

SYNTHÈSE DE DIENES-1,3 ET DE STYRENES FONCTIONNALISÉS PAR CARBOPALLADATION
CATALYTIQUE D'ALLENES

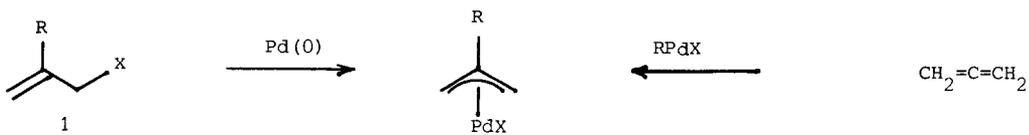
Mohammed AHMAR, Bernard CAZES et Jacques GORE.

Laboratoire de Chimie Organique 1, ERA 611 du CNRS, Université Claude Bernard Lyon I,
E.S.C.I.L., 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cédex, France.

Abstract. The palladium (0) catalyzed reaction of aryl and vinyl halides with allenes in the presence of sodium ethyl malonate leads with good yields and in certain cases with high stereoselectivity to styrenes and 1,3-butadienes derivatives.

La chimie des complexes π -allyliques du palladium a été considérablement explorée ces dix dernières années, ce qui a donné naissance à des procédés nouveaux d'alkylation (ou d'amination) dont les forts degrés de chémo, régio et stéréosélectivité sont les principaux atouts (1), (2), (3).

La méthode la plus courante de formation de ces complexes consiste à traiter un dérivé allylique fonctionnel 1 (X=halogène, ester, éther, etc...) par des quantités catalytiques d'un complexe Pd(0)L_n. D'autres méthodes existent malgré tout comme l'addition régio-spécifique d'organopalladiques au propadiène-1,2 qui a conduit dans quelques cas à des complexes stables dont l'isolement et l'identification ont été effectués (4).



Toutefois, l'utilisation en synthèse de cette dernière réaction est récente et ponctuelle et elle souffre, dans la plupart des cas, de la mise en jeu de quantités stoechiométriques du complexe de palladium (5) (6).

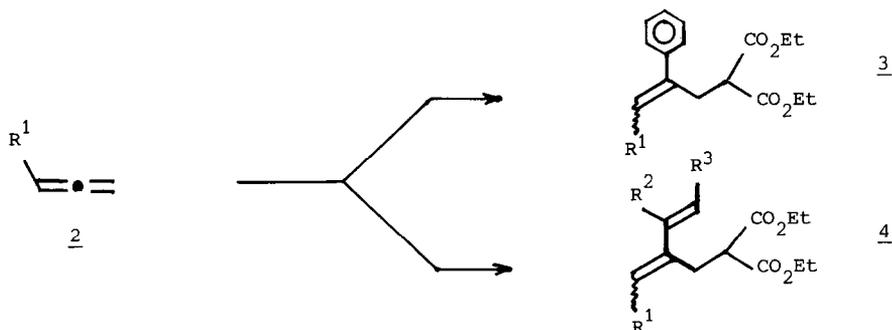
Compte tenu du fait que de nombreux composés alléniques sont maintenant aisément accessibles (7), une telle carbopalladation du motif diénique, suivie de la capture du complexe π -allylique formé par un nucléophile constitue une possibilité de valorisation des allènes si l'ensemble du processus s'effectue de manière catalytique. Le but de cette note est de donner nos premiers résultats dans ce domaine.

Ils sont contenus dans le tableau et portent sur les réactions mettant en jeu un hydrocarbure allénique, un halogénure benzénique ou vinylique, le malonate d'éthyle sodé et une quantité catalytique (0,02 à 0,05 équivalent molaire) du complexe de palladium (0) (Pd(dba)₂-dppe).

Toutes les réactions ont été effectuées dans le THF selon les conditions (temps et température) indiquées (8).

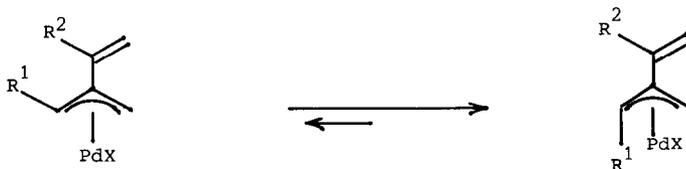
On peut constater que :

- la carbopalladation de l'enchaînement allénique est effective ; elle permet de former en une seule réaction catalytique deux liaisons carbone-carbone et conduit avec d'excellents rendements à des dérivés du butadiène-1,3 et du styrène.



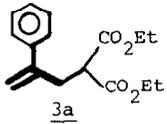
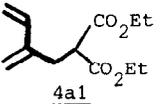
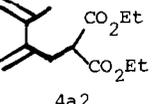
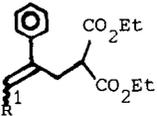
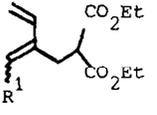
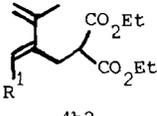
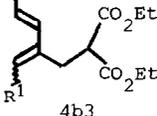
- le processus est régiospécifique et l'attaque de l'anion se produit exclusivement au niveau du carbone le moins substitué du complexe π -allylique. On peut noter à ce propos qu'aucune réaction n'est observée dans le cas d'un allène disubstitué-1,3 (tridécadiène-6,7).

- ce processus est aussi hautement stéréosélectif dans la réaction du décadiène-1,2 avec l'iodobenzène et même stéréospécifique lorsque le bromo-2 propène est utilisé avec le même allène. Par contre, aucune stéréosélectivité n'est observée dans le cas du bromure de vinyle et du E-bromo-1 propène, ce qui semble montrer que la prépondérance de l'isomère E dans les premiers cas est le reflet d'interactions-1,3 au niveau du complexe π -allylique intermédiaire.



Les configurations de la double liaison trisubstituée des systèmes diéniques ont été démontrées par RMN à 250 MHz en utilisant la technique d'effet NOE par différence (9). Par exemple, les deux isomères du diène 4b3 ont pu être séparés par HPLC ;

TABLEAU

Allène utilisé	Halogénure insaturé	Conditions	Produit	Rdt**	
$\text{CH}_2 = \text{C}(\bullet) = \text{CH}_2$ <u>2a</u> *	iodobenzène	60° 17h	 <u>3a</u>	85%	
	bromure de vinyle	60° 19h	 <u>4a1</u>	60%	
	bromo-2 propène	60° 20h	 <u>4a2</u>	80%	
R^1  $\text{R}^1 = \text{nC}_7\text{H}_{15}$ <u>2b</u>	bromobenzène	66° 16h	 <u>3b</u>	85% E	67%
	iodobenzène	66° 14h		15% Z	71%
	bromure de vinyle *	60° 24h	 <u>4b1</u>	50% E 50% Z	75%
	bromo-2 propène	50° 38h	 <u>4b2</u>	100% E	85%
E-bromo-1 propène	50° 38h	 <u>4b3</u>	56% E 44% Z	80%	

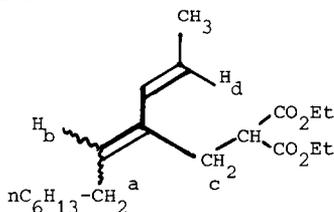
* Les réactions sur 2a ainsi que celle de 2b avec le bromure de vinyle sont faites en autoclave.

** Rendement en produit isolé par chromatographie. Les réactions ont été effectuées sur $20 \cdot 10^{-3}$ mole d'hydrocarbure allénique 2a ou sur $2 \cdot 10^{-3}$ mole de 2b.

l'irradiation des protons H_c n'influence que les signaux des protons :

- * H_a (2,07 ppm) et H_d (5,55 ppm) de l'isomère majoritaire E ;
- * H_b (5,25 ppm) et H_c (5,67 ppm) de l'isomère minoritaire Z.

Le même type d'analyse menée sur 3b et 4b2 a permis d'attribuer la configuration E à l'isomère unique ou majoritaire.



4b3 (E et Z)

En conclusion, il apparaît que la carbométallation d'allènes constitue une voie d'accès à des butadiènes et des styrènes portant une chaîne fonctionnalisée. Nous étudions actuellement d'autres applications de cette réaction en même temps que nous envisageons d'utiliser le potentiel synthétique des composés (notamment les diènes 4 obtenus dans le présent travail.

Remerciements. Les auteurs expriment leurs vifs remerciements au Dr J.J.BARIEUX, ATOCHEM, Centre de Recherche de Pierre-Bénite pour son aide dans l'enregistrement et l'interprétation des spectres de RMN.

REFERENCES et NOTES.

1. P.M.MAITLIS, "The Organic Chemistry of Palladium", Academic Press, New York, 1971, vol.I et II.
2. J.TSUJI, "Organic Synthesis with Palladium Compounds", Springer-Verlag, Berlin, 1980.
3. B.TROST et T.R.VERHOEVEN, dans "Comprehensive Organometallic Chemistry", Pergamon Press, 1982, vol.5, p 799.
4. E.BAN, R.P.HUGUES et J.POWELL, J.Organomet.Chem., 1974, 69, 455.
5. a) D.R.COULSON, J.Org.chem., 1973, 38, 1483.
b) L.S.HEGEDUS, N.KAMBE, R.TAMURA et P.D.WOODGATE, organometallics 1983, 2, 1658.
6. Pendant que ce travail était en voie d'achèvement une réaction catalytique de même type que celle ci-dessous a été décrite. Elle utilise des amines secondaires comme nucléophile et constitue une nouvelle synthèse d'amines allyliques substituées en 2 par un groupe aryle ou vinyle : I.SHIMIZU et J.TSUJI, Chem.Letters, 1984, 233.
7. "The chemistry of the allenes". S.R.LANDOR, ed.Tome 1, Academic Press Londres 1982.
8. Mode opératoire type : A une solution de $0,1 \cdot 10^{-3}$ mole de $Pd(dba)_2$, $0,1 \cdot 10^{-3}$ mole de diphosphino-1,2 éthane (dppe) et $2,6 \cdot 10^{-3}$ mole de malonate d'éthyle sodé dans 15 ml de THF, on ajoute $2 \cdot 10^{-3}$ mole de décadiène-1,2 et $4,10 \cdot 10^{-3}$ mole de bromo-i propène. On chauffe 45h à 40°C. Après hydrolyse, extraction et purification par Flash-chromatographie sur silice on isole 85% du diène 4b2E.
9. D.NEUHAUS, R.N.SHEPPARD et I.R.C.BICK, J.Amer.Chem.Soc., 1983, 105, 6977 et réf.citées.

(Received in France 27 May 1984)