

N° d'ordre : 938

50376
1981
210

50376
1981
210

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE 3^e CYCLE

Chimie Organique

par

Francis CAMUS



**"REACTIONS D'ALCOOLS INSATURES
SUR DES CATALYSEURS DU PALLADIUM II
OBTENTION DE FURANNES A PARTIR DE
DIHYDROXY-1,4 BUTENES-2"**

Soutenue le 18 décembre 1981 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :	MM.	D. COUTURIER	Président
		D. COUTURIER	Rapporteur
		F. PETIT	Examineur
		Y.L. PASCAL	Examineur
		B. HASIAK	Examineur

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A.LEBRÜN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie Organique Biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. CHAPOTON Alain	Electronique

M.	COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme	CORSIN Paule	Paléontologie
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.	COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M.	CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et Environnement
M.	CROSNIER Yves	Electronique
Mle	DACHARRY Monique	Géographie
M.	DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M.	DEGAUQUE Pierre	Electronique
M.	DELORME Pierre	Physiologie Animale
M.	DEMUNTER Paul	Sociologie
M.	DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M.	DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M.	DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mle	DESSAUX Odile	Spectroscopie de la Réactivité Chimique
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	DHAINAUT André	Biologie Animale
Mme	DHAINAUT Nicole	Biologie Animale
M.	DORMARD Serge	Sciences Economiques
M.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M.	DUBOIS Henri	Spectroscopie Hertziennne
M.	DUBRULLE Alain	Spectroscopie Hertziennne
M.	DUEE Gérard	Géologie
M.	DYMENT Arthur	Mécanique
Mme	EVRAUD Micheline	Chimie Appliquée
M.	FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M.	FONTAINE Hubert	Dynamique des Cristaux
M.	FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M.	GERVAIS Michel	Gestion
M.	GLORIEUX Pierre	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques
M.	GOBLOT Rémi	Algèbre
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GREVET Patrick	Sciences Economiques
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	HENRY Jean-Pierre	Génie Mécanique
M.	HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M.	HOUDART René	Physique Atomique et Moléculaire
M.	JACOB Gérard	Informatique
M.	JACOB Pierre	Probabilités et Statistiques
M.	JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M.	JOURNEL Gérard	Spectroscopie Hertziennne
M.	KREMBEL Jean	Biochimie
M.	LAURENT François	Automatique
Mme	LECLERCQ Ginette	Catalyse
Mle	LEGRAND Denise	Algèbre
Mle	LEGRAND Solange	Algèbre
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LEMAIRE Jean	Spectroscopie Hertziennne
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M.	LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M.	LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M.	LOSFELD Joseph	Informatique
M.	LOUAGE Francis	Electronique
M.	MACKE Bruno	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphériques

M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Organique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. PORCHET Maurice	Biologie Animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie Structurale
M. RICHARD Alain	Biologie Animale
M. RIETSCH François	Physique des Polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie Moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie Alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VERBERT André	Biochimie
M. VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M. WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
Mme ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A mes parents,

A ma famille,

A mes amis,

En témoignage de ma profonde affection.

Ces recherches ont été effectuées dans le laboratoire de Synthèse Organique de l'Université des Sciences et Techniques de LILLE.

Je rends hommage à Monsieur le Professeur D. COUTURIER qui par la confiance qu'il m'a témoignée et par les conseils qu'il m'a prodigués, m'a permis de mener à bien ce travail.

Monsieur B. HASIAK a accepté de me guider tout au long de cette étude et m'a fait bénéficier de sa très grande expérience en synthèse organique. Je lui exprime ici mes sincères remerciements.

Monsieur le Professeur F. PETIT a, malgré ses nombreuses obligations accepté de venir juger ce travail, je lui en suis très reconnaissant.

Je remercie également Monsieur Y.L. PASCAL qui a accepté de faire partie de ce Jury.

J'adresse aussi ma profonde gratitude à Monsieur M. MARTIN pour les encouragements et conseils qu'il m'a prodigués.

Enfin, Je voudrais associer en une même pensée tous ceux qui ont collaboré de quelque façon que ce soit à la réalisation de ce travail et en particulier Messieurs D. BARBRY et G. RICART pour leur disponibilité afin de mener à bien les études spectrales, ainsi que Madame RICART qui a accepté de dactylographier ce mémoire avec gentillesse et patience.

S O M M A I R E

I.	INTRODUCTION - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.....	1
A.	GENERALITES.....	2
B.	REACTIONS DE CYCLISATION.....	12
C.	PRESENTATION DU TRAVAIL - SYNTHÈSE DE FURANNES A PARTIR DE DIHYDROXY-1,4 BUTÈNE-2 (Z).....	16
II.	PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES.....	18
	PARTIE THEORIQUE.....	19
III.	PRÉPARATION DES FURANNES - RÉACTIONS D'ALCOOLS INSATURÉS SUR DES CATALYSEURS DU PALLADIUM II.....	23
A.	RESULTATS.....	24
B.	HYPOTHESES.....	25
C.	MISE EN EVIDENCE DE REACTIONS DE TRANSFERT D'HYDROGENE, D'OXYDATION et D'ISOMERISATION D'ALCOOLS ALLYLIQUES SUR PdII/O ₂	27
	1. Rappels bibliographiques.....	27
	2. Transferts d'hydrogène sur acétate de Palladium.....	31
D.	UTILISATION DES INTERMEDIAIRES SUPPOSES DANS LA REACTION DE TRANSFORMATION DES DIHYDROXY-1,4 BUTÈNES-2 (Z).....	38
E.	MECANISME.....	39

IV.	PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	42
A.	SYNTHÈSE DES DIHYDROXY-1,4 BUTÈNES-2.....	44
B.	SYNTHÈSE DES INTERMÉDIAIRES SUPPOSÉS.....	52
C.	REACTIONS D'OXYDATION DES DIHYDROXY-1,4 BUTÈNES-2.....	53
D.	REACTIONS D'OXYDATION DES INTERMÉDIAIRES SUPPOSÉS.....	60
E.	COMPORTEMENT D'ALCOOLS- α , β INSATURÉS.....	63
	BIBLIOGRAPHIE.....	73

-O-O-O-O-O-O-O-O-O-

- I -

I N T R O D U C T I O N

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

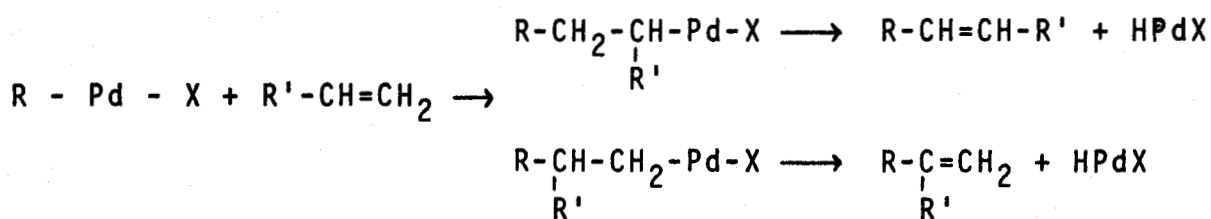
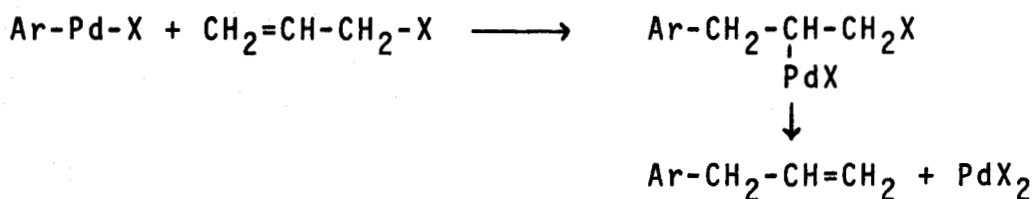
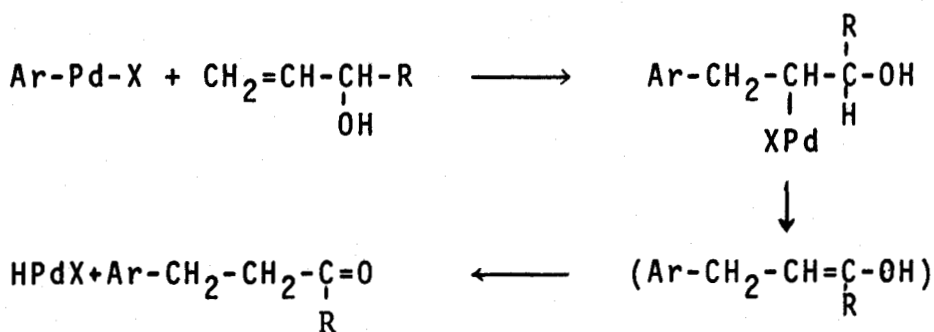
A. GÉNÉRALITÉS.

Les composés métalliques ont permis de nombreuses méthodes de synthèse organique. Historiquement, les réactifs de Grignard sont les plus importants. Comparés au magnésium, les utilisations des autres métaux ont été très limitées. L'une des premières grandes réactions utilisant de nouveaux métaux a été la mise au point du procédé Wacker permettant la production de composés carbonylés à partir d'oléfines en utilisant un mélange PdCl_2 , CuCl_2 .

A l'heure actuelle, l'étude de la chimie des métaux de transition a entraîné la réalisation d'un grand nombre de réactions de synthèse. Ces métaux de transition possèdent plusieurs propriétés caractéristiques qui contribuent à leur utilisation en synthèse organique. De plus, contrairement au magnésium, la plupart d'entre eux ont pu être utilisés en quantités catalytiques.

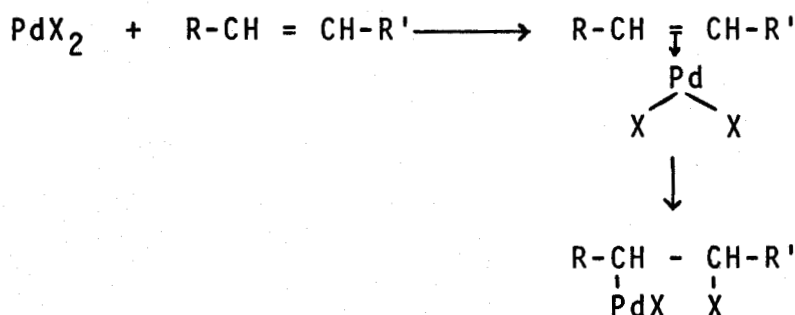
Ces métaux présentent une forte affinité avec des substrats simples : oléfines, acétyléniques et autres composés insaturés, hydrogène etc... qu'ils sont capables d'activer en formant des complexes de coordination.

Ainsi, des réactions d'alkylation, après formation d'une liaison σ métal-carbone ont été réalisées notamment par HECK (1) en utilisant des sels de palladium. Le complexe σ formé est très réactif vis-à-vis de divers substrats tels que :

Les oléfines (1).Avec les dérivés halogénés allyliques (1).Avec les alcools allyliques.

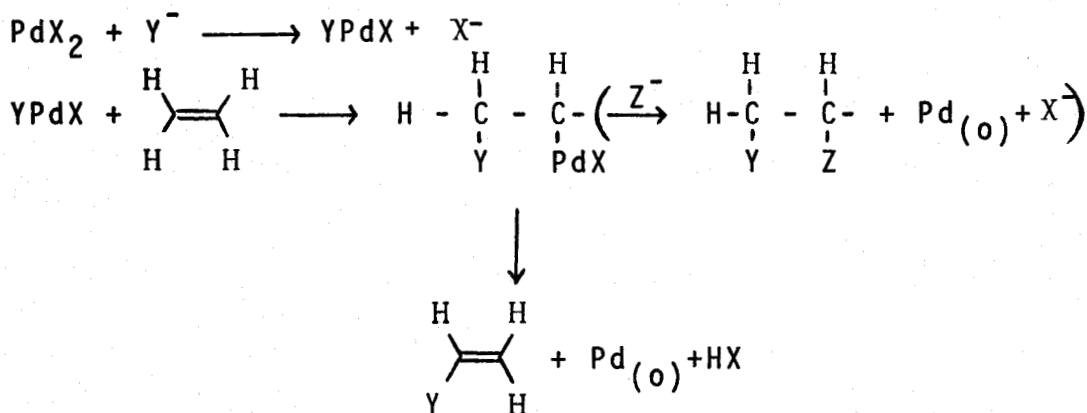
X = halogène ou OAc.

Les réactions d'insertion d'oléfine sont les plus importantes dans la chimie des métaux de transition et permettent une très grande variété de réactions complexes (hydrogénation, oligomérisation, polymérisation, carbonylation etc...). Lors de ces réactions, un complexe π -oléfine est formé et très souvent réarrangé en un complexe σ métal-carbone.

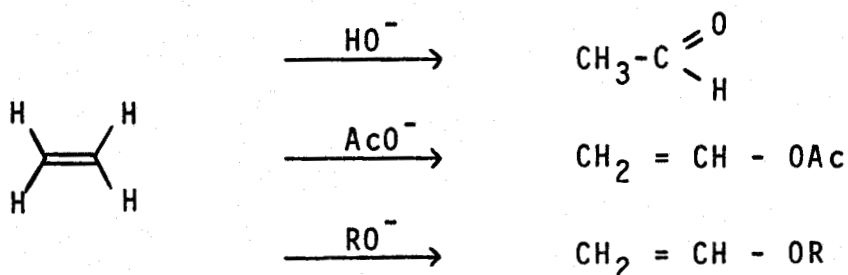


L'intérêt principal de ces réactions réside dans la formation d'un intermédiaire réactif possédant une liaison métal-carbone. De très nombreuses réactions utilisant le palladium sont ainsi expliquées.

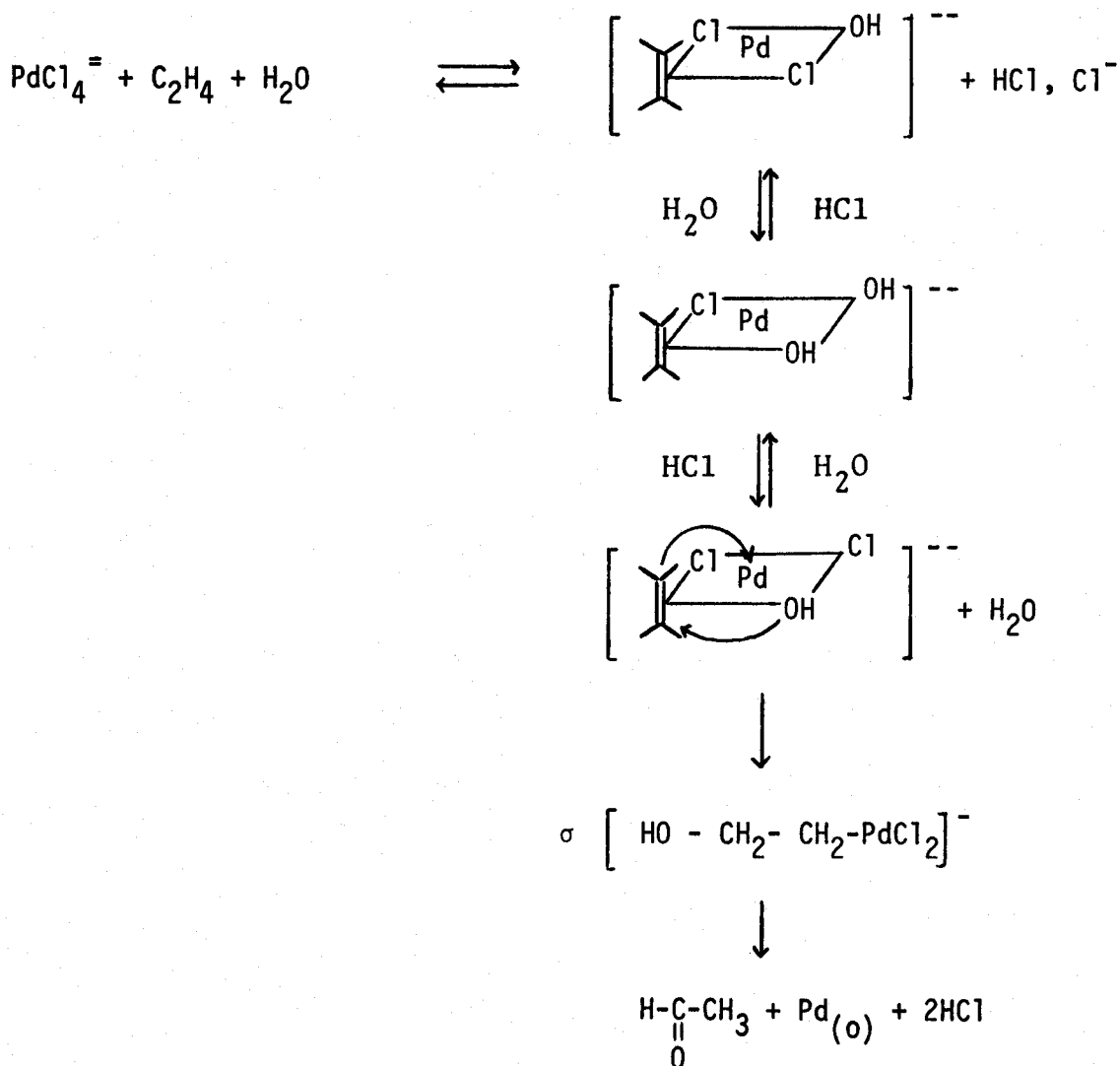
C'est notamment le cas lors des réactions de substitution d'hydrogène vinylique ou d'halogène vinylique par des nucléophiles (2).



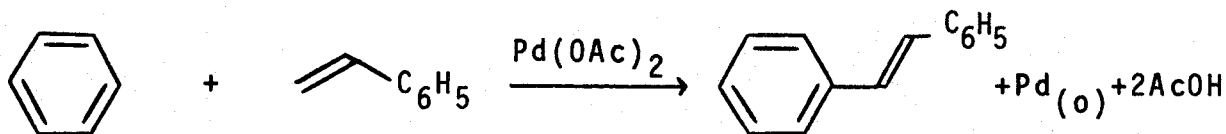
Ainsi, à partir de l'éthylène et de divers nucléophiles Y^- nous pouvons obtenir :



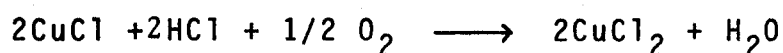
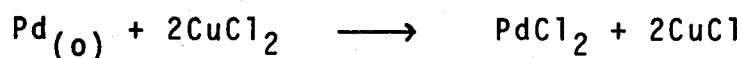
Le mécanisme de cette réaction a été représenté ainsi par SMIDT et Coll. (3).



Le même type de réaction nécessitant le passage par un complexe π -oléfine a également permis la synthèse du stilbène à partir de benzène et de styrène (1-b).

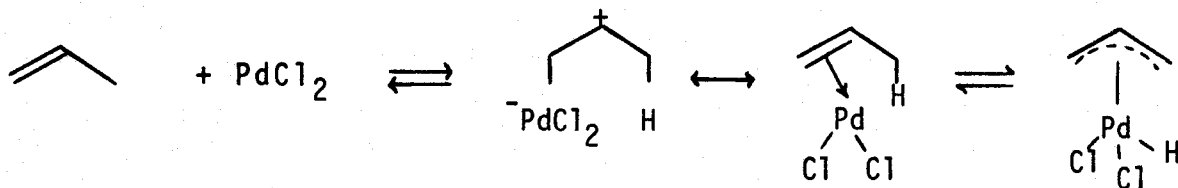


Dans le cas d'attaque nucléophile sur des oléfines coordonnées la réduction du métal II à l'état zérovalent est caractéristique. Le métal libre peut être immédiatement réoxydé par le cuivre II selon la réaction suivante (3) :

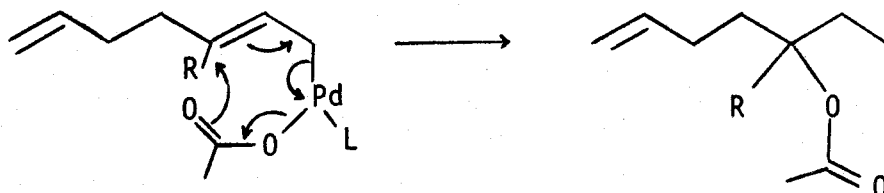


Ces propriétés des métaux de transition ont ainsi permis l'amination d'oléfines (4). Dans certains cas les complexes σ formés sont stables.

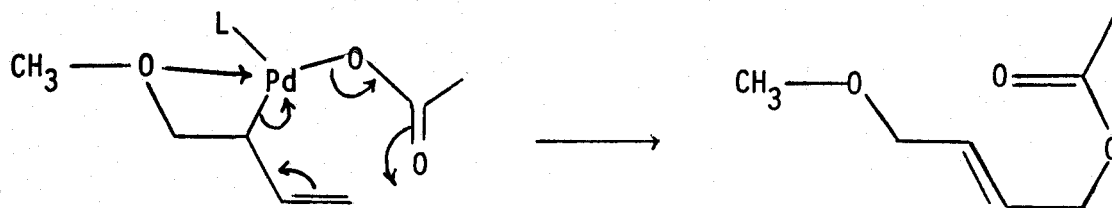
Une grande part de la chimie des organo-palladium concerne des intermédiaires π -allyliques. Cette réaction qui passe par la formation d'un complexe π -oléfine est suivie de la formation d'une espèce Pd - H (5).



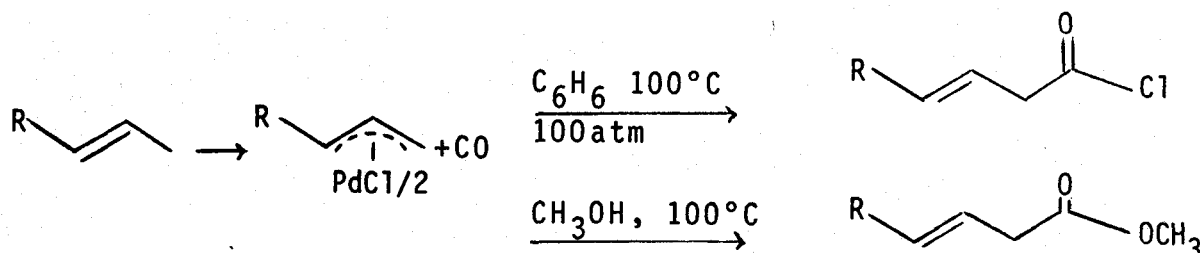
Les premières réactions de ces complexes ont été des réactions d'oxydoréduction. L'attaque d'un hétéroatome nucléophile (O,N etc...) donne une oxydation allylique. C'est le cas des acétoxylation d'oléfines.



L'addition a lieu sur le carbone le plus substitué excepté dans les cas où, une coordination interne oriente différemment l'attaque (6).

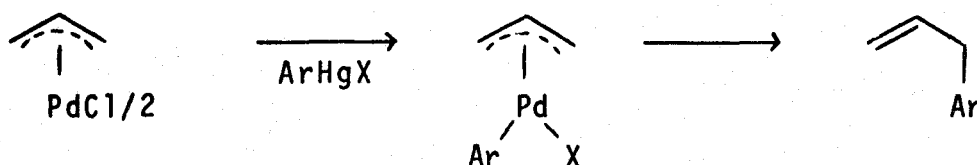


Les réactions les plus intéressantes concernent cependant la formation de nouvelles liaisons carbone-carbone. Les premières études ont porté sur l'insertion de CO permettant la formation de dérivés d'acides carboxyliques- β,γ insaturés (7).

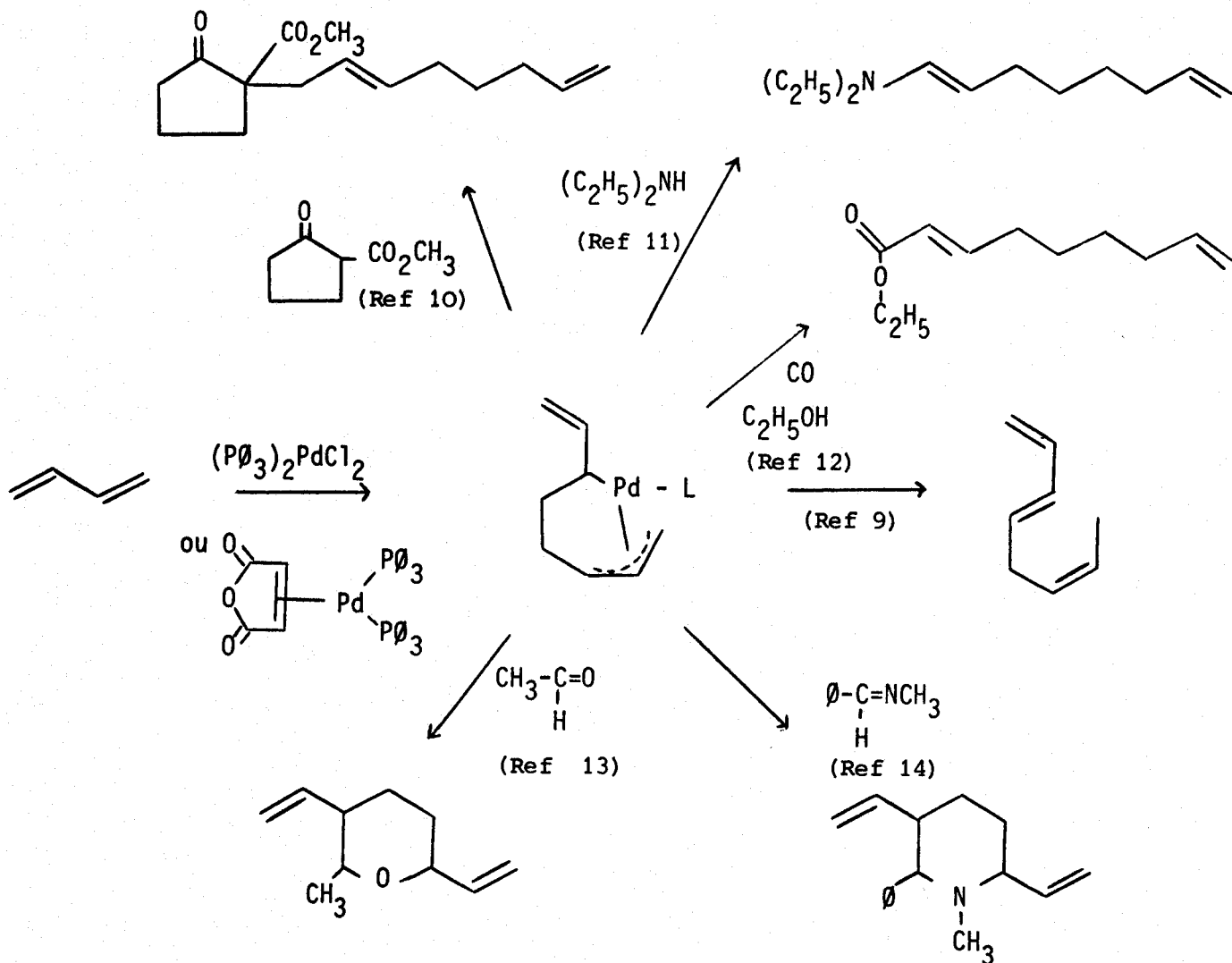


Ces réactions nécessitent l'utilisation d'un solvant qui sert également de ligand et permet la dissociation du complexe π -allylique pour achever la substitution. Dans des solvants éthers (diéthyléther, THF, diméthyléther) l'utilisation de composés de type phosphine, phosphite etc... est souhaitable.

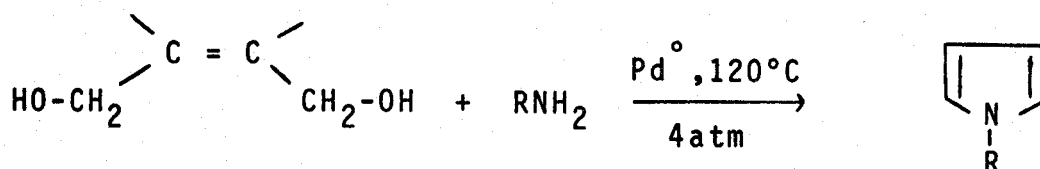
Les nucléophiles peuvent attaquer soit le carbone soit le palladium, les réactions de C-alkylation peuvent éventuellement passer par le transfert du groupe du palladium vers le carbone. Dans le cas des arylations, c'est essentiellement ce mécanisme qui est mis en jeu (8).



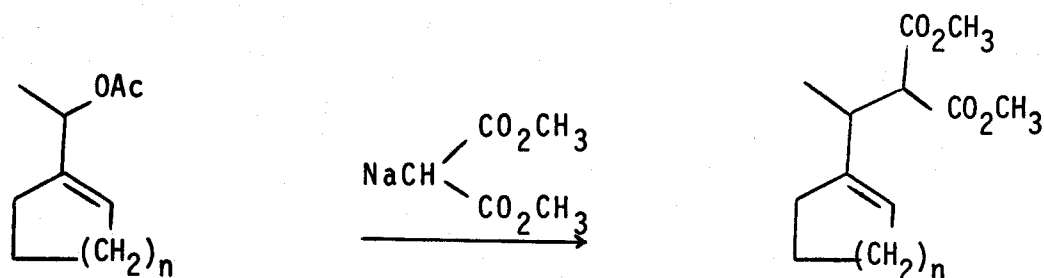
Les réactions d'oligomérisation de diènes en présence d'alcools, d'amines etc... catalysées par des complexes du palladium représentent quelques unes des plus importantes réactions d'attaque nucléophile sur des complexes π -allyliques.



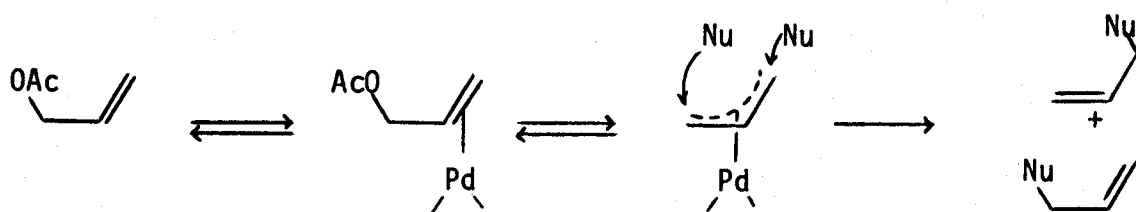
Les complexes π -allyliques permettant ces réactions peuvent être obtenus à partir de chlorures allyliques, acétates ou esters allyliques et même d'alcools allyliques. Ainsi, une synthèse de pyrroles à partir du butène-2 diol-1,4 cis (15) a pu être réalisée. Cette réaction passe par l'alkylation allylique du butène-2 diol-1,4 cis sur une amine suivie d'une formation de dihydropyrrole rapidement déshydrogéné en pyrrole.



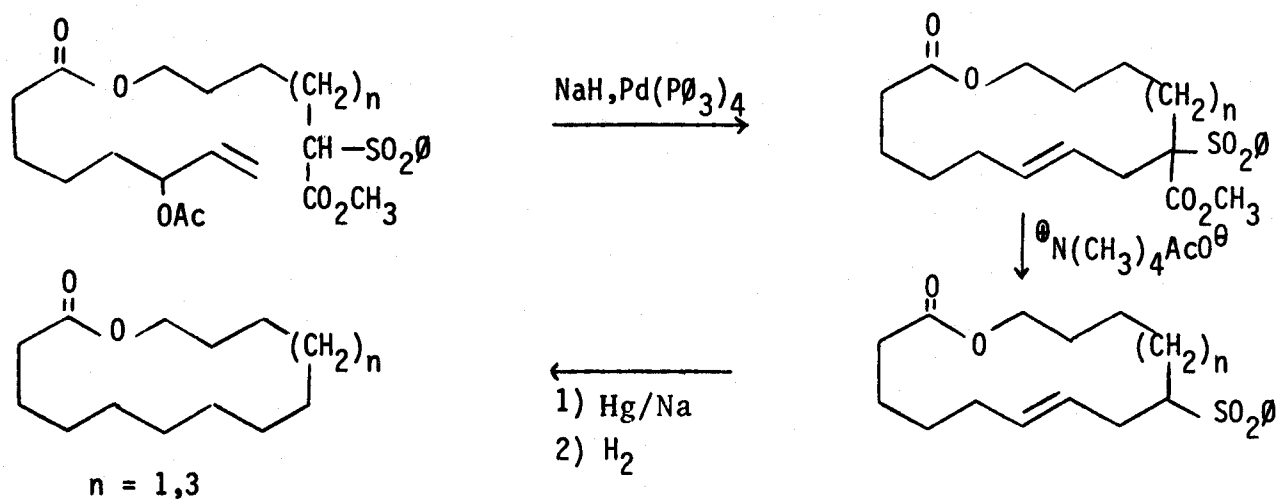
De telles réactions ont également été réalisées à partir d'acétates allyliques (16).



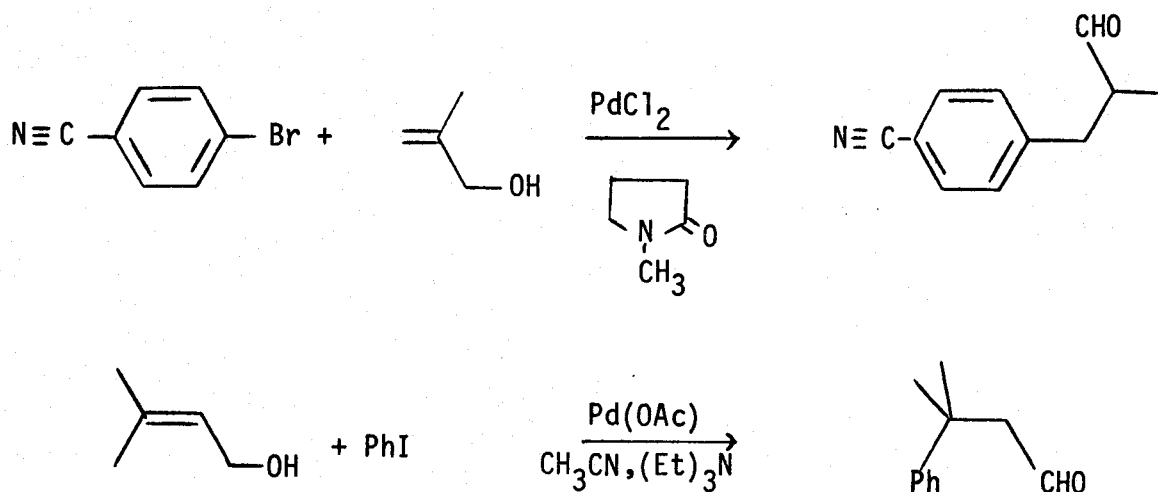
Le mécanisme proposé pour ces réactions consiste en une attaque du nucléophile sur la face du complexe opposée au Pd.



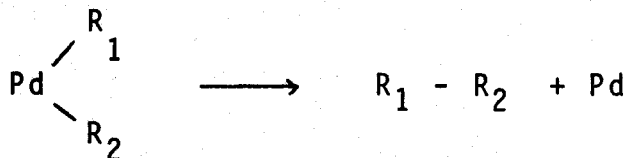
Les réactions d'alkylation intramoléculaires constituent d'intéressantes méthodes de cyclisation. C'est le cas de la synthèse de lactones possédant jusqu'à 16 chaînons (17).



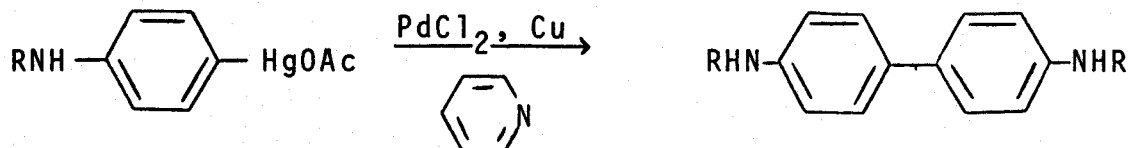
Les dérivés halogénés aromatiques, sources de composés de type Ar-PdX par addition oxydative, s'additionnent sur les alcools allyliques (18).



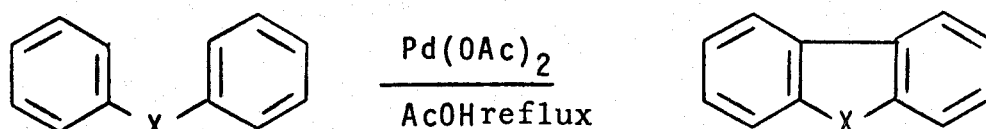
Les couplages d'hydrocarbures aromatiques représentent également un bon nombre de réactions présentant la formation d'une nouvelle liaison C-C. Cette réaction passe par la formation d'une espèce disubstituée sur la palladium.



Ces espèces disubstituées pouvant être facilement obtenues à partir d'organo-mercuriques (19).

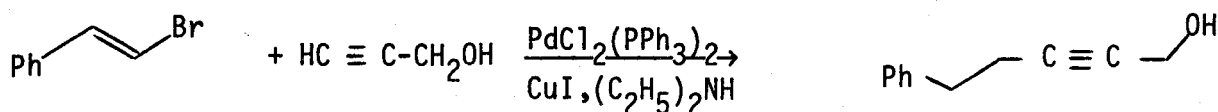


L'une des plus intéressantes réactions de couplage oxydatif est la synthèse directe d'un cycle aromatique par formation de l'espèce intermédiaire palladium disubstituée cyclique (20).

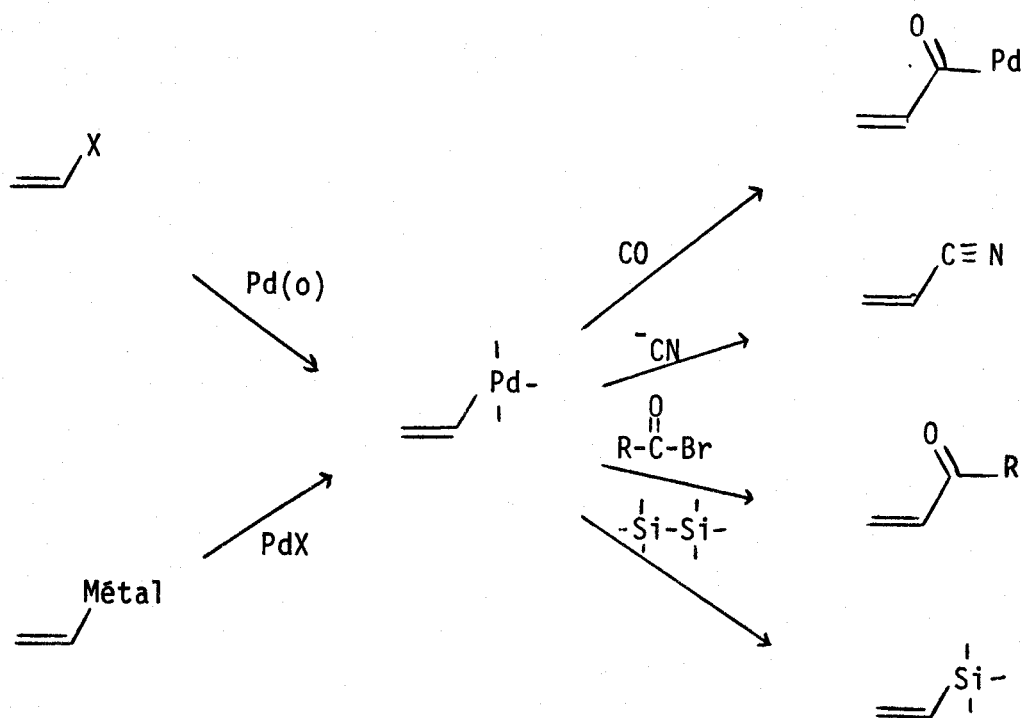


x = O, NH, CO

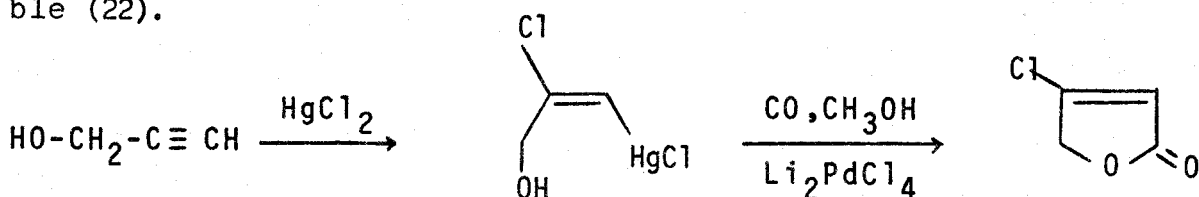
Les dérivés acétyléniques vrais se prêtent facilement aux réactions de couplage avec les aromatiques ou les halogénés vinyliques avec formation "in situ" d'une espèce réactive de $\text{Pd}_{(0)}$ (21).



L'utilisation de dérivés organo-magnésien permet de rendre ces réactions directement catalytiques, le complexe organo-palladium est formé par palladation directe. Ces intermédiaires permettent de nombreuses réactions avec des groupes fonctionnalisés très divers.



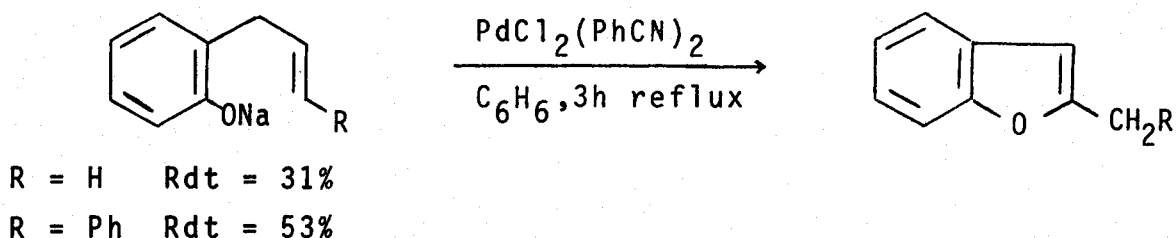
Une cyclisation intramoléculaire a été rendue possible (22).



B. RÉACTIONS DE CYCLISATION.

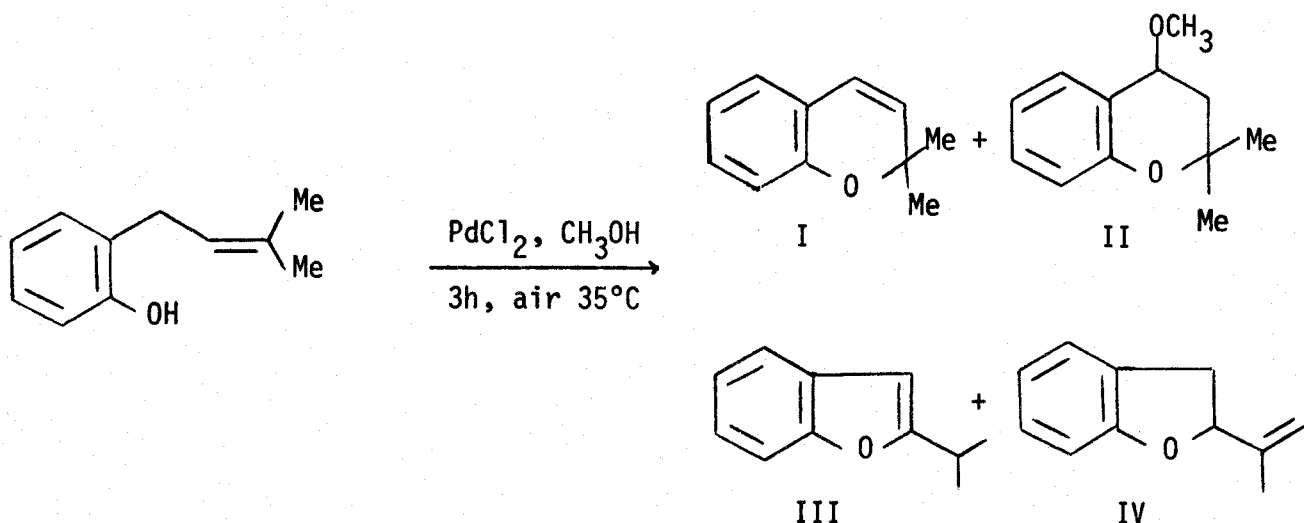
Nous allons étudier plus précisément les réactions de cyclisations oxydantes sur métaux de transition.

Les premières techniques de synthèses directes d'hétérocycles sur palladium II ont été faites à partir de phénols. HOSOKAWA (23) en fournit quelques exemples classiques. Les α -allyl-phénols se cyclisent en présence de palladium II pour donner divers benzofurannes.



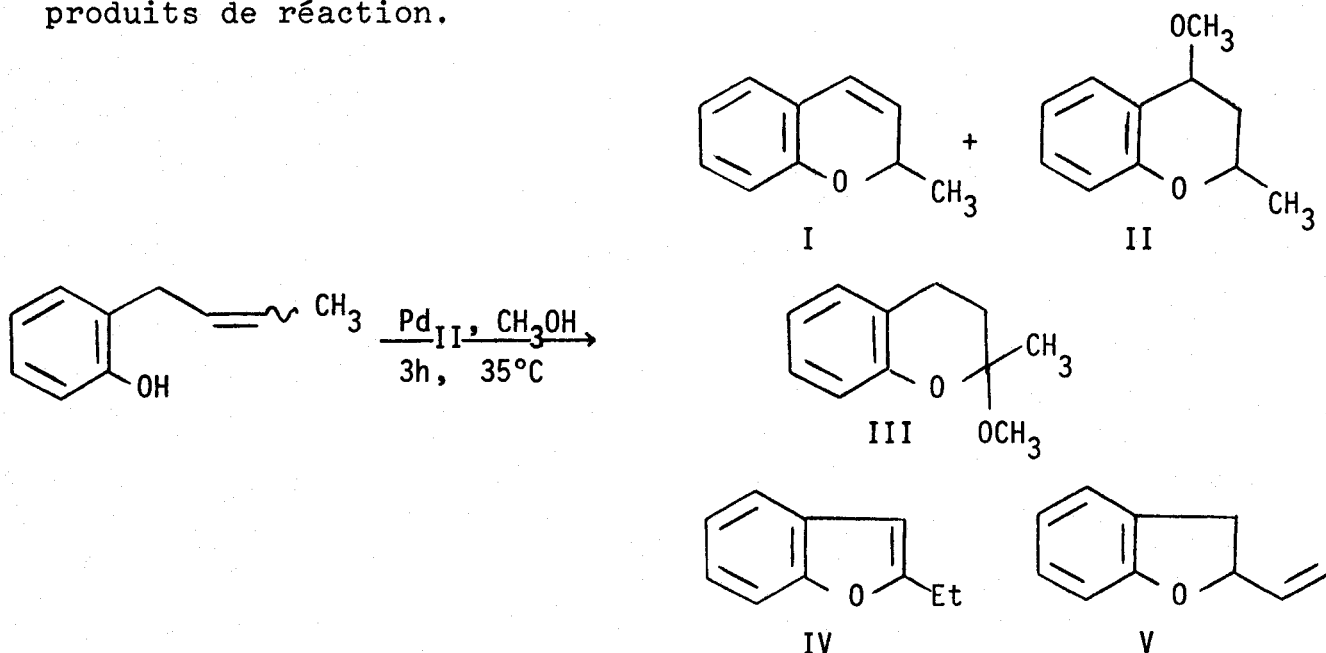
Ces réactions nécessitent des quantités équimoléculaires de chlorure de palladium.

La plupart de ces réactions donnent des mélanges :



Les composés III et IV sont obtenus à l'état de traces. Le rendement de cette réaction n'excède pas 43 %.

Le rapport des concentrations en cycles à 5 ou 6 chaînons varie suivant le type de réactif utilisé. HOSOKAWA et Coll. (24) ont ainsi étudié l'effet du ligand sur la répartition des produits de réaction.

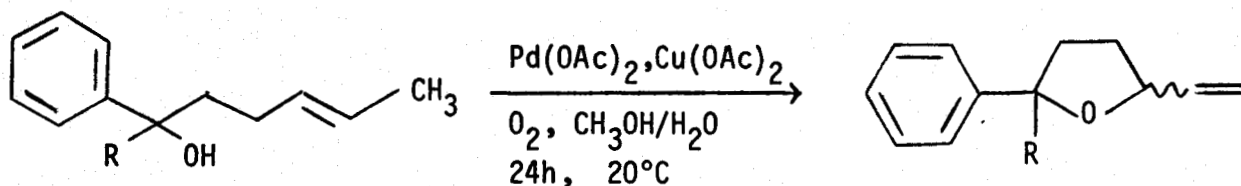


Sels de Pd _{II}	Rdt % Pdt cyclisé	I	II	III	IV	V
PdCl ₂	34	50	11	18	21	-
PdCl ₂ -NaOAc	40	-	-	-	52	48
Pd(OAc) ₂	65	-	-	-	29	71

En présence de chlorure de palladium associé à l'acétate de sodium ou d'acétate de palladium, il ne se forme que des hétérocycles à cinq chaînons.

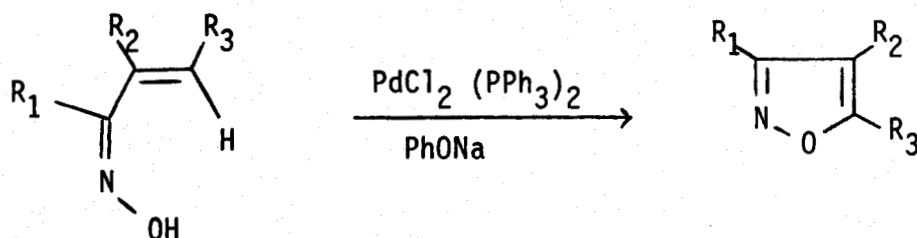
Une synthèse catalytique de vinyl-2 tétrahydrofurannes a été réalisée par ces mêmes auteurs (25). L'acétate de palladium est utilisé en quantité catalytique en présence d'acétate cuivrique

sous oxygène.

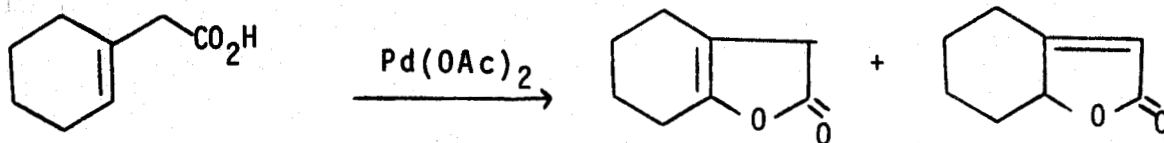
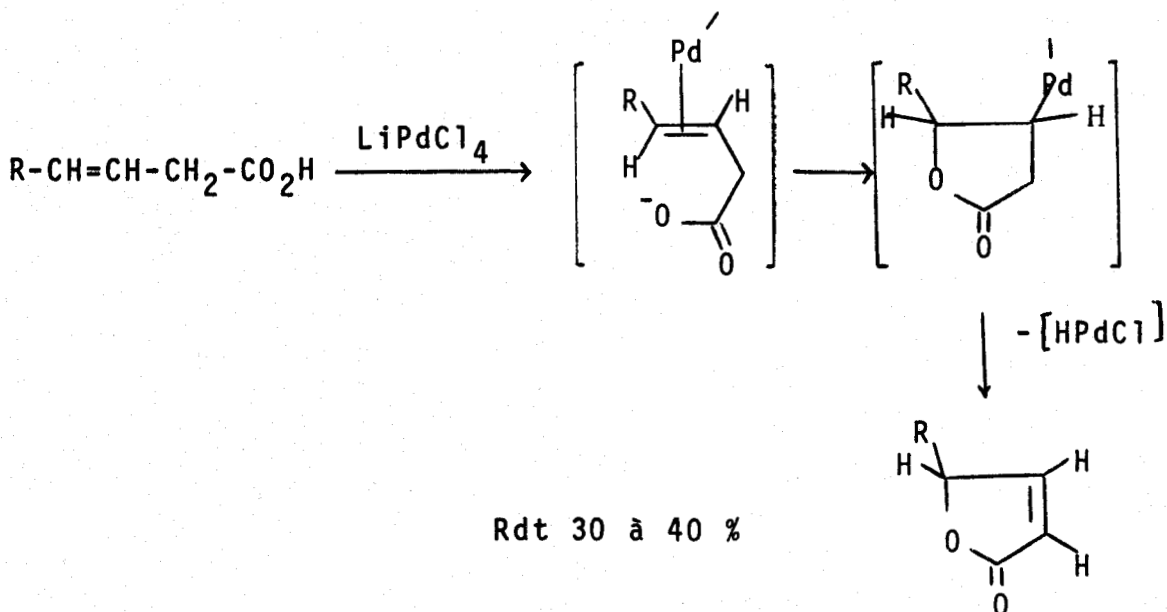


Les rendements varient de 15 % lorsque R est C_6H_5 à 50 % lorsque R = CH_3 .

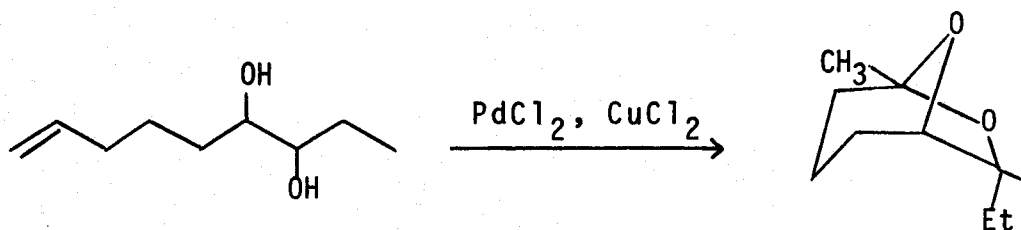
De telles réactions de cyclisations sur palladium II en hétérocycles à cinq chaînons ont été appliquées à la synthèse : de cycles de type isoxazole (26) avec des rendements appréciables.



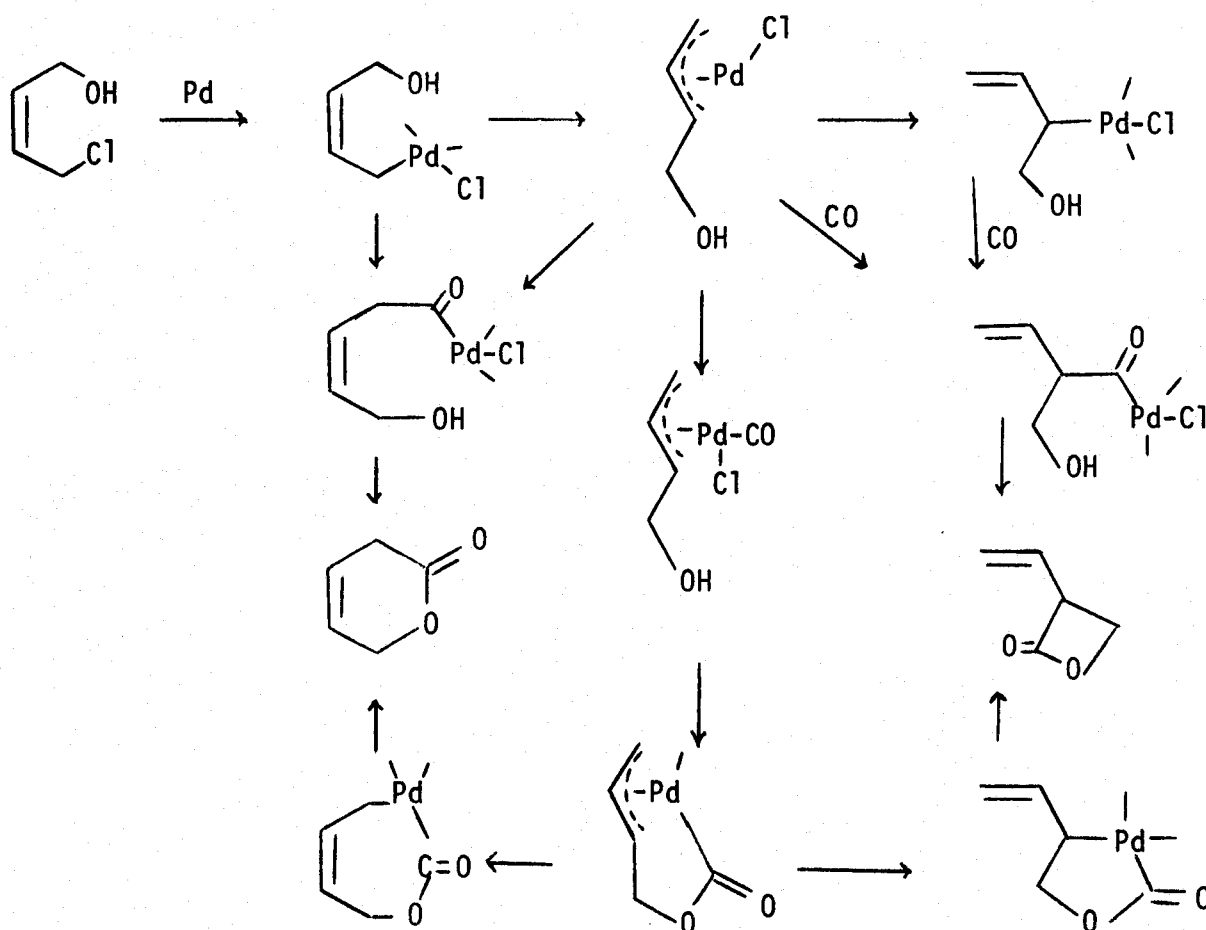
ou de cycles de type lactone à partir d'acides- β - γ insaturés (27).



N.T. BYRON et Coll. (28) ont également réussi des cyclisations intramoléculaires d'alcools éthyléniques en utilisant le système PdCl_2 , CuCl_2 en quantité catalytique.

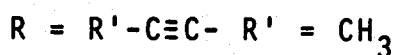
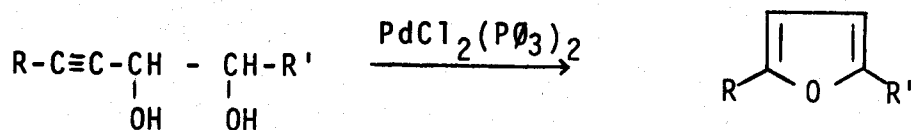


Récemment A. COWELL et Coll. (29) ont décrit la synthèse de lactones par cyclisation de dérivés d'alcools allyliques en présence de catalyseurs à base de $\text{PdCO}(\text{PPh}_3)_3$ sous atmosphère de CO .

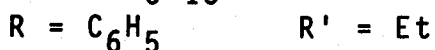
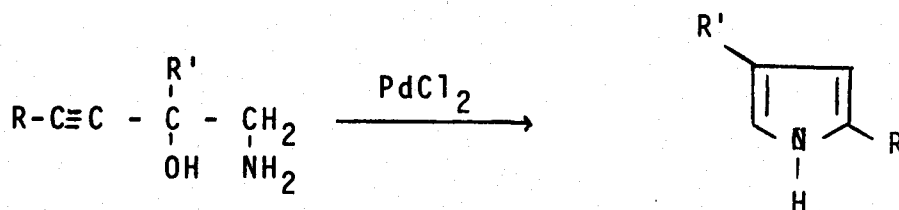


S. GALAJ et Coll. (30) ont étudié la réactivité d' α -glycols acétyléniques à 150°C dans le diméthylformamide en présence de dichloro-bis-triphénylphosphine palladium II

et ont effectué une nouvelle synthèse de furannes.



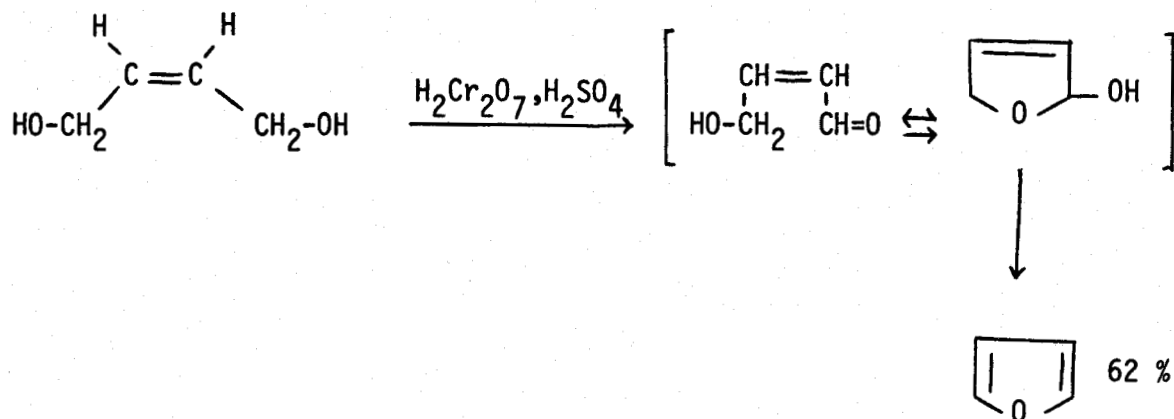
K. UKIMOTO et Coll. (31) ont décrit une cyclisation semblable d' hydroxy-2 amino-1 alcyne-3 en pyrrole.



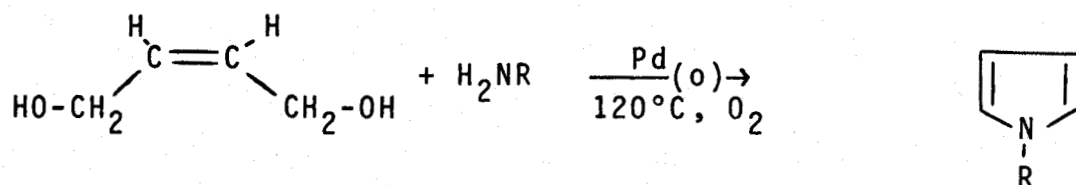
C. PRÉSENTATION DU TRAVAIL - SYNTHÈSE DE FURANNE À PARTIR DE DIHYDROXY-1,4 BUTÈNES-2 (Z).

Ces résultats nous ont conduit à étudier le comportement de dihydroxy-1,4 butènes-2 sur des dérivés du palladium.

Une cyclisation en furanne du butène-2 (Z) diol-1,4 chauffé en présence d'un mélange $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 à 60 % avait déjà été décrite (32).



Sur $\text{Pd}_{(0)}$ en présence d'amine primaire une cyclisation en pyrrole a été décrite par S. MURAHASHI et Coll. (15), le dihydroxy-1,4 butène-2 se cyclise sur $\text{Pd}_{(0)}$ à 120° sous une pression de quatre atmosphères d'oxygène.



Nous allons étudier la réactivité de ce type de composé dans les conditions de cyclisation définies par HOSOKAWA et Coll. (23-26).

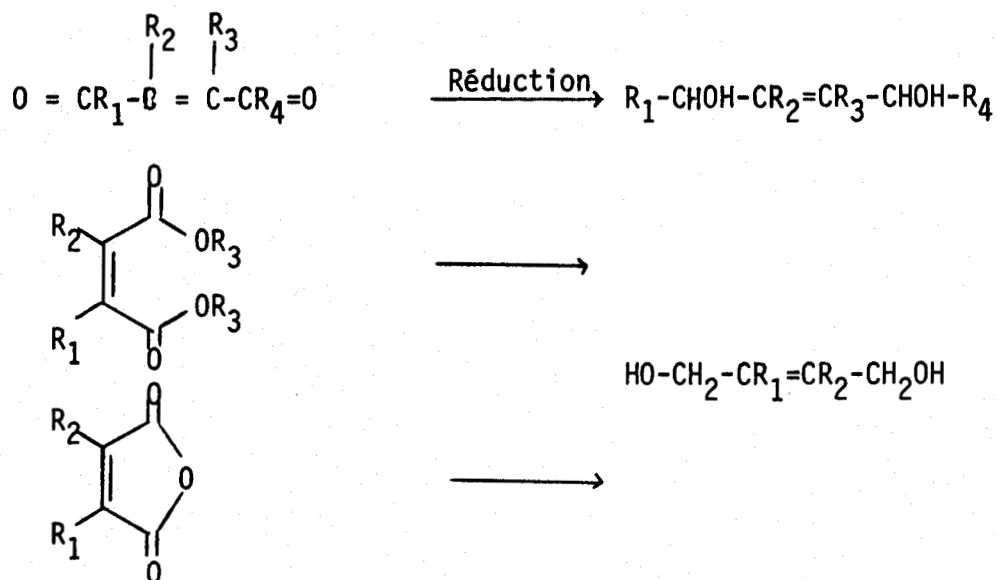
Nous avons obtenu des furannes par réactions des dihydroxy-1,4 alcènes-2 avec l'acétate de palladium. Notre travail apporte une contribution à l'étude de cette nouvelle réaction.

- II -

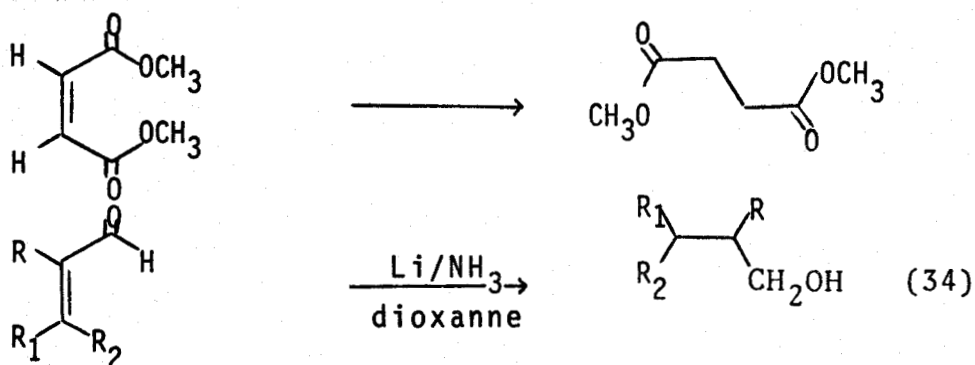
PREPARATION DES MATIERES PREMIERES

PARTIE THÉORIQUE

Une première méthode de préparation des dihydroxy-1,4 butènes-2 Z aurait pu consister en une réduction directe de diesters, de diacides, d'anhydrides ou de dioxo-1,4 butènes-2.



Aucune de ces réactions de réduction directe n'a pu être utilisée. Le glycol éthylénique attendu est généralement obtenu avec de faibles rendements. Il constitue un composé secondaire de réaction accompagnant des produits de réduction divers où une ou plusieurs fonctions sont réduites (33).

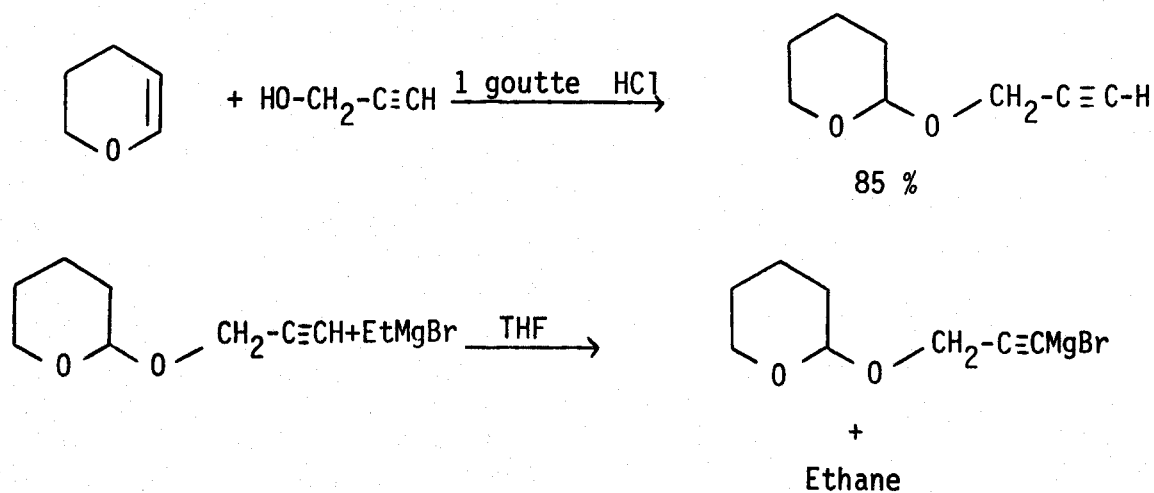


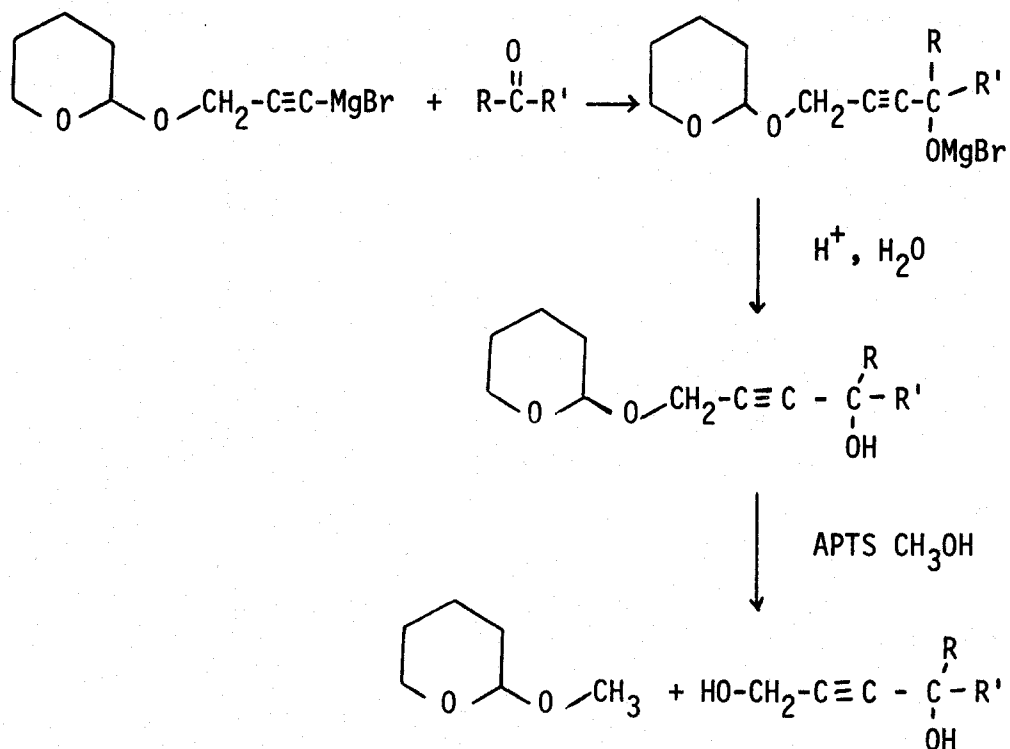
La préparation des diols a été effectuée suivant la méthode de M. COUGE (35). Le dérivé carbonylé est ajouté à un léger excès (5%) de magnésien acétylénique. Pour faciliter la solubilisation des alcoolates formés nous avons généralement bloqué la fonction alcool sous forme d'acétal en utilisant le Δ^2 -dihydropyranne.

Après hydrolyse, extraction et séchage les rendements en alcool varient de 50 à 80 %.

L'hydrolyse du groupe protecteur tétrahydropyranyloxy est effectuée par action de l'acide para-toluène sulfonique en solution dans le méthanol et à température ambiante.

Ces alcools ont pu également être obtenus avec des rendements similaires par addition du dérivé carbonylé sur l'acétylure de lithium de l'(α -tétrahydropyranyloxy)-1 propyne-2 (OTHP-propyne-2) à -50°C dans le tétrahydrofurane selon le mode opératoire de R.K. BOEKMAN (36).



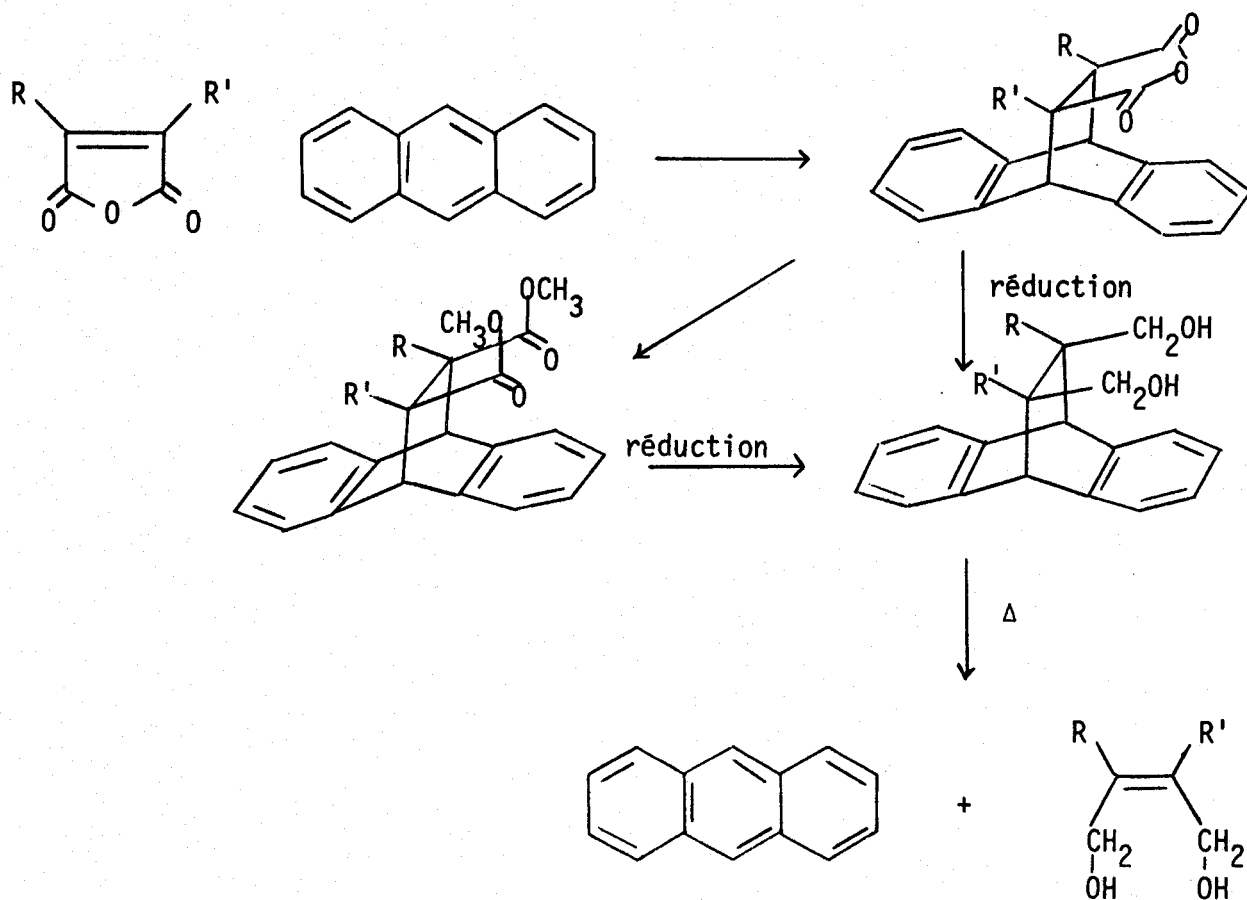


L'hydrogénation des dihydroxy-1,4 butynes en dihydroxy-1,4 butènes-2 (Z) a été effectuée sur palladium de Lindlar dans l'éthanol absolu. Les alcools formés ont été généralement purifiés par distillation.

Leur identification a été faite par comparaison de leurs propriétés spectroscopiques, de leur point d'ébullition et indice de réfraction avec les données de la littérature.

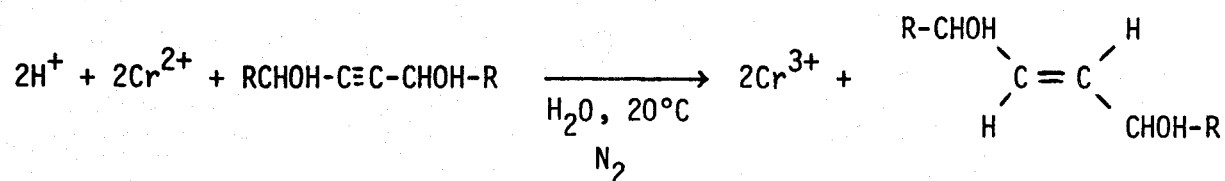
Leurs spectres infrarouge présentent les fréquences caractéristiques des absorptions dues aux fonctions alcools et éthyléniques cis.

Les dihydro-1,4 butènes-2 disubstitués sur la double liaison ont été préparés par réduction des diesters ou anhydride de diacides- α,β insaturés après avoir préalablement bloqué l'insaturation par formation d'un adduit avec l'antracène (37).



L'isomère de stéréochimie trans du dihydroxy-1,4 butène-2 a été obtenu par réduction stéréospécifique du glycol acétylénique sur le sulfate chromeux (38a).

Le sulfate chromeux est préparé directement dans le réacteur par réduction du sulfate chromique par le zinc (38b).



- III -

PREPARATION DES FURANNES

REACTIONS D'ALCOOLS INSATURES SUR

DES CATALYSEURS DU PALLADIUM II

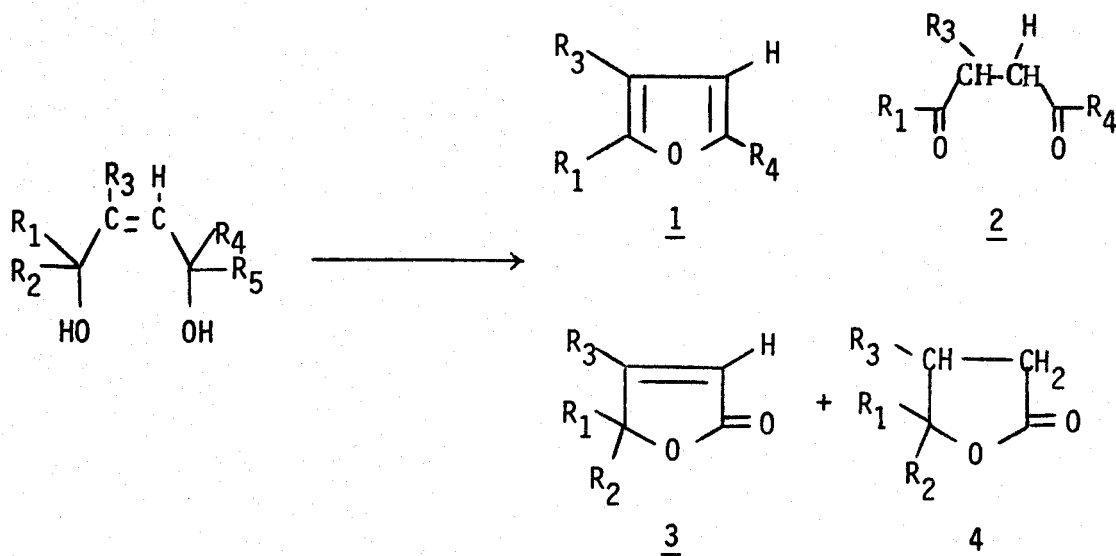
A. RÉSULTATS.

Sans solvant, les dihydroxy-1,4 butènes-2 (Z) sont transformés par l'acétate de palladium et sous courant d'oxygène principalement en furannes 1. Quand des structures tertiaires ($R_1, R_2 \neq H$) ne permettent pas la formation des furannes, on obtient alors des lactones insaturées 3 et saturées 4. On observe aussi la formation en quantité variable de dicétones-1,4 2.

L'acétate de palladium est alors réduit en palladium métallique. Pour éviter cette réaction et n'utiliser que des quantités catalytiques on ajoute de l'acétate cuivrique pour réaliser le cycle de réoxydation du palladium (3).

Les conditions de réaction sont particulièrement douces. Il suffit, en effet, de chauffer à 40°C le butène-2 (Z) diol-1,4 pour éliminer le furanne. Avec des glycols éthyléniques substitués, on pourra élever la température jusqu'à 120°C.

La transformation ainsi que les résultats préparatifs sont rassemblés ci-dessous.



L'isomère de stéréochimie trans n'est pas transformé dans les conditions de réaction.

Les résultats obtenus peuvent être résumés dans le tableau ci-dessous.

R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Stéréo chimie	T°C	t h	1%	2%	3%	4%
H	H	H	H	H	Z	40	20	70	-	-	-
H	H	H	H	H	E	40	20	0	-	-	-
H	H	H	H	H	E	100	20	0	-	-	-
H	H	CH ₃	H	H	Z	100	15	77	-	-	-
C ₂ H ₅	H	H	H	H	Z	100	9	70	-	-	-
C ₃ H ₇	H	H	H	H	Z	120	9	50	-	-	-
C ₆ H ₅ *	H	H	H	H	Z	60	8	30	-	-	-
C ₃ H ₇	H	H	C ₃ H ₇	H	Z	120	15	22	40	-	-
CH ₃	CH ₃	H	H	H	Z	100	18	-	-	52	13

* en solution dans le dioxanne ou le benzène.

B. HYPOTHÈSES

La formation de furannes suppose une suite complexe de réactions puisque globalement il y a déshydratation cyclisante et deshydrogénation.

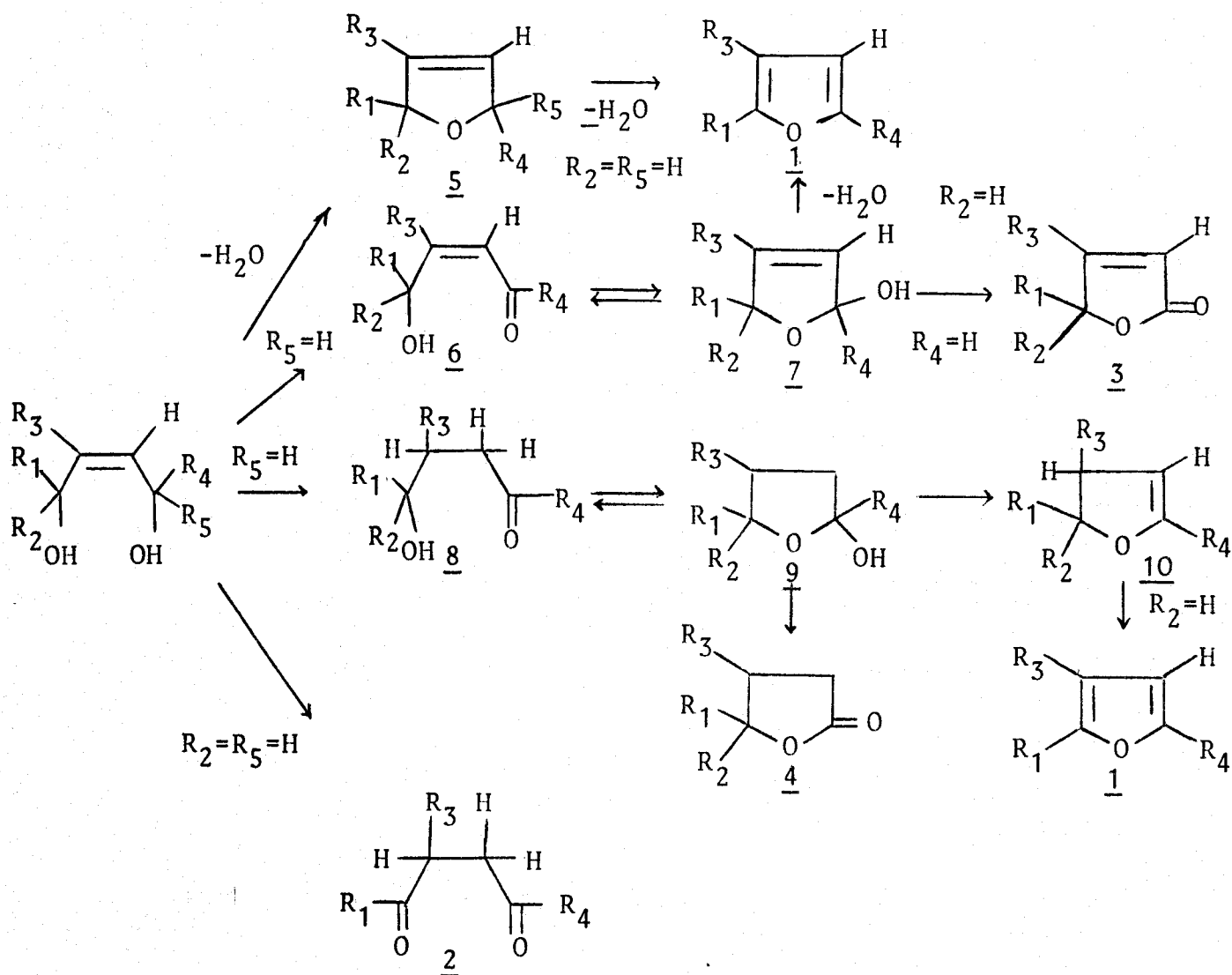
La deshydroatation de glycols-1,4 sur des catalyseurs

palladiés (39) fournit des tétrahydrofurannes. Une telle réaction devrait conduire à la formation de Δ -3 dihydrofurannes 5.

Les alcools allyliques sont oxydés par des sels de palladium II (40) ou isomérisés en cétones saturées par des complexes de rhodium ou de ruthenium (41). On peut ainsi envisager la formation des composés cétols éthyléniques 6 ou cétols saturés 8, en équilibre avec les hémiacétals cycliques respectivement 7 et 9. La dehydration de 7 et 9 conduirait au furanne 1 et au Δ -2 dihydrofuranne 10, tandis que leur oxydation fournirait les lactones 3 et 4.

L'oxydation d'une fonction alcool et l'isomérisation de l'alcool allylique seraient responsables de la présence de la dicétone-1,4 2.

Toutes ces hypothèses sont rassemblées dans le schéma suivant.



Les intermédiaires supposés 5, 6, 8, 10 doivent se transformer, soit, en furannes 1 ou en dicétones 2 ou encore en lactones 3 ou 4, s'ils participent réellement à la réaction.

Plusieurs réactions sont cependant inconnues sur l'acétate de palladium et une étude des possibilités catalytiques est envisagée.

L'étude bibliographique de ces réactions catalysées par d'autres métaux de transition et la réactivité d'alcools insaturés sur des catalyseurs du Pd_{II} nous apportera les informations permettant l'analyse de la cyclisation des dihydroxy-1,4 butènes-2 en furannes.

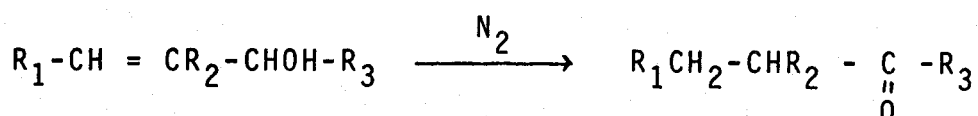
C. MISE EN ÉVIDENCE DE RÉACTIONS DE TRANSFERT D'HYDROGÈNE, D'OXYDATION ET D'ISOMÉRISEMENT D'ALCOOLS ALLYLIQUES SUR Pd_{II}/O₂.

1/ RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

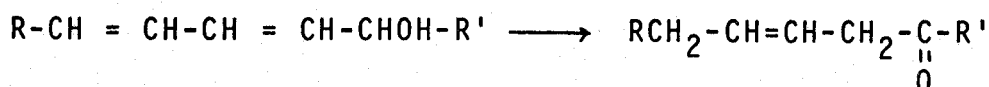
a) Alcools α-β insaturés.

Dans la littérature, on trouve de nombreux travaux concernant l'utilisation de métaux de transition pour leurs propriétés de transfert d'hydrogène. Ces transferts sont

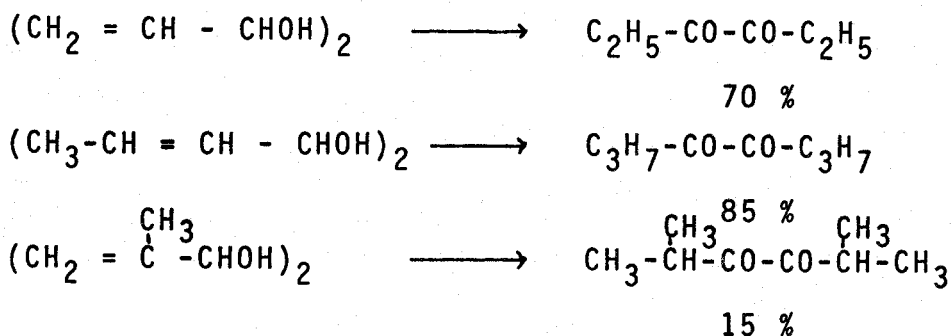
généralement catalysés par des complexes du type $RhHL_4$ ou RuH_2L_4 où le ligand L est une phosphine ou une arsine (PPh_3 ou $AsPh_3$). Ces transferts peuvent avoir lieu avec des alcools secondaires allyliques (42). Si ces réactions ont lieu sur des complexes de type $RhCl_3$, $RuCl_3$, elles peuvent être inhibées par de rapides réactions de carbonylation du catalyseur, conduisant à des complexes inactifs. Ces réactions se font généralement sous atmosphère inerte et sont du type :



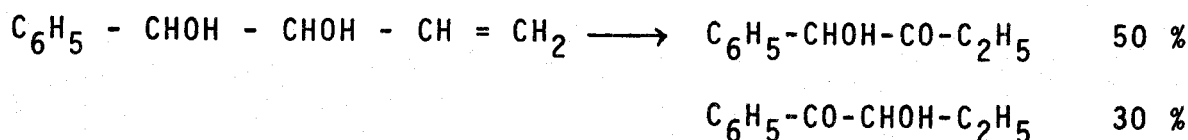
Il est à noter que les alcools allyliques primaires ne se transforment pas (43). Les alcools sont rapidement décarbonylés par le complexe qui devient inactif et précipite sous la forme $RuCl_2(CO)_2(PPh_3)_2$ (43). Les alcools bi-éthyléniques donnent surtout des cétones β,γ -éthyléniques (43).



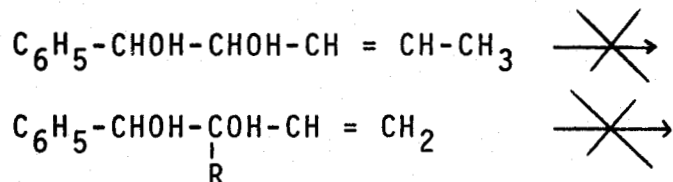
Les α -glycols bi-allyliques donnent des dicétones- α (43).



Les glycols aromatiques donnent des α -cétols.

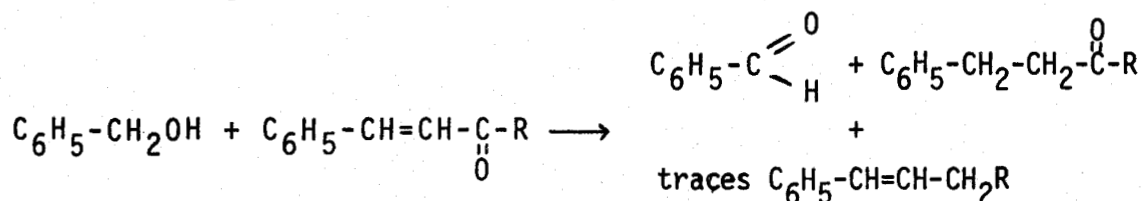


Les glycols aromatiques substitués sur la double liaison ne réagissent pas, de même que les glycols secondaires-tertiaires.



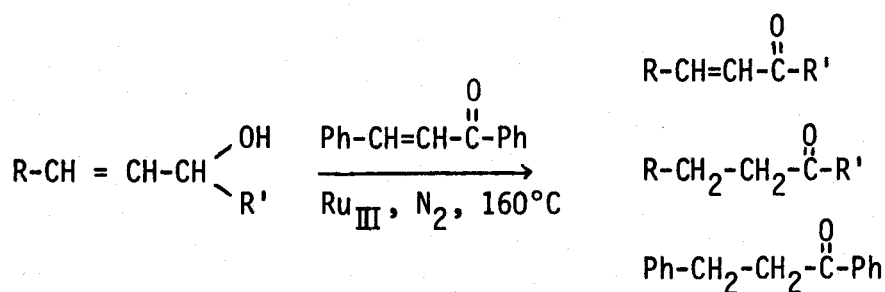
Des transferts inter-moléculaires d'hydrogène ont également été décrits par M. DEDIEU et Y.L. PASCAL (44). Ces réactions sont effectuées sous azote, à haute température, et nécessitent l'utilisation d'un alcool comme donneur d'hydrogène et d'un catalyseur à base de ruthénium.

Les alcools α -éthyléniques primaires ou secondaires donnent les aldéhydes ou cétones saturés correspondants, parfois accompagnés de carbures éthyléniques.



En milieu aqueux, RuCl_3 transforme les alcools allyliques en un mélange d'aldéhydes éthyléniques conjugués et d'aldéhydes saturés.

De tels transferts inter-moléculaires d'hydrogène ont été réalisés en utilisant la chalcone comme accepteur d'hydrogène (45). Les alcools allyliques donnent un mélange de cétone ou d'aldéhyde saturé, et de cétone ou aldéhyde éthylénique, ainsi qu'une quantité de chalcone équivalente à celle d'aldéhyde ou de cétone éthylénique qui se trouve hydrogéné.

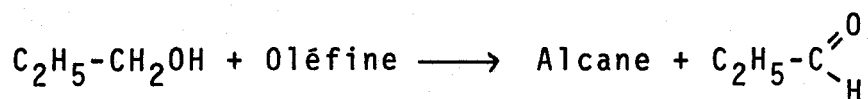


De même, l'utilisation d'un dérivé carbonyle comme donneur d'hydrogène a été décrite pour une réaction de ce type effectuée sur RuCl_2 (46).

b) Autres transferts à partir d'alcools saturés et d'accepteurs variés.

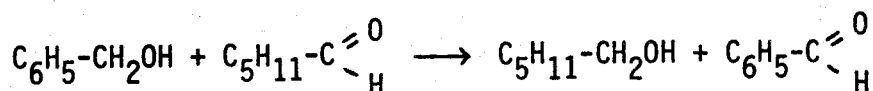
IMAI et Coll. (47) ont décrit des réactions de transfert intermoléculaire d'hydrogène.

- D'alcools saturés vers des oléfines diverses (47), le catalyseur utilisé est dans ce cas $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$

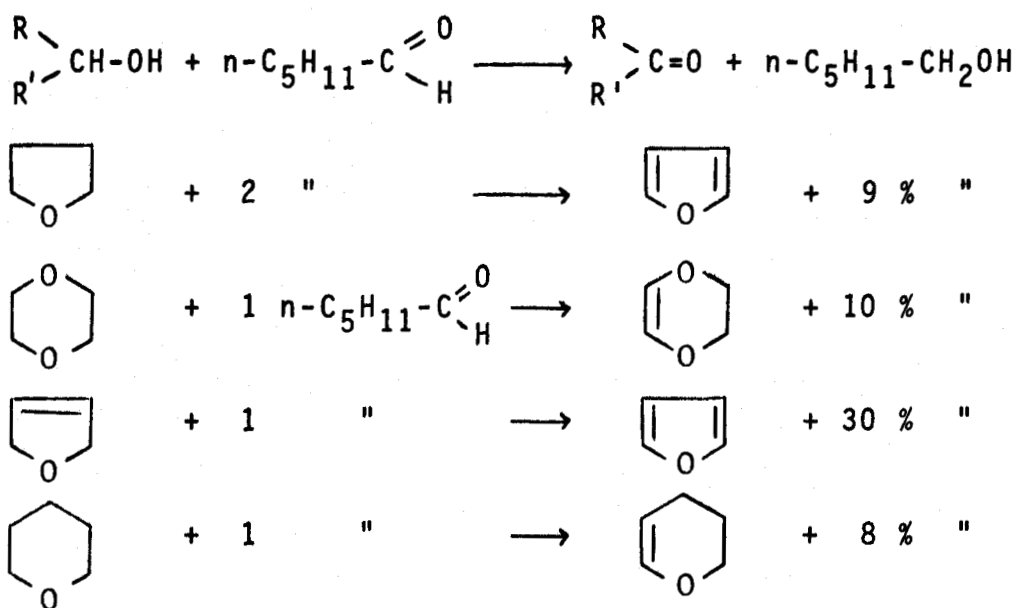


L'oléfine est, soit, le cyclopentène, cyclohexène, cycloheptène, soit, le cyclooctadiène-1,5, soit, le cyclohexadiène-1,3.

- D'alcools benzyliques vers des dérivés carbonylés (47), le catalyseur pouvant être $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$, $\text{RuH}_2\text{CO}(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, soit $\text{RuH}(\text{PPh}_3)_4$.



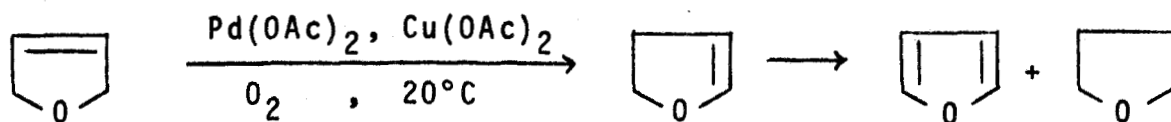
c) Le donneur d'hydrogène peut, dans certains cas être très varié (48).



2/ TRANSFERTS D'HYDROGENE SUR ACETATE DE PALLADIUM.

a) Transformation des Δ -3 et Δ -2 dihydrofurannes.

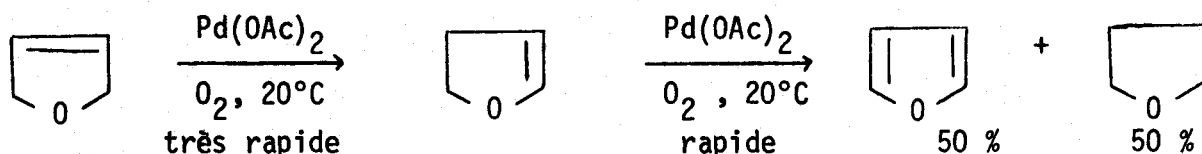
Nous avons étudié le comportement du Δ -3 dihydrofuranne dans le système catalytique $Pd(OAc)_2$, $Cu(OAc)_2$, O_2 et constaté que ce composé subissait une isomérisation en Δ -2 dihydrofuranne suivie d'une dismutation en furanne et tétrahydrofuranne.



Cette réaction est cependant très lente et nous n'avons pas pu mettre en évidence de réaction de réduction du

Pd_{II} en $\text{Pd}_{(0)}$.

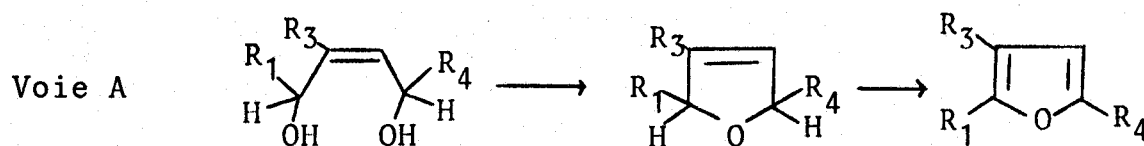
L'expérience menée sans réoxydant de type $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ nous a montré que cette réaction est très rapide et complète. Une atmosphère d'oxygène est cependant nécessaire à sa réalisation.



Avec un catalyseur du type $(\text{PdCl}_4^{=}, \text{PPh}_3)$ ou $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, la réaction n'a pu être mise en évidence, quelque soit l'environnement gazeux, azote ou oxygène.

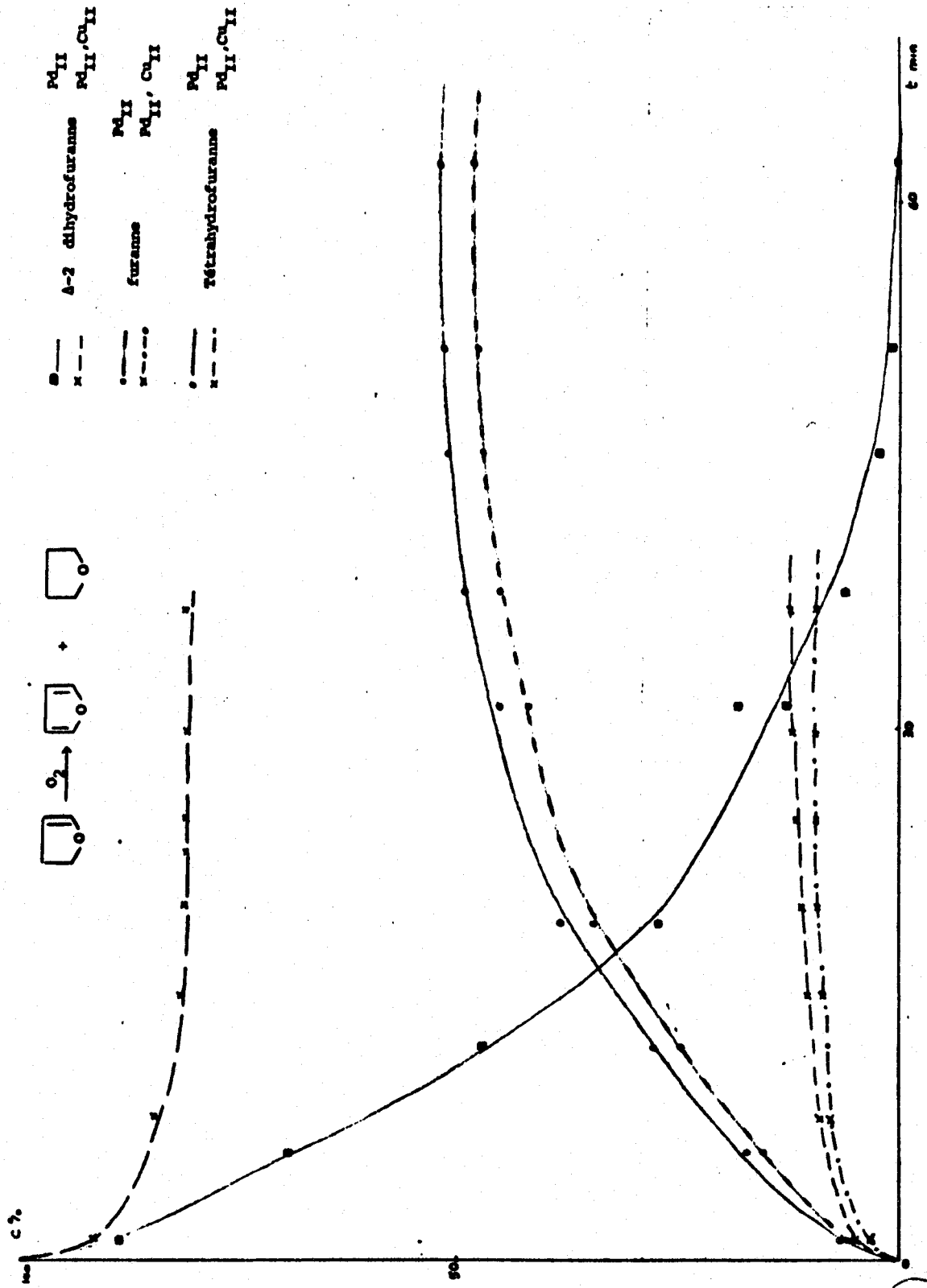
Les catalyseurs du type RhCl_3 ou RuCl_3 se révèlent par contre totalement inactifs sous atmosphère d'oxygène. L'acétate de palladium sous atmosphère d'azote conduit à la même constatation.

La présence d'un second composé, le tétrahydrofurane, et une cinétique très lente excluent de ce fait la voie (A) du mécanisme d'obtention de furannes. La réaction de dismutation indique évidemment un transfert intermoléculaire d'hydrogène, catalysé par l'acétate de palladium.



b) Comportement d'alcools allyliques sur acétate de palladium.

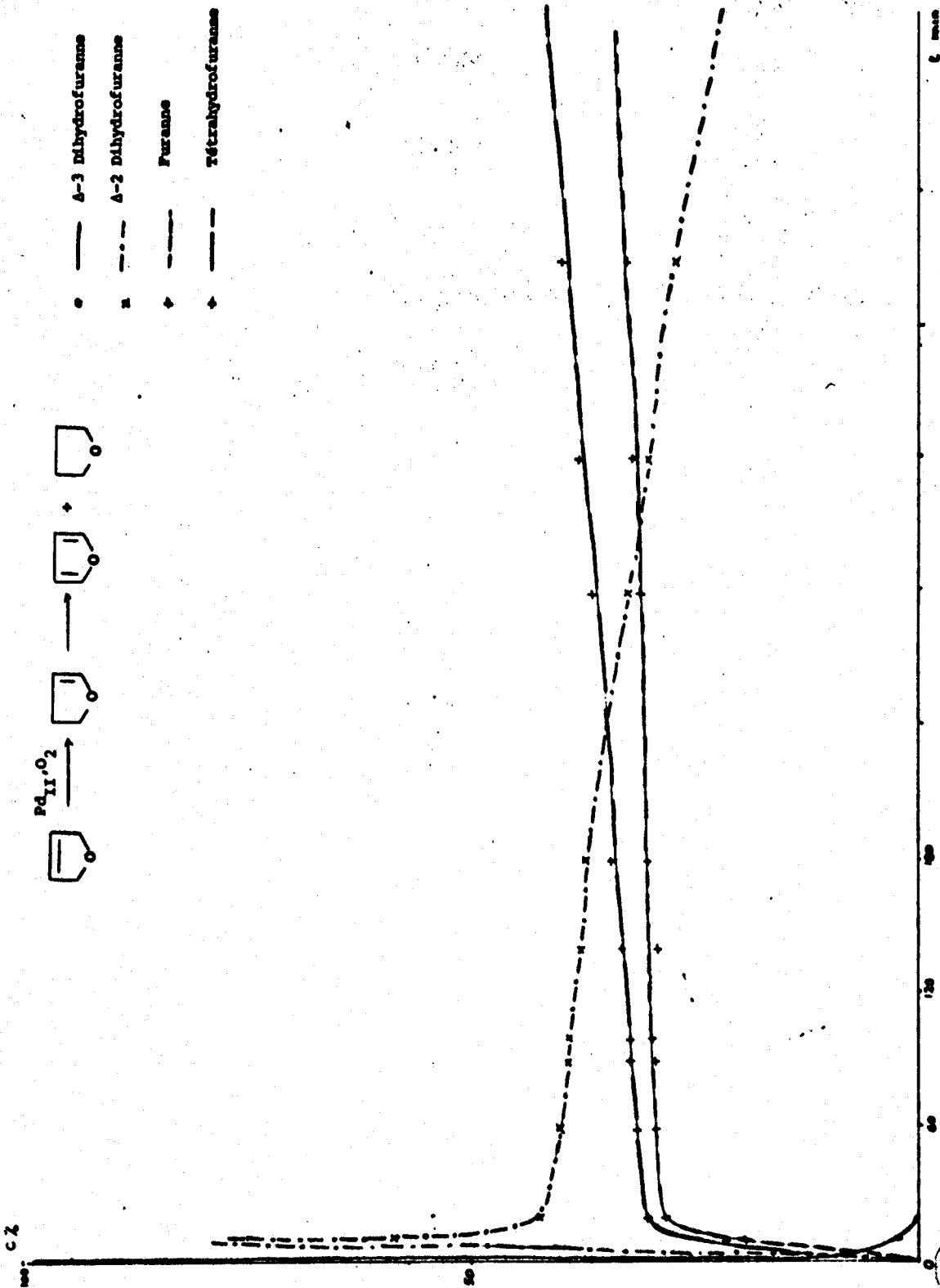
Les alcools allyliques diversement substitués sont chauffés sur acétate de palladium sous atmosphère d'oxygène. Il se forme un mélange de dérivés cétoniques saturés et insaturés selon le schéma :



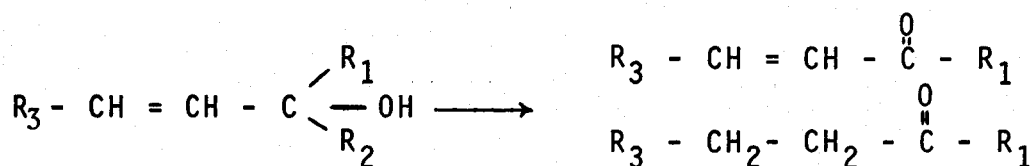
BUS
LILLE



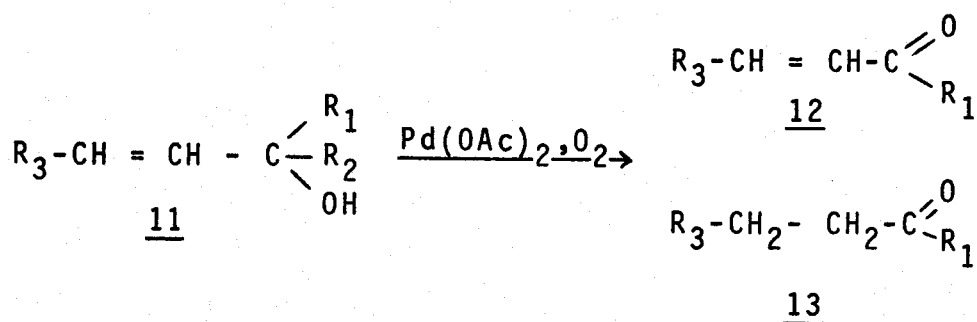
- — 4-3 Dihydrofurans
- - - - 4-2 Dihydrofurans
- - - - Furan
- - - - Tetrahydrofurans



BUS LILLE



Les alcools primaires ($R_1=R_2=H$) ne conduisent pas à de tels résultats (ex : 11-a), sauf si il existe un substituant aromatique sur la double liaison éthylénique (ex : 11-g). Les alcools tertiaires sont évidemment inertes vis-à-vis du palladium II (ex : 11-c). Les alcools secondaires s'oxydent en un mélange de cétone saturée et cétone insaturée, avec des taux de transformation pratiquement quantitatifs (ex : 11 b,d,e,f) Ces réactions s'accompagnent parfois de la formation de faibles quantités d'alcool saturé.



Ex.	R ₁	R ₂	R ₃	T°C	t	τ %	<u>12</u> %	<u>13</u> %	Autre %
<u>11a</u>	H	H	H	60	2j	5	2	0	-
<u>11b</u>	CH ₃	H	H	60	8h	100	41	53	6*
<u>11c</u>	CH ₃	CH ₃	H	60	2j	0	-	-	-
<u>11d</u>	CH ₂ -CH ₂	H	CH ₂	60	2j	76	50	50	-
<u>11e</u>	C ₃ H ₇	H	H	60	1h30	100	10	76	10*
<u>11f</u>	CH ₃	H	CH ₃	60	3j	100	93	7	-
<u>11g</u>	H	H	C ₆ H ₅	60	8h	100	64	-	36**

* Alcool saturé

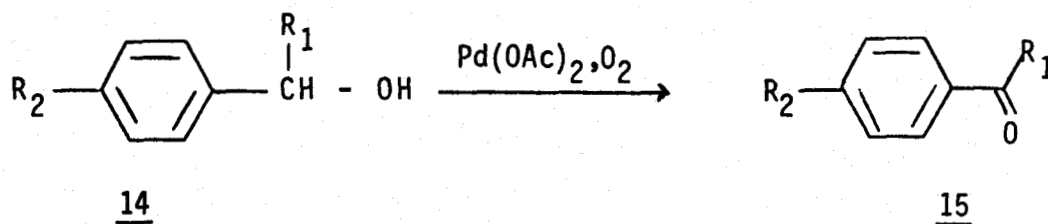
** Phénylpropène

Les proportions relatives en 12 et 13 varient en fonction des structures des composés étudiés. Les alcools allyliques à fonction éthylénique monosubstituée donnent surtout des cétones saturées. Avec des composés à fonction éthylénique disubstituée 1-2, c'est surtout la réaction d'oxydation en 12 qui prédomine. On note d'ailleurs une absorption d'oxygène proportionnelle à la quantité de dérivé carbonyle insaturé 12 obtenu.

c) Remarques :

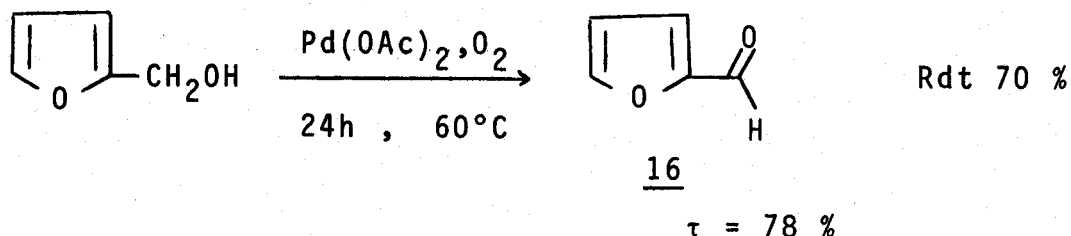
Des réactions d'oxydation ont été réalisées à partir d'alcools insaturés du type benzylique. Les alcools benzyliques qu'ils soient primaires ou secondaires s'oxydent avec des taux de transformation pratiquement quantitatifs, excepté dans le cas du composé substitué par un groupement méthylthio- sur le cycle aromatique (ex : 14-b). L'alcool furfurylique nous donne des résultats similaires (16).

Tous ces résultats peuvent être résumés dans les tableaux suivants.

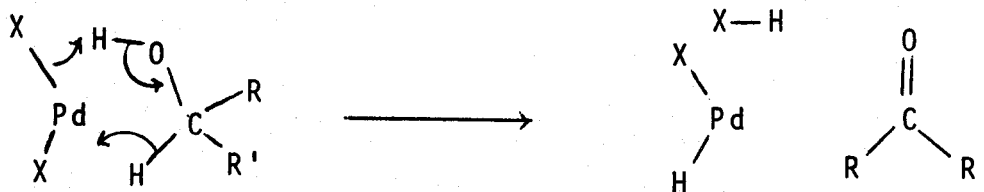


Ex	R ₁	R ₂	T°C	t	τ %	<u>15</u> %	Autres
<u>14-a</u>	H	H	60	8h	91	87	-
<u>14-b</u>	H	CH ₃ S	100	1j	37	17	*
<u>14-c</u>	C ₂ H ₅	H	60	6j	100	85	-

* Produits d'oxydation divers quelques %.



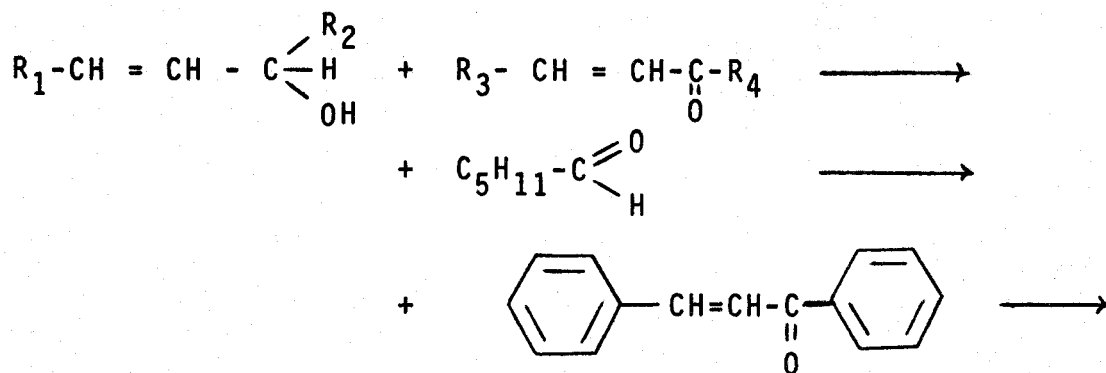
L'oxydation des alcools saturés procède, d'après LLOYD (40) par un transfert électronique.



Cette équation indique que le coproduit est un hydrido-complexe.

La formation du composé 13 pourrait être le résultat d'un transfert d'hydrogène intermoléculaire ou d'une isomérisation. Pour trancher entre ces deux hypothèses, deux types d'expériences ont été réalisés.

* L'alcool α - β insaturé (butène-1 ol-3 ou hexène-1 ol-3) est utilisé comme donneur d'hydrogène, et l'hexanal ou la chalcone comme accepteur d'hydrogène.



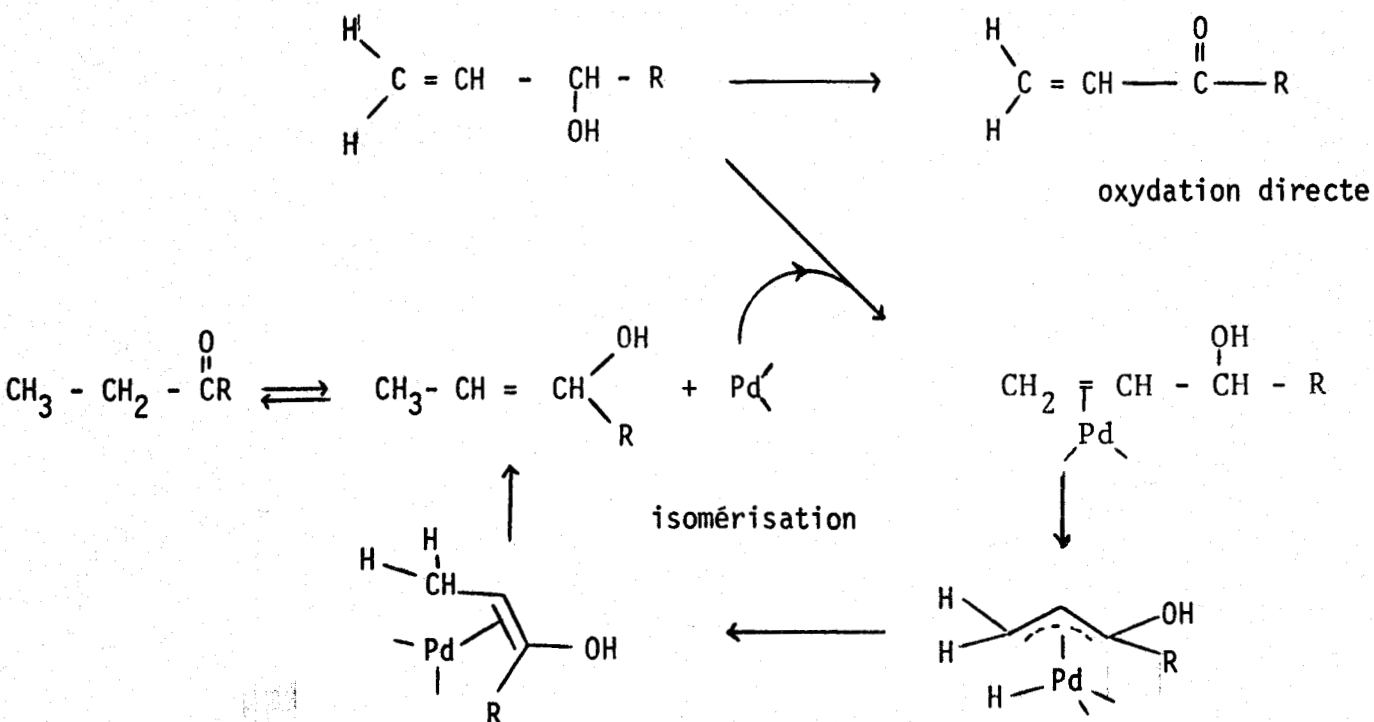
Nous n'avons pu mettre en évidence la présence du composé saturé correspondant à l'accepteur d'hydrogène.

* Nous avons repris certaines expériences réalisées par IMAI et Coll. (48). L'accepteur d'hydrogène utilisé est soit l'hexanal, soit une cétone α - β insaturée (butène-1 one-3), et le donneur d'hydrogène, soit un alcool primaire ou secondaire saturé, soit le dioxane.

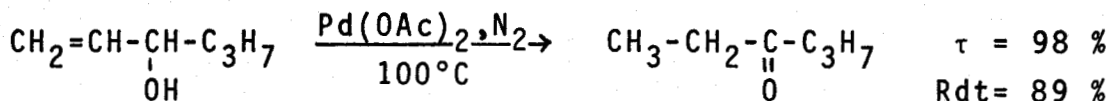
Aucune réaction de transfert d'hydrogène n'a été mise en évidence. L' "accepteur d'hydrogène" et le "donneur d'hydrogène" ont été récupérés sans transformation. Les alcools saturés donnent néanmoins, après quelques jours de contact sur $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, sous oxygène, de très faibles quantités de cétone ou d'aldéhyde correspondant (Rdt < 5 % après 8 à 10 jours).

La formation du composé saturé 13 se fait donc vraisemblablement par isomérisation d'alcool allylique selon un mécanisme proche de celui proposé par ALPER et Coll. (41), sur des catalyseurs à base de rhodium I.

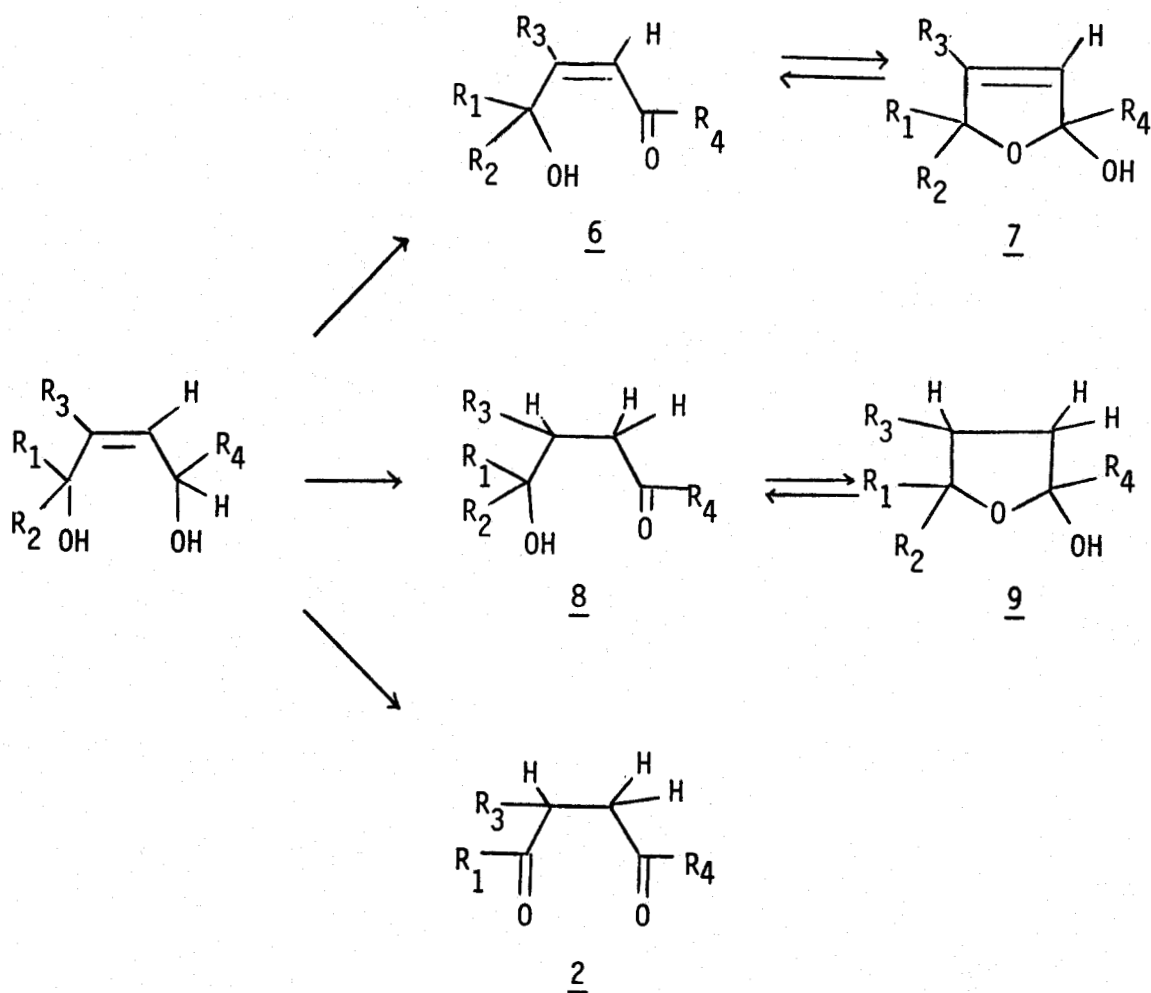
La cétone éthylénique 12 a été obtenue par oxydation directe de la fonction alcool.



L'alcool 11-e conduisant principalement au composé saturé devait donc réagir malgré l'absence d'O₂, ce qui a effectivement été vérifié.



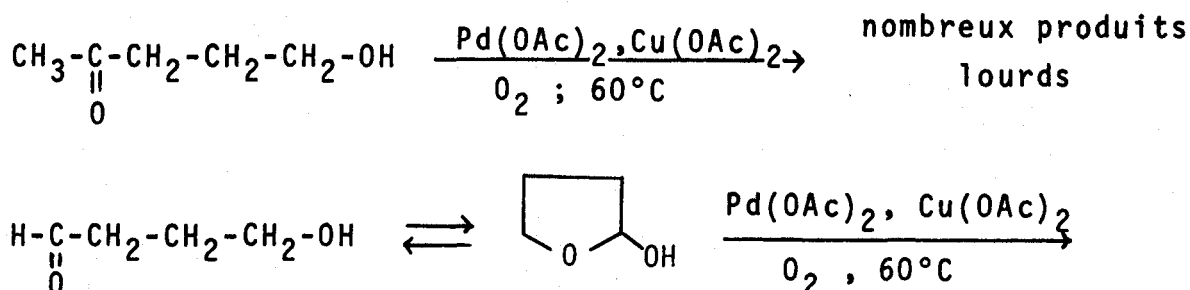
L'acétate de palladium permet donc des réactions d'isomérisation d'alcools allyliques en cétones saturées, ainsi que des réactions d'oxydation d'alcools allyliques et benzyliques. En appliquant ces réactions aux dihydroxy-1,4 butènes-2 on peut raisonnablement envisager la formation des intermédiaires 6, 7, 8, 9 et 2.



D. UTILISATION DES INTERMÉDIAIRES SUPPOSÉS DANS LA RÉACTION DE TRANSFORMATION DES DIHYDROXY-1,4 BUTÈNES-2 (Z).

1/ ALDOL OU CETOL-1,4.

Nous avons effectué la synthèse de l'hydroxy-4 butanal et de l'hydroxy-1 pentanone-4, et étudié leurs comportements dans les conditions de la cyclisation. Aucun produit léger n'a été formé et nous n'avons pu mettre en évidence la formation de furanne.



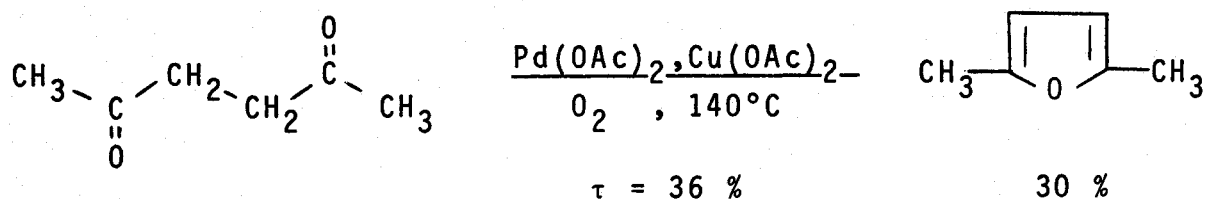
L'hémiacétal 9 n'est vraisemblablement pas un intermédiaire privilégié dans la synthèse des furannes.

Nous n'avons pas pu utiliser l'hydroxy-4 butène-2(Z) one-1 et on ne peut formellement exclure l'intervention de l'hémiacétal 7.

2/ DICETONES-1,4 2

Nous avons étudié le comportement de dioxo-1,4 butanes dans les conditions opératoires de la cyclisation. Après deux jours de contact sur $\text{Pd(OAc)}_2, \text{Cu(OAc)}_2, \text{O}_2$, le dioxo-2,5 hexane se transforme en diméthyl-2,5 furanne ; (le rendement s'élève à 30 %). Cette réaction est cependant lente

et possède un taux de transformation faible, même dans des conditions de température plus rigoureuses.



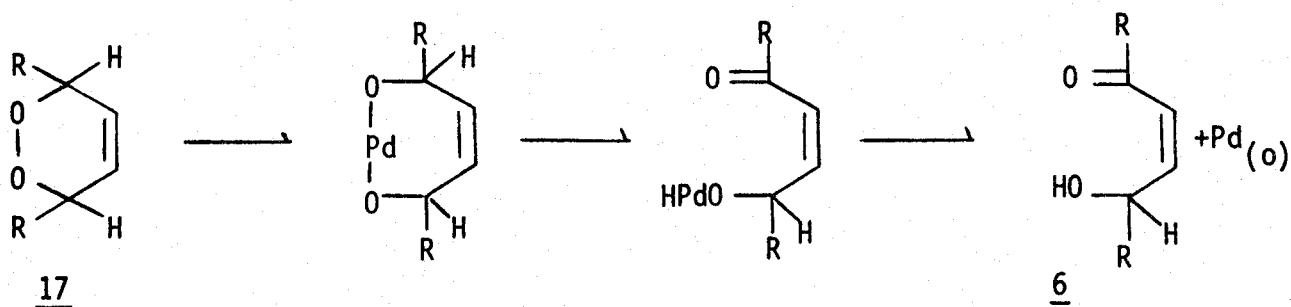
Le butanedial se polymérise totalement.

Si la formation et la cyclisation des dioxo-1,4 butanes ne semblent pas devoir correspondre au processus de synthèse des furannes, ils constituent cependant une réaction secondaire qui peut devenir prépondérante dans des cas particuliers.

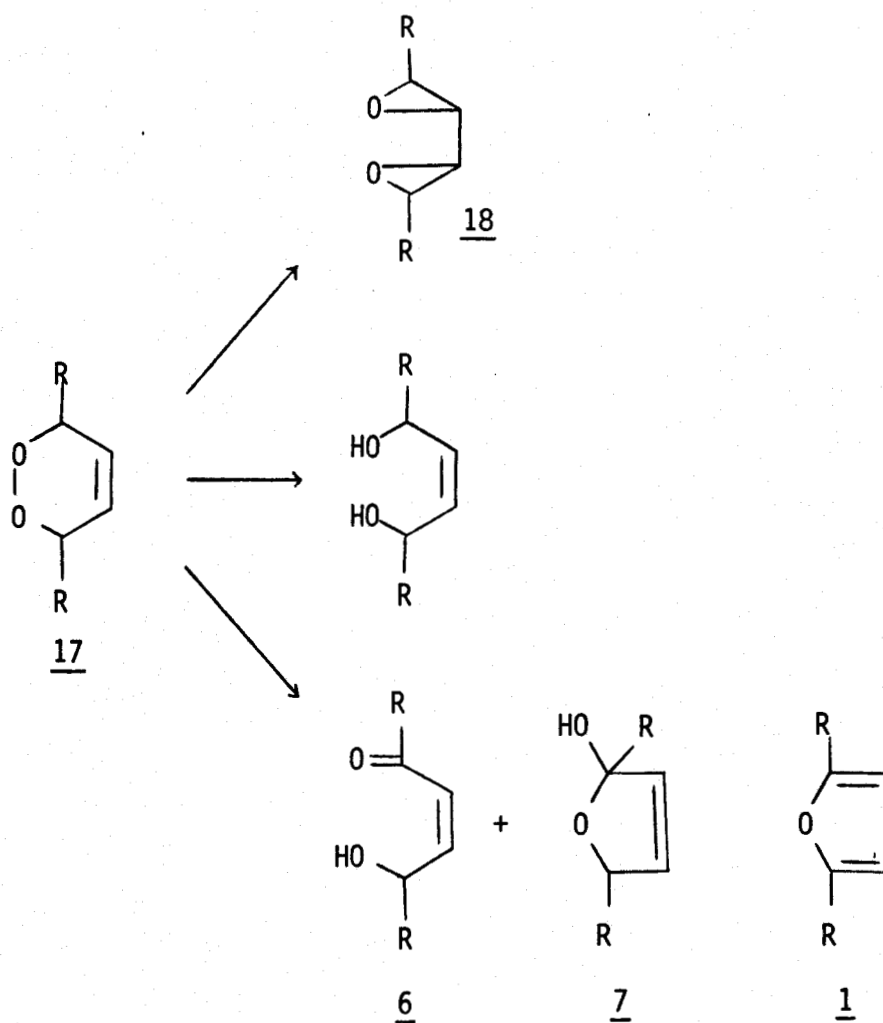
E. MÉCANISME.

Le mécanisme de réaction doit rendre compte des produits observés mais doit aussi expliquer la non réactivité du dihydroxy-1,4 butène-2 (E). Ceci fait penser à une complexation multiple.

Très récemment, M. SUZUKI et Coll. (49), ont décrit une réaction d'oxydation d'épidioxy-1,4 butène-2 (Z) 17 en hydroxy-4 butène-2 (Z) one-1 6, faisant intervenir un tel complexe.



Ces réactions d'épidioxy-1,4 butènes-2 (Z) sur Pd_(o) conduisent également à divers composés, notamment par une isomérisation au syn diépoxy-1,2-3,4 butane 18, par oxydation aux hydroxy-4 butènes-2 (Z) one-1 6, (parfois accompagnés de l'hémiacétal correspondant 7, ainsi que du furanne 1) et aux dicétones-1,4 butanes 2 et dihydroxy-1,4 butènes-2 (Z).



Le mécanisme de la réaction de cyclisation des dihydroxy-1,4 butènes-2 (Z) consiste vraisemblablement en une réaction d'oxydation de l'une des fonctions alcools d'un complexe multiple avec le palladium suivi d'une cyclisation interne et d'une déshydratation. Si cette dernière réaction est impossible une réaction d'oxydation conduit à la formation des lactones insaturées ou à des lactones saturées par isomérisation.

Lorsque cette voie devient difficile par de trop grandes contraintes stériques la réaction d'isomérisation de l'hydroxy-1 butène-2 one-4 devient prépondérante et entraîne la formation de dicétones-1,4 butane.

- IV -

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres infrarouges ont été obtenus à l'aide d'un appareil BECKAMN modèle IR 4210.

Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire ont été enregistrés sur un appareil VARIAN A-60-A ou BRUKER WP 60 ou WP 80 avec le tétraméthylsilane comme référence interne.

Les spectres de Masse ont été réalisés sur un spectromètre quadripolaire RIBERMAG R 10-10.

Les points de fusion en tubes capillaires ont été pris à l'aide d'un appareil METTLER FP 1 ou au banc KOFLER pour les points de fusion instantanés.

La pureté des produits a été vérifiée par CPV sur un appareil GIRDEL 30 ou GIRDEL 3000 avec détecteur à ionisation de flamme ou catharomètre.

Les abréviations suivantes sont utilisées dans les spectres RMN :

s = singulet, d = doublet, t = triplet,
q = quadruplet, m = multiplet.

A. SYNTHÈSES DES DIHYDROXY-1,4 BUTÈNES-2.

HEXÈNE-2 (Z) DIOL-1,4.

Ce composé a été obtenu selon la méthode décrite précédemment (35). L'(α -OTHP)-1 hexyne-2 ol-4 a été obtenu avec un rendement de 80 %.

$Eb_{O,4} = 110^{\circ}C$; $n_D^{20} = 1,4810$ en accord avec la Litt. (35).

Par élimination du groupe protecteur, on obtient l'hexyne-2 diol-1,4 avec un rendement de 95 %.

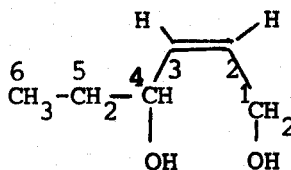
$Eb_{O,4} = 94^{\circ}C$; $n_D^{20} = 1,4781$ en accord avec la litt. (36).

La semi-hydrogénation catalytique nous permet d'obtenir 92 % d'hexène-2 (Z) diol-1,4.

$C_6H_{12}O_2$:

$Eb_{O,2} = 79^{\circ}C$; $n_D^{23} = 1,4674$ en accord avec la litt. (36).

RMN- 1H (CCl_4 -TMS) :



δ ppm : 5,5 (m), 2H : CH en 2 et 3 ; 4,25 (m), 3H : CH_2 en 1 et CH en 4 ;
3,5 (s), 2H : OH (échange avec D_2O) ; 1,5 (m), 2H : CH_2 en 5 ;
1,0 (t), 3H : CH_3 .

HEPTENE-2 (Z) DIOL-1,4.

Le mode opératoire est identique au précédent, l'(α -OTHP)-1 heptyne-2 ol-4 a été obtenu avec un rendement de 62 %.

$Eb_1 = 115-125^\circ C$; $n_D^{20} = 1,4557$ en accord avec la Litt. (37).

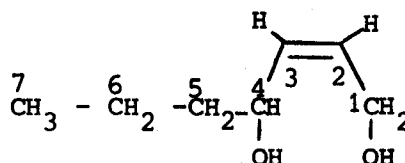
L'hydrolyse nous donne l'heptyne-2 diol-1,4 avec un rendement pratiquement quantitatif.

$Eb_{18} = 140-150^\circ C$; $n_D^{19} = 1,4754$ en accord avec la Litt. (37).

L'hydrogénation catalytique sur palladium de Lindlar nous donne 90 % d'heptène-2 (Z) diol-1,4.

$Eb_{18} = 148-150^\circ C$; $n_D^{17} = 1,4672$ en accord avec la Litt. (36).

RMN¹H (CCl₄-TMS) :



δ_{ppm} : 5,75 (m), 2H : CH en 2 et 3 ; 5,15 (s), 2H : OH (échange avec D₂O) ; 4,30 (m), 2H : CH₂ en 1 ; 3,70 (m), 1H : CH₂ en 4 ; 1,75 (m), 4H : CH₂ en 5 et 6 ; 1,10 (t), 3H : CH₃.

PHENYL-1 BUTENE-2 (Z) DIOL-1,4.

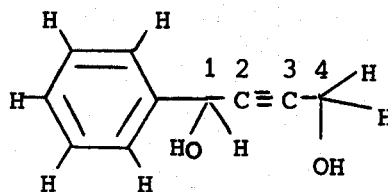
Le magnésien ou l'acétylure de lithium a été directement préparé sur l'alcool propargylique. L'addition de benzaldéhyde en solution dans le benzène est effectuée à froid. L'agi-

tation est prolongée une dizaine d'heures après addition. L'hydrolyse des alcoolates et les traitements classiques suivis de l'évaporation sous vide poussé des solvants d'extraction laisse une huile épaisse qui cristallise lentement dans le tétrachlorure de carbone.

Après recristallisations successives dans l'hexane, le rendement en phényl-1 butyne-2 diol-1,4 s'élève à 50 %.

F = 87°C ; en accord avec la Litt. (50).

RMN¹H (CD₃COCD₃-TMS) :



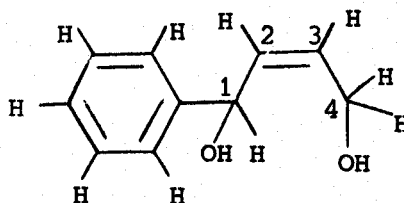
δppm : 7,5 (m), 5H : C₆H₅ ; 5,5 (s), 1H : CH en 1 ; 4,3 (s), 2H : OH (échange avec D₂O) ; 4,2 (d), 2H : CH₂ en 4.

Les mêmes opérations effectuées sous azote et achevées d'une hydrolyse par une solution saturée de chlorure d'ammonium nous donne après cristallisations successives 61 % de phényl-1 butyne-2 diol-1,4.

L'hydrogénation sur palladium de Lindlar, conduit au phényl-1 butène-2 (Z) diol-1,4 (85 %).

F = 77,2-77,4°C

RMN (CD₃COCD₃-TMS) :



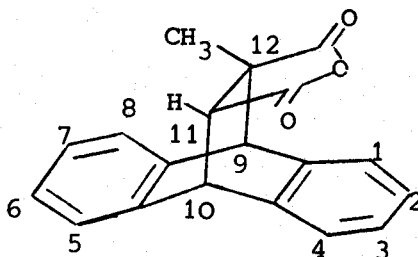
en dihydroxy-1,4 butène-2 très impur car accompagné de composés correspondant aux produits de réduction partielle d'une ou plusieurs fonctions esters ainsi que de produits saturés provenant de la réduction de la double liaison.

Afin d'obtenir des rendements appréciables en alcool éthylénique pur, nous avons utilisé une technique dérivée de la méthode de L. SCOTT (53). La double liaison est protégée par la formation d'un adduit de l'acide citraconique et de l'anthracène.

$2,24 \cdot 10^{-2}$ moles d'anthracène et $4,48 \cdot 10^{-2}$ moles d'anhydride citraconique sont agités quatre jours à reflux du toluène. Après évaporation du solvant et séparation de l'anhydride citraconique n'ayant pas réagi nous recueillons l'adduit avec un rendement de 69 %. Les cristallisations successives ont été effectuées dans l'acétate d'éthyle.

F = 184-185°C en accord avec la Litt. (53).

RMN (CDCl_3 -TMS) :

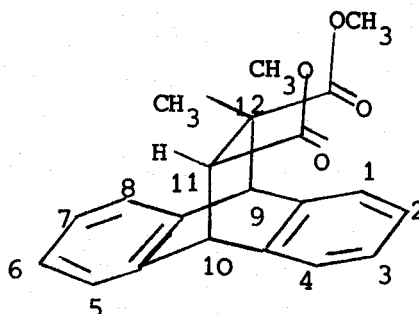


δ ppm : 6,85 (m), 8H aromatiques ; 4,5 (d), 1H en 10 ; 4,15 (s) 1H en 9 ; 2,80 (d), 1H en 11 ; 1,15 (s) 3H : CH_3 .

L'anhydride adduit en solution dans le méthanol et mis en présence de traces d' H_2SO_4 donne après neutralisation par CO_3K_2 le diester méthylique adduit. Ce dernier est mis à reflux dans un mélange à 50 % de chloroforme et d'eau afin de séparer les sels minéraux. Après extraction et séchage, on recristallise le diester dans l'hexane.

F = 140°C en accord avec la Litt. (53a).

RMN (CDCl₃-TMS) :



δppm : 6,85 (m), 8H aromatiques ; 4,15 (m), 1H en 10 ; 4,05 (s) 1H en 9 ; 3,4 et 3,25 (2s) 6H deux CH₃-O ; 2,40 (s) 1H en 11 ; 1,20 (s) 3H : CH₃

Le diester adduit est ensuite réduit par l'hydrure d'aluminium et de lithium (4 équivalents par mole) dans le THF, après une heure à reflux, on maintient l'agitation durant dix heures à 20°C.

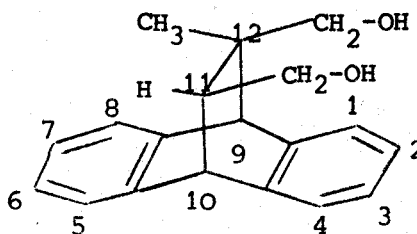
L'hydrolyse acide par une solution d'HCl suivie des traitements classiques laisse après évaporation des solvants une huile épaisse qui cristallise. Deux recrystallisations successives dans l'hexane nous conduisent au diol adduit avec un rendement de 92 %.

BUS
LILLE

F = 129,4-130°C

C₁₉H₂₀O₂

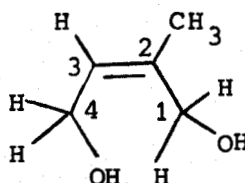
RMN¹H (CDCl₃-TMS) :



δ ppm : 7,15 (m), 8H aromatiques ; 4,0 (d), 1H en 10 ; 3,70 (s), 1H en 9 ; 3,40 (d), 2H de $C_{12}-CH_2O$; 3,30 (s) 2H : OH, échange avec D_2O ; 3,15 (s) 2H, $C_{11}-CH_2O$; 1,75 (m), 1H en 11 ; 0,90 (s), 3H : CH_3 .

En accord avec la Litt. (54).

Par chauffage rapide à $300^\circ C$, sous azote le diol adduit se décompose en anthracène et méthyl-2 butène-2 (Z) diol-1,4. Après distillation le rendement s'élève à 70 %.



$Eb_{O,2} = 96-98^\circ C$; $n_D^{20} = 1,4879$ en accord avec la Litt. (54).

RMN¹H (CD_3COCD_3-TMS) :

δ ppm : 5,5 (m), 1H : CH en 3 ; 5,05 (s), 2H : OH (échange avec D_2O) ; 4,10 (allure s), 4H : CH_2 en 1 et 4 ; 1,88 (s), 3H : CH_3 .

METHYL-4 PENTENE-2 (Z) DIOL-1,4.

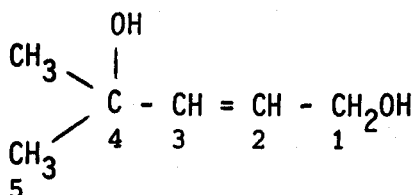
Ce glycol primaire-tertiaire a été obtenu selon le mode opératoire classique de synthèse des diols par addition d'acétone sur le magnésien de l'alcool propargylique. Après traitements et distillation le méthyl-4 pentyne-2 diol-1,4 est obtenu avec un rendement de 60 %.

$Eb_{15} = 128^\circ C$; $n_D^{19} = 1,4750$ en accord avec la litt. (35).

L'hydrogénation sur palladium de Lindlar nous donne le méthyl-4 pentène-2 (Z) diol-1,4.

$Eb_{14} = 119-120^{\circ}C$; $n_D^{17} = 1,4720$ en accord avec la Litt. (35).

RMN¹H (CCl₄-TMS) :



δ ppm : 5,5 (allure s), 2H : CH en 2 et 3 ; 5,05 (s), 2H : OH (échange avec D₂O) ; 4,3 (m), 2H : CH₂ en 1 ; 1,35 (s), 6H : CH₃.

BUTENE-2 (E) DIOL-1,4.

Ce diol trans a été obtenu par réduction du butyne-2 diol-1,4 par le sulfate chromeux selon la méthode décrite par C.E. CASTRO et R.D. STEPHEN (38a). Le sulfate chromeux est préparé directement dans le réacteur par réduction du sulfate chromique sur le zinc (38b). La réduction est effectuée en milieu aqueux et à température ambiante et nous donne un rendement de 80 %.

$Eb_{16} = 130^{\circ}C$

RMN¹H (CD₃COCD₃) :

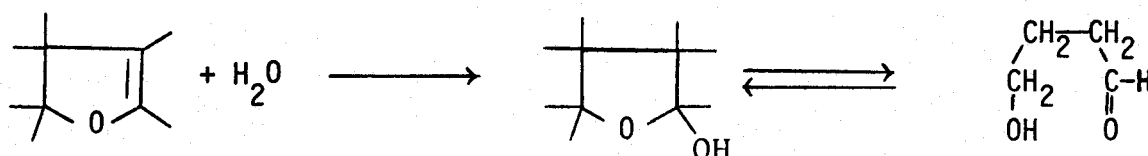
δ ppm : 4,9 (m), 2H : CH en 2 et 3 ; 4,4 (s), 2H : OH (échange avec D₂O) ; 4,15 (m), 4H : CH₂ en 1 et 4.

IR : 3240 cm⁻¹ bande large ν_{OH}
 1420 cm⁻¹ $\delta_{CH_2-C=}$
 965 cm⁻¹ $\delta_{CH=CH}$ E

B. SYNTHÈSE DES INTERMÉDIAIRES SUPPOSÉS.

HYDROXY-4 BUTANAL.

L'hydroxy-4 butanal est obtenu par addition d'eau sur le δ -2 dihydrofuranne en milieu acide (solution d'HCl à 2 %).

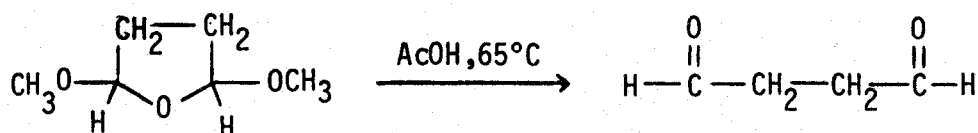


L'hydroxy-4 butanal est en équilibre avec sa forme fermée hydroxy-2 tétrahydrofuranne.

$\text{Eb}_{12} = 65-75^\circ\text{C}$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4403$ en accord avec la Litt. (55)

BUTANE-DIAL.

Le butane dial est obtenu par hydrolyse du diméthoxy-2,5 tétrahydrofuranne selon le procédé décrit par P.M. HARDY (56). L'hydrolyse est effectuée par une solution 0,1 N d'acide acétique, le méthanol formé est distillé, dès sa formation, on recueille après extraction séchage et distillation le butane-dial avec un rendement de 45 %.



$Eb_{12} = 59-60^{\circ}C$; $n_D^{20} = 1,4208$ en accord avec la Litt. (56).

RMN¹H (CDCl₃-TMS):

δ_{ppm} : 9,8 (s), 2H : CH=O ; 2,8 (s), 4H : CH₂.

IR : 2880 cm⁻¹ δ C-H
 1725 cm⁻¹ ν C=O, 1405, 1380 cm⁻¹

C. RÉACTIONS D'OXYDATION DES DIHYDROXY-1,4 BUTÈNES-2.

Les réactions d'oxydation des dihydroxy-1,4 butènes-2 ont été menées sur des quantités de Pd(OAc)₂ de l'ordre de 10⁻² mole par mole de substrat. Une quantité de réoxydant, acétate cuivrique, égale à celle d'acétate de palladium est utilisée. Nous avons conservé les conditions opératoires décrites par divers auteurs (40).

Les réactions ont été effectuées dans un ballon tricol muni d'un thermomètre, d'une entrée d'oxygène et surmonté d'une colonne Crismer. Les produits formés sont entraînés par le courant gazeux et piégés dans un récepteur porté à -60°C, afin d'éviter la perte par entraînement des produits légers. En fin de réaction, les produits sont séchés et distillés.

Les temps de réaction sont en général d'une dizaine d'heures. La température de réaction n'excède pas 130°C et elle est variable suivant la facilité de distillation des produits formés.

La pureté des produits formés est étudié en CPV sur colonne métallique OV₁ 5 % 2mX1/8" avec détection par catharométrie ou ionisation de flamme.

Les produits d'oxydation ont été identifiés par comparaison de leurs caractères physiques avec les données de la littérature, ainsi que par leurs propriétés spectroscopiques en RMN et spectrométrie de masse.

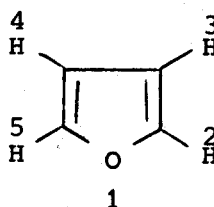
OXYDATIONS DES BUTENES-2 DIOL-1,4.

Isomère (Z) :

0,3 moles de butène-2 (Z) diol-1,4 sont ajoutées à $0,3 \cdot 10^{-2}$ moles d'acétate de palladium et $0,3 \cdot 10^{-2}$ moles d'acétate cuivrique et portés à 40°C pendant 8 heures. On distille le contenu du piège, après séchage sur MgSO_4 , et recueille le furanne avec un rendement de 70 %.

$\text{Eb}_{760} = 29-30^{\circ}\text{C}$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4215$ en accord avec la Litt. (57).

RMN¹H (CCl_4 -TMS) :



δ_{ppm} : 7,5 (t), 2H : CH en 2 et 5 ; 6,4 (t), 2H : CH en 3 et 4.

Isomère (E) :

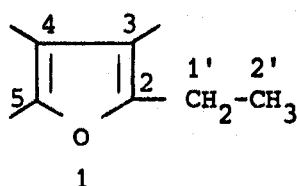
0,3 moles de l'isomère trans du butène-2 diol-1,4 agitées à 40°C puis 100°C sur acétate de palladium et acétate cuivrique, nous laisse le produit inchangé. Aucune formation de produit léger n'est décelée après plusieurs heures.

OXYDATION DE L'HEXENE-2 (Z) DIOL-1,4.

Le même mode opératoire est utilisé. Après 9 heures à 100-120°C, aucun produit ne distille plus vers le piège. Après séchage sur MgSO_4 et distillation on recueille l'éthyl-2 furanne avec un rendement de 69 %.

$\text{Eb}_{760} = 85-87^\circ\text{C}.$

RMN^1H (CCl_4 -TMS) :



δ_{ppm} : 7,2 (allure s), 1H : CH en 5 ; 6,18 (allure t), 1H : CH en 4 ; 5,9 (t), 1H : CH en 3 ; 2,6 (q), 2H : CH_2 en 1' ; 1,3 (t), 3H : CH_3 .

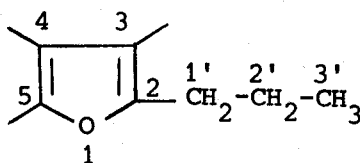
Les propriétés physiques et spectroscopiques sont en accord avec la Litt. (58).

OXYDATION DE L'HEPTENE-2 (Z) DIOL-1,4.

Mêmes conditions de réaction. Après 9 heures de contact à 120°C, on recueille le propyl-2 furanne avec un rendement après distillation de 50 %.

$\text{Eb}_{765} = 115-120^\circ\text{C}.$

RMN¹H (CCl₄-TMS):



δppm : 7,2 (m), 1H : CH en 5 ; 6,17 (m), 1H : CH en 4 ; 5,88 (m), 1H : CH en 3 ; 2,6 (t), 2H : CH₂ en 1' ; 1,65 (six raies), 2H : CH₂ en 2' ; 0,95 (t), 3H : CH₃.

En accord avec la Litt. (59).

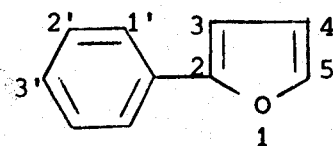
OXYDATION DU PHENYL-1 BUTENE-2 (Z) DIOL-1,4.

a) Le diol mis en solution dans le dioxanne est agité 2 heures à température ambiante, sous oxygène puis 5 heures à reflux du solvant. Après filtration et séchage, la distillation ne nous donne que 30 % de phényl-2 furanne accompagné d'une importante quantité de polymères.

Aucune amélioration de rendement n'est obtenue après 8 heures de réaction dans le benzène à reflux.

Eb₁₈ = 110°C.

RMN¹H (CDCl₃-TMS) :



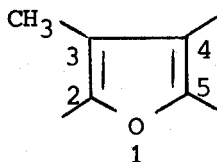
δppm : 7,65 (dd) 2H, 1' ; 7,40 (m) 4H, 2', 3' et 5 ; 6,55 (d) 1H, 3 ; 6,35 (dd) 1H, 4.

Les caractères physiques et propriétés spectroscopiques sont en accord avec la Litt. (60).

le piège le méthyl-3 furanne attendu. Après traitements classiques et distillation le rendement s'élève à 77 %.

$Eb_{760} = 65-66^{\circ}C$; $n_D^{20} = 1,4247$ en accord avec la Litt. (63).

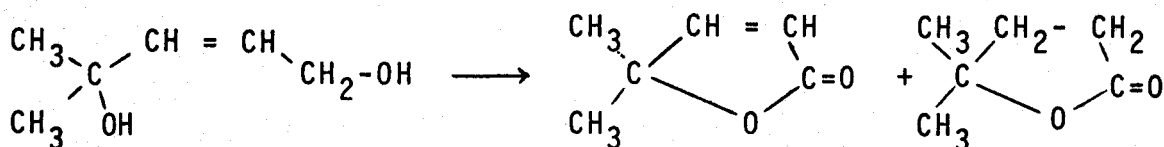
RMN¹H (CCl₄-TMS) :



δ_{ppm} : 7,15 (t) 1H, 5 ; 7,0 (t) 1H, 4 ; 6,10 (s) 1H, 2 ; 2,0 (s) 3H, CH₃.

OXYDATION DU METHYL-4 PENTENE-2 (Z) DIOL-1,4.

Le méthyl-4 pentène-2 (Z) diol-1,4 est agité dans le système catalytique à 60°C pendant 1 heure puis à 100°C pendant 18 heures. Après filtration, séchage sur sulfate de magnésium et distillation, on recueille un mélange composé à 80 % de (méthyl-5) γ angelicalactone et 20 % de diméthyl-5,5 tétrahydrofuranone-2. Le taux de transformation est de 95 %. Le mélange des lactones représente 65 % par rapport au diol de départ.



Les lactones ont été identifiées par comparaison de leurs propriétés spectroscopiques avec les références de la littérature.

(Méthyl-5)- γ angelicalactone :

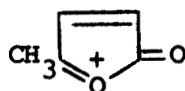
RMN¹H (CCl₄-TMS) :

δ ppm : 7,65 (d), 1H : CH en 3 ; 5,80 (d), 1H : CH en 4 ; 1,40 (s),
6H : CH₃.

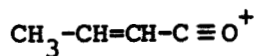
Spectre de Masse :

m/e = 112 ion moléculaire

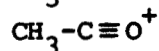
m/e = 97 correspondant à l'ion



m/e = 69 (100 %) " "



m/e = 43 " "



En accord avec la Litt. (64).

Diméthyl-5,5 tétrahydrofuranone-2 :

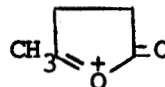
RMN¹H (CCl₄-TMS) :

δ ppm : 2,60 (allure t), 2H : CH₂ en 3 ; 2,10 (allure t), 2H : CH₂
en 4 ; 1,4 (s), 6H : CH₃.

Spectre de Masse :

m/e = 114 ion moléculaire

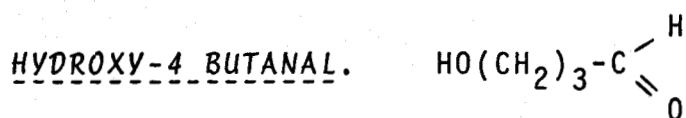
99 (100 %) correspondant à l'ion



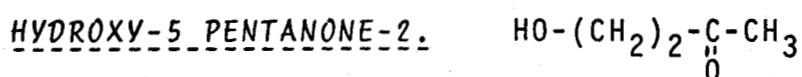
m/e = 71, 56.

En accord avec la Litt. (65).

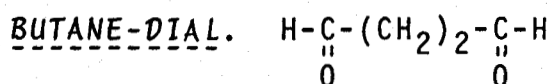
D. RÉACTIONS D'OXYDATION DES INTERMÉDIAIRES SUPPOSÉS.



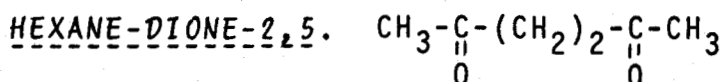
Placé dans les conditions catalytiques précédentes l'hydroxy-4 butanal ne permet pas de déceler la présence de furanne parmi les très nombreux produits de réaction.



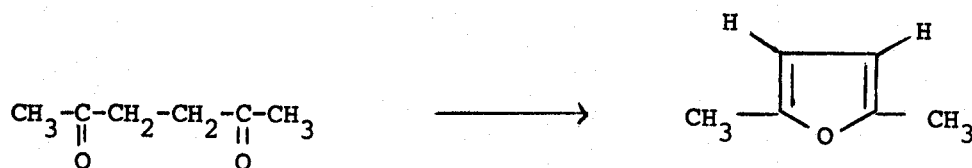
Après réaction sur le système catalytique à 60°C aucun produit léger n'a pu être mis en évidence parmi les produits de réaction.



Après quelques minutes dans le milieu réactionnel le butane-dial se polymérise totalement.



Testée dans les mêmes conditions catalytiques l'hexane-dione-2,5 nous donne, après chauffage prolongé à 140°C pendant 15 heures, le diméthyl-2,5 furanne. Le rendement après distillation s'élève à 28 % pour un taux de transformation de 36 %.



RMN¹H (CCl₄-TMS) :

δppm : 5,75 (s), 2H : CH en 3 et 4 ; 2,2 (s), 6H : CH₃.

En accord avec la Litt. (66).

Δ-3 ET Δ-2 DIHYDROFURANNES.

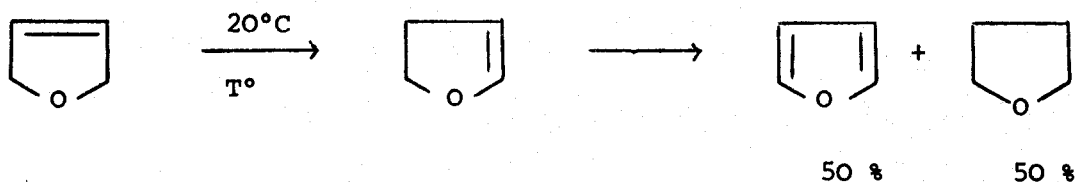
Nous avons également étudié l'évolution du Δ-2 dihydrofuranne dans les mêmes conditions catalytiques.

- 0,1 moles de Δ-2 dihydrofuranne sont agitées sur 10⁻³ moles d'acétate de palladium et 10⁻³ moles d'acétate cuivrique sous O₂. Après 48 heures, le Δ-2 dihydrofuranne est transformé en un mélange : 50 % de tétrahydrofuranne et 50 % de furanne.

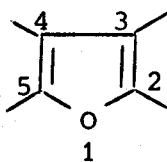
- Le même essai effectué sans acétate cuivrique, nous donne en 60 mn une transformation totale en un mélange équimoléculaire de furanne et tétrahydrofuranne.

L'étude en CPV sur colonne carbowax nous permet de suivre la réaction.

- Le Δ-3 dihydrofuranne dans les mêmes conditions nous montre en CPV une réaction d'isomérisation très rapide du Δ-3 dihydrofuranne en Δ-2 dihydrofuranne qui se transforme totalement en cycle aromatique et saturé.



RMN¹H (CCl₄-TMS) :

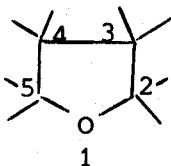


δppm : 7,5 (t), 2H : CH en 2 et 5 ; 6,4 (t), 2H : CH en 3 et 4.

En accord avec la Litt. (57).

Spectre de Masse : m/z = 68 100 % m/z = 39

RMN¹H (CCl₄-TMS) :



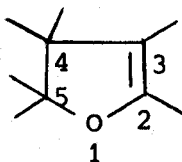
δppm : 3,8 (m), 4H : CH₂ en 2 et 5 ; 1,8 (m), 4H : CH₂ en 3 et 4.

En accord avec la Litt. (57)

Spectre de Masse : m/z = 71, 72, 73 ; m
m = 42 (100%), 31.

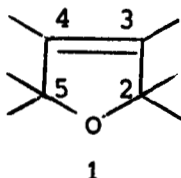
Δ-2 DIHYDROFURANNE

RMN¹H (CCl₄-TMS) :



δppm : 6,15 (m) 1H, 2 ; 4,8 (m) 1H, 3 ; 4,1 (t) 2H, 5 ; 2,4 (allure t),
2H, 4.

En accord avec la Litt. (57).

Δ -3 DIHYDROFURANNE.RMN¹H (CCl₄-TMS) :

δ ppm : 5,8 (s), 2H : CH en 3 et 4 ; 4,4 (s), 4H : CH₂ en 2 et 5.

En accord avec la Litt. (57).

E. COMPORTEMENT DES ALCOOLS- α , β INSATURÉS.

Les réactions d'oxydation d'alcool allylique ont été effectuées sur acétate de palladium utilisé en quantité catalytique ($5 \cdot 10^{-3}$ moles par mole de substrat).

Ces réactions ont été menées à 60°C dans la plupart des cas et sans solvant.

Les réactions sont suivies par mesure de la variation du volume d'oxygène absorbé ainsi que par chromatographie en phase gazeuse sur colonnes métalliques.

Carbowax 15 %/KOH 5 %

OV 17

Les produits formés sont étudiés par spectroscopie RMN¹H et spectrométrie de masse. Leurs propriétés sont comparées

avec les données de la littérature ou avec les propriétés spectroscopiques d'échantillons authentiques.

BUTENE-1 OL-3.

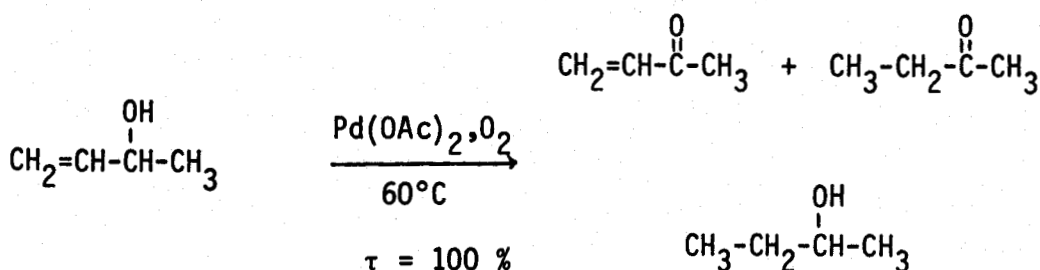
- $2 \cdot 10^{-2}$ moles de butène-1 ol-3 sont agités à 60°C sur acétate de palladium (10^{-4} moles) sous atmosphère d'oxygène. Après 8 heures, tout l'alcool a été transformé. La réaction s'accompagne d'une absorption d'oxygène.

- Après filtration et séchage, on recueille 6,65 g (91 %) d'un mélange de cétones : $E_{b760} = 79-81^{\circ}\text{C}$, et d'alcool.

composé de :

butanone-2	53 %
butène-1 one-3	41 %
butanol-2	6 %

Les pourcentages ont été déterminés par chromatographie phase gaz. Les produits formés ont été identifiés par comparaison de leurs temps de rétention en CPV avec des échantillons authentiques ainsi que par leurs spectres RMN¹H et spectres de masse.



- La même manipulation effectuée dans les mêmes conditions catalytiques, mais sous atmosphère d'azote, ne donne pratiquement pas de dérivé carbonylé. Après quelques minutes, l'étude en CPV, nous montre une stabilisation du taux de

transformation (de 5 à 8 %).

Après 20 heures, l'azote est remplacé par de l'oxygène. A la suite de 5 nouvelles heures de contact, le taux de transformation atteint 85 %. La réaction est totale après 20 heures.

METHYL-2 BUTENE-3 OL-2.

Les mêmes conditions de température et conditions catalytiques sont utilisées pour tester la réactivité du méthyl-2 butène-3 ol-2 sur $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, O_2 .

L'étude en CPV ne permet pas de déceler de transformation pour cet alcool allylique tertiaire. Après 6 heures de contact, la distillation permet la récupération du méthyl-2 butène-3 ol-2 non transformé.

PROPENE-2 OL-1.

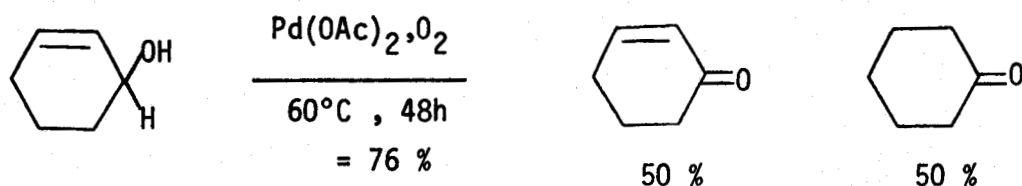
L'alcool allylique étudié dans les conditions précédemment décrites ne donne en deux jours qu'un taux de transformation de 5 %. Après distillation, on recueille 2 % d'acroléine ainsi que l'alcool n'ayant pas réagi.

CYCLOHEXENE-2 OL.

0,03 moles de cyclohexène-2 ol sous atmosphère d'oxygène sont vigoureusement agitées sur $1,5 \cdot 10^{-4}$ moles d'acétate de palladium. La réaction est suivie en CPV sur colonne carbowax 15 %/KOH 5%. La réaction est arrêtée lorsqu'il n'y a plus absorption d'oxygène.

La distillation effectuée après 48 heures de réaction permet de récupérer un mélange équimoléculaire constitué de cyclohexène-2 one et cyclohexanone ainsi que l'alcool non transformé. Le taux de transformation est de 76 %.

Les produits ont été identifiés par comparaison des temps de rétention en CPV avec des échantillons authentiques, ainsi que par comparaison de leurs propriétés spectroscopiques avec les données de la Littérature (67, 68).

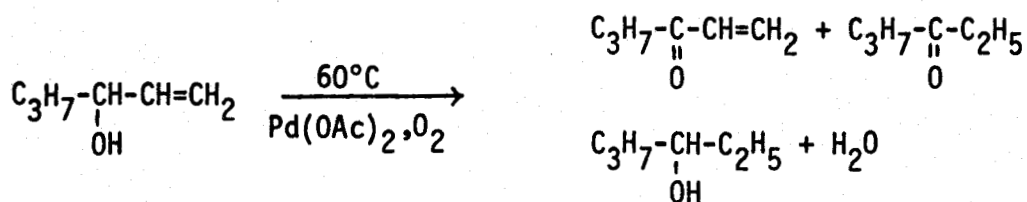


La présence d'alcool saturé n'a pas été détectée.

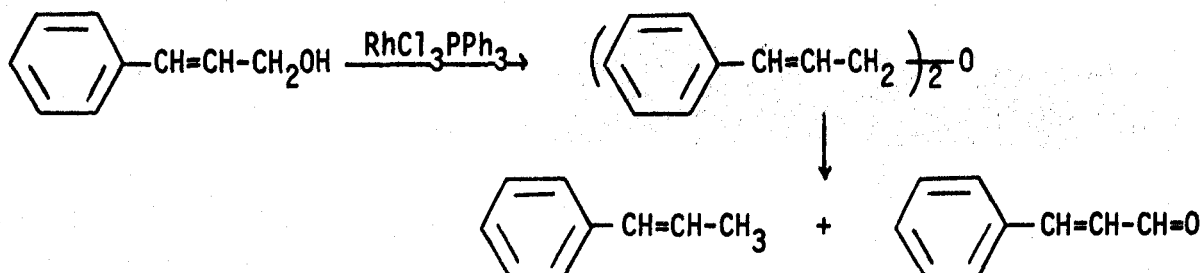
HEXÈNE-1 OL-3.

Après 1 heure 30 mn de contact sur acétate de palladium et sous oxygène, l'analyse CPV nous montre la disparition totale de l'hexène-1 ol-3. Après filtration et séchage, l'analyse spectroscopique nous permet d'identifier trois composés :

L'héxène-1 one-3, l'hexanone-3 ainsi que l'hexanol-3 dont les pourcentages respectifs sont 10 %, 76 %, 10 % .



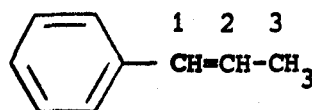
est expliquée par la synthèse d'une molécule de dicinnamyl éther dont la décomposition forme un mélange de cinnamaldéhyde et de phényl-1 propène.



Phényl-1 propène :

$\text{Eb}_{12} = 64-65^\circ\text{C}$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,5530$ en accord avec la Litt. (70b).

RMN^1H (CCl_4-TMS) :



δppm : 7,2 (m), 5H aromatiques ; 6,2 (m), 2H : $\text{CH}=\text{CH}-$; 1,8 (allure t), 3H : CH_3 .

Spectre de Masse : $m/e = 118$

$m/e = 117$ 100 %

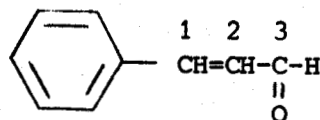
$m/e = 115, 106, 91, 78$.

En accord avec la Litt. (58).

Aldéhyde cinnamique :

$\text{Eb}_{12} = 126-128^\circ\text{C}$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,6180$ en accord avec la Litt. (70b).

RMN¹H (CDCl₃-TMS) :



δ ppm = 9,6 (d), 1H : CH=O ; 7,40 (m), 6H : C₆H₅-CH= ; 6,60 (q),
1H : CH en 2.

Spectre de Masse : M⁺ = 134

m/e= 132, 131 100 %

103, 77, 51.

En accord avec la Litt. (58).

ALCOOL BENZYLIQUE.

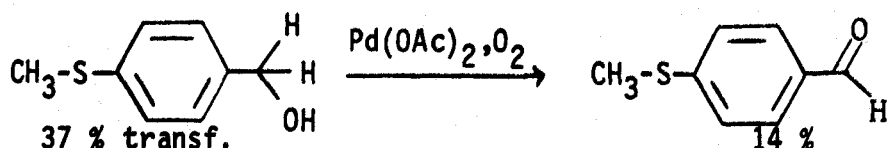
L'alcool benzylique est chauffé à 60°C pendant 8 heures sur Pd(OAc)₂. Après traitements classiques et distillation, on recueille le benzaldéhyde formé avec un rendement de 87 %, ainsi que 13 % de résidu. Le taux de transformation est de 91 %.

Eb₁₂ = 68-70°C ; n_D²⁰ = 1,5460 en accord avec la Litt.

SULFURE DE METHYL ET DE p(HYDROXYMETHYL) BENZENE.

Cet alcool benzylique obtenu par réduction sur AlLiH₄ de l'aldéhyde correspondant est mis en présence d'acétate

de palladium ($5 \cdot 10^{-3}$ moles par moles d'alcool) à 60°C pendant 2 jours. La réaction suivie en CPV sur colonne métallique OV 17 $2\text{m} \times 1/8''$, nous permet de déceler la présence de thioanisaldéhyde (mis en évidence par comparaison des temps de rétention chromatographiques avec des produits authentiques), ainsi que plusieurs composés de temps de rétention élevés. Après encore 1 jour à 100°C , les produits sont filtrés, séchés et distillés. On recueille le thioanisaldéhyde (p-méthyl thiobenzaldéhyde) avec un rendement de 14 %, ainsi que l'alcool de départ (63 %), un composé lourd $\text{Eb}_{8,9} = 170^{\circ}\text{C}$ est recueilli en fin de distillation.

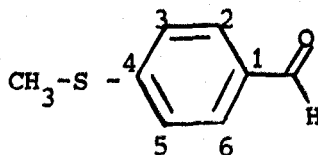


+ mélange de produits indéterminés

P-méthyl thio benzaldéhyde :

$\text{Eb}_{9,10} = 140-144^{\circ}\text{C}$; $n_D^{19} = 1,6485$ en accord avec la Litt. (66).

RMN^1H ($\text{CDCl}_3\text{-TMS}$) :



δppm : 9,9 (s) 1H, $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}$; 7,7-7,8 (d) 2H, 2,6 ; 7,4-7,3 (d) 2H, 3,5 ; 2,5 (s) 3H, $\text{CH}_3\text{-S}$.

Le mélange de produits de haut point d'ébullition présente en IR une bande d'absorption vers 1055 cm^{-1} caractéristique de la fonction $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$.

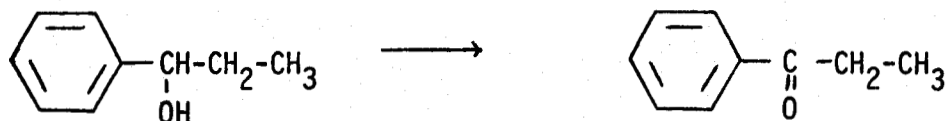
Une autre manipulation effectuée dans les mêmes conditions catalytiques, mais sous 5-6 bars d'oxygène à 100°C ne per-

met pas d'élever le rendement en aldéhyde. Le dérivé carbonylé attendu est isolé avec un rendement de 15 % après traitements classiques et distillation.

PHENYL-1 PROPANOL-1.

Cet alcool benzylique secondaire est mis en présence de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ sous O_2 et à 60°C , après 24 heures le taux de transformation est de 75 %. La réaction est totale après 6 jours de contact. Les traitements classiques et la distillation permettent d'isoler la phényl-1 propanone-1 attendue avec un rendement en produit isolé pur de 85 %.

$\text{Eb}_{10} = 90-95^\circ\text{C}$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,5265$ en accord avec la Litt.



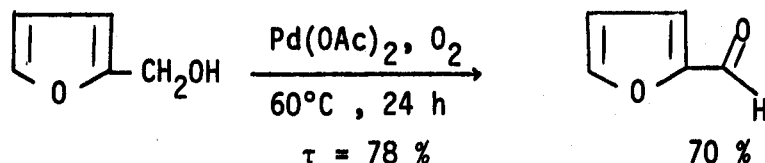
RMN^1H (CDCl_3 -TMS) :

δ_{ppm} : 7,9-8,0 (m), 5H aromatiques ; 3,0 (q), 2H : CH_2 ; 1,25 (t), 3H : CH_3 .

ALCOOL FURFURYLIQUE.

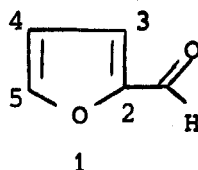
$4 \cdot 10^{-2}$ moles d'alcool furfurylique sont agités selon le mode opératoire précédemment décrit sur $2 \cdot 10^{-4}$ moles d'acétate

de palladium. Après un jour à 60°C, on récupère 1,8 g de furfural ainsi que 0,8 g d'alcool furfurylique accompagné d'un résidu important (30 %).



$\text{Eb}_{16} = 62-65^\circ\text{C}$; $n_D^{19} = 1,5169$ en accord avec la Litt.

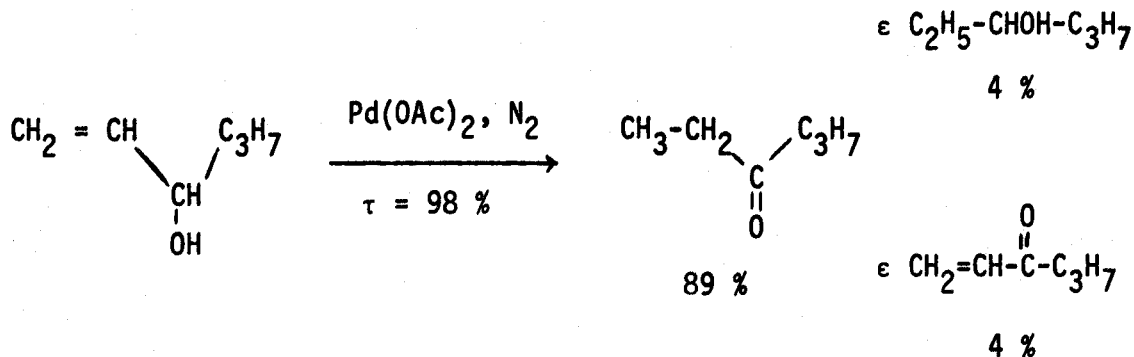
RMN^1H ($\text{CCl}_4\text{-TMS}$) :



δ_{ppm} : 9,85 (s), 1H, $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}$; 7,65 (m) 1H, 5 ; 7,25 (m), 1H, 3 ; 6,60 (q) 1H, 4.

HEXENE-1 OL-3.

10^{-2} moles d'hexène-1 ol-3 agités 8 heures sous azote en présence de $5 \cdot 10^{-5}$ moles d'acétate de palladium se transforment principalement en hexanone-3 avec un rendement de 89 %
On détecte également la présence d'hexanol-3 (4 %) et d'hexène-1 one-3 (4 %).



BIBLIOGRAPHIE

1. a) R.F. HECK, J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 5518 et 5546 ;
b) Ibid 1969, 91, 6707.
2. R. JIRA, J. SEDLMEIER, J. SMIDT, Ann. Chem., 1966, 693, 99.
3. J. SMIDT, W. HAFNER, R. JIRA, Angew. Chem. Int. Ed., 1962, 1, 80.
4. H. HIRAI, Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, 43, 1148.
5. E.N. FRANKEL, N.K. ROHWEDDER, W.E. NEFF, D. WEISLEDER, J. Org. Chem. , 1975, 40, 3247.
6. B.M. TROST, J.J. DIETSCH, J. Amer. Chem. Soc., 1973, 95, 8200.
7. a) W.T. DENT, R. LONG, G.H. WHITEFIELD, J. Chem. Soc., 1964, p. 1588.
b) J. TSUJI, J. KIJU, M. MORIKAWA, Tetrahedron Lett. 1963 p. 1811.
c) J. TSUJI, S. IMAMURA, Bull. Chem. Soc. Japan, 1967, 40, 197.
8. S. NUMATA, H. KUROSAWA, R. OKAWARA, J. Organometal. Chem., 1975, 102, 259.
9. S. TAKAHASHI, T. SHIBANO, N. HAGIHARA, Tetrahedron Lett. 1967 p. 2451.
10. G. HATA, K. TAKAHASHI, A. MASAKE, J. Org. Chem., 1971, 36, 2116.
11. S. TAKAHASHI, T. SHIBANO, N. HAGIHARA, Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, 41, 454.
12. J. TSUJI, Y. MORI, M. HARA, Tetrahedron, 1972, 28, 3721.
13. K. OHNO, T. MITSUYASU, J. TSUJI, Tetrahedron, 1972, 28, 3705.

14. J. KIJI, K. YAMAMOTO, H. TOMITA, J. FUSUKAWA, Chem. Comm. 1974 p. 506.
15. S. MURAHASHI, T. SHIMAMURA, I. MORITANI, Chem. Comm., 1974, p. 931.
16. B.M. TROST, Tetrahedron, 1977, p. 2615.
17. B.M. TROST, T.R. VERHOEVEN, J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, 3867.
18. a) A.J. CHALK, S.A. MAGENNIS, J. Org. Chem., 1976, 41, 273 et 1206.
b) J.B. MELPOLDER, R.F. HECK, J. Org. Chem., 1976, 41, 265.
c) T. MISOROKI, K. MORI, A. OSAKI, Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, 44, 581.
19. R.A. KRETCHMER, R. GLOWINSKI, J. Org. Chem., 1976, 41, 2661.
20. B. AKERMARK, L. EBERSON, E. JONSSON, E. PETTERSON, J. Org. Chem., 1975, 40, 1365.
21. S. SONOGASHIRA, Y. TOHDA, N. HOGIHARA, Tetrahedron Lett., 1975, p. 4467.
22. R.C. LAROCK, B. RIEFLING, Tetrahedron Lett., 1976 p. 4661.
23. T. HOSOKAWA, K. MAEDA, K. KOGA, I. MORITANI, Tetrahedron Lett., 1973, p. 739.
24. T. HOSOKAWA, Y. YAMASHITA, S.I. MURAHASHI, Bull. Chem. Soc. Japan., 1976, 49, 3662.
25. T. HOSOKAWA, H. IRATA, S.I. MURAHASHI, Tetrahedron Lett., 1976 p. 1821.
26. a) T. HOSOKAWA, N. SHIMO, S.I. MURAHASHI, Tetrahedron Lett., 1976 p 383.
b) K. MAEDA, T. HOSOKAWA, S.I. MURAHASHI, I. MORITANI, Tetrahedron Lett., 1973 p. 5075.
27. A. KASAHARA, I. ISUMY, K. SATO, M. MAEMURA, T. HAYASAKA, Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, 50, 1899.

28. N.T. BYROM, R. GRIGG, B. KONGKATHIP., Chem. Comm., 1976, p. 216.
29. A. COWELL, J.K. STILLE, J. Amer. Chem. Soc., 1980, 102, 4193.
30. S. GALAJ, Y. GUICHON, Y.L. PASCAL, Comptes Rendus, 1979, 288, 541.
31. K. UTIMOTO, H. MIWA, H. NOSAKI, Tetrahedron Lett., 1981, p. 4277.
32. N. CLAUSON-KAAS, Acta. Chem. Scand, 1961, 15, 1177.
33. D. CAINE, Organic Reaction, Vol. 23 part. 1 p. 43, J. Wiley & Son. Inc., New York, 1968.
34. J.P. COLLMAN, J.J. BRAUMAN, J. Amer. Chem. Soc., 1978, 100, 1119 ; *ibid.* 1976, 98, 4665.
35. M. GOUGE, Ann. Chim., 1951, 12, 651.
36. R.K. BOEKMAN Jr., J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, 2805.
37. M. GOLFIER, T. PRANGER, Bull. Soc. Chim. France, 1974, p. 1158.
38. a) C.E. CASTRO, R.D. STEPHEN, J. Amer. Chem. Soc., 1964, 86, 4358.
b) C.E. CASTRO, J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, 3262.
39. T.E. NALESNIK, N.L. HOLY, J. Org. Chem., 1977, 42, 372.
40. W.G. LLOYD, J. Org. Chem., 1967, 32, 2816.
41. H. ALPER, K. HACKEM, J. Org. Chem., 1980, 45, 2269.
42. M. DEDIEU, Y.L. PASCAL, Comptes Rendus, 1976, 282, 65.
43. M. DEDIEU, Y.L. PASCAL, Comptes Rendus, 1974, 278, 9.
44. M. LEDIEU, Y.L. PASCAL, Comptes Rendus, 1973, 277, 1257.
45. Y.L. PASCAL, F. QUETIER, Comptes Rendus, 1971, 272, 490.
46. J. BLUM, Y. SASSON, S.I. FLAH, Tetrahedron Lett., 1972, p. 1015.
47. a) H. IMAI, T. NISHIGUCHI, K. FUKUSUMI, M. KOBAYASHI, Bull. Chem. Soc., Japan, 1975, 48, 1585.

- b) H. IMAI, T. NISHIGUCHI, M. KOBAYASHI, K. FUKUSUMI,
J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94, 8916.
48. a) H. IMAI, T. NISHIGUCHI, K. FUKUZUMI, J. Org. Chem.,
1976, 41, 665.
b) H. IMAI, T. NISHIGUCHI, K. FUKIZUMI, J. Org. Chem.,
1976, 41, 2688.
49. M. SUZUKI, Y. ODA, R. NOGORI, Tetrahedron Lett., 1981 p. 4413.
50. H. FIESSELMAN, K. SASSE, Ber., 1956, 89, 1775.
51. W.B. SUDWEEKS, H.S. BROADBENT, J. Org. Chem., 1975, 40,
1131.
52. R.E. WERNER, W.B. REYNOLDS, J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69,
633.
53. a) W. BACHMAN, L. SCOTT, J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70,
1458.
b) E. CLAR, Ber., 1931, 64, 2194.
54. M. GOLFIER, T. PRANGE, Bull. Soc. Chim. France, 1974, p.1158.
55. R. PAUL, S. TCHELITCHEFF, Bull. Soc. Chim. France, 1948,
p. 200.
56. B. M. HARDY, A.C. NICHOLLS, H.N. RYDON, J. Chem. Soc.
Perkin II, 1972, p. 2270.
57. L.M. JACKMAN, S. STERNHELL, Application of NMR Spectroscopy
in Organic Chemistry, 2° Ed. Vol 5, p. 129, 188, 191,
(1969), D.H.R. BARTON, W. DOERING Ed. Pergamon Press.
58. H.D. HARTOUGH, A.I. KOSAK, J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68,
2639.
59. J.P. GOUESNARD, G.J. MARTIN, Bull. Soc. Chim. France, 1969,
p. 4452.
60. F. BOEHLMAN, F. STOHR, J. STAFFELDT, Ber, 1978, 111, 3146.
61. V.M. SHOSKAKOWSKII, Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim.,
1973, 20, 2382.
62. M. FETIZON, P. BARANGER, Comptes Rendus, 1953, 236, 499.

63. Sadtler Handbook of proton NMR Spectra - Sadler, Heyden,
W.W. Simons Ed., 1978.
64. J. KRISTENSEN, I. THOMSEN, S.O. LAWESSON, Bull. Soc. Chim.
Belgique, 1978, 87, 721.
65. D. GAGNAIRE, E. PAYO-SUBIZA, Bull. Soc. Chim., 1963, p. 2623.
66. M. FETIZON, J. GUY, Comptes Rendus, 1958, 247, 1182.
67. N. NAKATA, A. TAKEMATOU, Org. Mass. Sp., 1970, 4, 211.
68. E. STERNHAGEN, S. ABRAHAMSON, F.N. Mc. LAFFERTY, Registry
of Mass. Spectral. Data, Wiley Intersciences
Ed.p.. 81-1, 73-2.
69. R. HEILMANN, G. de GAUMARIS, P. ARNAUD, Bull. Soc. Chim. France,
1957, p. 119.
70. a) M. WAYAKU, K. KANEDA, I. IMANAKA, Bull. Chem. Soc. Japan.
1975, 48, 1957.
b) F. ZETZSCHE, P. ZALA, Helv. Chim. Acta., 1926, 9, 288.

