2 propène dans la même réaction accroît son degré de régio et de stéréosélectivité : 2b devient alors le produit majoritaire et il est préférentiellement formé sous la configuration E (8). La nature du solvant n'a que peu d'effet sur ce résultat : le remplacement du THF par le DMSO à la même température se traduit uniquement par un léger accroissement de la quantité de diène 3b obtenu sans modification notable des proportions des deux isomères de configuration de 2b.

Dans le cas du n-pentylidèncyclopropane (9) par contre, le choix du solvant est fondamental puisqu'aucune réaction n'est observée dans le THF. Dans le DMSO, les mélanges des composés 2c + 3c et 2d + 3d sont respectivement obtenus avec une nette prépondérance de l'isomère 3 qui provient de l'attaque du nucléophile sur le carbone portant le groupement méthyle, moins encombrant que le groupement n-butyle.

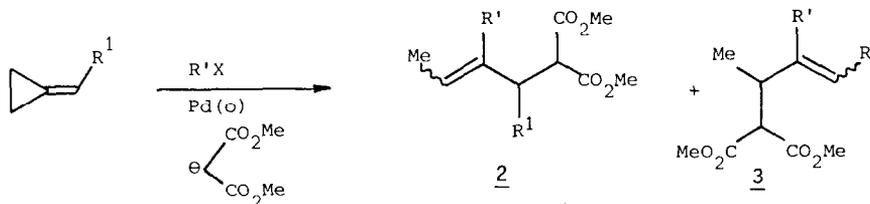
L'étude de 3c et 3d par effet NOE différentiel (10) en RMN du proton montre que ces deux composés sont majoritairement sous la configuration Z : l'irradiation du proton vinylique H_1 exerce uniquement dans les deux cas un effet très net sur le signal correspondant au proton H_2 et, à un degré moindre pour 3d sur le signal de H_3 (les quantités minimales obtenues de 2c et 2d n'ont pas permis la même analyse).



Les raisons du cours stéréochimique des réactions ci-dessus décrites restent peu claires. Comme dans le cas des allènes (5), on peut supposer que la configuration des diènes obtenus reflète celle des complexes π -allyliques intermédiaires et que le méthylèncyclopropane conduit préférentiellement à un complexe 1a anti alors que le n-pentylidèncyclopropane produit de manière prépondérante un complexe 1b syn-anti.



Cette étude a donc montré que les alkylidèncyclopropanes pouvaient être le siège d'une réaction de carbopalladation directe les transformant dans un processus catalytique, valable sur le plan de la synthèse, en complexes π -allyliques du palladium. Elle constitue en cela un nouvel exemple de la transposition aisée en ces complexes des organopalladiques α -cyclopropaniques obtenus ici sans avoir recours aux réactions de transmétallation utilisées dans les précédents travaux.



Composé de départ	R'X	Conditions	Produits	Rdt
(R ¹ = H)	Ph I	THF - 80° 40h	<u>2a</u> (55%) + <u>3a</u> (45%) E/Z = 1/1	67%
		"	<u>2b</u> (70%) + <u>3b</u> (30%) E/Z = 70/30	55%
	"	DMSO - 80° 40h	<u>2b</u> (60%) + <u>3b</u> (40%) E/Z = 70/30	55%
(R ¹ = nC ₄ H ₉)	Ph I	DMSO - 90° 40h	<u>3c</u> (90%) + <u>2c</u> (10%) E/Z = 30/70	64%
		"	<u>3d</u> (85%) + <u>2d</u> (15%) E/Z = 20/80	45%

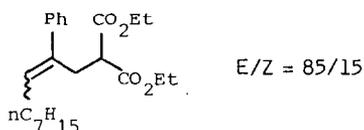
TABLEAU

- Toutes les réactions sont effectuées en présence de 4% du complexe Pd(dba)₂ + 1 dppe (dba=dibenzylidène acétone ; dppe = bis(diphényl-phosphino)-1,2 éthane).
- les réactions 1,2,3 et 5 sont effectuées en autoclave en utilisant un léger excès de l'anion du malonate de méthyle (1,2 équiv.mol.).
- * cas du méthylènegcyclopropane : 1,2 équiv.mol. de l'hydrocarbure + 1 équiv.mol. de R'X. Rendement calculé par rapport à R'X.
- * cas du pentylidènegcyclopropane : 1 équiv.mol. de l'hydrocarbure + 1,2 équiv.mol. de R'X. Rendement calculé par rapport à l'hydrocarbure.
- Le mélange 2 + 3 est purifié par HPLC (éluant acétate d'éthyle/heptane/2,5/97,5). Les pourcentages relatifs des constituants sont déterminés par RMN à 200 MHz et 350 MHz.

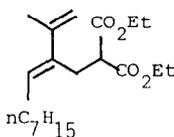
(Les auteurs remercient le Dr J.J.BARIEUX (Sté ATOCHEM) pour son aide en RMN et les Dr B.CAZES et M.AHMAR pour de fructueuses discussions).

Références et notes

- 1) R.C.LAROCK et S.VARAPRATH, J.Org.Chem., 1984, 49, 3432.
- 2) Des "migrations" de palladium le long d'une chaîne vers une position allylique et la formation d'un complexe π -allylique ont été exemplifiées dans le cas de divers diènes : R.C.LAROCK et K.TAKAGI, Tetrahedron Letters, 1983, 24, 3457.
- 3) a. R.C.LAROCK, S.VARAPRATH, H.H.LAU et C.A.FELLOWS, J.Amer.Chem.Soc., 1984, 106, 5274.
b. W.FISCHEITTI et R.F.HECK, J.Organomet.Chem., 1985, 293, 391.
- 4) D.D.BENDER, F.G.STAKEM et R.F.HECK, J.Org.Chem., 1982, 47, 1278.
- 5) a. M.AHMAR, B.CAZES ET J.GORE, Tetrahedron Letters, 1984, 25, 4505.
b. M.AHMAR, Thèse Université Lyon I, Février 1986.
- 6) J.R.SALAUN, J.CHAMPION et J.M.CONIA, Org.Syn., 1977, 57, 36.
- 7) Cette réaction s'accompagnait exclusivement d'une attaque sur le pôle primaire du π -allylpalladium intermédiaire pour conduire à :



- 8) Cette attribution a été faite par comparaison du spectre RMN à 350 MHz de 2b avec celui de :



obtenu précédemment (5) et dont la structure avait été démontrée par effet NOE différentiel (10).

- 9) Obtenu selon K.UTIMOTO, M.TAMURA et K.SISIDU, Tetrahedron, 1973, 29, 1169.
- 10) D.NELHAUSS, R.N.SHEPPARD et I.R.C.BICK, J.Amer.Chem.Soc., 1983, 105, 5996 et réf. citées.

(Received in France 20 May 1986)