

*Journal of Organometallic Chemistry*, 94 (1975) 463–468  
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## CARBONATATION DE DIVERS ORGANOCUIVREUX

G. CAHIEZ et J.F. NORMANT

*Laboratoire de Chimie des Organoéléments, E.R.A. 31, Université Pierre et Marie Curie,  
4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)*

D. BERNARD

*Laboratoire de Synthèse Organique, E.R.A. 31, Université Pierre et Marie Curie,  
4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 5 février 1975)

### Summary

Various saturated,  $\alpha$ - or  $\beta$ - ethylenic, or arylc organocopper compounds have been carboxylated under conditions very similar to those used with vinyl-copper compounds. We discuss the positive influence of a catalytic amount of triethyl phosphite, whereas the use of a stoichiometric quantity, or the presence of metallic halides, decreases the yields of insertion. Carboxylic acids are obtained with excellent yields.

### Résumé

Divers organocuivreux saturés,  $\alpha$  ou  $\beta$  éthylénique ou arylique, ont été carbonatés dans des conditions très semblables à celles utilisées pour les organocuivreux vinyliques. Nous montrons l'influence positive d'une quantité catalytique de phosphite d'éthyle; alors qu'une quantité stoechiométrique de ce dernier, ou la présence d'halogénure métallique, conduit à de faibles rendements en insertion du gaz carbonique. Les acides carboxyliques ont été obtenus avec de bons rendements.

---

### Introduction

La carbonatation d'organocuivreux perfluorés [1,2] d'un complexe du méthylcuivre [3], et récemment, des fluorényl et phénylacétylure cuivreux [4] a été décrite. La préparation stéréospécifique d'acides  $\alpha$ -éthyléniques par carbonatation des vinylcuivres [5] nous avait permis de mettre en évidence, outre son intérêt en synthèse, quelques facteurs relatifs à son mécanisme. Il nous a paru intéressant de vérifier leur généralité en étudiant le comportement de divers

organocuvreux (alkyl, allyl, homoallyl et arylcuivre) vis à vis de l'anhydride carbonique.

## Résultats et discussion

### Carbonatation du *n*-butylcuivre

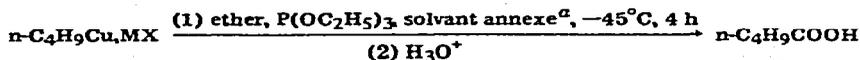
**Influence des sels.** L'organocuvreux est préparé par action d'un organolithien ou magnésien sur un halogénure cuivreux; les halogénures alcalins ou alcalinoterreux formés simultanément ont une influence importante. Lorsque ces sels sont précipités, l'absorption de gaz carbonique est rapide et exothermique: elle mène à un carboxylate cuivreux par insertion (essais 3 et 9). En présence de sels, l'effet exothermique dû à l'absorption est par contre beaucoup plus faible.

La formation initiale d'un complexe  $\text{RCu} \cdot \text{CO}_2$  est vraisemblable: il a été montré qu'un organoargentique pouvait se complexer [6] à l'anhydride carbonique, et que le chlorure de benzyle pouvait provoquer l'insertion de ce dernier dans un complexe analogue [2] pour engendrer un ester. Le rôle des sels, intervenant par leurs atomes d'halogène ( $\sigma$  donneurs), serait donc de ralentir la complexation de  $\text{CO}_2$  (également  $\sigma$  donneur). En effet, la présence de  $\text{MgBr}_2$  ou de  $\text{LiI}$  conduit à un rendement médiocre en acide (essais 1 et 10); le rendement peut être amélioré en augmentant le temps de réaction de 4 à 14 h (essais 1 et 2); et l'absence de sel permet d'obtenir un bon rendement en 4 h (essai 3).

Pour interpréter ces résultats, nous proposons l'existence des équilibres suivant, dans lesquels les sels interviennent dans différents complexes du cuivre(I): soit en occupant tous les sites nécessaires à la complexation de  $\text{CO}_2$  (complexe C), soit en défavorisant sa fixation, par effet  $\sigma$  donneur des halogènes (complexes A et B). Il est difficile d'établir la position des équilibres, mais leur existence est confirmée par le fait que le lavage à l'éther de l'organocuvreux (insoluble) permet l'élimination totale des sels. Leur précipitation, soit par complexation (2 ou 4 HMPT pour 1  $\text{MgBr}_2$ , ou 1 TMEDA pour 1  $\text{LiI}$ ), soit par addition d'un

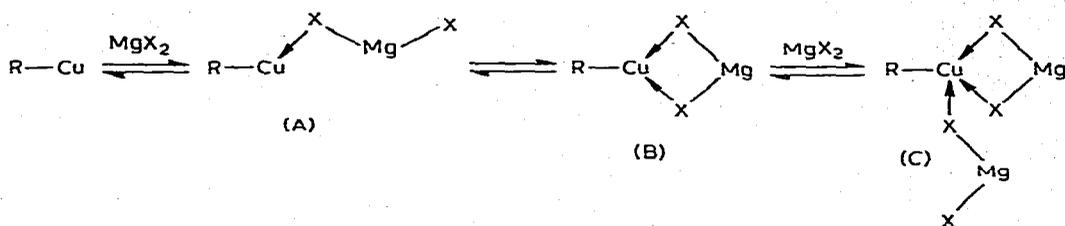
TABLEAU 1

INFLUENCE DES SELS ET DE LIGANDES SUR LA CARBONATATION DU BUTYLCUIVRE



Essai	MX	Solvant annexe	Ligande $\text{P(OEt)}_3$	Rdt. (%) en acide
1	$\text{MgBr}_2$	0	0	22
2	$\text{MgBr}_2$	0	0	69 <sup>c</sup>
3	$\text{MgBr}_2$	4 HMPT <sup>b</sup>	0	82
4	$\text{MgBr}_2$	4 HMPT	4	55
5	$\text{MgBr}_2$	4 HMPT	2	74
6	$\text{MgBr}_2$	4 HMPT	0.1	94
7	$\text{MgBr}_2$	THF <sup>d</sup>	0.1	88
8	$\text{MgBr}_2$	0	0.1	49
9	$\text{LiI}$	2 TMEDA <sup>b</sup>	0.1	83
10	$\text{LiI}$	0	0	26

<sup>a</sup> Utilisé pour précipiter MX. <sup>b</sup> HMPT = hexaméthylphosphotriamide, TMEDA = tetraméthyléthylène-diamine. <sup>c</sup> 14 h,  $-45^\circ\text{C}$ . <sup>d</sup>  $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF} = 1/1$ .



solvant (THF pour  $\text{MgBr}_2$ ) se traduit par une très nette augmentation des rendements en acide (essais 3, 7 et 9).

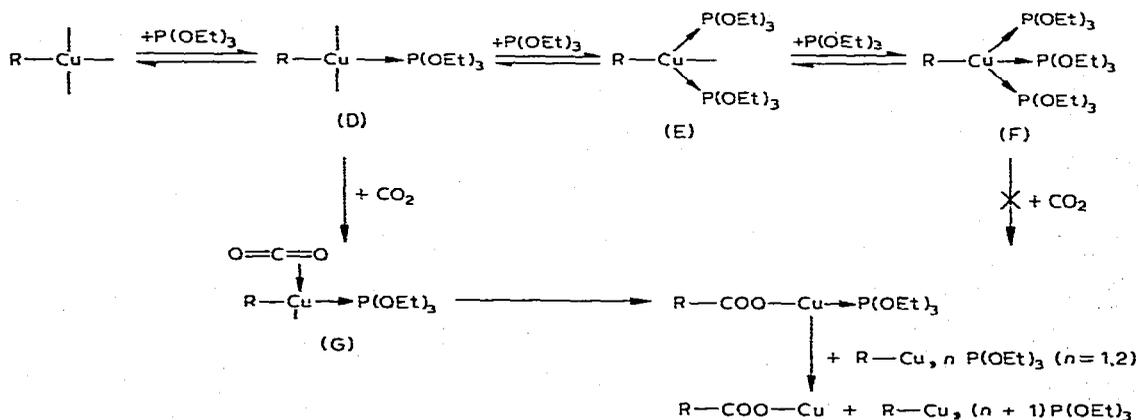
Rappelons que l'influence du HMPT ne résulte pas de sa polarité; nous avons vérifié, dans le cas des vinylcuivres [5], que la *N*-méthylpyrrolidone de polarité voisine ne peut le remplacer. De plus, l'addition de 2 équivalents de HMPT à un organocuvrique vinylique (soluble) préparé dans l'éther en présence de bromure de magnésium, engendre un précipité. Le filtrat est exempt de HMPT, celui-ci est donc entièrement engagé dans la complexation du sel de magnésium (on note également l'absence d'halogénure dans le filtrat).

**Influence des ligandes.** Nous avons proposé lors de l'étude de la carbonatation des vinylcuivres un mécanisme rendant compte du rôle des phosphites d'alkyle [5] (ligandes à caractère essentiellement accepteur).

Dans le cas des alkylcuivres, nous retrouvons un effet comparable. En l'absence de sel, la présence d'une quantité catalytique de phosphite (0.1 équivalent) permet d'atteindre un rendement pratiquement quantitatif (essai 6). Par contre, lorsque la quantité de phosphite augmente, le rendement de la carbonatation décroît de façon importante (essais 6, 5 et 4).

Le schéma 1, analogue à celui proposé dans le cas des vinylcuivres [5] rend compte de ces résultats. Au cours de la réaction le phosphite ( $\pi$  accepteur) favorise la formation de G. Cependant le rapport  $\text{P(OEt)}_3/\text{RCu}$  s'accroît progressivement jusqu'à la formation exclusive du complexe F qui ne peut conduire au carboxylate cuivreux\*. La quantité finale d'alkylcuivre bloqué est donc proportionnelle à la quantité de phosphite présente en début de réaction.

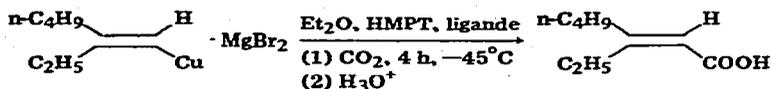
SCHEMA 1



\* On admet qu'il n'existe pas de ligande libre dans le milieu tant que l'ensemble des molécules d'alkylcuivre n'est pas complexé par 3 phosphites.

TABLEAU 2

INFLUENCE DE LIGANDES DONNEURS OU ACCEPTEURS SUR LA CARBONATATION D'UN VINYLUIVRE



Essai	HMPT	Ligande	Rdt. (%) en acide
11	4	0.1 P(OEt) <sub>3</sub>	95
12	4	1 P(OEt) <sub>3</sub>	60
13	4	0.1 (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N=C	61
14	4	1 (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N=C	10
15	0	1 MgBr <sub>2</sub> (non précipité)	traces

Pour vérifier le rôle d'un ligande  $\pi$  accepteur dans la complexation de CO<sub>2</sub>, nous avons effectué la carbonatation des vinylcuivres en présence d'un ligande  $\sigma$  donneur: le tétraméthyl-1,1 3,3 butyroiisonitrile. Nous avons constaté qu'une quantité catalytique d'isonitrile (essai 13) conduit à un rendement très inférieur à celui obtenu avec une quantité catalytique de phosphite (essai 11). De plus, la présence d'un équivalent d'isonitrile (essai 14) est presque aussi défavorable que la présence de bromure de magnésium en solution (essai 15).

La présence d'un ligande  $\sigma$  donneur (RNC) est donc nuisible vis à vis de la complexation ultérieure de CO<sub>2</sub>, ce qui implique pour ce dernier un caractère  $\sigma$  donneur prépondérant.

L'interprétation précédente relative à la carbonatation des alkyl- comme des vinylcuivres ne semble pas s'appliquer au cas des acétylures cuivreux pour lesquels Saegusa et al. [4] ont montré l'influence favorable d'un ligande  $\sigma$  donneur (RNC, PR<sub>3</sub>) et défavorable d'un ligande  $\pi$  accepteur [P(OR)<sub>3</sub>]. Il faut noter que les acétylures, stables, réagissent à +80°C (et non à -45°C).

L'influence des ligandes  $\sigma$  donneurs, selon ces auteurs, serait d'exalter le caractère carbanionique de l'acétylure. Cependant, nous avons observé que l'hexynure cuivreux en présence d'isonitrile ne se condense pas sur le benzaldéhyde, et d'autres hypothèses sont étudiées au Laboratoire.

### Application en synthèse

La carbonatation de divers organocuivreux dans les conditions définies précédemment [4 HMPT + 0.1 P(OEt)<sub>3</sub>] nous permet d'obtenir avec d'excellents rendements (de 90 à 95%) des acides aliphatiques linéaires  $\alpha$ -mono- ou bi-substitués et des acides aromatiques (essais 16-19). La carbonatation de structures allyliques ou homoallyliques est également possible. Ainsi, l'allylcuivre conduit à 94% de rendement en acide buten-3 oïque (essai 23). L'influence des sels (essai 20) et du phosphite (essais 21 et 22) est comparable à celle que nous avons observée avec le n-butylcuivre.

Le crotylcuivre\* fournit 90% d'acide résultant uniquement de l'attaque du pôle secondaire (essai 24).

\* Le crotylcuivre est vert et soluble dans l'éther.

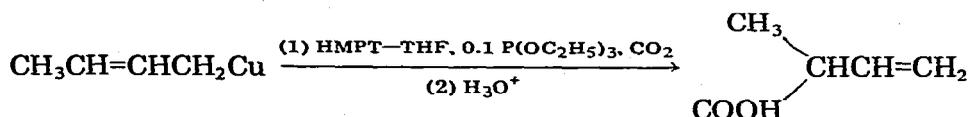
TABLEAU 3

## PREPARATION D'ACIDES PAR CARBONATATION D'ORGANOCUIVREUX

$$R-Cu, MgX_2 \xrightarrow[(1)CO_2, (2)H_3O^+]{Et_2O, \text{ ligande, HMPT}} RCOOH$$

Essai	R	MgX <sub>2</sub>	HMPT, cosolvant	Ligande P(OEt) <sub>3</sub>	Rdt. (%) en acide
16	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	MgBr <sub>2</sub>	4 HMPT	0.1	93.5
17	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	MgBr <sub>2</sub>	4 HMPT	0.1	90.5
18	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	MgClBr	THF <sup>b</sup> -4 HMPT	0.1	95
19	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	MgClBr	THF-4 HMPT	0.1	95
20	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	MgBr <sub>2</sub>	0	0	40
21	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	MgBr <sub>2</sub>	THF <sup>a</sup> -4 HMPT	0	79
22	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	MgBr <sub>2</sub>	THF <sup>a</sup> -4 HMPT	2	44
23	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	MgBr <sub>2</sub>	THF <sup>a</sup> -4 HMPT	0.1	94
24	CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>2</sub>	MgBr <sub>2</sub>	THF <sup>a</sup> -4 HMPT	0.1	90 <sup>c</sup>
25	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	MgBr <sub>2</sub>	THF <sup>a</sup> -4 HMPT	0.1	92
26	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	MgBr <sub>2</sub>	THF <sup>a</sup> -4 HMPT	2	44

<sup>a</sup> Le THF est utilisé pour obtenir une suspension du précipité HMPT · MgBr<sub>2</sub>. <sup>b</sup> Le t-butylcuivre est préparé dans le THF afin de faciliter la réaction d'échange à -70°C. <sup>c</sup> Acide méthyl-2-buten-3-oïque.



Enfin, le méthyl-4 pentène-3 yl cuivre (essai 25) conduit également à un excellent rendement en acide méthyl-5 hexen-4 oïque. Il faut remarquer (essais 22 et 26) que la carbonatation de ces organocuiivreux allyliques et homoallyliques en présence de 2 équivalents de phosphite donne des rendements analogues à ceux que l'on obtient en présence de 3 équivalents de phosphite à partir d'un alkylcuivre saturé: ce fait semble indiquer que la liaison C=C intervient comme ligande dans les deux premières structures.

### Conclusion

En présence de HMPT, et d'une quantité catalytique de triéthylphosphite, divers organocuiivreux saturés (primaires, secondaires et tertiaires), α ou β éthyléniques ou aromatiques sont carbonatés avec des rendements quasi quantitatifs.

L'influence défavorable d'halogénures de lithium ou de magnésium, ainsi que d'un excès de phosphite est interprétée en considérant l'aspect σ donneur de l'anhydride carbonique comme prépondérant lors de sa coordination au cuivre; la mise en évidence des équilibres proposés, entre un alkylcuivre et 1, 2 ou 3 équivalents de phosphite permettrait de rendre compte définitivement du mécanisme. Malheureusement, les signaux obtenus en RMN de <sup>31</sup>P ne montrent qu'une position moyenne des coordinats dans ces équilibres.

### Partie expérimentale

Les rendements indiqués correspondent à l'acide isolé et pur.

### Mode opératoire général

A 50 mmol d'une suspension d'organocuvireux dans 100 ml d'éther sous atmosphère d'azote, on ajoute à  $-45^{\circ}\text{C}$ \* 5 mmol de triéthylphosphite et 40 ml (4 équiv.) de HMPT\*\* et on maintient l'agitation 30 min. Un courant de gaz carbonique sec est alors passé à la surface du milieu réactionnel. (L'absorption exothermique se traduit par une élévation de température de 10 à  $15^{\circ}\text{C}$ .) On maintient la température à  $-45^{\circ}\text{C}$ \* 4 h puis on laisse revenir en  $1\frac{1}{2}$  h à température ambiante. On hydrolyse ensuite à  $-20^{\circ}\text{C}$  avec 70 ml d'HCl 5N, extrait avec 80 ml de pentane, lave 2 fois à HCl 5N et une fois à l'eau puis sèche sur  $\text{MgSO}_4$ . Le produit est isolé par distillation.

Les acides obtenus ont été identifiés par comparaison à des échantillons authentiques hormis les deux suivants:

*Acide méthyl-2 butène-3 oïque (essai 24)*. Rdt. 90%; Eb  $74.5^{\circ}\text{C}/12$  Torr;  $n_{\text{D}}^{20}$  1.4230; IR:  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1710,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  1640,  $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{H})$  990-920  $\text{cm}^{-1}$ ; RMN (100 MHz,  $\text{CCl}_4$ , TMS):  $\delta$  1.27 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.11 (d de q, 1H,  $-\text{CH}-$ ), 5.90 (m, 1H,  $-\text{CH}=\text{}$ ), 5.12 (m, 2H,  $\text{CH}_2=\text{}$ ), 12.23 ppm (s, 1H, COOH),  $J(\text{CH}_3-\text{CH})$  7 Hz.

*Acide méthyl-5 hexène-4 oïque (essai 25)*. Rdt. 92%; Eb  $114^{\circ}\text{C}/12$  Torr;  $n_{\text{D}}^{22}$  1.4438; IR:  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1710,  $\nu(\text{C}=\text{C}-\text{H})$  825  $\text{cm}^{-1}$ ; RMN (100 MHz,  $\text{CCl}_4$ , TMS):  $\delta$  1.64 et 1.69 (2s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.3 (m, 4H,  $(\text{CH}_2)_2$ ), 5.07 (m, 1H,  $-\text{CH}=\text{}$ ), 12.03 ppm (s, 1H, COOH).

### Bibliographie

- 1 R.J. de Pasquale et C.T. Tamborski, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 1736.
- 2 G. Dubot, D. Mansuy, S. Lecolier et J.F. Normant, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) C105.
- 3 A. Miyashita et A. Yamamoto, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) C57.
- 4 T. Tsuda, K. Ueda et T. Saegusa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 380.
- 5 J.F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit et J. Villieras, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) C53; 77 (1974) 281.
- 6 C.D.M. Beverwijk et G.J.M. Van der Kerk, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) C59.

\* Sauf pour R = cyclohexyle ( $-55^{\circ}\text{C}$ ), phényle ( $0^{\circ}\text{C}$ ), t-butyle ( $-70^{\circ}\text{C}$ ): échange en présence de 50%  $\text{Et}_2\text{O}$  + 50% THF pour ce dernier.

\*\* On ajoute du THF pour éviter la solidification en bloc du HMPT à basse température.