

Addition de composés à méthylène actif sur des diènes conjugués

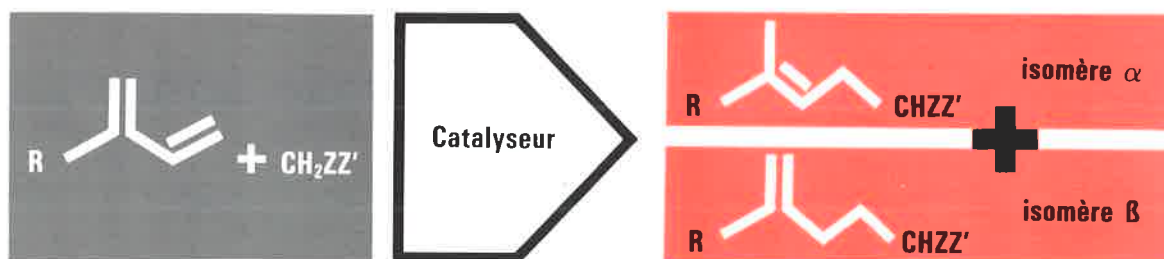
Nouveau procédé utilisant des complexes aquasolubles du rhodium

La littérature mentionne l'addition de composés à méthylène actif sur des diènes conjugués en présence de catalyseurs homogènes au palladium, platine, nickel et cobalt. En général, avec des ligands neutres monodentates (par exemple, la triphénylphosphine), on obtient des composés d'addition 1 : 2 (1 mole méthylène actif pour 2 moles de diènes) alors qu'en présence de ligands bidentates, (par exemple le bis(diphénylphosphino)-1,2 éthane), la réaction s'oriente vers la formation de produits d'addition 1 : 1, avec des régiosélectivités ne dépassant pas 80 %.

Le nouveau procédé

Il s'agit de l'addition régiosélective de composés à méthylène (ou méthine) actif sur des

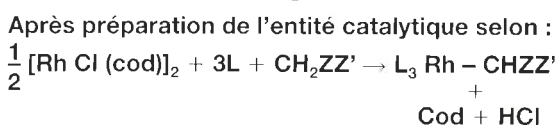
diènes-1,3 substitués (brevet européen 44 771, 10 juillet 1980) :



La sélectivité de l'addition est supérieure à 98 % et la répartition des isomères α/β est égale à 45/55.

Le mécanisme réactionnel

La structure des produits formés (régiosélectivité de l'addition du composé à méthylène actif) ainsi que la position de la double liaison (isomère α et β) permettent de proposer un mécanisme réactionnel résumé dans la figure ci-contre.

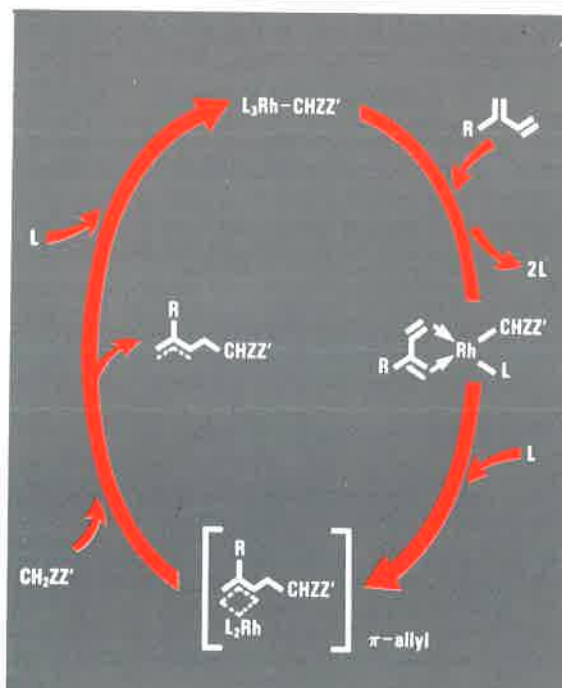


L = TPPTS

Cod = cyclooctadiène

L'addition du motif CH₂ZZ' est rendue possible après activation du diène-1,3 par coordination à l'atome de rhodium.

L'origine de la régiosélectivité particulière de la réaction peut être attribuée à la formation d'un intermédiaire π-allylique qui est ensuite protoné en position 1 ou 3 par transfert avec une molécule de composé à méthylène actif.



Les réactifs utilisés et les produits formés

– Comme diènes-1,3 substitués

essentiellement l'isoprène (R = CH₃), le myrcène (R = C₆H₁₁) et le β-farnésène (R = C₁₁H₁₉).

– Comme composés à méthylène (ou méthine) actif (CH₂ZZ')

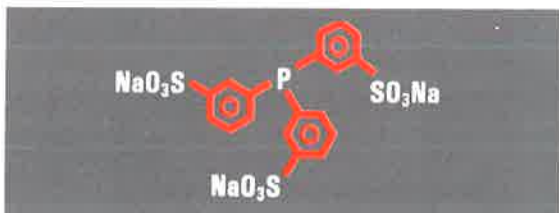
De nombreux composés peuvent être utilisés. Plusieurs exemples illustratifs de réactifs mis en jeu et de produits formés sont représentés dans le tableau 1.

Le catalyseur et sa mise en œuvre

La réaction d'addition est conduite très sélectivement par l'emploi d'un catalyseur soluble dans l'eau, constitué d'un sel de rhodium et d'une phosphine sulfonée. Le catalyseur type comprend :

– Un sel de rhodium : soit le dimère [RhCl]₂, soit des sels de rhodium moins élaborés (nitrate, sulfate).

– Un ligand : une phosphine sulfonée, le sel trisodique de la tri-(méta-sulfophényl)phosphine.



Cette phosphine (TPPTS), obtenue par sulfonation de la triphénylphosphine, est très soluble dans l'eau (environ 1 100 g par litre à 20 °C). Elle permet de préparer des solutions aqueuses catalytiques :

Sel de rhodium + TPPTS

dans lesquelles le rhodium est maintenu par interaction avec le doublet libre de l'atome de phosphore trivalent.

– De l'eau comme solvant.

– Une base pour amener le pH à 7.

La réaction a lieu en mettant en contact par agitation la phase aqueuse catalytique avec les réactifs, à une température comprise entre 20 et 100 °C. Il s'agit donc d'un procédé biphasique

Pour en savoir plus

• J. Tsuji, *Organic Syntheses with Palladium Compounds*, Springer Verlag, Berlin, 1980.

• R. Baker et R.J. Popplestone, *Tetrahedron Let-*

ter, 1978, n° 38, 3575.

Les produits organiques sont séparés par simple décantation de la phase aqueuse contenant le catalyseur, d'où la possibilité de la recycler.

Tableau 1 : Exemples de produits formés par addition de quelques composés à méthylène actif sur l'isoprène et le myrcène

DIENES - 1,3 CH ₂ ZZ'	ISOPRENE	MYRCENE
$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_3$ ACÉTYLACÉTONE		
$\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3$ ACÉTYLACÉTATE DE MÉTHYLE		
$\text{PhSO}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_3$ PHENYL SULFONYLACÉTONE		
$\text{OH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_3$ HYDROXY - ACÉTONE		
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{C}(\text{O}) = \text{C}(\text{O}) - \text{CH}_2$ MÉTHYL - 2 CYCLOPENTADIENE - 1,3		
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{O}) - \text{C}(\text{O}) - \text{N}(\text{Ph})_2$ DIPHENYL - 2 DIOXOPYRAZOLIDINE - 3,5		
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) - \text{R}$ PHÉNOLS		
$\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}$ MORPHOLINE		

Conclusion

Caractérisé par une excellente régiosélectivité et sa facilité de récupération et de recyclage du catalyseur, ce procédé permet d'obtenir des pré-curseurs d'intermédiaires pour la synthèse de vitamines, de parfums et de substances biologiquement actives.

ters, 1978, n° 38, 3575.

• D. Morel, G. Mignani et Y. Colleville, *Tetrahedron Letters*, 1985, n° 26, 6337.

• D. Morel, G. Mignani, Y. Colleville et C. Mercier, *Ibid*, 1986, n° 27, 2591.

Cette fiche a été préparée avec le concours de D. Morel.