

Journal of Organometallic Chemistry, 134 (1977) 115–119
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

CHIMIE ORGANOMETALLIQUE

VII *. NOUVELLE METHODE DE PREPARATION DE CODPdMe₂

M. RUDLER-CHAUVIN et H. RUDLER

*Laboratoire de Chimie Organique, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S., Tour 44-45,
 Université Pierre et Marie Curie, 75230 Paris Cédex 05 (France)*

(Reçu le 26 décembre 1976)

Summary

CuMe₂Li alkylates CODPdCl₂ to give CODPdMe₂ in high yields. CODPdMe₂ which alkylates olefins poorly, reacts with CCl₄ or CODPdCl₂ to give CODPdMeCl. CODPdMeCl in turn alkylates, for example styrene, in good yields.

Résumé

CuMe₂Li alkyle CODPdCl₂ pour donner CODPdMe₂ avec d'excellents rendements. CODPdMe₂ est un médiocre agent d'alkylation des oléfines. Il réagit avec CCl₄ ou CODPdCl₂ pour donner CODPdClMe qui est par contre un bon agent d'alkylation du styrène.

Introduction

Les dérivés dialkylés du palladium, non stabilisés par des phosphines, n'ont fait l'objet que de très peu de travaux. Coates et Calvin [2] ont décrit la formation de CODPdMe₂ à partir de CODPdCl₂, par traitement de ce dernier, à basse température, par MeLi. CODPdMe₂ obtenu de cette façon, avec un très faible rendement, est décrit comme étant très instable.

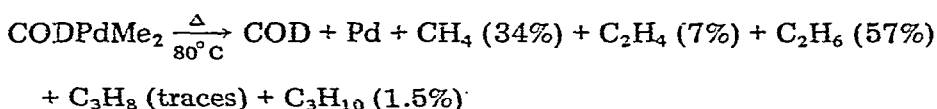
Dans le cadre plus général d'une étude sur l'utilisation des dérivés alkylés du cuivre en synthèse organométallique et sur le mécanisme de réaction de ces mêmes dérivés avec les halogénures organiques [3], nous avons soumis CODPdCl₂ à l'action de CuMe₂Li. L'étude des produits obtenus et de leur utilisation, fait l'objet de présent mémoire.

* Pour partie VI voir réf. 1.

Résultats

Traité par une solution de CuMe_2Li à -40°C , une suspension de CODPdCl_2 dans l'éther fournit une solution rouge, stable à cette température pendant plusieurs heures. La solution se décolore peu à peu et, après hydrolyse, on isole avec un rendement de 93%, un dérivé cristallisé blanc, qui par ses propriétés physiques est identifié au produit préparé par ailleurs selon la méthode de Coates. CODPdMe_2 est relativement stable à basse température ($T < 0^\circ\text{C}$). Il ne se décompose que très lentement, en solution benzénique, à température ordinaire: en effet, après 4 jours, il reste environ 50% de CODPdMe_2 (pourcentage déterminé par RMN) à côté de COD qui se forme dans la réaction de décomposition.

La décomposition thermique de CODPdMe_2 , à l'état solide, conduit à un mélange complexe de produits gazeux qui ont été identifiés par chromatographie en phase vapeur.

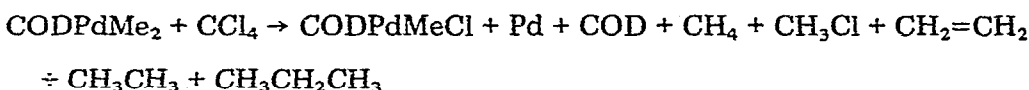


Ses caractéristiques spectroscopiques sont données dans le Tableau 1.

Si on fait réagir un équivalent de CODPdMe_2 avec un équivalent de CODPdCl_2 , on isole de façon quantitative CODPdClMe (voir Tableau 1).



Ce même composé peut être obtenu en traitant CODPdMe_2 par CCl_4 ; cette réaction est plus complexe et s'accompagne d'une décomposition partielle de CODPdMe_2 en Pd métallique et COD.



CODPdMe_2 n'est pas un bon agent alkylant: en présence du styrène, CODPdMe_2 en solution dans l'éther fournit du β -méthylstyrène avec un rendement médiocre (30%), par contre, en solution dans CCl_4 , CODPdMe_2 conduit au β -méthylstyrène avec un rendement de 61%.

TABLEAU 1
DEPLACEMENTS CHIMIQUES EN ppm ^a

COD		CODPdMe ₂		CODPdMeCl	
CCl ₄	Ph-H	CCl ₄	Ph-H	CCl ₄	Ph-H
5.45 (4H)	5.61 (4H)	5.35 (4H, q, J 3 Hz)	5.20 (4H, q, J 3 Hz)	5.85 (2H, m)	5.50 (2H, m)
2.50 (8H)	2.25 (8H)	2.45 (8H, q, J 3 Hz)	0.80 (6H, s, J 3 Hz)	5.00 (2H, m)	1.35 (8H, m)
		0.20 (6H, s)	1.90 (8H, q, J 3 Hz)	2.50 (8H, m)	4.10 (2H, m)
				0.86 (3H, s)	1.00 (3H, s)

^a s, singulet; m, multiplet non résolu; q, quadruplet. Spectres enregistrés sur un appareil JEOL C-60 HL.

Ce résultat est à comparer avec ceux qui ont été obtenus par Visser [4] et Heck [5]. En effet, les auteurs ont montré que l'alkylation des oléfines se fait par L_2PdRX ($X = Cl$) et non pas par L_2PdR_2 . Ainsi $(PhCN)_2PdMeCl$ alkyle le styrène, tandis que $(PhCN)_2PdMe_2$ est inactif. Le résultat peut être du à une décomposition thermique plus rapide de L_2PdR_2 , moins stable que L_2PdXR .

Discussion

La réaction de $MeLi$ sur $CODPdCl_2$ se fait par substitution directe du chlore par le groupement méthyle. On n'observe, en effet, aucun composé intermédiaire [2].

Par contre, dans le cas de $CuMe_2Li$, on observe la formation d'un composé rouge qui est vraisemblablement un composé bimétallique dans lequel le palladium est lié au cuivre. De tels complexes, de formule générale $LnPd(R-M-R)_2$ où $M = Pb, Ge, Mo$, sont décrits dans la littérature [6-9]. Ils sont en général très peu stables. Lorsque $M = Pb$ ou Ge , les produits de décomposition sont le palladium(0) et le diplombane et le digermane correspondants.

Stoechiométrie de la réaction

Nous avons mis en évidence la formation quantitative de $CODPdMe_2$, à partir de $CODPdCl_2$, en utilisant deux équivalents de $CuMe_2Li$.



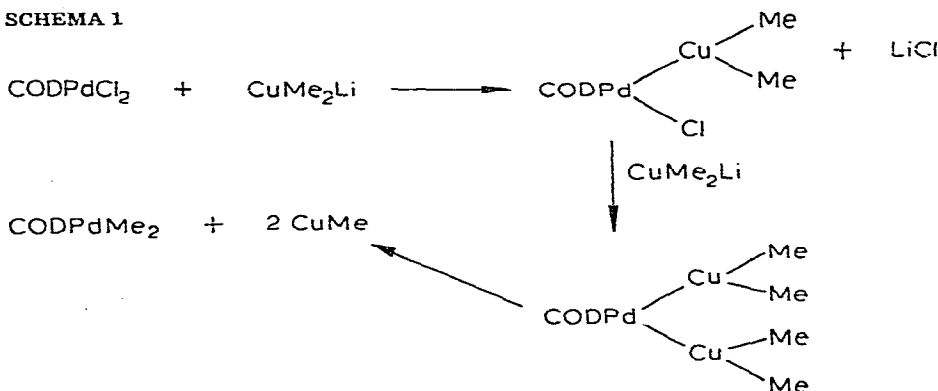
Afin d'essayer de préparer directement $CODPdClMe$, nous avons fait réagir $CODPdCl_2$ avec un équivalent de $CuMe_2Li$, mais il ne se forme que $CODPdMe_2$ (avec un rendement de 60%).



Il apparaît donc que les deux groupements méthyle du cuprate $CuMe_2Li$ participent à la réaction, bien que le transfert du deuxième groupement méthyle se fasse moins bien. Ce résultat se comprend aisément car il est établi [10] que les organocuprates R_2CuLi sont plus réactifs dans les réactions de substitutions nucléophiles que les dérivés organocuvreux RCu .

On peut donc schématiser les deux étapes de la réaction de la façon suivante (Schéma 1).

SCHEMA 1



On observerait ainsi la formation d'intermédiaire d'un composé du Cu(III) qui se décomposerait par transfert des deux groupements méthyle sur le palladium.

Conclusion

Grâce à leurs propriétés de nucléophiles mous, les cuprates permettent d'accéder aux dérivés alcoylés du palladium qui ne sont obtenus qu'avec de faibles rendements par l'intermédiaire de réactifs plus durs tels que les lithiens et les magnésiens.

Des travaux sont en cours afin de déterminer par voie physique la nature exacte des intermédiaires, de généraliser la préparation de ces dérivés alkylés et de les utiliser en synthèse organique.

Partie expérimentale

CODPdMe₂

CODPdCl₂ (1g) préparé selon [11] est mis en solution dans l'éther anhydre (20 ml) à -40°C sous une atmosphère d'argon.

On ajoute une solution de CuMe₂Li (2 éq.) et on agite à -40°C sous une atmosphère d'argon pendant 2 h. Il apparaît une coloration rouge foncé.

On laisse ensuite revenir lentement à 0°C et on ajoute en agitant une solution saturée de cyanure de potassium.

La solution étherée est décantée, l'éther est éliminé sous vide et à température ordinaire; on obtient ainsi un produit cristallisé blanc (800 mg) noircissant à l'air.

Ce produit est identifié par ses propriétés spectroscopiques à un échantillon authentique préparé par ailleurs selon [2]. Il est recristallisé à -40°C, dans l'éther. Analyse: Trouvé: C, 48.78; H, 7.61, C₁₀H₁₈Pd calc.: C, 49.09; H, 7.41%. F. 92°C (se décompose lentement à la température ambiante).

CODPdMeCl

(a) A une solution de CODPdMe₂ (43 mg) dans le deutériobenzène (1 ml), on ajoute un équivalent de CODPdCl₂ et on observe par RMN l'évolution de la réaction.

Au bout de 30 min, on évapore le substrat sous vide, reprend le résidu par CH₂Cl₂, filtre et recristallise à froid dans un mélange CH₂Cl₂/pentane. Analyse: Trouvé: C, 40.76; H, 5.87. C₉H₁₅ClPd calc.: C, 40.75; H, 5.66%. CODPdMeCl se décompose à partir de 70°C.

(b) On abandonne pendant 18 h à température ambiante une solution de CODPdMe₂ (50 mg) dans le tétrachlorure de carbone (1 ml).

On obtient ainsi un produit cristallisé qui est identifié à CODPdMeCl par ses propriétés spectroscopiques.

Méthylation du styrène

A une solution de CODPdMe₂ (800 mg) dans le tétrachlorure de carbone (20 ml) on ajoute du styrène (1 ml) et on abandonne à température ordinaire pendant 48 h.

L'étude du mélange par chromatographie en phase gazeuse et RMN montre que le β -méthylstyrène s'est formé avec un rendement de 61%.

Remerciements

Les auteurs remercient le Professeur Levisalles pour de très utiles et intéressantes discussions.

Bibliographie

- 1 I.A. Adel, B. Adeoti-Salami, J. Levisalles et H. Rudler, Bull. Soc. Chem. Fr., (1976) 934.
- 2 G. Calvin et G.E. Coates, J. Chem. Soc., (1960) 2008.
- 3 L. Hamon, J. Wagnon et J. Levisalles, Chem. Commun., (1973) 88.
- 4 J.P. Visser, W.W. Jager et C. Masters, Rec. Trav. Chim. Pays Bas., 94 (1975) 70.
- 5 R.F. Heck, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 5518, 5526, 5531.
- 6 M.C. Baird, Progr. Inorg. Chem., 9 (1968) 1.
- 7 G. Caturan, G. Denagello, T. Boschi et U. Belluco, J. Chem. Soc. A, (1969) 1142.
- 8 E.H. Brooks et F. Glockling, J. Chem. Soc. A, (1966) 1241.
- 9 F. Braunstein et J. Dehand, J. Organometal. Chem., 24 (1970) 497.
- 10 G.H. Posner, Org. React., 22 (1975) 253.
- 11 J. Chatt, L.M. Vallarino et L.M. Venanzi, J. Chem. Soc., (1957) 3413.