



## Cooligomérisation de diènes-1,3 catalysée par le Ni(0). Influence de la nature du réducteur organoaluminique

**P. Brun**

*Laboratoire de Synthèse Organique Sélective, associé au CNRS, Faculté de Sciences de Luminy, 163 Avenue de Luminy, 13288, Marseille Cédex 9 (France)*

et **A. Tenaglia**

*Laboratoire de Chimie Organique, associé au CNRS, Faculté de St. Jérôme, Avenue Escadrille Normandie-Niemen, 13397, Marseille Cédex 13 (France)*

(Reçu le 23 juillet 1991; accepté le 9 septembre 1991)

La nature des produits formés dans les réactions de cooligomérisation du butadiène ou de diènes-1,3 substitués par un groupement alkyle, catalysées par le Ni(0) peut être contrôlée par les caractéristiques du ligand associé au métal [1] ainsi que par la présence de cocatalyseurs [2].

Au cours d'un travail précédant nous avons montré que l'utilisation d'un organoaluminique comme agent réducteur pour engendrer le Ni(0) à partir de Ni(II) modifie la sélectivité de la réaction lorsque le diène est porteur d'une fonction ester [3].

Nous présentons ici les résultats d'une étude sur la cooligomérisation du butadiène avec des diènes fonctionnalisés qui met en évidence le rôle de la nature de l'organoaluminique.

La cooligomérisation du butadiène avec le pentadiénoate de méthyle **1** conduit, avec une sélectivité pouvant atteindre 95%, à un dérivé de type vinylcyclohexénique **2\*** lorsque le catalyseur est préparé par réduction de Ni(acac)<sub>2</sub> avec Et<sub>3</sub>Al, en présence de PPh<sub>3</sub>, tandis que dans les mêmes conditions l'utilisation de Et<sub>2</sub>AlOEt permet d'obtenir plus de 80% de dérivés cyclooctadiéniques **4** et **5** [1] (Schéma 1), à côté de dérivé vinylcyclohexénique **3**.

Lorsque la même réaction est réalisée avec le sorbate de méthyle **6**, le même effet n'est pas observé puisque dans tous les cas le dérivé **7** est obtenu de façon majoritaire, bien que la sélectivité soit également plus élevée avec Et<sub>3</sub>Al (conditions comme note de bas de page sauf 70 °C, durée une semaine) [4]. L'ensemble de nos résultats est résumé dans le schéma 2 où nous avons

---

\*La réaction est réalisée avec 5 mol% de Ni(acac)<sub>2</sub>, 5 mol% de PPh<sub>3</sub>, 11,5 mol% de réducteur, à 40 °C pendant 40 h. Une durée et une température supérieure ne modifient pas la répartition.

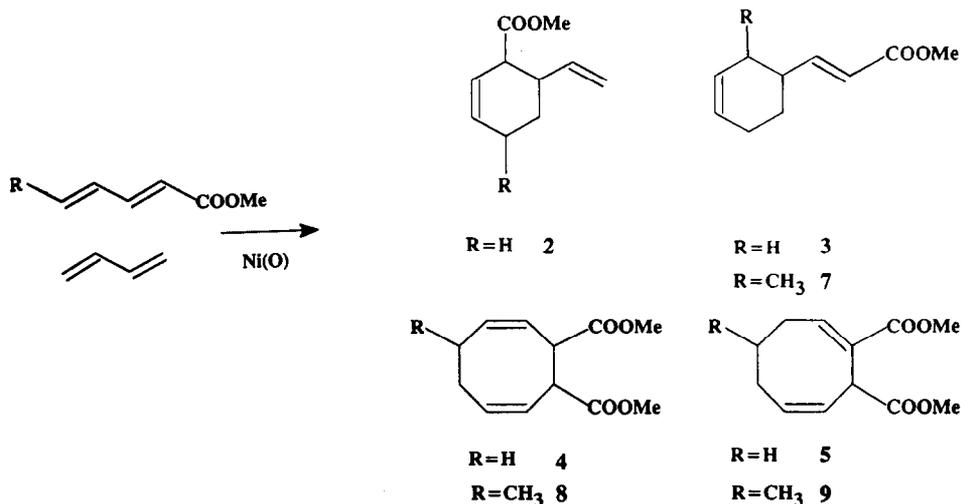
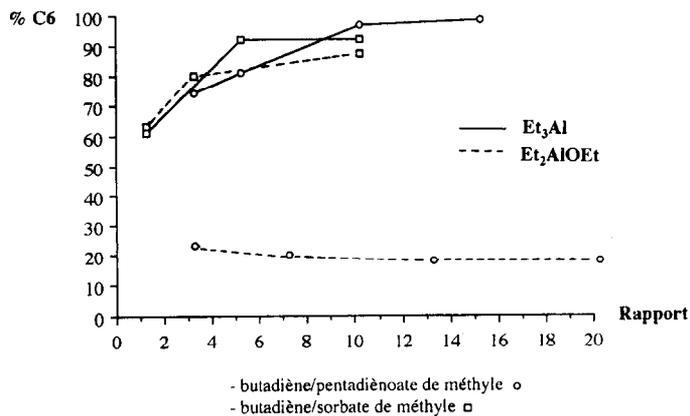


Schéma 1. Cooligomérisation du butadiène avec des diènes esters.



variation du % de C6 en fonction du rapport butadiène/diène ester

Schéma 2. Variation des % de dérivés à 6 chaînons en fonction du rapport butadiène-diène ester.

rapporté sur une courbe le % de cycle à six chaînons obtenu par rapport à l'ensemble C6 + C8, et ce en faisant également figurer la variation de ce pourcentage en fonction du rapport butadiène-diène ester (schéma 2).

Ces résultats montrent clairement que la nature du réducteur peut avoir une influence considérable sur la sélectivité dans le cas d'un diène mono-substitué par une fonction ester et que la sélectivité augmente dans tous les cas et tend vers un palier quand le rapport butadiène-diène ester augmente.

Le mécanisme de ces réactions fait intervenir la complexation des deux motifs diéniques par le  $\text{Ni(O)}$  au niveau des doubles liaisons les plus appauvries en électrons [5] puis la formation d'une espèce  $\sigma\pi$ -allyle **A** qui peut s'isomériser

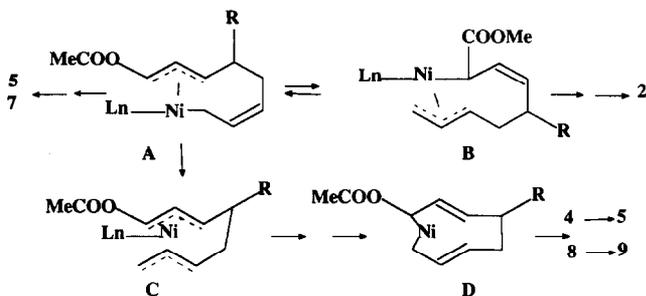


Schéma 3. Mécanisme de la cyclooligomérisation du butadiène avec des diènes esters.

en **B** [5, 6] et/ou conduire à un complexe bis( $\pi$ -allyle) **C** précurseur des dérivés cyclooctadiéniques via **D** (schéma 3).

Dans les réactions décrites, l'organoaluminique utilisé en excès peut se complexer avec la fonction ester du diène. Dans le cas de **1**  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$  meilleur acide de Lewis interagira plus efficacement. Au niveau du complexe **A**, cet effet se traduira par un appauvrissement en électron du motif  $\pi$ -allyle; par une augmentation relative de la densité électronique sur C1 et une diminution sur C3 d'où formation préférentielle de **4** via **C** et **D**. Avec  $\text{Et}_3\text{Al}$  l'effet sera plus faible, et **A** pourra s'isomériser en **B** pour conduire à **2**, c'est-à-dire avec un comportement semblable à celui du butadiène. Dans le cas du sorbate **6**, la présence du substituant méthyle va compenser le déséquilibre au niveau des densités de charge sur C1 et C3 d'où formation préférentielle de **7**. La différence d'acidité entre  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$  et  $\text{Et}_3\text{Al}$  n'est plus à elle seule suffisante pour faire basculer la sélectivité. Néanmoins  $\text{Et}_3\text{Al}$ , toutes choses égales par ailleurs, conduit à plus de **7** que  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$ .

L'effet de la concentration en butadiène sur les pourcentages relatifs peut être interprété comme résultant d'une augmentation de la réactivité des intermédiaires clé par suite d'un accroissement du degré de coordination du métal, dans les complexes précurseurs [5].

Ces résultats démontrent donc clairement que non seulement la présence d'un organoaluminique, mais également sa nature, peuvent influencer sur la sélectivité de ces réactions. Par ailleurs cette sélectivité peut être améliorée en modulant le rapport butadiène-diène ester.

### Références

- 1 P. W. Jolly et G. Wilke, dans *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. II, Academic Press, New York, 1975.
- 2 W. Brenner, P. Heimbach, H. Hey, E. W. Muller et G. Wilke; *Justus Liebigs Ann.*, 727 (1969) 161.
- 3 P. Brun, A. Tenaglia et B. Waegell, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 5685; A. Tenaglia, P. Brun et B. Waegell; *J. Organometall. Chem.*, 285 (1985) 343.
- 4 P. J. Garrat et M. Wyatt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 251; M. El Amrani, A. Mortreux et F. Petit, *Tetrahedron Lett.*, 30 (1989) 6515.
- 5 R. Benn, B. Bussemeier, S. Holle, P. W. Jolly, R. Mynott, I. Tkatchenko et G. Wilke, *J. Organometall. Chem.*, 279 (1985) 63.
- 6 G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 185.