

REACTIONS DE PROXIMITÉ: ACYLATION INTRACOMPLEXE ENTRE UN ALCOOL ET UN ANHYDRIDE MIXTE COORDINÉS AU PLATINE(II)

J. C. CHOTTARD,* E. MULLIEZ, J. SOULIÉ et D. MANSUY

Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France

et

J. GUIHEM

Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, 91190 Gif-sur-Yvette, France

(Received in France 25 February 1980)

Abstract— Several proximity acylations of a pyridinic alcohol by an enoic-acetic mixed anhydride have been performed with the two reactants coordinated in *trans* positions of a platinum (II) complex and studied as a function of their chain lengths. For the best case corresponding to the formation of a 13 elements metallamacrolactone, whose X-ray structure has been determined, the effective molarity of the alcohol within the complex is 0.4 M, which is of the order of ten times those observed for comparable large rings cyclizations. However this proximity within the complex is not sufficient to allow the selective acylation of the secondary hydroxyl of a primary-secondary diol.

Résumé— Plusieurs acylations de proximité d'un alcool pyridinique par un anhydride mixte énoïque-acétique, tous deux coordonnés en positions *trans* dans un complexe du platine (II), ont été étudiées en fonction de la taille des ligands. Dans le meilleur cas, qui conduit à la formation d'une métallamacrolactone à treize éléments, dont la structure a été déterminée par diffraction des RX, la molarité effective de l'alcool au sein du complexe est 0,4 M, de l'ordre de dix fois celles observées pour des cyclisations comparables. La proximité ainsi obtenue est cependant insuffisante pour permettre l'acylation sélective de l'hydroxyle secondaire d'un diol primaire-secondaire.

Le but de ce travail était d'éprouver l'effet de proximité entre deux fonctions portées par deux ligands d'un même métal, mais non directement coordonnées, et d'apprécier la valeur de cet effet pour la réalisation de réactions sélectives.

Nous pouvons citer quatre exemples de réactions, décrites dans la littérature qui sont considérées comme des réactions de proximité de ce type, au sein d'un complexe mixte: métal-réactif-substrat, sans que ce complexe intermédiaire ait pu être caractérisé. Il s'agit de la formation d'une Δ^2 -isoxazoline entre la cyano-2 pyridine et le tris-(hydroxyméthyl) amino méthane en présence de Ni^{2+} ou Cu^{2+} , réaction 10^2 fois plus rapide que l'hydrolyse du nitrile;¹ de la phosphorylation de la pyridyl-2 méthanaldoxime par le *N*-phosphoryl-imidazole en présence de Zn^{2+} , réaction 10^3 fois plus rapide que l'hydrolyse du phosphate;² de la transestérification du pyridyl-2 carboxylate de *p*. nitrophényle par la *N*-(hydroxy-2 éthyl)-éthylène diamine, 16 fois plus rapide en présence de Zn^{2+} ;³ et récemment de la catalyse de la décomposition de l'acétylphosphate par des amines liées à un groupe amino terminal d'un ligand polydentate soit triéthylène-tétramine, soit triamide-oxime en présence de Cu^{2+} (la catalyse est très modeste dans le premier cas avec une accélération de l'ordre de 3, ce qui pose le problème de la concentration du complexe mixte: elle est plus élevée dans le second avec une accélération de 17 fois mais le rôle du métal n'a pu être clairement établi).⁴

Les premiers résultats de notre étude concernant la formation privilégiée d'une métallamacrolactone **2** lors de l'acylation intracomplexe d'un alcool pyridinique ($L'n$) par un anhydride mixte énoïque-acétique (Lm) (Fig. 1) avaient mis en évidence l'influence des valeurs de m et n , c'est-à-dire de la taille du cycle du complexe **2**, sur la sélectivité de l'acylation intracomplexe **1**⁵ (Fig. 1).

Les meilleurs résultats obtenus correspondaient au couple ($m = 4, n = 2$) donc à la formation d'un cycle à 13 éléments (la double liaison étant comptée pour un élément). La poursuite de ce travail⁶ nous a permis de préciser les conditions dans lesquelles les anhydrides mixtes énoïques-acétiques utilisés sont stables vis-à-vis de leur réaction de dismutation; de sélectionner le couple (m, n) le plus favorable à la réaction de proximité **1** \rightarrow **2** (Fig. 1); de déterminer dans ce cas la molarité effective⁷ de l'alcool au sein du complexe **1**; enfin, d'éprouver la possibilité de réaliser dans ces conditions l'acylation sélective de l'hydroxyle secondaire d'un diol primaire-secondaire.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Stabilité des anhydrides mixtes et préparation des complexes 1

Les anhydrides mixtes énoïques-acétiques ont été choisis comme réactifs d'acylation parce que leur faible réactivité permet de réaliser leur coordination au platine (II), déjà porteur d'un alcool pyridinique, en

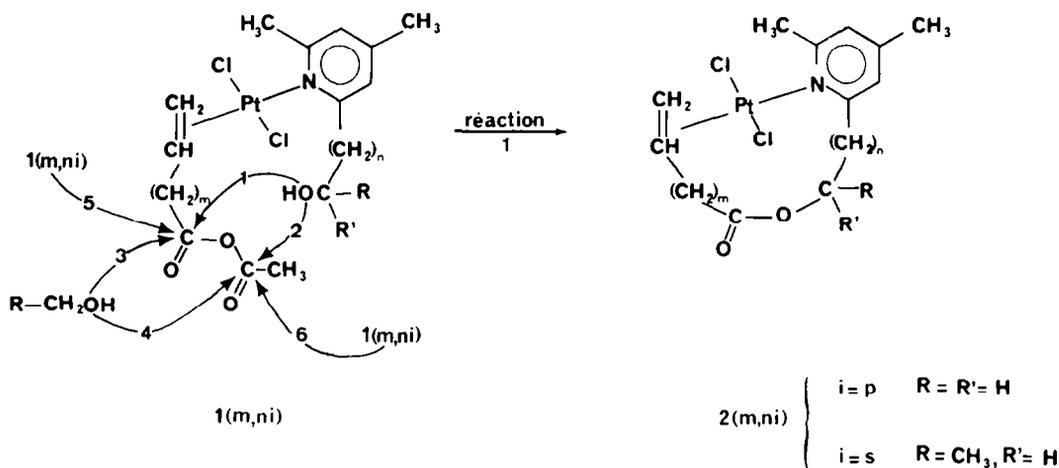
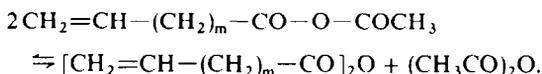


Fig. 1. Schéma des réactions d'acylation compétitives (1-6) pour les complexes **1** (*m, ni*) en présence de décanol-1.

absence de toute acylation parasite.⁵ Les anhydrides mixtes énoïques-acétiques ont été très peu utilisés en synthèse à cause de la compétition entre les deux carbonyles, dont la sélectivité n'est prévisible que dans des cas particuliers.⁵ De plus, ils donnent lieu à une réaction de dismutation, difficile à déceler dans notre cas:



En RMN ¹H à 90 MHz dans C₆D₆ (TMS) la dismutation est révélée par l'apparition du singulet du méthyle de l'anhydride acétique, déplacé de 4,5 Hz vers les champs forts par rapport au singulet à 1,60 ppm du méthyle de l'anhydride mixte; cet écart dans CDCl₃ n'est que de 0,5 Hz à 250 MHz.

L'équilibre de dismutation à 34°C correspond à 50% d'anhydride mixte. La réaction des acides éthyléniques avec un excès de cétène dans le benzène à 23°⁸ suivie d'une distillation sous pression réduite permet d'obtenir les anhydrides mixtes purs. Ceux-ci sont stables plusieurs mois en solution 3,5 × 10⁻³ M dans CCl₄ ou CH₂Cl₂ à 0-5°. A température ambiante, en solution 0,2-0,5 M dans C₆H₆, l'anhydride mixte L3 est dismuté à environ 10% après deux heures. A 70°, en solution 6,5 × 10⁻² M dans CCl₄, il atteint l'équilibre de dismutation en 40 heures. A la même température, en solution 3,5 × 10⁻³ M dans CCl₄, il est dismuté à moins de 5% après 48 h. Ces dernières conditions sont celles qui ont été choisies pour les réactions **1** → **2**.

Les complexes **1** (*m, ni*) sont préparés aisément à partir du complexe éthylénique correspondant par échange du vinyle terminal de l'anhydride énoïque-acétique avec l'éthylène coordonné. La réaction d'échange est réalisée en concentration environ 0,1 M, en général dans C₆H₆ à température ambiante et est complète en une heure. Les complexes **1** ne sont pas isolés et sont caractérisés par IR et par RMN ¹H dans C₆H₆ qui permet de contrôler la dismutation. Celle-ci est toujours inférieure à 5%, sauf dans les cas où *m* ≤ 2 pour lesquels il semble que la coordination favorise la dismutation (environ 30% pour *m* = 2).

Cyclisation des complexes **1** (*m, ni*) en metallamacrolactones **2** (*m, ni*)—meilleur couple (*m, n*)

La cyclisation est effectuée en solution 3,5 × 10⁻³ M dans CCl₄ à 70° jusqu'à conversion totale de l'anhydride mixte (~45 h) et les produits sont analysés après décoordination par la triphénylphosphine, comme décrit précédemment.⁵ Nous ne comparerons ici que les trois meilleurs couples (3, 2), (3, 3) et (4, 2) pour les alcools primaires (L'np) et secondaires (L'ns). Dans tous les cas la réaction de cyclisation est conduite en compétition avec les acylations d'un alcool primaire extérieur, le décanol-1 en proportion stoechiométrique (réactions 3 et 4, Fig. 1). Cette compétition avait pour but de permettre d'évaluer dans le cas des complexes **1** (*m, np*) la contribution des réactions intercomplexes (5 et 6, Fig. 1). Dans le cas des complexes **1** (*m, ns*) elle permet de comparer les réactivités relatives d'un alcool secondaire coordonné et d'un alcool primaire extérieur. Les résultats sont présentés dans le Tableau 1.

Pour les deux types d'alcool, compte tenu de la précision des mesures, les trois couples (*m, n*) donnent des résultats très proches. Le couple (3, 3) apparaît comme le couple optimum pour la réaction intracomplexe **1**, qui conduit à la formation d'une metallamacrolactone à treize éléments (la double liaison comptant pour un élément).

Ainsi dans le cas du complexe **1** (3, 3p) si on assimile le rendement de la réaction intercomplexe **5**, à celui de l'acylation du décanol, **3**, on peut estimer à 91% le rendement de la réaction de cyclisation intracomplexe, **1**, en l'absence de décanol, et à 95% le pourcentage de cette réaction parmi celles affectant le carbonyle-4 en présence de décanol-1. Par contre il ressort des résultats que l'acétylation du décanol-1 (réaction **4**) est en fait plus importante que les acétylations intra et intercomplexes **2** et **6** de l'alcool coordonné et ne peut donc permettre d'évaluer le rendement de cette dernière, **6**. Cela implique qu'il n'y a pas d'effet de proximité favorable à la réaction **2** et que les acylations du décanol-1 représentent une limite supérieure pour les réactions intercomplexes **5** et **6**. La réaction témoin, sans, métal, entre l'anhydride mixte L3 et le décanol-1 (3,5 × 10⁻³ M dans CCl₄) conduit à 60 ± 5% de

Tableau 1. Acylation d'alcools primaires (L'np) et secondaires (L'ns) dans les complexes 1 (m, np) et 1 (m, ns), en compétition avec le décanol-1.^a

Rendements des réactions ^{b,c}	Couples (m,n)		
	Complexes d'alcools primaires (1 m,np)		
	3,2	3,3	4,2
1 + 5	60	85	72
2 + 6	4	6	13
3	3	2	4
4	13	7	11
% 1 dans 1 + 3 + 5 (avec 3 = 5)	93	95	89
Rendements des réactions ^c	Complexes d'alcools secondaires (1 m,ns)		
	3,2	3,3	4,2
	1 ^d	70	73
2 ^d	1	8	3
3	14	7	12
4	15	12	20
% 1 dans 1 + 3	83	91	84

a) complexe 1 et décanol-1 $3,5 \times 10^{-3}$ M dans CCl_4 à 70°C .

b) réactions 1-6 schématisées sur la figure 1.

c) erreur relative $\pm 10\%$

d) dans ce cas, l'alcool du complexe étant secondaire, les réactions 5 et 6 sont négligeables (voir texte).

réaction d'acylation sur le carbonyle-4. Dans tous les cas de réactions compétitives entre les complexes 1 (m,np) et le décanol-1 il apparaît que la proximité induite par la coordination favorise très nettement l'acylation 1 sur le carbonyle-4 pour l'alcool coordonné (au minimum 93 % en négligeant 6 pour le complexe 1 (3,3p). Avec les alcools secondaires les réactions intercomplexes 5 et 6 peuvent être négligées devant les réactions de l'alcool extérieur primaire. Dans le cas du complexe 1 (3,3s) l'acylation 1 de l'alcool secondaire est obtenue avec un rendement de 73 % contre 7 % pour l'acylation du décanol-1 soit une sélectivité de 91 %. En absence de métal, dans les mêmes conditions de concentration, la compétition entre le phényl-4 butanol-2 et l'heptanol-1 pour l'acylation par l'anhydride mixte L3 donne respectivement 20 et 80 % ($\pm 5\%$) des deux esters secondaire et primaire d'acylation sur le carbonyle-4. La proximité dans le complexe permet donc de multiplier par un facteur de l'ordre de 40 la réactivité de l'alcool secondaire par rapport à un alcool primaire extérieur. Pour les réactions intracomplexes on observe encore une très forte sélectivité en faveur de l'acylation 1 par rapport à l'acylation 2. Toutes les réactions étudiées, réalisées en l'absence de décanol-1, permettent de préparer les complexes 2 avec des rendements de 50 à 65 % (Tableau 5) en évitant de les manipuler en solution concentrée ce qui conduirait à leur lente polymérisation.⁵ La structure des complexes 2 a été établie principalement par RMN ^1H ^{5,9} et par RMN ^{13}C

(tableaux 5 et 6, partie expérimentale). Elle a été confirmée par l'étude par diffraction des RX du complexe 2 (3,3p) présentée à la fin de cet article.

Molarité effective de l'alcool au sein du complexe 1 (3,3s)

Pour évaluer quantitativement la proximité induite par la coordination au platine (II) des deux réactifs, alcool et anhydride mixte, nous avons déterminé la molarité effective⁷ de l'alcool vis-à-vis de la réaction 1 au sein du complexe 1 (3,3s). Ce complexe correspond au meilleur couple (m,n) sélectionné précédemment (Tableau 1, et résultats antérieurs⁵) et le choix de l'alcool secondaire permet de négliger les réactions intercomplexes (5 et 6). La réaction de référence a été réalisée entre l'anhydride mixte L3 pur et le phényl-4 butanol-2, en proportions stoechiométriques, en solution $3,5 \times 10^{-2}$ M dans CCl_4 à 70° . La constante de vitesse de cette réaction est $k_{\text{inter}} = (4,75 \pm 0,5) \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$ ($r^2 = 0,977$). La réaction de cyclisation $1 \rightarrow 2$ a été suivie en solution $3,5 \times 10^{-3}$ M dans CCl_4 à 70° , jusqu'à 30 % de conversion, conditions dans lesquelles la réaction d'acétylation 2 est négligeable. La constante de vitesse pour la réaction 1 est $k_{\text{intra}} = (2,05 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ mn}^{-1}$ ($r^2 = 0,990$). La molarité effective de l'alcool au sein de 1 (3,3s) est donc $k_{\text{intra}}/k_{\text{inter}} = (0,43 \pm 0,06)\text{M}$. Dans le Tableau 2, nous comparons ce résultat aux molarités effectives déterminées pour d'autres

Tableau 2. Molarités effectives pour diverses réactions de cyclisation.

Nombre d'éléments du cycle				
	lactone ^a	éther ^b	diéther ^b	
5	$1,60 \times 10^{-3}$	$1,31 \times 10^{-5}$		
6	$1,45 \times 10^{-3}$	$6,56 \times 10^{-3}$	$3,88 \times 10^{-3}$	
12	$6,02 \times 10^{-3}$		$5,69 \times 10^{-2}$	
13	$1,82 \times 10^{-2}$		$3,76 \times 10^{-2}$	
				$4,3 \times 10^{-1}$ ^d
14	$2,37 \times 10^{-2}$	$1,14 \times 10^{-2}$	$2,23 \times 10^{-2}$	

^a réf. (10), $9 \mu\text{g}$ de potassium $2 \cdot 6 \times 10^{-4} \text{ M}$ à 50°C dans DMSO/ H_2O 99/1 ^b réf. (11), alcool $1 \cdot 2 \times 10^{-3} \text{ M}$ à 50°C dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 75/25, en présence de K_2CO_3 0,01 M. ce travail - CCl_4 à 70°C . ^c complexe **2** (3,3s), cycle à 13 éléments si la double liaison est comptée pour un élément.

réactions de cyclisation conduisant à des cycles à 12, 13 et 14 éléments.

La comparaison de ces réactions de cyclisation montre qu'à partir de 12 éléments les molarités effectives sont toutes de l'ordre de 0,01 M et Illuminati et coll. ont conclu que la facilité de formation des grands cycles est essentiellement indépendante de la nature des groupes fonctionnels, de la longueur de la chaîne et de la présence de motifs structuraux autres que des groupes méthylènes.¹¹

Dans notre cas, nous avons vérifié que l'existence éventuelle d'une liaison hydrogène entre les fonctions anhydride et hydroxyle des deux réactifs au sein du complexe **1**, ne perturbait pas la libre rotation du ligand éthylénique.¹² Une étude en RMN ¹H, à basse température dans l'acétone deutériée, a montré que ces vitesses de rotation étaient très voisines dans les complexes trans-[PtCl₂(décène-1)] [(diméthyl-2,4-pyridyl-6)-4-méthyl-2-butanol-2], trans-[PtCl₂(acide hexène-5 oïque) (triméthyl-2,4,6-pyridine)] et trans-[PtCl₂(L3)(L'3p)]. Dans ce dernier cas la vitesse de rotation de L3 est de l'ordre de 10 s^{-1} à -58° donc très rapide vis à vis de la réaction de cyclisation à 70° . Donc seule la diminution du nombre de degrés de liberté résultant de la géométrie plan-carré du complexe, donne pour la réaction **1** au sein du complexe **1** (3,3s) une molarité effective de l'alcool de dix à trente fois supérieure à celles obtenues pour des réactions de cyclisation comparables. Ceci rend compte de la proximité induite par la coordination des deux réactifs en positions trans sur le platine (II).

Essai d'acylation sélective d'un diol primaire-secondaire coordonné

Afin d'éprouver la validité pratique de la sélectivité induite par l'association réactif-substrat présente dans le complexe **1**, nous avons étudié l'acylation du (diméthyl-2,4-pyridyl-6)-8-hydroxy-5-octanol-1, **3** (L'3s,7p). Le but était de voir si la proximité,

correspondant a priori à celle du complexe **1** (3,3s), permettrait l'acylation préférentielle de l'hydroxyle secondaire par rapport à l'hydroxyle primaire.

Pour des raisons de solubilité la réaction a dû être effectuée en solution $3,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ dans le dichloro-1,2-éthane à 70° , conditions dans lesquelles une lente décomposition a été observée (évaluée à 5-10% par RMN ¹H). L'analyse des produits formés a été réalisée après décooordination,⁵ principalement par RMN ¹³C et par RMN ¹H à l'aide d'esters du diol de départ et en particulier de l'ester authentique correspondant à l'acylation intracomplexe recherchée de l'hydroxyle secondaire (Tableau 4.). En considérant comme négligeable l'acétylation de l'hydroxyle secondaire, on peut évaluer celle de l'hydroxyle primaire à environ 25% de la réaction totale. Dans ces conditions, le rapport entre les réactions d'acylation **1**, pour les hydroxyles secondaire et primaire peut être évalué à 40/60. La proportion d'acylation de l'hydroxyle secondaire est inférieure à celle que l'on aurait pu attendre d'après les résultats obtenus pour la compétition entre l'alcool secondaire coordonné et le décanol-1 dans le cas du complexe **1** (3,3s), et d'après l'absence de sélectivité en faveur de la réaction **1** précédemment observée avec le complexe **1** (8,2p).⁵ Il n'est pas exclu que dans le cas du diol choisi les diverses conformations de la chaîne portant les hydroxyles soient moins favorables à la réaction de proximité **1** que dans les cas des complexes **1** (3,3p) et **1** (3,3s). Ce résultat ne justifiait cependant pas l'étude relativement délicate d'autres diols.

En conclusion, un effet de proximité a été mis en évidence pour la réaction d'acylation **1** dans les complexes **1** (m,n). Dans le meilleur cas, $m=n=3$, cette proximité conduit à la formation d'un cycle à 13 éléments avec une molarité effective ($\sim 4 \times 10^{-1} \text{ M}$) au sein du complexe, dix à trente fois supérieure à celle observée pour des cyclisations comparables. Cependant cette proximité ne permet pas l'acylation

sélective de l'hydroxyle secondaire "bien placé" d'un diol secondaire- primaire.

Structure aux Rayons X du complexe 2 (3,3p)

Une vue perspective du complexe 2 (3,3p) est représentée Figure 2. Les principales distances interatomiques et angles de liaisons sont donnés, et comparés à ceux du complexe trans-[PtCl₂(C₂H₄) (diméthyle-2,6-pyridine)],¹³ dans le Tableau 3.

Plusieurs caractéristiques géométriques peuvent être remarqu es qui témoignent de la déformation du complexe due à la présence du ligand chélate. Si M est le milieu de la liaison éthylénique, l'angle dièdre autour de l'axe Pt-M du plan Cl₁-Pt-M avec le plan Pt-C₉-C₁₀ est diff rent de 90  (Fig. 3). Il en est de même des angles Cl₁-Pt-M(100 ) et Pt-M-C₁₀(95 ). Par ailleurs, le plan C₈-C₉-C₁₀ a subi une rotation de l'ordre de 22  autour de l'axe C₉-C₁₀ par rapport au plan perpendiculaire à l'axe Pt-M, éloignant la chaîne du platine.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les points de fusion F (solvant de recristallisation) ont été mesurés sur un appareil Büchi et ne sont pas corrigés. Les

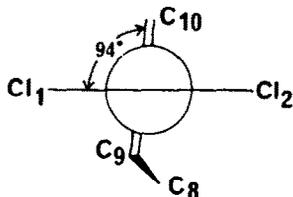


Fig. 3. Projection de Newman des ligands du platine dans le complexe 2 (3,3p) suivant l'axe Pt-M (M milieu de la double liaison).

spectres RMN ¹H ont été enregistrés sur un spectrographe Varian EM 390, en solution environ 10% en poids dans CDCl₃; abréviations utilisées: s, (singulet); d, (doublet); t, (triplet); m, (multiplet). Les spectres RMN ¹³C ont été enregistrés sur un spectrographe Bruker WH 90 en solution environ 20% en poids dans CDCl₃. Les spectres de masse (SM) ont été enregistrés à 70 eV sur un appareil Varian CH 7. Les spectres infra-rouge (IR) ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer 599 en film liquide (liq.) ou en pastille de KBr (KBr); abréviations utilisées: F (forte), f (faible), m (moyenne). Les dosages par chromatographie en phase vapeur (CPV) ont été effectués sur un appareil Intersmatt IGC 120 FL avec détection par ionisation de flamme et programmation de température (colonne SE 30, 10% sur Chromosorb WAW 80-100 1,90 m de longueur et de 1/8 de pouce de diamètre).

Préparation des ligands Lm et Lni

Elle a été précédemment décrite pour m = 2, 4, 6, 8, n = 1, 2 et i = p, s, t.⁵ L'acide hexène-5 o ique, précurseur du ligand L3, a été préparé par carbonatation du magnésien du bromo-1 pentène-4 commercial (Fluka) (Rdt. = 80%) (Eb_{1,2} = 99-100) ou obtenu par bromation du pentène-4-ol-1 par PBr₃ (Rdt. = 65%). Le pentène-4-ol-1 a été préparé selon M. P. Dreyfuss¹⁴ avec un rendement de 72%.

Les anhydrides mixtes  noiques-acétiques ont été préparés par action d'un excès de cétène sur les acides correspondants en solution dans le benzène.⁸ Ils sont obtenus purs par distillation sous pression réduite (Rdt   75% après distillation) L3: Eb_{0,02} = 66 , L4: Eb_{0,02} = 76-78 . Les caractéristiques spectroscopiques de ces anhydrides mixtes ont été décrites précédemment.⁵

En liquide pur, ces anhydrides se dismutent rapidement même à 0 . La réaction de dismutation est équilibrée. La position de cet équilibre est identique pour tous les termes de la série (2 à m   8) et a été déterminée par RMN ¹H   90 MHz dans le benzène. A l'équilibre, dans ce solvant et à 34 , on dose 50% d'anhydride mixte et 25% d'anhydride

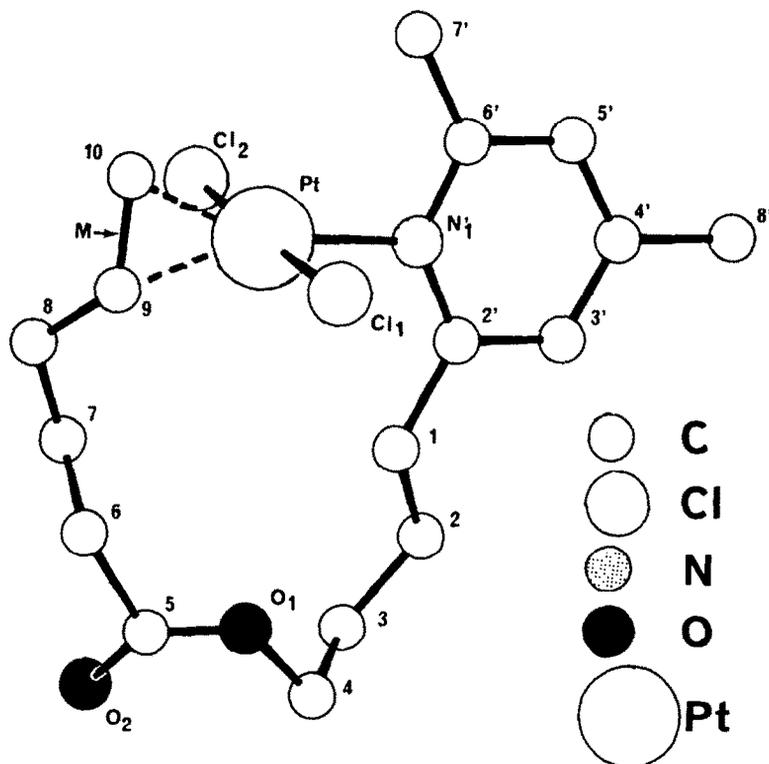


Fig. 2. Vue perspective du complexe 2 (3,3p).

Tableau 3. Distances interatomiques et angles des liaisons des complexes 2 (3,3p) et trans-[PtCl₂(C₂H₄)(diméthyl-2,6-pyridine)]¹³.

	2 (3,3p) ^a	trans-[PtCl ₂ (C ₂ H ₄)(diméthyl-2,6-pyridine)] ¹³
Pt-Cl	2,299(3) Å	2,291(3) Å
Pt-N ₁ '	2,15	2,084(11)
Pt-C ₉	2,12	
Pt-C ₁₀	2,20	
Pt-M ^b	2,06	2,05
N1'-Pt-Cl ₁	88°	89,3°(1)
N1'-Pt-C ₉	162	
N1-Pt-C ₁₀	158	
Cl ₁ -Pt-M	100	
Pt-M-C ₁₀	95	

a) l'écart type n'est pas précisé pour les atomes légers à cause du mode d'affinement utilisé (cf. partie expérimentale).

b) M est le milieu de la liaison C₉-C₁₀.

acétique. Le signal (singulet) du groupe acétyle de l'anhydride mixte apparaît à 4,5 Hz vers les champs faibles par rapport au signal (singulet) du groupe acétyle de l'anhydride acétique. Le même échantillon ne présente pas de variation notable de l'intensité relative des deux signaux observés à 70° après 30 mn à cette température. En solution environ 10⁻³ M dans le tétrachlorure de carbone, les anhydrides mixtes sont stables pendant des mois à 0-5° et sont dismutés à moins de 5% après 48 h de chauffage à 70(±1)°.

Les (diméthyl-2,4-pyridyl-6)-4-butanol-1 (L'3p) et (diméthyl-2,4-pyridyl-6)-5-pentanol-2 (L'3s) ont été préparés avec des rendements de l'ordre de 65-75% à partir du (diméthyl-2,4-pyridyl-6)-méthyllithium et des oxétanes adéquats.¹⁵

$$L'3p:Eb_{0,2} = 135-136^\circ$$

$$F = 33-34^\circ \text{ (éther)}$$

$$L'3s:Eb_{0,05} = 117-118^\circ$$

Le (diméthyl-2,4-pyridyl-6)-8-hydroxy-5-octanol-1 (3) a été préparé en deux étapes. La première étape (Rdt. = 53%) est la réaction du magnésien de l'éther pyrannylé du chloro-4-butanol-1 sur le (diméthyl-2,4-pyridyl-6)-4-butanol lui-même obtenu par désacétalisation dans l'acide formique à 98%¹⁶ de l'acétal diméthylque correspondant préparé selon W. A. Ayer *et al.*¹⁷ La deuxième étape est le chauffage de l'éther pyrannylé en liquide pur à 200° pendant 30 min. en présence d'un cristal de H₃PO₄. Le produit est distillé sous pression réduite. On obtient ainsi le diol 3, avec un rendement de 100%. Eb_{0,05} = 168-171° F = 77-78° (acétone-éther,

feuilletts blancs). RMN ¹H (CDCl₃-TMS δ, ppm, (J), Hz) 1,5-2,05 (m), 10H; 2,24 (s), 3H; 2,45 (s), 3H; 2,75 (t) (6 Hz), 2H; 3,63 (t) + (m) (6 Hz), 3H; 6,78 (s), 2H. RMN ¹³C-tableau 4. IR (KBr) νOH=3340 cm⁻¹ (F)-νCC, νCN=1605 cm⁻¹ (tF) et 1563 m⁻¹ (m). SM (m⁻e) 233 (M⁻ - 18). 148, 134, 121 (pic de base).

(Diméthyl-2,4-pyridyl-6)-8 (hexène-5-carboxyl)-5-octanol-1 (4) (ester authentique correspondant à l'acylation 1 de l'hydroxyle secondaire du diol par l'anhydride mixte L3). Il a été préparé selon W. Steglich *et al.*¹⁸ à partir du diol 1,5-pyrannylé en position 1.

L'alcool primaire est libéré par désacétalisation en milieu biphasique éther/H₂SO₄ 0,5 N. La réaction est complète en deux jours. A côté du produit attendu se forme un peu de diol résultant de l'hydrolyse de l'ester. Le produit 4 est obtenu pur (CCM) par chromatographie sur colonne de silice (éluant CHCl₃) Rdt. = 55%, huile incolore. RMN ¹H (CDCl₃-TMS)-δ, ppm (J), Hz) 1,5-2,5 (m) 16H; 2,23 (s), 3H; 2,47 (s), 3H; 2,68 (m), 2H; 3,60 (t) (5,5) 2H; 4,8-5,2 (m), 3H; 5,6-6,0 (m), 1H; 6,8 (s), 2H. RMN ¹³C, voir Tableau 4.

Acétate de (diméthyl-2,4-pyridyl-6)-8-hydroxy-5-octanol-1 (5). Il a été préparé par réaction équimoléculaire du diol 1-5 avec le N-acétylimidazole dans CH₂Cl₂ en présence d'une quantité catalytique d'acide acétique. La réaction est complète après 4 jours à température ambiante. A côté de l'acétate 5 (95%) se forment environ 5% de produits acétylés en position 5. L'acétate 5 est une huile incolore. RMN ¹H (CDCl₃-TMS, δ, ppm-(J), Hz). 1,5-2,0 (m), 10H; 2,05 (s), 3H; 2,24 (s), 3H; 2,47 (s), 3H; 3,65 (m), 1H; 4,05 (t) (6), 2H; 6,80 (s), 2H. RMN ¹³C. Tableau 4.

Tableau 4. Caractéristiques RMN ^{13}C du (diméthyl-2,4 pyridyl-6)-8 hydroxy-5 octanol-1, **3**, et de ses dérivés **4** et **5**.^a

				$\left\{ \begin{array}{l} R = R' = H \\ R = H, R' = -\text{CO}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ R = \text{COCH}_3, R' = H \end{array} \right.$		3 4 5				
3	C ₁	61,91	C ₆	36,93	C ₂ '	156,74				
	C ₂	32,59	C ₇	26,18	C ₂ '	120,56				
	C ₃	22,04	C ₇	37,44	C ₃ '	147,49				
	C ₄	36,93	CH ₃ 2'	24,05	C ₄ '	121,33				
	C ₅	70,46	CH ₃ 4'	20,94	C ₅ '	160,82				
4	C ₁	61,72	C ₆	33,69	C ₂ '	156,74	C ₁ "(CO)	172,73	C ₆ "	114,86
	C ₂	32,40	C ₇	25,73	C ₂ '	120,17	C ₂ "	32,91		
	C ₃	21,52	C ₇	37,70	C ₃ '	147,10	C ₃ "	24,05		
	C ₄	33,69	CH ₃ 2'	24,05	C ₄ '	121,21	C ₄ "	33,69		
	C ₅	73,50	CH ₃ 4'	20,74	C ₅ '	160,24	C ₅ "	137,13		
5	C ₁	64,11	C ₆	36,60	C ₂ '	156,35	C ₁ "(CO)	170,21		
	C ₂	28,45	C ₇	25,73	C ₂ '	120,10	C ₂ "	21,91		
	C ₃	21,46	C ₇	37,19	C ₃ '	146,97				
	C ₄	36,60	CH ₃ 2'	23,72	C ₄ '	120,88				
	C ₅	69,94	CH ₃ 4'	20,55	C ₅ '	160,43				

a) Bruker WH 90, 90MHz-CDC₃, TMS, δ en ppm.

Mode opératoire des réactions d'acylation compétitives entre les complexes 1 (m, ni) et le décanol-1. Il a été décrit précédemment.⁵ Pour minimiser les réactions de dismutation de l'anhydride mixte, la préparation des complexes 1 (m, ni) est réalisée en concentration inférieure à 10^{-1} M dans le benzène, solvant dans lequel la réaction de dismutation est facilement contrôlable (vide supra). A ces concentrations, pour tous les anhydrides mixtes, excepté L2, le taux de dismutation est inférieur à 5% (30% pour L2) au terme (≈ 1 h à température ambiante) de la réaction d'échange d'oléfines. Le solvant utilisé pour les réactions compétitives est le tétrachlorure de carbone sauf dans le cas de l'acylation du diol **3** par l'anhydride mixte L3 au sein du complexe 1 correspondant qui pour des raisons de solubilité nécessite l'emploi du dichloro-1,2 éthane (conservé sur alumine). Dans tous les cas, le temps de réaction est fixé à 45 h et la température à $70 (\pm 1)$. Les réactions de référence citées dans le texte ont toutes été conduites dans les mêmes conditions que les réactions de proximité.

Analyse quantitative des produits des réactions de proximité. Elle a été réalisée par CPV et a déjà été décrite.⁵ Dans le cas de l'acylation intracomplexe du diol 1,5, **3**, par l'anhydride mixte L3 le mélange brut des produits de réaction, après décoordination des ligands par la triphénylphosphine, est analysé par RMN ^{13}C en présence d'acétylacétone de Cr(III). Le bilan de la réaction est effectué par mesure de l'intensité relative des signaux des carbones portant les substituants acyloxy et hydroxy primaires et secondaires, identifiés d'après les spectres RMN ^{13}C des produits authentiques **4** et **5**, (Tableau 4).

Les caractéristiques analytiques des complexes **2** (m, ni) sont présentées dans les Tableaux 5 et 6

Molarité effective de l'alcool L3s au sein du complexe 1 (3, 3s). Elle a été calculée à partir des constantes de vitesse de la réaction intramoléculaire 1 (3, 3s) \rightarrow 2 (3, 3s) (réaction 1, Fig. 1) et de la réaction intermoléculaire de référence entre l'anhydride mixte L3 et le phényl-4 butanol-2. La réaction d'acylation intracomplexe de l'alcool L3s a été conduite avec 0,5 mmole de complexe 1 (3, 3s) (dont la pureté a été établie par RMN ^1H dans C₆D₆-vide supra) dissous dans 143 ml de tétrachlorure de carbone ($c = 3,5 \times 10^{-3}$ M) et portés à $70 (\pm 1)$. A chaque prélèvement (10 ml) sont ajoutées les

quantités calculées de n.heptadécane (étalon interne) et de triphénylphosphine (2 équivalents). Après évaporation du solvant au rotavapor, les ligands sont repris dans l'éther et injectés en CPV. La stabilité du mélange réactionnel dans les conditions d'analyse a été établie. Le Tableau 7 présente les rendements en ester d'acylation 1 (Fig. 1) calculés d'après une courbe d'étalonnage établie avec l'ester authentique.

La réaction d'acylation intermoléculaire du phényl-4 butanol-2 par l'anhydride mixte L3 a été conduite avec 0,5 mmole de chaque réactif dissous dans 14 ml de tétrachlorure de carbone et de la quantité calculée de n.heptadécane ($3,5 \times 10^{-2}$ M). Les prélèvements sont analysés directement par CPV. Le Tableau 8 présente les rendements en hexène-5-oate de phényl-4 butanol-2 calculés d'après une courbe d'étalonnage établie avec l'ester authentique. Le traitement mathématique de ces données (Hewlett-Packard HP 67 programmé pour "ajustement de courbes") donne par régression linéaire les résultats suivants ($r^2 =$ coefficient de corrélation):

$$k_{\text{intra}} = (2,05 \pm 0,1) \times 10^{-3} \text{ mn}^{-1} \quad r^2 = 0,990$$

$$k_{\text{inter}} = (4,75 \pm 0,5) \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ mn}^{-1} \quad r^2 = 0,977$$

la molarité effective est donnée par le rapport $k_{\text{intra}}/k_{\text{inter}}$

$$\text{ME} = \frac{k_{\text{intra}}}{k_{\text{inter}}} = 0,43 \pm 0,06 \text{ M}$$

Structure cristalline du complexe 2 (3, 3p)

Les cristaux du composé **2** (3, 3p) sont des plaquettes jaunes très fragiles. Le cristal utilisé pour la détermination de la structure était un fragment de forme irrégulière d'environ $0,50 \times 0,2 \times 0,03 \text{ mm}^3$. Les dimensions de la maille cristalline orthorhombique ont été mesurées au diffractomètre (λ : MoK α = 0,7107 Å a = 19,558(5), b = 11,944(4) et c = 8,404(4) Å. La densité mesurée par flottation dans une solution aqueuse d'iodure de potassium et de bromure de zinc, est de 1,87. La densité calculée est de 1,83 pour quatre molécules dans la maille élémentaire. Les extinctions systématiques (0kl, k + 1 = 2n et h0l, h = 2n) correspondent aux groupes spatiaux Pnam (Z = 8) et Pna2₁ (Z = 4). Ce dernier groupe spatial a donc été adopté.

Tableau 5. Caractéristiques analytiques des complexes 2 (m. ni).

2 (m, ni)	2(3, 2p)	2(3, 2s)	2(3, 3p)	2(3, 3s)	2(4, 2p)	2(4, 2s)
Rdt. (%) en complexe isolé ^a	60	52	63	65	60	55
F (°C) ^b	170-172	pâteux	155-160	pâteux	185-187	176-178
SM m ⁺ /e ^c	526 M-35, M-70 355, 341, 327 260, 164, 148, 121 *	540 M-35, M-70 355, 341 178, 162, 134, 121 *	540 M-35, M-70 355, 341 275, 178, 164, 148, 121 *	554 M-35, M-70 368, 341 290, 192, 176, 148, 121, 275, 164, 148, 121 *	540 M-35, M-70 341, 327	554 M-35, M-70 355, 327 178, 162, 134, 121 *
IR (cm ⁻¹)	375(cp.), 355(m)	372(ep.), 357(m)	373(m), 362(ep.), 350(m)	360(m)	372(m), 355(F)	370(F), 348(m)
ν _{PT-Cl}	1722(tf)	1725(tf)	1730(tf)	1725(tf)	1727(tf)	1720(tf)
ν _{CO}	1625(F), 1573(m)	1625(F), 1565(m)	1625(F), 1563(m)	1625(F), 1563(m)	1625(F), 1570(m)	1625(F), 1565(m)
ν _{CC} , ν _{CN}	1520(tf)	1512(tf)	1512(tf)	1512(tf)	1515(tf)	1515(tf)
ν _{C=C}						
RMN ¹ H	7,10(s) et 7,07(s)	7,04(s)	7,07(s)	7,07(s) et 7,03(s)	7,11(s) et 7,08(s)	7,06(s)
H3' et 5'	3,17(12)	3,17(11,8) et 3,14(12)	3,20(12,8)	3,23(12) et 3,21(12)	3,26(12,5)	3,23(12,5)
CH ₂ 2', d	2,36(s)	2,33(s)	2,37(s)	2,38(s)	2,38(s)	2,38(s)
CH ₃ 2',	5,85-3,75(m)	5,9-4,07(m)	5,85-4,43(m)	5,9-4,23(m)	6,0-3,45(m)	5,9-4,17(m)
{CH ₂ -CH- (CH) ₂ CH ₂ -O CH ₃ -CH ₂ O	1,32(6,3)		4,33(m)	1,29(6,5) et 1,27(6,6)		1,35(6,3) et 1,33(6,0)
Analyse tr (calc.)	37,01(36,43)		37,67(37,70)		37,47(37,70)	
H	4,65(4,36)	e	4,62(4,62)	e	4,59(4,62)	e
Cl	14,39(13,47)		13,73(13,12)		13,13(13,12)	
N	2,7b(2,65)		2,29(2,58)		2,45(2,58)	

a) après chromatographie sur colonne de Florisil (60-100 Mesh)-éluant : CHCl₃.

b) fusion avec décomposition.

c) l'ion moléculaire correspond à l'isotope ³⁵Cl. pic de base (*).

d) (J ¹⁹⁵Pt-¹H) en Hz pour CH₃, 2'.

e) analyse élémentaire imparfaite ; ces complexes sont isolés huileux (mélange de diastéréoisomères).

Tableau 6. Caractéristiques RMN ^{13}C des métallamacrolactones **2** (m, np).^{a, b}

								2 (m,np)	
2 (3,2p)	C ₁	63,21	C _{2'}	157,78	CH ₃ 2'	25,60	(23,44)	C _{4''}	32,46 (26,37)
	C ₂	29,48	C _{3'}	124,64	CH ₃ 4'	20,81		C _{4''}	100,10 (161,13)
	C ₃	36,67 (16,11)	C _{3'}	151,11	C ₃ (CO)	172,34		C _{5''}	71,43 (158,20)
			C _{4'}	125,54	(26,36)	C _{1''}	33,56		
			C _{5'}	160,82		C _{2''}	23,66	(18,58)	
			C _{6'}			C _{3''}			
2 (3,3p)	C ₁	64,63	C _{2'}	157,78	CH ₃ 2'	25,73	(23,43)	C _{4''}	32,72 (24,43)
	C ₂	27,15	C _{3'}	123,28	CH ₃ 4'	20,81		C _{5''}	98,16 (162,59)
	C ₃	28,58	C _{4'}	150,85	C ₃ (CO)	172,73		C _{6''}	72,01 (159,66)
	C ₄	38,54 (20,5)	C _{4'}	125,22	(26,36)	C _{1''}	33,56		
			C _{5'}	161,53		C _{2''}	24,63	(26,36)	
			C _{6'}			C _{3''}			
2 (4,2p)	C ₁	63,66	C _{2'}	157,58	CH ₃ 2'	25,40	(24,90)	C _{4''}	24,17
	C ₂	28,58	C _{3'}	123,73	CH ₃ 4'	20,81		C _{4''}	32,91 (21,97)
	C ₃	36,86 (19,04)	C _{3'}	150,98	C ₃ (CO)	172,60		C _{5''}	98,74 (161,31)
			C _{4'}	125,61	(26,36)	C _{1''}	34,98		C _{6''}
			C _{5'}	161,01		C _{2''}	27,48	(21,97)	
			C _{6'}			C _{3''}			

a) Bruker WH 90 MHz. CDCl_3 , TMS, δ en ppm. ($J^{195}\text{Pt}-^{13}\text{C}$), Hz.

b) Nomenclature adoptée pour désigner les carbones du ligand bidenté :

Les carbones du reste L m sont notés $\text{C}_1^m, \text{C}_2^m, \dots, \text{C}_{(m+3)}^m$

Les carbones du reste L'n sont notés

$-\text{O}-\text{CH}_2^-, \dots, -\text{C}_{(n+1)}^-$

Les carbones du noyau pyridyl sont notés $\text{C}_2', \dots, \text{C}_6'$.

Les données ont été enregistrées avec un diffractomètre automatique PW 1100, en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène isolée par un monochromateur au graphite. Trois réflexions de référence ont été mesurées toutes les deux heures sans qu'une décomposition soit observée. Parmi 6333 réflexions mesurées, seulement 1152 avaient une intensité significativement supérieure au bruit de fond ($I \geq 2\sigma(I)$). Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été appliquées

aux données, mais aucune correction n'a été introduite pour l'extinction secondaire ou l'absorption, bien que cette dernière soit importante ($\mu = 78 \text{ cm}^{-1}$).

Les positions des atomes de platine et de chlore ont été déduites de l'examen de la fonction de Patterson. Un affinement préliminaire des paramètres correspondant à ces atomes (coordonnées, anisotropie d'agitation thermique, diffusion anormale du platine¹⁹ a conduit à un facteur

 Tableau 7. Détermination de la constante de vitesse k_{obs} de la réaction de proximité **1** (3,3s) \rightarrow **2** (3,3s) en solution $3,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ dans CCl_4 à $70(\pm 1) \text{ C}$.

t(mn)	rendement (%) en ester ^a	$x \times 10^{-4}$ ^b	$\text{Log}(a_0/a_0-x)$ ^b
30	4,6	1,6	0,0470
45	8,7	3,0	0,0910
60	10,6	3,7	0,1120
75	13,4	4,7	0,1438
105	18,0	6,3	0,1984
120	22,2	7,8	0,2510
150	27,7	9,7	0,3243
180	29,4	10,3	0,3482

a - L'erreur relative sur les rendements est estimée à $\pm 10\%$.

b - a_0 = concentration initiale du complexe **1**(3,3s).
 x = concentration du complexe **2**(3,3s) au temps t.

Tableau 8. Détermination de la constante de vitesse k_{inter} de la réaction de référence ($L_3 +$ phényl-4 butanol-2) en solution $3,5 \times 10^{-2}$ M dans CCl_4 à $70(\pm 1)$ °C.

t (mn)	rendement (%) en ester ^a $\times 10^4$	b	$1/a_0 - x$
45	2,5	8,8	29,30
75	2,9	10,2	29,44
105	3,6	12,6	29,65
135	4,0	14,0	29,76
165	5,1	17,9	30,11
240	5,5	19,3	30,24
300	6,4	22,4	30,52
360	7,3	25,6	30,83

a- L'erreur relative sur les rendements est estimée à $\pm 10\%$

b- a_0 = concentration initiale de chaque réactif.

x = concentration en hexène-5 oate de phényl-4 butanol-2 au temps t .

d'accord $R = \sum |F_0| - |F_c| / \sum |F_0|$ de 0,082. Une série de Fourier-différence a donné les positions des autres atomes à l'exception des atomes d'hydrogène.

Un nouvel affinement par les moindres carrés a été alors effectué, en considérant l'agitation thermique des atomes légers comme isotrope. Cet affinement n'ayant pas sensiblement amélioré le facteur d'accord ($R = 0,077$), une nouvelle série-différence a été calculée. Des résidus de densité électronique symétriques des atomes légers par rapport au plan perpendiculaire à c passant par le platine ont été observés. Nous avons alors admis l'existence d'un désordre statistique par rapport à ce plan, ce qui conduisait à adopter le groupe spatial Pnam. On peut considérer que le groupe spatial est $\text{Pna}2_1$ au niveau de la maille élémentaire, mais que la moitié des mailles possède l'axe z orienté dans un sens, la moitié dans l'autre sens. Le groupe spatial au niveau du cristal devient Pnam, avec l'atome de platine dans un plan miroir, un atome de chlore hors de ce plan, et la partie organique du complexe étant affectée de coefficients d'occupation moitié. Les distances en général faibles de ces derniers atomes au plan miroir nous ont conduits à adopter un procédé d'affinement un peu particulier: la diméthyl-2,4 pyridine a été considérée comme un seul bloc rigide, et la chaîne organique a été affinée en utilisant un programme écrit par C. Riche²⁰ d'après Waser,²¹ introduisant des contraintes pondérées sur les distances et angles de liaison.

Le facteur d'accord final est également de 0,077. La précision sur les positions atomiques de la partie organique est difficile à évaluer en raison du procédé d'affinement utilisé. Elle est faible (de l'ordre de 0,1 Å et 5°), mais cependant suffisante pour confirmer la structure du complexe dont une vue en perspective est donnée Figure 2. Les valeurs finales des distances et angles intermoléculaires figurent dans le Tableau 3.

Remerciements : Nous remercions vivement Melle Derouet pour l'enregistrement des spectres de ^{13}C et la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique pour l'aide financière accordée au titre du contrat 75 7-0086 A.S.C.O. et la Société Engelhard Industries (France) pour un don de sel de platine.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹R. Breslow and M. Schmir, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4960 (1971).
- ²G. J. Lloyd and B. S. Cooperman, *Ibid.* **93**, 4883 (1971).
- ³D. S. Sigman and C. T. Jorgensen, *Ibid.* **94**, 1724 (1972).
- ⁴H. Lau and C. D. Gutsche, *Ibid.* **100**, 1857 (1978).
- ⁵J. C. Chottard, E. Mulliez, J. P. Girault et D. Mansuy, *Tetrahedron* **32**, 1201 (1976).
- ⁶E. Mulliez, Thèse de doctorat ès Sciences. Université René Descartes, Paris 1979.
- ⁷J. P. Guthrie dans *Techniques of Chemistry*, vol. X. Weissberger Edit. Applications of Biochemical Systems in Organic Chemistry, Part II, Chapter III, 627 (1978); ^bM. I. Page, *Chem. Soc. Rev.* **2**, 295 (1973).
- ⁸A. R. Emery and V. Gold, *J. Chem. Soc.* 1443, 1447, 1455 (1950).
- ⁹J. C. Chottard, E. Mulliez, J. P. Girault et D. Mansuy, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 780 (1974).
- ¹⁰C. Galli, G. Illuminati, L. Mandolini and P. Tamborra, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2591 (1977).
- ¹¹G. Illuminati, L. Mandolini and B. Masci, *Ibid.* **99**, 6308 (1977).
- ¹²M. Orchin et P. J. Schmidt, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **2**, 123 (1968).
- ¹³F. Caruso, R. Spagna and L. Zambonelli, *Inorg. Chim. Acta* **32**, L23 (1979).
- ¹⁴M. P. Dreyfuss, *J. Org. Chem.* **28**, 3269 (1963).
- ¹⁵L. A. Walter, *Org. Synth. Coll. Vol.* **3**, 757 (1955).
- ¹⁶A. Gorgues, *Bull. Soc. Chim.* 529, (1974).
- ¹⁷W. A. Ayer, R. Dawe, R. A. Eisner and K. Furuichi, *Can. J. Chem.* **54**, 473 (1976).
- ¹⁸B. Weiss and W. Steglich, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **17**, 522 (1978).
- ¹⁹International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV (1974), The Kynoch Press Birmingham, p 72-98 et 150.
- ²⁰C. Riche, communication personnelle.
- ²¹J. Waser, *Acta Cryst.* **16**, 1091 (1964).