

Catalyse par le palladium et la lumière ultra-violette de l'oxydation d'alcènes par l'oxygène moléculaire

Jacques Muzart *, Patrick Pale et Jean-Pierre Pete

Laboratoire des Réarrangements thermiques et photochimiques, Unité Associée au CNRS No. 459, Université de Reims Champagne-Ardenne, 51062 Reims Cédex (France)

(Reçu le 25 mars 1988)

Abstract

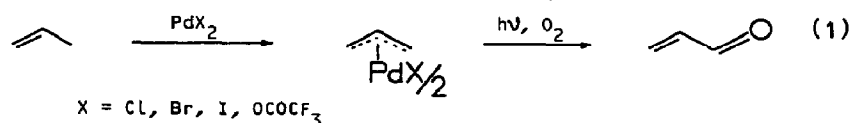
The light-promoted oxidation of terminal alkenes by oxygen in the presence of catalytic amounts of palladium(II) complexes led to corresponding α,β -ethylenic carbonyl compounds and methyl ketones; rapid and extensive isomerisation of the starting alkene is observed. The effect of acetone as solvent on the efficiency of these oxidations is discussed.

Résumé

L'irradiation ultraviolette de solutions oxygénées d'alcènes terminaux contenant de petites quantités de complexes du palladium(II) fournit les composés carbonylés α,β -insaturés et les méthyl-cétones correspondantes. Une isomérisation importante de l'alcène initial est également observée. L'efficacité de ces oxydations est améliorée par l'utilisation de l'acétone comme solvant.

Introduction

L'oxygène constitue a priori le réactif le plus économique pour réaliser l'oxydation d'alcènes mais la réaction directe entre ce réactif triplet à l'état fondamental et l'alcène singulet à l'état fondamental constitue un processus interdit par les règles de conservation de spin [1]. La complexation de l'alcène peut cependant permettre cette interaction [2*]; nous avons ainsi montré que l'oxydation des complexes η^3 -allylpalladium est possible en présence de lumière ultra-violette [3,4] (équ. 1).



* Les numéros de référence pourvus d'un astérisque réfèrent aux notes explicatives dans la liste bibliographique.

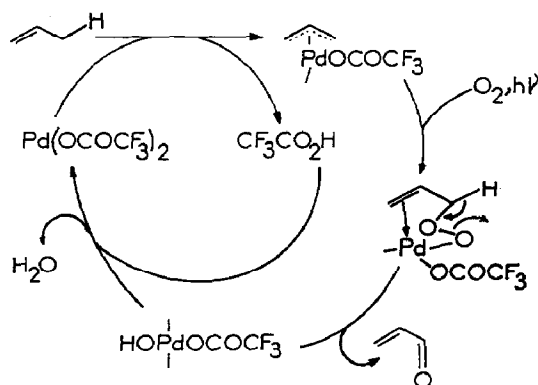


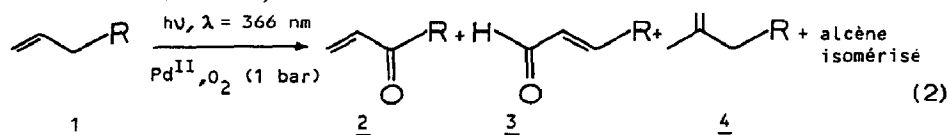
Schéma 1.

Comme la transformation décrite dans l'équation 1 présente le double inconvénient de nécessiter deux étapes et une quantité stoechiométrique de palladium, nous avons recherché les conditions permettant de créer le complexe η^3 -allyle in situ et de réaliser un cycle catalytique; les considérations qui suivent ont guidé notre étude. La formation de complexes η^3 -allylpalladium à partir d'alcènes et de PdCl_2 est la méthode la plus couramment employée [5] mais elle demande en général une température de 70–80°C et l'adjonction de différents sels [6]. Par contre, le trifluoroacétate de palladium permet d'arracher les hydrogènes allyliques dès la température ambiante [7]; ces conditions sont davantage compatibles avec d'une part, la mise en oeuvre d'une réaction photochimique, et d'autre part la stabilité des produits d'oxydation recherchés. Un cycle catalytique peut alors être envisagé (Schéma 1) puisque, en présence d'oxygène et de lumière, les complexes à pont trifluoroacétate fournissent les composés carbonylés α,β -insaturés [4]. L'espèce palladiée parallèlement formée est susceptible de régénérer le catalyseur en réagissant avec l'acide trifluoroacétique relargué au cours de l'obtention du complexe η^3 -allylique. Un déplacement similaire d'une espèce hydroxypalladiée a été proposée au cours de la deshydrogénation catalytique de la cyclohexanone [8].

Ce mémoire décrit l'oxydation d'alcènes en présence de $\text{Pd}^{\text{II}}/h\nu/\text{O}_2$ [9*] et met en évidence l'influence de la nature du solvant sur l'efficacité des transformations.

Résultats

Les premiers essais ont été effectués avec l'eicosène (**1a**) et dans l'acétonitrile car ce solvant favorise la photooxydation des complexes η^3 -allylpalladium [3,4]; le chlorure de méthylène est utilisé comme cosolvant afin de dissoudre l'alcène. Dans ces conditions, en présence de $\text{Pd}(\text{OCOCF}_3)_2$ (0.025 équiv.) et d'oxygène, **1a** fournit de petites quantités de cétone et aldéhyde α,β -insaturés (**2a**, **3a**), de méthylcétone (**4a**) mais le processus majoritaire correspond à l'isomérisation de l'alcène initial (eq. 2; Tableau 1, essai 1).



a : $\text{R} = \text{C}_{17}\text{H}_{35}$; b : $\text{R} = \text{C}_9\text{H}_{19}$; c : $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{11}$; d : $\text{R} = (\text{CH}_2)_2\text{Br}$

Tableau 1

Oxydation des alcènes **1a–1d** en présence de catalyseur (0.025 équiv.), d'oxygène (1 bar) et de lumière UV (λ 366 nm)

Essai	Alcène	Solvant	Catalyseur ^a	Conversion (%)	Rendements %		
					2+3 ^b	4 ^b	Alcène ^c isomérisé
1	1a	MeCN/CH ₂ Cl ₂ (1/1)	5	68	100	300	47
2	1c	MeCN	5	^d	80	405	^d
3	1a	Me ₂ CO	5	59	250	540	10
4	1b	Me ₂ CO	5	57	325	430	30
5	1a	MeCN/CH ₂ Cl ₂ (1/1)	6	52	170	400	20
6	1a	Me ₂ CO	6	27	95	185	5
7	1a	Me ₂ CO	7	^d	70	traces	^d
8	1d	MeCN	5	^d	0	150	^d

^a 5: Pd(OCOCF₃)₂; 6: [(η^3 -CH₂CHCHC₃H₇)Pd(OCOCF₃)₂]; 7: Pd(OAc)₂. ^b Rendement calculé par rapport au catalyseur. ^c Rendement calculé par rapport à l'alcène introduit. ^d Non déterminé.

Le remplacement du mélange CH₃CN/CH₂Cl₂ par l'acétone permet d'augmenter le rendement en produits oxydés et de diminuer fortement la proportion d'alcène isomérisé (essai 3). L'addition de petites quantités d'acide trifluoroacétique au milieu réactionnel ne permet pas d'améliorer la régénération du catalyseur. L'oxydation continue à être observée en présence d'un piège à radicaux (hydroquinone) ou à oxygène singulet (DABCO). L'utilisation du complexe η^3 -allylique préalablement formé **6** qui porte un pont trifluoroacétate modifie peu le processus de photooxydation (essais 5 et 6). La substitution de l'anion trifluoroacétate coordonné au palladium par l'anion acétate inhibe fortement la formation des produits oxydés (essai 7).

Les hydrocarbures linéaires insaturés **1b** et **1c** présentent une réactivité semblable à celle de **1a** (essais 2, 4). Par contre, les alcènes non terminaux tels que le *trans*-octène-2, le cyclohexène, les acétates de citronellol et d'isopulégol conduisent à des mélanges fort complexes. D'autre part, l'irradiation du bromo-1 pentène-4 (**1d**) n'a permis de ne mettre en évidence que la cétone saturée **4d** comme produit oxydé.

Discussion

L'intervention d'un complexe di- μ -trifluoroacétoxy bis(η^3 -allylpalladium) doit être considérée. En effet, comme nous l'avons rappelé précédemment, leur photolyse en présence d'oxygène conduit aux composés carbonylés conjugués; de plus, la décomplexation photoassistée du ligand allyle des complexes à pont trifluoroacétate accompagne ce processus en fournissant un mélange d'alcènes isomères [4]. La caractérisation d'un complexe intermédiaire a donc été recherchée: lorsqu'une solution oxygénée d'eicosène-1 est irradiée durant 1 h en présence de Pd(OCOCF₃)₂ (0.025 équiv.) puis additionnée de chlorure de tétrabutylammonium *, le complexe

* Les complexes à pont chlore étant plus stables que ceux à pont trifluoroacétate, cet échange d'anion permet de faciliter la mise en évidence de l'espèce η^3 -allylique.

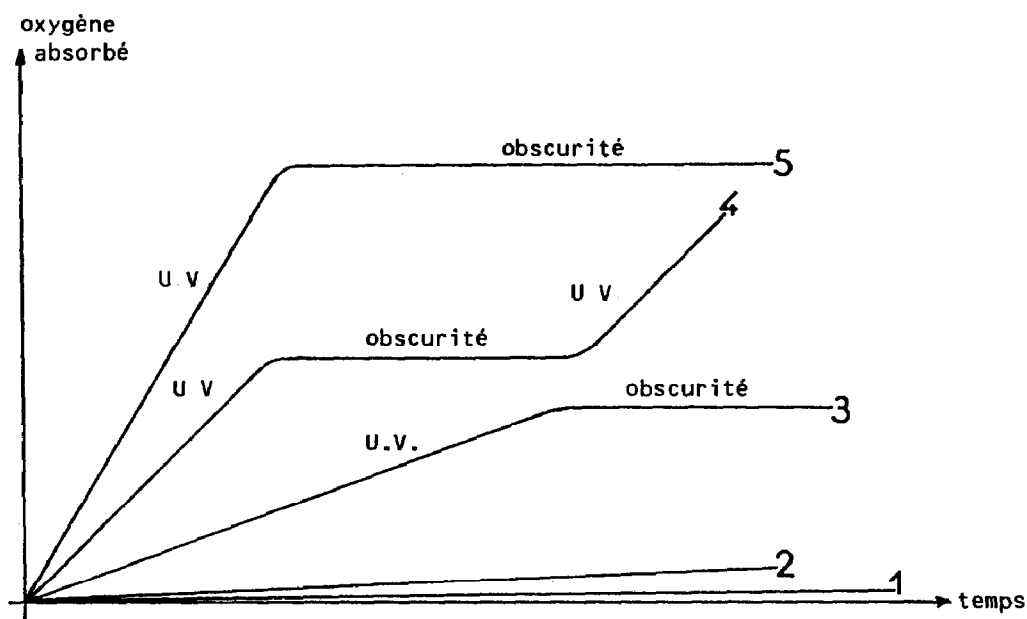
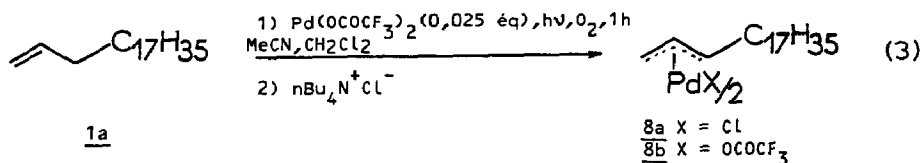


Fig. 1. Absorption de l'oxygène en présence de $\text{Pd}(\text{OCOCF}_3)_2$ avec courbe 1: MeCN ou CH_2Cl_2 , obscurité ou UV; courbe 2: Me_2CO , obscurité; courbe 3: Me_2CO ; courbe 4: MeCN ou CH_2Cl_2 , 1a; courbe 5: Me_2CO , 1a.

allylique **8a** est isolé (éq. 3). On peut donc penser qu'une partie des produits d'oxydation **2a** et **3a** provienne du complexe **8b** intermédiaire*.



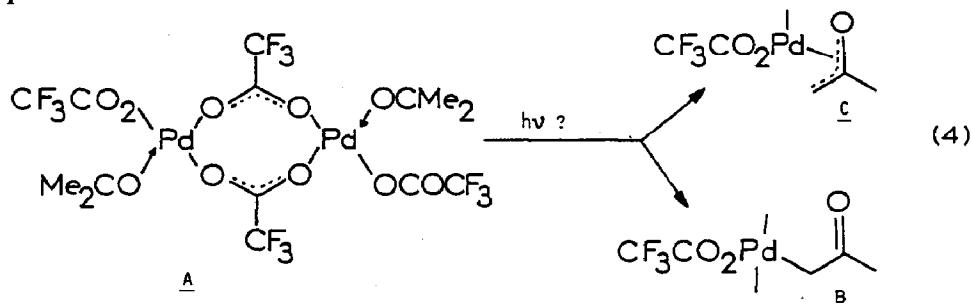
L'isomérisation des alcènes terminaux est au moins en partie un processus thermique [11]. En effet, en présence de trifluoroacétate de palladium et dans le noir, la liaison éthylénique des alcènes **1a–1c** migre lentement à l'intérieur de la chaîne hydrocarbonée.

La nécessité d'une activation par la lumière du processus d'oxydation est mise en évidence par les courbes d'absorption d'oxygène (Fig. 1) qui montrent une interruption de l'absorption d'oxygène avec la mise à l'obscurité du milieu réactionnel. La courbe 3 de la Fig. 1 montre que, même en absence d'alcène, une solution irradiée de $\text{Pd}(\text{OCOCF}_3)_2$ dans l'acétone, absorbe une quantité notable d'oxygène. Par contre, une telle absorption n'est pas observée avec l'acétonitrile ou le chlorure de méthylène comme solvant (courbe 1).

Les résultats de la Fig. 1 conduisent à envisager une interaction entre $\text{Pd}(\text{OCOCF}_3)_2$ et l'acétone permettant une oxydation de cette dernière. Un complexe dinucléaire $[\text{Pd}(\text{OCOCF}_3)_2(\text{Me}_2\text{CO})]_2$ de structure A (éq. 4) a déjà été décrit [18];

* Le mécanisme de l'oxydation des complexes η^3 -allylpalladium est proposé dans la réf. 4; cf. également la réf. 10.

son irradiation UV pourrait favoriser la formation d'un complexe soit σ -acétonyle **B** comme montré lors de la chloration en α de l'acétone par $\text{Na}_2\text{PtCl}_6/h\nu$ [13], soit η^3 -oxoallyle (**C**) comme décrit à partir de complexes du tungstène et du molybdène [14]. La formation de tels complexes du palladium a souvent été postulée [15]. L'énolate de palladium pourrait alors fixer l'oxygène pour conduire à un complexe peroxy.



Deux processus sont susceptibles de conduire à la formation des méthylcétones (4): l'oxydation de la double liaison terminale soit par un complexe peroxy [1,16] tel celui envisagé précédemment, soit par une réaction de type Wacker [17] utilisant l'eau relarguée dans le milieu réactionnel au cours de la formation des composés carbonylés insaturés **2** et **3** (Schéma 1). Les deux hypothèses nécessitent une irradiation ultraviolette pour accéder aux réactifs constitués par le complexe peroxy ou l'eau. En effet, les méthylcétones (4) ne sont pas observées dans l'obscurité; cependant, **4d** est obtenu en absence de quantités notables de **2d** et **3d** au cours de l'essai 8 (Tableau 1) réalisé sous irradiation ultra-violette. La méthylcétone (**4d**) serait donc formée en absence d'eau; en conséquence, il faut retenir l'intervention de complexes peroxy dans le processus qui conduit des alcènes (**1**) aux méthylcétones (4). Cette interprétation est confortée par les résultats des essais 1–6 qui fournissent des rapports $4/(2 + 3)$ supérieurs à l'unité.

Un dérivé peroxydique de l'acétone est également susceptible de contribuer à la formation de **2** et **3**, des oxydations allyliques par Pd^{II} -t-BuOOH ayant déjà été décrites [18,19]. Cependant, les divers essais pour mettre en évidence des dérivés peroxydiques du solvant se sont révélés infructueux [20*].

En conclusion, l'oxydation des alcènes terminaux par $\text{Pd}^{\text{II}}/h\nu/\text{O}_2$ fait intervenir plusieurs mécanismes imbriqués, notamment lorsque l'acétone est le solvant d'irradiation. Le détail des différents cycles impliqués reste cependant hypothétique [21*].

Partie expérimentale

Toutes les réactions ont été conduites dans des conditions anhydres sous atmosphère d'argon ou d'oxygène sec. Les solvants ont été distillés sur un réactif approprié sous argon: l'acétonitrile sur CaH_2 puis P_2O_5 ; l'acétone sur B_2O_3 ; le chlorure de méthylène sur CaH_2 ; le tétrahydrofurane sur LiAlH_4 . Les alcènes utilisés ont été distillés sur LiAlH_4 . Le trifluoroacétate de palladium a été préparé selon [12] et séché à 90–100°C sous vide. Le complexe μ -difluoroacétato-bis(η^3 -1,2,3-hexényl) dipalladium (**6**) a été obtenu selon la réf. 7, recristallisé dans le pentane et utilisé rapidement à cause de son instabilité.

La plupart des produits obtenus ont déjà été décrits dans la littérature, mais leurs caractéristiques spectroscopiques ne sont souvent pas décrites ou sont d'un accès difficile. Aussi, nous fournissons ci-dessous les principales propriétés spectroscopiques de ces composés.

Eicosanone-2 (4a) [22]. RMN ^1H (CDCl_3): 0.9 (3H, t, J 4.5 Hz), 1.25 (32H, s large), 2.1 (3H, s), 2.4 (2H, t, J 6.7 Hz); IR (CHCl_3): 2940, 2870, 1720, 1475, 1365, 1240, 1170 cm^{-1} ; spectre de masse: m/z 296, 281, 253, 238, 236, 222, 208, 194, 180.

Eicosen-1 one-3 (2a) [23]. RMN ^1H (CDCl_3): 0.9 (3H, t, J 4.5 Hz), 1.25 (30H, s large), 2–2.5 (2H, m), 5.65–6.4 (3H, m); IR (CHCl_3): 1685, 1620, 1580, 1470, 1405, 1380, 1350 cm^{-1} ; spectre de masse m/z : 294, 265, 252, 238, 224.

Eicosen-2 al (3a). RMN ^1H (CDCl_3): 0.9 (3H, t, J 4.5 Hz), 1.25 (30H, s large), 2.2 (2H, m), 6.05 (1H, ddt, J 15, 7.5, 1.2 Hz), 6.8 (1H, dt, J 15, 6.2 Hz), 9.4 (1H, d, J 7.5 Hz); IR (CHCl_3): 2950, 2870, 2750, 1695, 1480, 1360, 1290, 1230, 1180, 1130 cm^{-1} . Spectre de masse m/z : 294, 276, 265, 252, 250, 238, 236, 224, 222.

Dodécane-2 (4b) [24,25]. RMN ^1H (CDCl_3): 0.88 (3H, t, J 4.5 Hz), 1.30 (16H, s large), 2.1 (3H, s), 2.4 (2H, t, J 6.7 Hz); IR (CHCl_3): 1720, 1470, 1365, 1240, 1170 cm^{-1} .

Dodécen-1 one-3 (2b). RMN ^1H (CDCl_3): 0.9 (3H, t, J 4.5 Hz), 1.26 (16H, s large), 2–2.5 (2H, m), 5.65–6.8 (3H, m); IR (CHCl_3): 1680, 1610, 1580, 1470, 1400, 1380, 1350 cm^{-1} .

Dodécen-2 al (3b) [26]. RMN ^1H (CDCl_3): 0.9 (3H, t, J 4.5 Hz), 1.30 (16H, s large), 2–2.5 (2H, m), 6.09 (1H, ddt, J 15.5, 7.5, 1.2 Hz), 6.87 (2H, dt, J 15.5, 6 Hz), 9.52 (1H, d, J 7.5 Hz); IR (CHCl_3): 2805, 1695, 1610, 1480, 1360, 1280, 1230, 1180 cm^{-1} .

Produits de photooxydation de l'octène-1

Leur identification a été établie par comparaison de leur temps de rétention en CPV avec ceux d'échantillons authentiques (octanone-2 commercial, oxydation par le PCC (27) des alcools allyliques correspondant à l'octénone-3 et l'octen-2 al; colonne QF₁, programmation de température 80 °C à 150 °C, 2 °C/min, pression de gaz vecteur 1 bar, étalon interne naphthalène).

Octanone-2 (4c). RMN ^1H (CDCl_3): 0.88 (3H, t, J 4.5 Hz), 1.2 (8H, s large), 2.1 (3H, s), 2.4 (2H, t, J 6.7 Hz).

Octen-1 one-3 (2c) [28]. RMN ^1H (CDCl_3): 0.88 (3H, t, J 4.5 Hz), 1.25 (8H, s large), 5.6–6.1 (3H, m).

Octen-2 al (3c) [26b,29]. RMN ^1H (CDCl_3): 0.88 (3H, t, J 4.5), 1.25 (6H, s large), 2.3 (2H, m), 6.05 (1H, ddt, J 15.5, 7.5, 1.2 Hz), 6.82 (1H, dt, J 15.5, 6.5 Hz), 9.41 (2H, d, J 7.5 Hz).

Bromo-5 pentanone-2 (4d) [30]. RMN ^1H (CDCl_3): 2.12 (3H, s), 2.15 (2H, quintuplet, J 6 Hz), 2.65 (2H, t, J 6 Hz), 3.45 (2H, t, J 6 Hz); IR (CHCl_3): 1720, 1430, 1370, 1250, 1215, 1160 cm^{-1} .

Remerciements

Ce travail a été soutenu par le CNRS "A.T.P. Chimie Fine" et Patrick Pale remercie la D.G.R.S.T. pour une bourse de recherche.

Bibliographie

- 1 H. Mimoun, *J. Molec. Catalysis*, 7 (1980) 1.
- 2 Pour une revue sur les oxydations allyliques catalysées par les métaux: J. Muzart, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, II (1986) 65.
- 3 J. Muzart, P. Pale, J.P. Pete, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 668; *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 4567.
- 4 J. Muzart, P. Pale, J.P. Pete, A. Riahi, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, à paraître.
- 5 (a) P.M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium*, Academic Press, New York, 1971, Vol. 1, p. 176; (b) B.M. Trost, *Tetrahedron*, 33 (1977) 2615.
- 6 B.M. Trost, P.E. Strege, L. Weber, T.J. Fullerton, T.J. Dietsche, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3407.
- 7 B.M. Trost, P.J. Metzner, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 3572.
- 8 J. Muzart, J.P. Pete, *J. Molec. Catalysis*, 15 (1982) 373.
- 9 Une note préliminaire sur ce travail a été publiée: J. Muzart, P. Pale, J.P. Pete, *Tetrahedron Lett.*, 23 (1982) 3577.
- 10 (a) M.P. Crozet, J. Muzart, P. Pale, P. Tordo, *J. Organomet. Chem.*, 244 (1983) 191; (b) J. Muzart, A. Riahi, J.P. Pete, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 269.
- 11 (a) P.M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium*, Acad. Press, New York, 1971, Vol. 2, p. 128; (b) A. Sen, T.W. Lai, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 4036; 23 (1984) 3257.
- 12 T.A. Stephenson, S.M. Morehouse, A.R. Powell, J.P. Heffer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1965) 3632.
- 13 G.V. Nizova, M.V. Serdobov, A.T. Nikitaev, G.B. Shul'pin, *J. Organomet. Chem.*, 275 (1984) 139.
- 14 J.J. Doney, R.G. Bergman, C.H. Heathcock, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3724.
- 15 (a) Cf. la réf. 8 et références citées; (b) Y. Ito, H. Aoyama, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 4519; (c) P., Bortolin, G. Gatti, A. Musco, *J. Molec. Catalysis*, 14 (1982) 95; (d) H. Urata, H. Suzuki, Y. Moro-Oka, T. Ikawa, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) 367.
- 16 (a) H. Mimoun, *Pure Appl. Chem.*, 53 (1981) 2389; (b) H. Mimoun, R. Charpentier, A. Mitschler, J. Fischer, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1047.
- 17 J. Tsuji, *Synthesis* (1984) 369.
- 18 T. Hosokawa, S. Inui, S. Murahashi, *Chem. Lett.*, (1983) 1081.
- 19 J. Muzart, J.P. Pete, A. Riahi, *J. Organomet. Chem.*, 331 (1987) 113.
- 20 Travaux réalisés en collaboration avec A. Riahi.
- 21 Pour une description de quelques hypothèses, cf. les thèses de Doctorat de 3ème Cycle de P. Pale (12 mai 1982, Reims) et A. Riahi (16 juillet 1985, Reims).
- 22 A. Ulubelen, T. Baytop, *Phytochem.*, 12 (1973) 1824.
- 23 (a) J.C. Floyd, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 2877; (b) H.P. Kaufmann, W. Stamm, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 2121.
- 24 W.C. Agosta, D.V. Bowen, L. Brodsky, M.E. Rennekamp, F.H. Field, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 136.
- 25 H. Lammens, M. Verzele, *J. Int. Brew.*, 74 (1968) 341; *Chem. Abstr.*, 69 (1968) 65109.
- 26 (a) K.B. Sharpless, R.F. Lauer, A.Y. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6137; (b) E. Elkik, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 283.
- 27 E.J. Corey, J.W. Suggs, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 2647.
- 28 (a) H. Pyysalo, *Acta Chem. Scand. B*, 30 (1976) 235; (b) D.K. Dikshit, R.S. Kapil, N. Anand, *Indian J. Chem.*, 13 (1975) 1359.
- 29 (a) J.J. Riehl, F. Jung, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 3139; (b) E.J. Corey, B.W. Erickson, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1724.
- 30 H. Jager, R. Keymer, *Arch. Pharm.*, 293 (1960) 896; *Chem. Abstr.*, 55 (1961) 3470.