



ELSEVIER

# La réaction de Diels–Alder catalysée par les sels de bismuth (III)

Bernard Garrigues \*, Adyl Oussaid

*Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (ESA CNRS 5069), Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex, France*

Reçu le 6 Janvier 1999

## Abstract

We have studied the Diels–Alder reaction from the dienes (**1–3**) and dienophiles (**4–6**), catalyzed by bismuth triflate and bismuth chloride. We compared these two catalysts with  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ZnI}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  and  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$  respectively. With bismuth derivatives we noted no polymerisation, a better yield and a good selectivity in cycloadditions.

## Résumé

Nous avons étudié la réaction de Diels–Alder à partir des diènes **1–3** et des diénophiles **4–6**, catalysée par le triflate et le chlorure de bismuth (III). Nous avons comparé ces deux catalyseurs respectivement à  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ZnI}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ . Les dérivés du bismuth ont une activité catalytique plus grande que les autres catalyseurs pour les réactions de cycloaddition sans polymérisation des substrats. © 1999 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

*Keywords:* Diels–Alder; Bismuth(III) triflate; Bismuth(III) chloride

La richesse et le potentiel de la réaction de Diels–Alder ont incité les chimistes à rechercher des méthodes permettant d'augmenter d'une part la vitesse et le rendement, d'autre part la régio et la stéréo-sélectivité. Parmi ces méthodes on connaît les micro-ondes [1], les ultrasons [2], la pression [3], les réactions dans l'eau [4] et surtout les acides de Lewis [5a,5b]. Des réactions hétérogènes avec des argiles [5c] des zéolithes [5d],  $\text{ZnCl}_2$  ou  $\text{TiCl}_4$  supporté sur silice [5e,5f] se sont avérées très efficaces. Récemment, des travaux, en particulier de notre laboratoire, sur les dérivés de bismuth(III), ont rapporté leur activité catalytique en tant qu'acides de Lewis dans des réactions très variées telles que les réactions d'acylation de Friedel–Crafts [6], d'énoxysilanes [7], d'allylsilanes [8], les réactions d'aldolisation croisée et de Michael selon Mukaiyama [9] ou enfin dans le cas de la ène réaction [10]. Nous avons, dans un premier temps [11], comparé l'influence catalytique de dérivés de Bi(III), le triflate et le chlorure, à quatre catalyseurs:  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ ,  $[\text{Ti}(\text{Cp}^*)_2\text{H}_2\text{O}] (\text{OTf})_2$ ,  $\text{Yb}(\text{fod})_3$

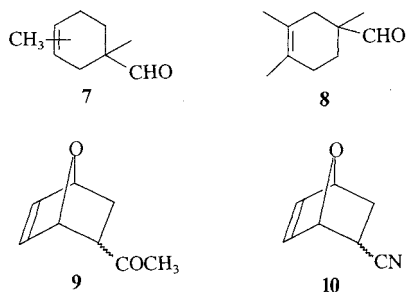
et  $\text{SmI}_2$ . Les travaux présentés maintenant concernent la comparaison de l'activité catalytique de  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  et  $\text{BiCl}_3$  à d'autres acides de Lewis couramment utilisés dans des réactions de Diels–Alder.

Nous avons utilisé comme diènes: l'isoprène **1**, le 2,3-diméthyl butadiène **2**, le furane **3** et comme diénophiles: la méthacroléine **4**, la méthyl vinyl cétone **5** et l'acrylonitrile **6**.

Nous avons en premier comparé dans le cas de la réaction entre **1** et **4**  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  et  $\text{BiCl}_3$  à  $\text{SnCl}_4$  [12]. Avec respectivement 1% et 10% mol de catalyseur, on obtient l'adduit **7** après 5h de réaction à 20°C avec des rendements respectifs de 71 et 93% (entrées 2 et 3, Tableau 1) alors qu'avec  $\text{SnCl}_4$ , le rendement est de 20%. D'autre part, la réaction conduit à une excellente régiochimie: le rapport entre les isomères 1,4 et 1,3 de l'adduit **7** est de 98/2 pour le triflate et 97/3 pour le chlorure. Dans la réaction entre **2** et **4** (entrées 5,6) l'adduit **8** recherché est obtenu après 3 h de réaction à 25°C que ce soit avec 1% de  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  ou 10% de  $\text{BiCl}_3$  avec un rendement supérieur à 50%. Il est à noter que (Entrée 4)  $\text{SnCl}_4$  [12] ne conduit pas au produit attendu.

\* Corresponding author.

$\text{SnCl}_4$  permet la formation de l'adduit **8** qui est ensuite isomérisé [12]. Nous avons ensuite comparé la réaction entre **3** et **5** (à  $-43^\circ$ ) avec  $\text{AlCl}_3$  [13],  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  et  $\text{BiCl}_3$ . On obtient des rendements comparables avec 3 fois moins de triflate ou de chlorure de Bi(III). L'adduit **9** est obtenu avec une sélectivité endo/exo respectivement de 43/57, 21/79 et 26/74 (Entrées 8–10).



Notons, que cette réaction en présence de  $\text{ZnI}_2$  conduit exclusivement à la formation de polymères [13] (Entrée 7).

Enfin, nous avons voulu comparer l'activité catalytique des dérivés du bismuth à celle de  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$  [14]. Avec le même pourcentage de catalyseur (4,2%) la réaction conduit après 9 jours d'agitation à  $20^\circ\text{C}$  à un rendement de 39% avec  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$  alors que dans les mêmes conditions expérimentales après seulement 5 h,

on obtient 76% d'adduit **10** avec le triflate et 61% avec  $\text{BiCl}_3$  (Entrées 11–13). Les rapports endo/exo sont respectivement de 39/61 et 43/57. Le protocole expérimental est identique à celui déjà décrit [11].

Nos résultats montrent l'excellente activité catalytique de  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  et de  $\text{BiCl}_3$  pour les réactions de Diels–Alder. L'absence de réactions de polymérisation des diènes et des diénoophiles, les faibles quantités de catalyseur nécessaires ainsi que la stabilité à l'air des dérivés du bismuth rendent leur utilisation intéressante.

## 1. Partie expérimentale

### 1.1. Mode opératoire type pour la réaction de Diels–Alder

Nous avons suivi le mode opératoire décrit dans la référence [12] (Entrée 2) (Composé **7**). Dans un ballon à double paroi thermostaté ( $20^\circ\text{C}$ ) on introduit 63mg ( $10^{-4}$  mol) de  $\text{Bi}(\text{OTf})_3$  et 0,7g ( $10^{-2}$  mol) de méthacroléine dans 5 ml de benzène. On laisse sous agitation 15 min. On rajoute ensuite, goutte à goutte, à l'aide d'une seringue 0,68g ( $10^{-2}$  mol) d'isoprène dans 1,5 ml de benzène. On laisse réagir sous agitation pendant 5 h. Le milieu réactionnel est ensuite traité par

Tableau 1

Entrée	Réaction	Catalyseur (mol%)	Conditions expérimentales <sup>a</sup>	Produit et Rdt <sup>b</sup> %
1	1+4	$\text{SnCl}_4$ (14)	$20^\circ\text{C}$ , 5h	<b>7</b> , 20 <sup>d,k</sup>
2	1+4	$\text{Bi}(\text{OTf})_3$ (1)	$20^\circ\text{C}$ , 5h	<b>7</b> , 71 <sup>l</sup>
3	1+4	$\text{BiCl}_3$ (10)	$20^\circ\text{C}$ , 5h	<b>7</b> , 93 <sup>m</sup>
4	2+4	$\text{SnCl}_4$ <sup>c</sup>	$25^\circ\text{C}$	<b>8</b> , 0 <sup>d</sup>
5	2+4	$\text{Bi}(\text{OTf})_3$ (1)	$25^\circ\text{C}$ , 3h	<b>8</b> , 58
6	2+4	$\text{BiCl}_3$ (10)	$25^\circ\text{C}$ , 3h	<b>8</b> , 57
7	3+5	$\text{ZnI}_2$ (33)	$40^\circ\text{C}$ , 48h	<b>9</b> , 0 <sup>d</sup>
8	3+5	$\text{AlCl}_3$ (15)	$-43^\circ\text{C}$ , 15 mn	<b>9</b> , 81 <sup>e</sup>
9	3+5	$\text{Bi}(\text{OTf})_3$ (5)	$-43^\circ\text{C}$ , 15 mn	<b>9</b> , 67 <sup>f</sup>
10	3+5	$\text{BiCl}_3$ (5)	$-43^\circ\text{C}$ , 15 mn	<b>9</b> , 83 <sup>g</sup>
11	3+6	$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ (4,2)	$20^\circ\text{C}$ , 9 jours	<b>10</b> , 39 <sup>d,h</sup>
12	3+6	$\text{Bi}(\text{OTf})_3$ (4,2)	$20^\circ\text{C}$ , 5h	<b>10</b> , 76 <sup>i</sup>
13	3+6	$\text{BiCl}_3$ (4,2)	$20^\circ\text{C}$ , 5h	<b>10</b> , 61 <sup>j</sup>

<sup>a</sup> Le solvant est  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sauf : Entrées 1 à 3 ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), Entrées 7 (sans solvant) Entrée 11 (furane) Entrées 12 et 13 ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ); concentration 1 M pour chaque réactif (Entrée 5, 6, 8, 9, 10, 12, 13); concentration 1,33 M pour chaque réactif (Entrées 1, 2, 3); concentration du diénoophile 6,6 M (Entrée 11); la concentration n'est pas précisée pour les Entrées 4 et 7.

<sup>b</sup> Rendement en produit isolé.

<sup>c</sup> % du catalyseur non précisé.

<sup>d</sup> Ref.: Entrée 1 [12], 4 [12], 7 [13], 11 [14]

<sup>e</sup> **9**: endo/exo = 43/57.

<sup>f</sup> **9**: endo/exo = 21/79.

<sup>g</sup> **9**: endo/exo = 26/74.

<sup>h</sup> **10**: endo/exo: % non précisé.

<sup>i</sup> **10**: endo/exo = 39/61.

<sup>j</sup> **10**: endo/exo = 43/57.

<sup>k</sup> **7**: isomère 1,4/1,3: % non précisé.

<sup>l</sup> **7**: isomère 1,4/1,3: 98/2.

<sup>m</sup> **7**: isomère 1,4/1,3: 97/3.

10 ml d'une solution saturée de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . On extrait la phase aqueuse avec du benzène. Les phases organiques sont rassemblées et séchées sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , les solvants éliminés sous pression réduite. Dans ce cas, le produit brut est obtenu sans autre purification avec un rendement de 71%. Son analyse en CPV présente 2 pics (isomères 1,4/1,3: 98/2) caractérisé par spectrographie de masse. La RMN  $^1\text{H}$  est identique à la littérature [12].

## Bibliographie

- [1] (a) B. Garrigues, C. Laporte, R. Laurent, A. Laporterie, J. Dubac. *Liebigs Ann.* 739 (1996). (b) B. Garrigues, R. Laurent, C. Laporte, A. Laporterie, J. Dubac. *Liebigs Ann.* 743 (1996) et réf. incluses.
- [2] T.P. Caulier, J. Reisse, *J. Org. Chem.* 61 (1996) 2547 et réf. incluses.
- [3] T. Butz, J. Sauer, *Tetrahedron Asym* 8 (1997) 703 et réf. incluses.
- [4] (a) S. Otto, F. Bertoincin, B.F. Engberts, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 7702. (b) G.K. Van der Wel, J.W. Wijnen, B.F. Engbert, *J. Org. Chem.* 61 (1996) 9001 et réf. incluses.
- [5] (a) Mc M.B. Ginnis, K. Vagle, J.F. Green, L.C. Tan, R. Palmer, J. Siler, R.M. Pagni, G.W. Kabalka, *J. Org. Chem.* 61 (1996) 3496. (b) D.K. Singh, J.B. Springer, P.A. Goodson, R.C. Corcoran, *J. Org. Chem.* 61 (1996) 1436 et réf. incluses. (c) P. Laszlo, J. Luchetti, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 4367. (d) Y.V. Narayana Murthi, C.N. Pillai, *Synth. Commun.* 21 (1991) 783. (e) J.M. Fraile, J.I. Garcia, J. Massam, J.A. Mayoral, E. Pires, *J. Mol. Catal. A.* 123 (1997) 43. (f) J.M. Fraile, J.I. Garcia, D. Garcia, J.A. Mayoral, E. Pires, *J. Org. Chem.* 61 (1996) 9479.
- [6] (a) J. Dubac, M. Labrouillère, A. Laporterie, J.R. Desmurs. *Eur. Pat. Appl.* (1996), EP 698, 593 (*Chem. Abstr.* 124 (1996). 31678y). (b) J.R. Desmurs, M. Labrouillère, J. Dubac, A. Laporterie, H. Gaspard, F. Metz, *Ind. Chem. Libr.* 8 (1996), (*The Roots of Organic Development*) 15. (c) J. Dubac, H. Gaspard, M. Labrouillère, A. Laporterie, J.R. Desmurs, French Patent 95.11250 (1995); PCT Intern. (1996) 01488.
- [7] C. Le Roux, S. Mandrou, J. Dubac, *Organometallics* 61 (1996) 3885.
- [8] C. Le Roux, J. Dubac, *Organometallics* 15 (1996) 4646.
- [9] (a) M. Wada, E. Takeichi, T. Matsumoto, *T. Bull. Chem. Soc. Jpn.* 69 (1991) 990. (b) C. Le Roux, H. Gaspard-Iloughmane, J. Dubac, *J. Org. Chem.* 58 (1993) 1835. (c) C. Le Roux, H. Gaspard-Iloughmane, J. Dubac, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 130 (1993) 832.
- [10] L. Peidro, C. Le Roux, A. Laporterie, J. Dubac, *J. Organomet. Chem.* 521 (1996) 397.
- [11] B. Garrigues, F. Gonzaga, H. Robert, J. Dubac, *J. Org. Chem.* 62 (1997) 4880.
- [12] J.E. Baldwin, M.J. Lusch, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 1923.
- [13] P. Laszlo, J. Lucchetti, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 4387.
- [14] J.A. Moore, E.M. Partain, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1105.