

Preliminary communication

REACTION DE SUBSTITUTION DE L'ACRYLATE D'ETHYLE PAR LE DIMETHYL 3,5-PYRAZOLE INDUITE PAR DES SELS DE CUIVRE

PIERRE BRUN, ALPHONSE TENAGLIA et BERNARD WAEGELL

Laboratoire de Stéréochimie, associé au CNRS, U.D.E.S.A.M., Centre de Saint-Jérôme, rue H. Poincaré, 13397 Marseille Cedex 4 (France)

(Reçu le 13 mars 1980)

Summary

When copper salts are added to a mixture of 3,5-dimethylpyrazole and ethylacrylate, a substitution reaction between dimethylpyrazole and ethylacrylate is observed.

Les travaux de Fujiwara [1] ont montré qu'il est possible de réaliser des réactions de substitution sur des oléfines avec des substrats aromatiques ou des systèmes hétérocycliques en utilisant des sels de palladium. Ces réactions ont lieu soit en présence de quantités stœchiométriques de sels de palladium, soit en utilisant un système catalytique en palladium à condition d'utiliser des quantités stœchiométriques de sels cuivriques qui jouent le rôle de réoxydant. Dans le cadre d'une étude plus générale effectuée au laboratoire sur le rôle exact du CuCl_2 dans ce type de processus [2], nous montrons dans ce travail qu'une réaction de substitution d'un hydrogène vinylique de l'acrylate d'éthyle par le diméthyl 3,5-pyrazole (DMP) peut être observée en utilisant uniquement des sels de cuivre. Nous avons en effet observé que lors de cette réaction, l'adjonction de quantités stœchiométriques de sels cuivriques modifie le cours normal de la réaction.

Le DMP I et l'acrylate d'éthyle réagissent en l'absence de sels métalliques pour conduire au composé II (90%) qui résulte d'une réaction de Michaël [3]. Lorsque cette même réaction est réalisée en présence de quantités stœchiométriques de sels cuivriques, il se forme parallèlement au composé II (15%) un nouveau composé III (15%) tandis que le DMP I qui n'a pas réagi peut être récupéré. Dans cette réaction réalisée dans l'éthanol il se développe une coloration bleu intense et il faut noter que les sels de Cu ne sont que partiellement solubles dans les conditions utilisées. Les produits II et III séparables par chromatographie sur gel de silice ont été identifiés grâce à leurs données spectroscopiques. II: IR (HCCl_3) 1740, 1555, 1190 et 1120 cm^{-1} ; RMN ^1H 100 MHz δ (CDCl_3) 1.24 (t, J 6 Hz, 3H) 2.20 (s, 3H) 2.26 (s, 3H) 2.85 (t, J 7 Hz, 2H) 4.08 (t, J 7 Hz,

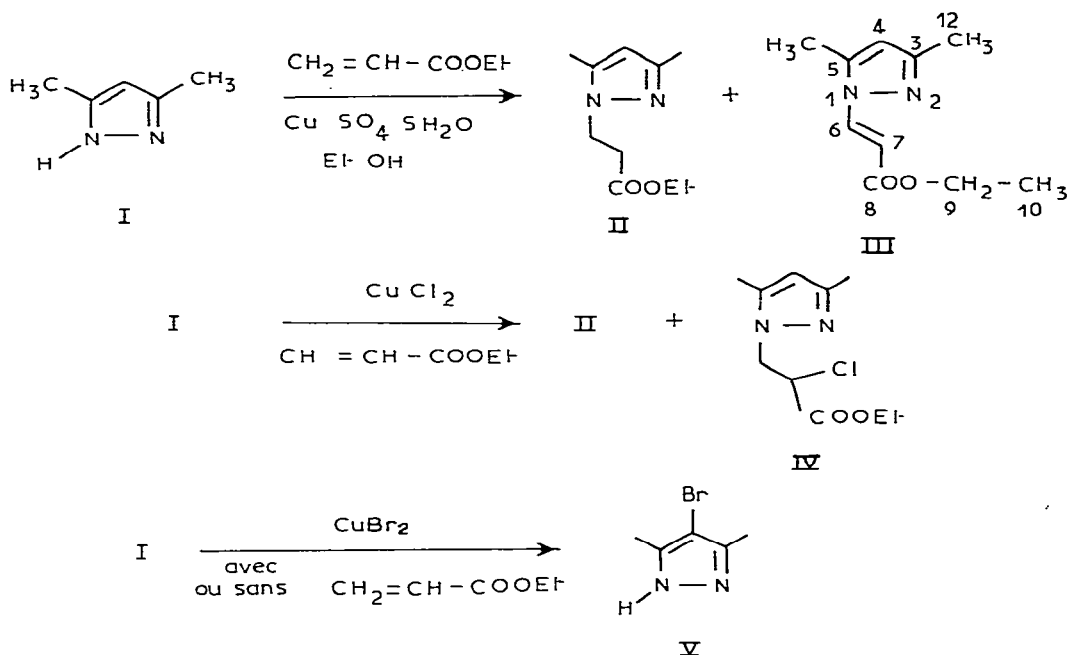


Schéma 1. Réaction de l'acrylate d'éthyle avec le DMP en présence de sels cuivriques.

2H) 4.18 (q, J 6 Hz, 2H) 5.74 (s, 1H); RMN ^{13}C 20 MHz δ (CDCl_3) 147.7 (C_3) 104.9 (C_4) 139.1 (C_5) 43.7 (C_6) 34.8 (C_7) 171.2 (C_8) 60.6 (C_9) 14.1 (C_{10}) 13.5 (C_{11}) 10.8 (C_{12}); III: IR (HCCl_3) 3010, 1730, 1650, 1275 et 1170 cm^{-1} ; RMN ^1H δ (CDCl_3) 100 MHz 1.3 (t, J 5.6 Hz, 3H) 2.26 (s, 3H) 2.36 (s, 3H) 4.24 (q, J 5.6 Hz, 2H) 5.95 (s, 1H) 6.40 (d, J 13 Hz, 1H); 7.82 (d, J 13 Hz, 1H). RMN ^{13}C (CDCl_3) 20 MHz 152.8 (C_3) 104.5 (C_4) 141.6 (C_5) 136.05 (C_6) 109.0 (C_7) 167.4 (C_8) 60.3 (C_9) 14.4 (C_{10}) 13.8 (C_{11}) 10.8 (C_{12}). Anal.: Trouvé: C, 61.49; H, 7.28; O, 16.22; N, 14.52. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ calc.: C, 61.83; H, 7.26; O, 16.47; N, 14.42%.

La formation du composé III est observée avec $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{SO}_4)$ et $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ et le rapport III/II est fonction de la quantité de sels cuivriques utilisée. Ce rapport atteint une valeur maximum de 1.33 pour 0.5 équivalents de cuivre (II) par rapport au DMP.

Afin de préciser l'origine de la formation des produits II et III, nous avons vérifié que ces derniers ne s'interconvertissent pas l'un dans l'autre dans les conditions expérimentales utilisées et nous avons étudié la réactivité de complexes préparés indépendamment du cuivre (II) et du DMP. Ainsi lorsque le complexe $\text{Cu}(\text{DMP})_3(\text{NO}_3)_2$ préparé selon la méthode décrite par Reedijk [4] est opposé à l'acrylate d'éthyle, les produits I (70%), II (15%) et III (15%) sont formés avec un rendement de 70%. Les mêmes produits sont donc obtenus que l'on parte d'un complexe préformé du DMP et du cuivre(II) ou du DMP libre et de sels cuivriques et ceci sans modification sensible du rapport III/II. Ces observations suggèrent qu'un complexe cuivrique du DMP est bien à l'origine de la formation des produits observés et d'après l'effet de la concentration en cuivre sur le cours de la réaction, on peut déduire qu'il s'agit d'un complexe dans lequel deux DMP

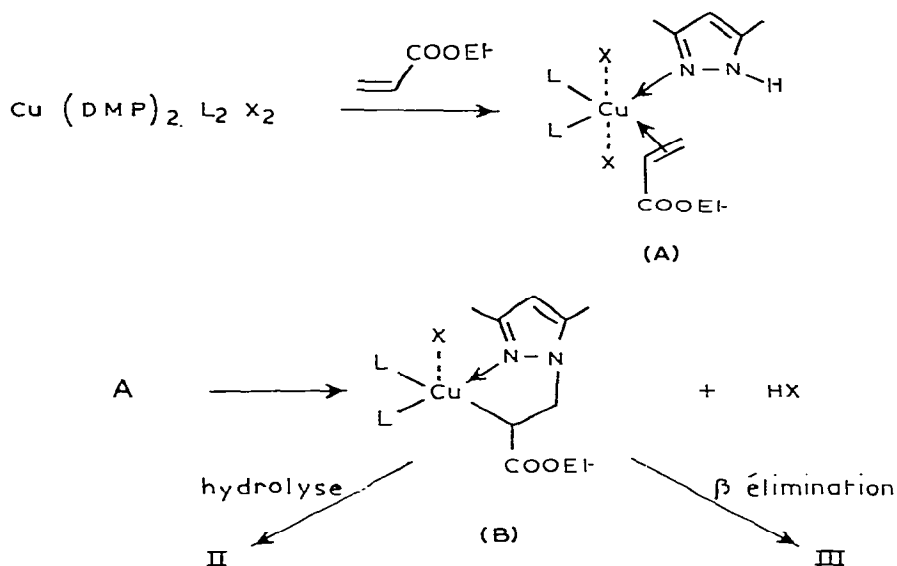


Schéma 2. Mécanisme de formation de II et III.

sont ligandés au cuivre(II). L'ensemble de ces résultats nous amènent à proposer un mécanisme assez similaire à celui proposé par Fujiwara dans le cas du Pd (Schéma 2).

La formation du complexe $Cu(DMP)_2Ln$ suivie d'une réaction d'échange de ligand avec l'acrylate d'éthyle conduit au complexe cuivrique A. A partir de ce dernier l'addition du DMP sur l'acrylate d'éthyle avec formation d'une liaison C-Cu donne naissance à un intermédiaire B. L'hydrolyse dans le milieu réactionnel de B libèrerait II tandis qu'une β élimination expliquerait la formation de III. Ce mécanisme semble raisonnable sur la base des arguments qui suivent. Les rendements relatifs en II et III sont pratiquement constants que l'on parte du DMP libre ou de complexes cuivriques préformés. Par ailleurs lorsque la réaction entre le DMP et l'acrylate d'éthyle est réalisée en présence de $CuCl_2$ il se forme un dérivé chloré IV. Le rendement total médiocre à partir du DMP libre est sensiblement amélioré en utilisant un complexe $Cu(DMP)_2Cl_2$ préparé indépen-

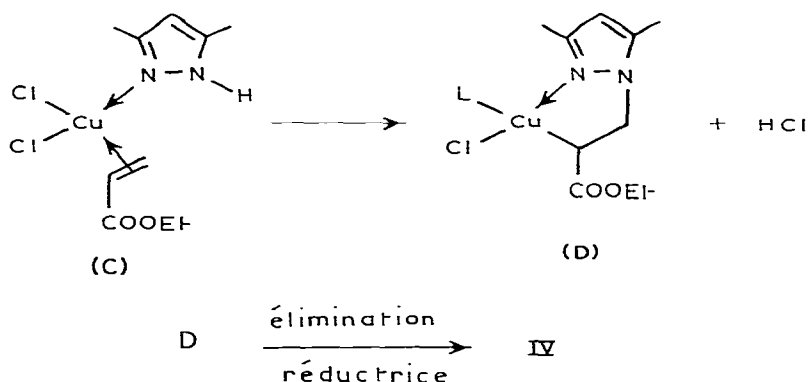


Schéma 3. Mécanisme de formation de IV.

damment [4] (Rdt. 74%, I/II/IV, 5/55/40) ce qui semble exclure un phénomène de chloration (en particulier du composé II) par CuCl_2 libre. Ceci est d'ailleurs vérifié car avec CuBr_2 meilleur agent halogénant [5] c'est uniquement du bromo-4 diméthyl-3,5 pyrazole (V) qui est obtenu. La formation de IV s'explique bien par une élimination réductrice à partir d'un intermédiaire D (Schéma 3) analogue à ceux postulés dans le cas de II et III (Schéma 2).

L'ensemble de nos résultats met donc en évidence la possibilité de réaliser une réaction de substitution sur l'acrylate d'éthyle par le DMP et ceci en présence de quantités stoechiométriques de sels cuivriques et le mécanisme proposé rend compte des résultats décrits. Ces derniers posent d'ailleurs le problème de la nature réellement catalytique du système Pd/Cu utilisé par Fujiwara lors de réactions du même type.

Bibliographie

- 1 I. Moritani et Y. Fujiwara, *Synthesis*, (1973) 524.
Y. Fujiwara, I. Moritani, S. Danno, R. Asano et S. Teranishi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 7166.
- 2 A. Heumann et B. Waegell, *Nouv. J. Chim.*, 1 (1977) 275.
- 3 A.N. Kost et I.I. Grandberg, *J. Gen. Chem.*, (USSR) 29 (1959) 1069; R.M. Acheson et P.W. Poulter, *J. Chem. Soc.*, 2 (1960) 2138.
- 4 J. Reedijk, J.C.A. Windhorst, N.H.M. van Ham et W.L. Groeneveld, *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 111 (1971) 234.
- 5 W.G. Nigh dans W.S. Trahanovsky (Ed.), *Oxidation in Organic Chemistry B*, Academic Press, 1973, p. 1.