

ATTAQUE NUCLEOPHILE INTRAMOLECULAIRE D'ORGANOPALLADIQUES ISSUS
 DE LA CARBOPALLADATION D'ALKYLIDENECYCLOPROPANES.

Guy FOURNET, Geneviève BALME et Jacques GORE

Laboratoire de Chimie Organique I, UA.0467 du CNRS, Université Claude Bernard - LYON I
 ESCIL - 43 Bd du 11 Novembre 1918, 69622 VILLEURBANNE CEDEX, France.

Summary : The catalytic carbopalladation of alkylidenecyclopropanes 1 having in R¹ an ω-nucleophilic group leads to cyclic compounds resulting from the attack of either the π-allyl palladium complex 4 or either the σ-palladium complex 5. This last new process is only observed with delocalized carbon nucleophiles when a five-membered ring can be formed.

Nous avons récemment montré (1) que la carbopalladation des alkylidènecyclopropanes 1 (R¹ = H ou alkyle) par un vinyl- ou un aryl-palladium en présence de l'anion du malonate de méthyle conduisait, selon le processus catalytique représenté dans le schéma 1 au mélange des composés 2 et 3.

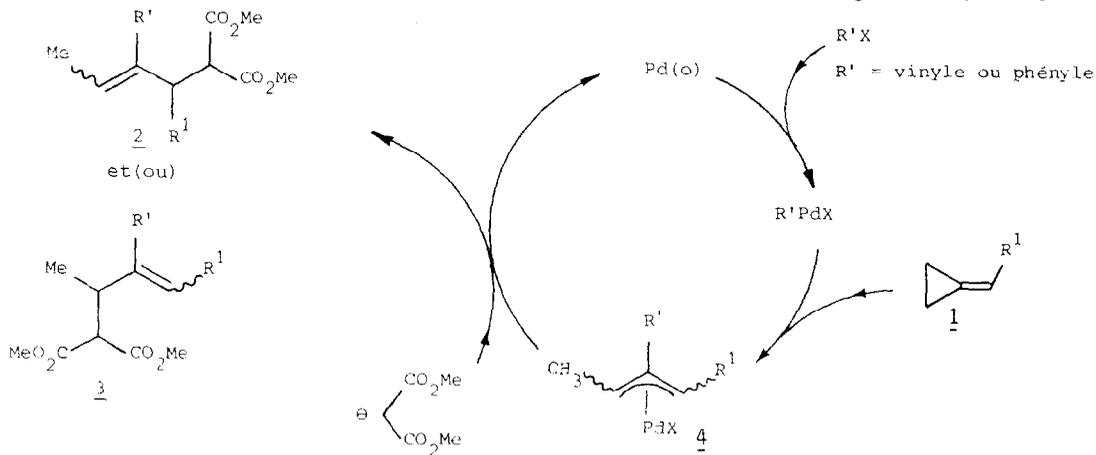
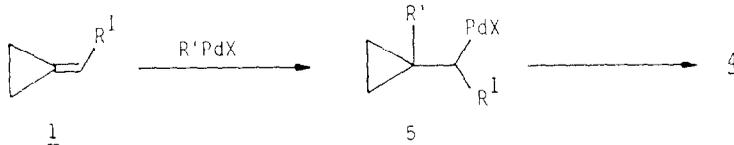


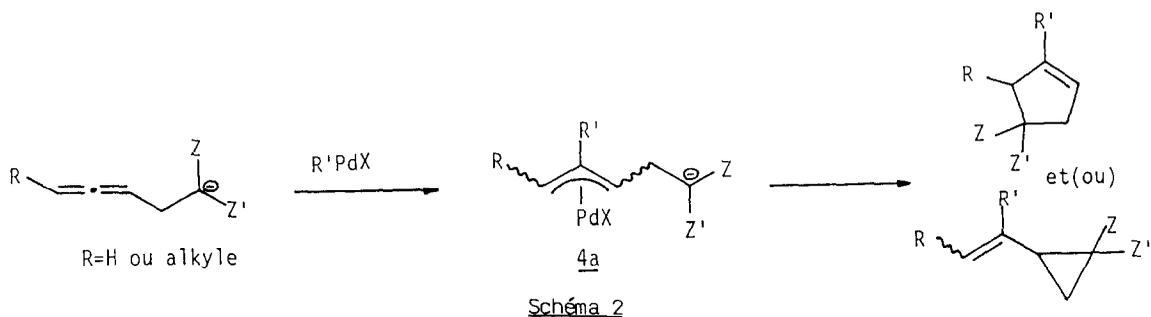
Schéma 1

Il a été supposé que les composés 2 et 3 provenaient de la capture, par le nucléophile, d'un complexe π-allylique du palladium 4 (2) issu du réarrangement de l'organopalladique 5 résultant de l'addition du vinyl - ou de l'aryl-palladium sur la double liaison de 1.



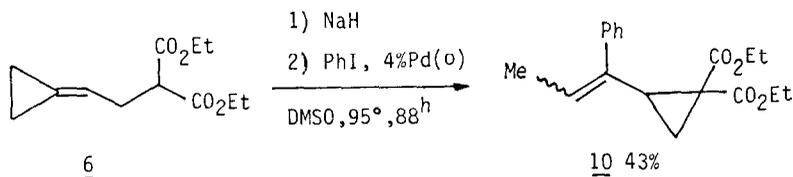
D'autres travaux du laboratoire (3) ont par ailleurs montré que des complexes de type 4 contenant l'anion d'un malonate dans le substituant R¹ se cyclisaient pour conduire, lorsque le

nucléophile était en β , soit à des cyclopentènes, soit à des cyclopropanes en fonction principalement de la nature du substituant et du groupe insaturé entrant R' (schéma 2).

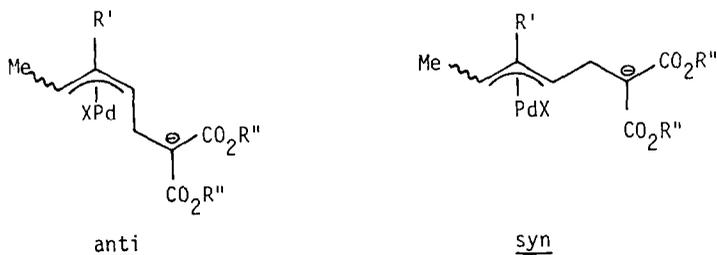


Il apparaissait intéressant d'étudier le même type de réaction dans le cas des alkylidène-cyclopropanes 1 possédant eux aussi une fonction nucléophile dans la chaîne R^1 , et ceci d'autant plus que le nombre d'atomes de carbone de cette chaîne R^1 pouvait être aisément modulé. A cette fin, les composés 6 à 9 ont été synthétisés (4) et leurs anions ont été mis en réaction, dans le DMSO à 95°C, avec l'iodo-benzène en présence de 4 % du système catalytique $Pd(dba)_2 + 1$ dppe. Dans tous les cas, la disparition progressive du substrat a été suivie par chromatographie en phase vapeur sur colonne capillaire et les produits de réaction ont été isolés par chromatographie-éclair sur gel de silice.

* dans ces conditions, 6 est uniquement transformé en le composé cyclopropanique 10 dont les spectres de RMN 1H à 350 MHz montrent la présence des deux isomères en proportions égales.

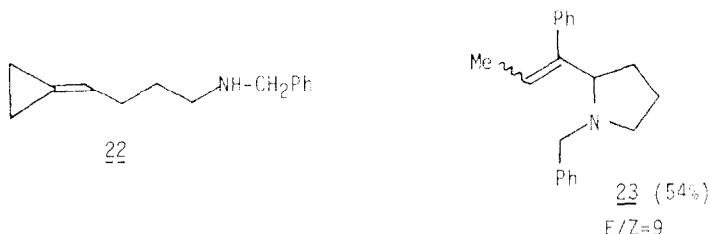


Ce résultat contraste avec celui obtenu à partir de l'isomère allénique de 6 (schéma 2, $R = Me$) qui, dans des conditions voisines, conduisait exclusivement au composé cyclopenténique (3). Cette différence de comportement, qui peut être utile en synthèse puisque les deux produits possibles de la cyclisation de 4a sont ainsi obtenus, ne peut être que le reflet de configurations différentes au niveau du π -allyl palladium intermédiaire : la carbopalladation de l'allène doit en effet plutôt conduire cinétiquement au complexe anti, favorable à la formation d'un cycle à cinq chaînons, celle de 6 au complexe syn vraisemblablement plus stable, qui peut uniquement donner lieu à la formation d'un cyclopropane.



Il faut noter à ce propos que si des attaques du nucléophiles externes (7) ou internes (8) sur des O-aryl-palladium avaient déjà été décrites, aucune mention n'existe, à notre connaissance, d'une telle attaque d'un nucléophile carboné au niveau d'une liaison C_{sp}³-palladium.

Par ailleurs, cette réaction n'est observable qu'avec les nucléophiles carbonés : le traitement de l'amine 22 (4) dans les mêmes conditions conduit exclusivement à l'hétérocycle 23 issu de l'attaque sur le π-allyl-palladium de type 4 (temps de réaction : 42 h).



Tous les composés décrits dans cette note ont des spectres, notamment RMN du ¹H à 250 MHz et RMN du ¹³C, qui vérifient les structures proposées (4). Les auteurs remercient très vivement le Dr J.J. BARRIEUX de la Société Atochem pour son aide dans la détermination de ces structures.

Notes et références

- (1) G. BALME, G. FOURNET et J. GORE, Tetrahedron letters, 1986, 27, 3855.
- (2) De tels complexes avaient été précédemment isolés après réaction du méthylèncyclopropane avec le chlorure de phényl-mercure en présence de PdCl₄Li₂ : R.C. LAROCK et S. VARAPRATH, J. Org. Chem., 1984, 49, 3432.
- (3) M. AHMAR, B. CAZES et J. GORE, Tetrahedron letters, 1985, 26, 3795 et Tetrahedron, sous presse.
- (4) Les synthèses de ces composés seront décrites dans le mémoire définitif qui contiendra les données analytiques de tous les composés nouveaux contenus dans cette note.
- (5) Le spectre de RMN à 350 MHz de 13 (séparé de 14 par HPLC : colonne μPORASIL nC₇H₁₆ / AcOEt = 96/4) montre la présence de faibles quantités de l'isomère E.
- (6) Les spectres RMN de 17 et 19 révèlent la présence de deux diastéréoisomères ayant une configuration très majoritaire au niveau de la double liaison, vraisemblablement Z compte tenu du résultat observé dans le cas de 13.
- (7) a) M. UNO, K. SETO et S. TAKAHASHI, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984, 932.
b) M. UNO, K. SETO, W. UEDA, M. MASUDA et S. TAKAHASHI, Synthesis, 1985, 506.
- (8) M.A. CIUFOLINI et M.E. BROWNE, Tetrahedron letters, 1987, 28, 171.

(Received in France 29 April 1987)