

CHIMIE ORGANOMETALLIQUE

VIII *. REACTION DES ORGANOCUPRATES AVEC LES ACETATES ALLYLIQUES. EXISTENCE PROBABLE DE COMPLEXES π -ALLYLIQUES DU CUIVRE

J. LEVISALLES, M. RUDLER-CHAUVIN et H. RUDLER *

Laboratoire de Chimie Organique, Tour 44-45, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05 (France)
(Reçu le 4 mars 1977)

Summary

The differences observed in the reactions of the compounds (MeCuX)Li (X = CH₃, CN, SPh) with the same allyl acetate have led to a mechanism for the substitution reaction. In this, π -allylic copper complexes are probably formed.

Résumé

Les résultats observés dans la réaction d'une série de cuprates (MeCuX)Li (X = CH₃, CH, SPh) sur une même acétate allylique, permettent d'écrire un mécanisme de la réaction de substitution dans lequel la formation de complexes π -allyliques du cuivre est probable.

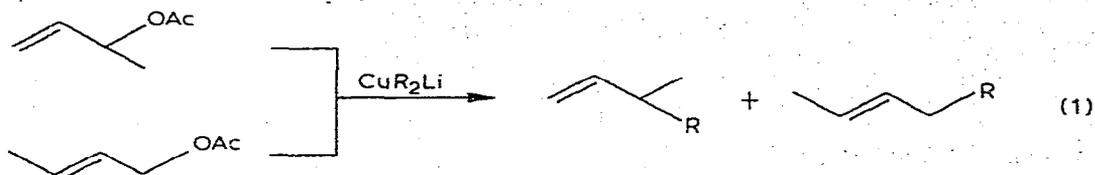
Introduction

Les réactions des organocuprates avec les halogénures, les cétones α,β insaturées et les composés allyliques ont fait l'objet de nombreuses études, en raison de leur importance en synthèse [1]. Le mécanisme de ces réactions a été étudié par plusieurs auteurs [2] mais les conclusions de leurs travaux divergent sur de nombreux points.

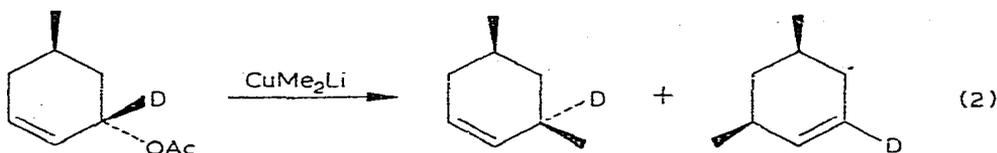
Dans le présent mémoire, nous nous proposons de décrire l'action des organocuprates sur les acétates allyliques. Cette réaction a été découverte par Crabbe dès 1969 [4] et étudiée par Siddall [5] et ses collaborateurs. Ces derniers auteurs proposaient un mécanisme radicalaire pour expliquer le fait que les

* Pour partie VII voir réf. 1.

acétates d'allyle α ou β substitués conduisent au même mélange d'hydrocarbures (éq. 1).



Goering et Singleton [6] ont prouvé que les deux positions du système allylique sont à peu près équivalentes dans la réaction de substitution, et que cette substitution se fait avec inversion au niveau du carbone portant le groupement acétoxy (éq. 2).



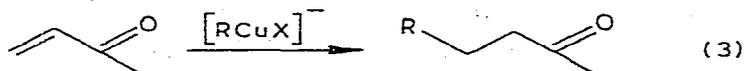
Les auteurs en déduisent que la réaction passe soit par l'intermédiaire d'un radical allylique, soit par l'intermédiaire d'un complexe π -allylique du cuivre. Afin d'avoir une idée sur la façon dont la réaction se passe, il existe plusieurs voies d'approche:

— soit étudier la réaction sur les divers isomères d'un acétate d'allyle α ou γ substitué [7]. C'est ce qui a été fait récemment par Goering et de façon différente dans le présent travail.

— soit étudier la réaction sur un même substrat, mais en modifiant le réactif. C'est ce qui a aussi été fait dans la présente étude.

On sait en effet, que les cuprates de formule générale $(\text{RCuX})^-$ peuvent être modifiés ($\text{X} = \text{R}$, $\text{X} = \text{SPh}$, $\text{X} = \text{CN}$) tout en donnant la même réaction d'alkylation [8].

Dans tous ces réactifs, le groupement X ne semble pas participer directement à la réaction, seul R est transféré pour donner naissance au composé alkylé. L'exemple de l'alkylation en β d'une cétone α, β éthylénique est typique (éq. 3).



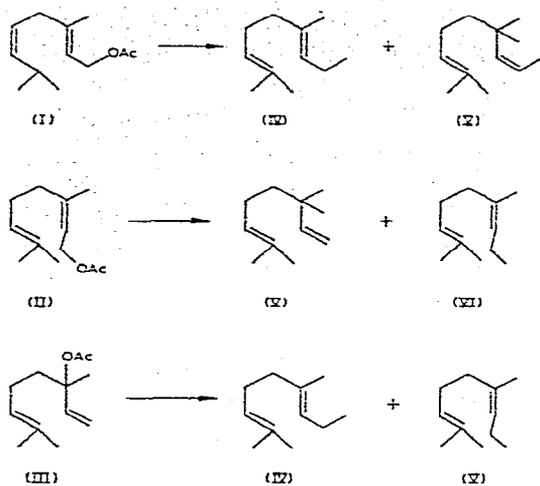
($\text{X} = \text{R}, \text{SPh}, \text{CN}$)

Nous avons donc choisi de faire varier X dans $(\text{RCuX})^-$ et d'étudier le comportement de ces différents réactifs vis-à-vis d'un même acétate allylique.

Résultats

Les substrats que nous avons étudiés sont l'acétate de géranyle I et l'acétate de néryle II qui ne diffèrent que par la stéréochimie de la double liaison.

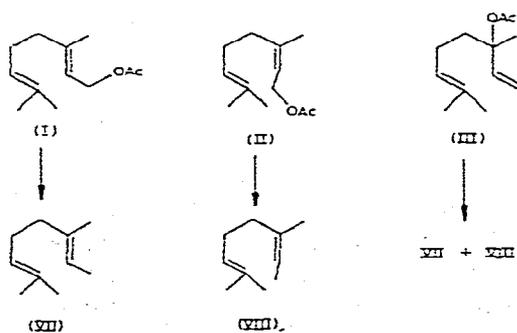
TABLEAU 1



		IV	V	VI
I,	X = CH ₃	>95%	0	0
I,	X = CN	0	>95%	0
I,	X = SPh	25%	75%	0
II,	X = CH ₃	0	0	>95%
II,	X = CN	0	>95%	0
III,	X = CH ₃	60%	0	40%
III,	X = CN	54%	0	46%
III,	X = SPh	55%	0	45%

Les résultats rassemblés dans le Tableau 1 peuvent se résumer ainsi: (1) Dans le cas des cuprates symétriques R = X = CH₃, la substitution se fait avec rétention de la stéréochimie de la double liaison (S_N2). (2) Dans le cas où X

TABLEAU 2



	VII	VIII
I	90	10
II	10	90
III	64%	29%

= CN, $RXCuCN$ semble réagir sur la double liaison (S_N2). (3) Dans le cas où $X = SPh$, les deux types de réactions (S_N2 et S_N2') sont observés. (4) Enfin dans le cas de l'acétate III, on observe dans tous les cas une attaque sur la double liaison (S_N2) avec formation des deux oléfines isomères au niveau de la double liaison.

Nous avons soumis les mêmes acétates allyliques à la réaction du lithium dans l'éthylamine [9], les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2.

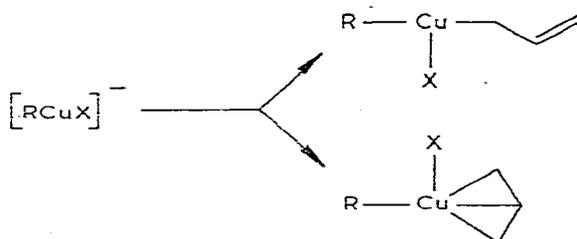
On constate que I et II donnent naissance chacun à un seul produit, respectivement VII et VIII, ne diffèrent que par la stéréochimie de la double liaison. Par contre III fournit à nouveau un mélange de deux hydrocarbures VII et VIII.

Discussion

Les résultats du Tableau 1, et notamment le fait que la stéréochimie de la double liaison ne soit pas modifiée, peuvent faire supposer que le mécanisme n'est pas radicalaire.

Cependant, les résultats du Tableau 2 montrent que dans une réaction de transferts rapides d'électrons, la stéréochimie de la double liaison peut être conservée.

Par contre, le fait que le seul changement de ligand autour du métal puisse modifier le cours de la réaction, implique que le métal participe directement à la réaction de transfert du groupement alkyle. Ceci peut suggérer la formation intermédiaire d'un composé organométallique dans lequel le cuivre est lié soit à l'atome de carbone du substrat (complexe σ) soit à la double liaison et au carbone qui portait le groupement acétoxy (complexe π -allylique).

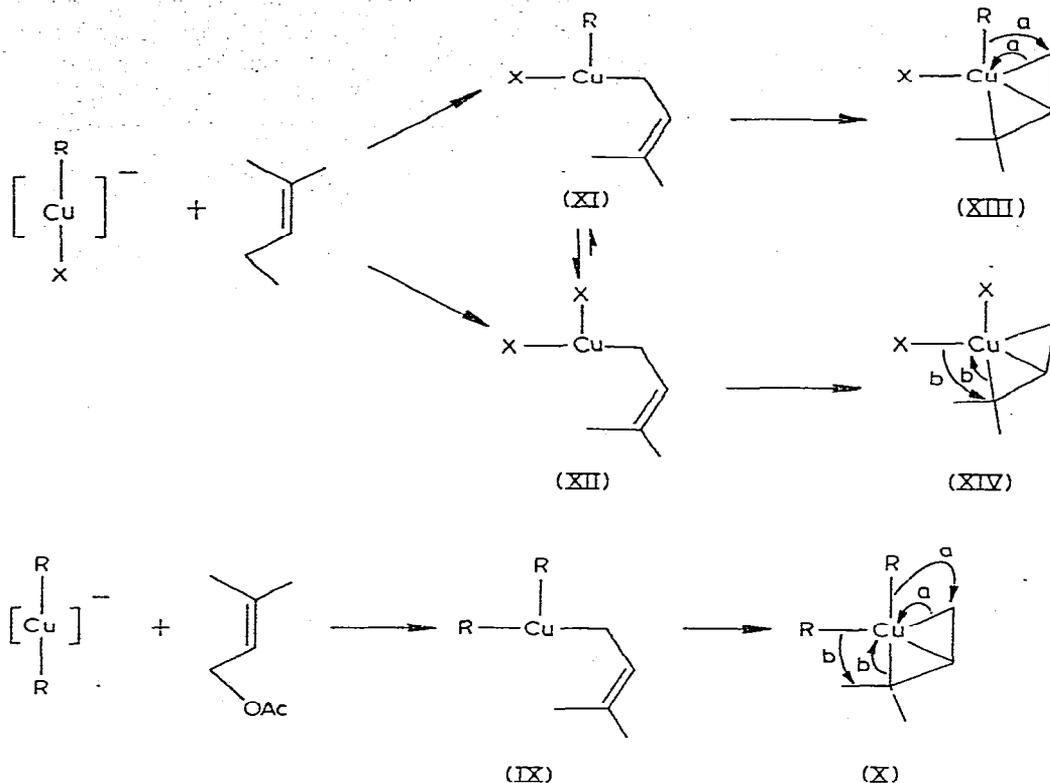


Le fait que dans l'acétate cyclohexényle, les deux positions deviennent symétriques [6], milite plutôt en faveur du complexe π -allylique. Les acétates I et II peuvent fournir chacun un complexe π -allylique, l'un *anti*, l'autre *syn*, tandis que III peut conduire au mélange des deux complexes *anti* et *syn*.

Une migration *cis* du groupement R dans le complexe conduirait au produit IV à partir de I et à partir de II, tandis que III fournirait un mélange de IV et VI. C'est ce que l'on observe effectivement. Il reste à expliquer la différence de comportement entre R_2CuLi et $RXCuLi$.

Le cuprate $(RCuX)^-$ peut donner, par une réaction de substitution, un complexe σ -allylique dans lequel le cuivre est dans le degré d'oxydation III, donc d^8 . Les complexes de configuration électronique d^8 possèdent en général une géométrie plan carré. Pour le cuivre ceci a pu être vérifié dans les rares cas où ce métal se trouve effectivement dans le degré d'oxydation III [12,13]. Cette hypothèse a d'ailleurs été également utilisée par Johnson [3]. Le complexe σ -

allylique pourra se transformer ensuite en complexe π -allylique et on observera les réactions suivantes:



processus a : S_N2 ; processus b $S_N'2$

— dans le cas de $(\text{R}_2\text{Cu})^-$, formation de IX puis de X qui par une migration *cis* conduira aux deux oléfines (S_N2 ou $S_N'2$), le complexe π -allylique étant symétrique seules les contraintes stériques pourront modifier le rapport des deux produits.

— dans le cas $(\text{RCuX})^-$, il peut se former deux complexes σ -allyliques stéréoisomères XI et XII.

Si on admet, comme l'a montré Kochi [10] dans le cas des dérivés de l'or (III), que XII est moins stable que XI par suite de l'effet *trans*, alors cette réaction conduira essentiellement à XIV, donc au produit résultant d'une substitution S_N2 . Mais là encore les contraintes stériques peuvent jouer un rôle important.

En conclusion, il apparaît que le processus traditionnel le plus en accord avec les résultats de ce travail et avec les résultats des travaux antérieurs, soit le suivant:

— une réaction de substitution du groupement acétoxy par le cuprate avec inversion conduirait à un complexe σ -allylique, qui lui-même se transformerait en complexe π -allylique;

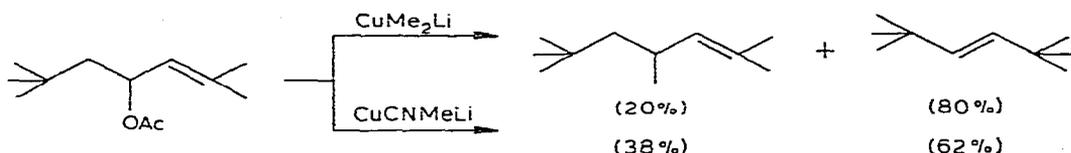
— une migration *cis* d'un groupement alkyle donnerait l'oléfine substituée.

Remarques

(1) La formation de $(\text{MeCuCN})\text{Li}$ à partir de CuCN et MeLi a pu être mise en évidence par RMN [11]. Les déplacements chimiques du méthyle de CuCNMeLi est différent de celui de Me_2CuLi et MeLi . MeCuCNLi , traité par MeLi conduit à son tour à CuMe_2Li . Ceci a été confirmé par voie chimique: en effet, CuCN traité par deux équivalents de MeLi , puis par l'acétate I, fournit l'hydrocarbure IV.

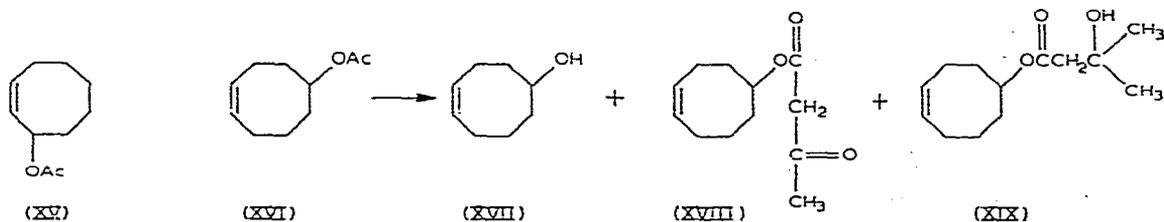
(2) CuMe , associé à PhCH_2NH_2 réagit avec I pour donner V. Dans cette réaction, des traces de PhCN et de $\text{Ph}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ ont été observées. Ceci pourrait être un indice en faveur de la présence de Cu(III) , oxydant énergétique.

(3) Nous avons repris l'étude d'un substrat utilisé par Siddall et coll.



La distribution des deux produits n'est pas la même suivant que l'on utilise CH_3CuLi ou CH_3CuCNLi .

(4) Dans le cas où l'acétate est peu réactif (par exemple XV) ou dans le cas où il n'est pas allylique (par exemple XVI), on observe une réaction de Claisen entre deux molécules de XVI avec formation d'un β -cétol XVIII qui est lui-même méthylé pour donner XIX.



Partie expérimentale

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur un appareil JEOL C6G-HL et les spectres infra-rouge sur un appareil Beckman IR-10. Les différents cuprates ont été préparés selon les méthodes décrites dans la littérature [2].

Acétate de géranyle + CuMe_2Li

A une suspension de CuI (1.9 g, 10^{-2} mol) dans l'éther anhydre (30 ml), on ajoute deux équivalents d'une solution 0.8 M de MeLi dans l'éther. La solution ainsi obtenue est maintenue à -10°C , on y ajoute de l'acétate de géranyle (1 g, 0.5×10^{-2} mol) et agite pendant 5 h. On traite à froid, par une solution de NH_4Cl dans l'eau, et extrait à l'éther.

On filtre le résidu sur gel de silice et isole ainsi un hydrocarbure (550 mg)

dont la pureté est vérifiée par CPV (colonne SE 30 10% Chromosorb GAW DMCS 80/100 3M). (Trouvé: C, 86.6; H, 13.2. $C_{11}H_{20}$ calc.: C, 86.7; H, 13.30%.) RMN (CCl_4): 3 H à 0.93 ppm (t); 9 H à 1.60 ppm (d); 2 H à 5.05 (t).

Acétate de néryle + Me_2CuLi

Même mode opératoire. (Trouvé: C, 86.45; H, 13.34. $C_{11}H_{20}$ calc.: C, 86.70, H, 13.30%.) RMN (CCl_4): 3 H à 0.93 ppm (t); 9 H à 1.60 ppm (d); 2 H à 5.05 (t).

Acétate de linalyle + Me_2CuLi

Même mode opératoire que précédemment. On isole un mélange des deux produits précédents.

Acétate de géranyle (I) + $CuCNMeLi$

A une suspension de $CuCN$ (3.8 g, 4×10^{-2} mol) dans l'éther anhydre (60 ml) on ajoute un équivalent d'une solution de $MeLi$ (1.2 M) dans l'éther.

A la solution limpide ainsi obtenue, à $0^\circ C$, on ajoute l'acétate de géranyle (2.5 g, 1.5×10^{-2} mol) et agite à cette température pendant 24 h. Après extraction et filtration sur gel de silice, on isole un hydrocarbure (1.3 g), dont le temps de rétention en CPV est différent de celui de IV et de VI. (Trouvé: C, 86.20; H, 13.4. $C_{11}H_{20}$ calc.: C, 86.70; H, 13.30%.) RMN ($CDCl_3$): 6 H à 0.975 ppm (s); 6 H à 1.60 (d); 4 H à 4.8 ppm (m). IR (CCl_4): 3080, 1650, 910 cm^{-1} .

Acétate de gényle II + $CuCNMeLi$

Même mode opératoire que précédemment.

Acétate de linalyle III + $CuCNMeLi$

Même mode opératoire. On isole un mélange des deux hydrocarbures.

Acétate de géranyle + $MeLi/PhCH_2NH_2$

A une suspension de CuI (3.8 g, 2×10^{-2} mol) dans l'éther anhydre (60 ml) on ajoute un équivalent de $MeLi$ (solution 1.2 M) dans Et_2O . A la suspension jaune de $MeCu$ ainsi obtenue, on ajoute $PhCH_2NH_2$ (6 ml) et l'acétate de géranyle (3.4 g) et agite à température ambiante pendant 3 jours. On extrait et filtre sur gel de silice et isole ainsi un hydrocarbure (950 mg) qui est identifié au produit V obtenu précédemment par ses temps de rétention en CPV et son spectre de RMN.

Acétate de géranyle I + $CuSPhMeLi$

$CuSPhMeLi$ est préparé selon [8] à partir de CuI (1.9 g, 10^{-2} mol) $PhSLi$ et un équivalent de $MeLi$.

A ce réactif, maintenu à $-20^\circ C$, on ajoute l'acétate de géranyle (1 g, 0.5×10^{-2} mol) et laisse réagir une nuit. On extrait de la façon habituelle et isole, après filtration sur gel de silice un mélange d'hydrocarbures (560 mg) qui sont identifiés aux produits isolés précédemment, par CPV.

Acétate de géranyle + $Li/EtNH_2$

A une solution d'acétate de géranyle (2 g) dans $EtNH_2$ anhydre (60 ml) et

Et₂O (20 ml) maintenue à 0° C, on ajoute Li (1 g) en petits morceaux. On agite jusqu'à ce que la coloration soit bleue. Après 15 min, on hydrolyse par NH₄Cl/H₂O puis extrait et filtre sur gel de silice. On obtient un hydrocarbure (1.1 g). (Trouvé: C, 86.70; H, 13.34. C₁₀H₁₈ calc.: C, 86.80; H, 13.20%.) RMN (CCl₄): 12 H à 1.58 ppm (m); 4 H à 2.00 ppm (m); 2 H à 5.1 ppm (m).

Acétate de néryle + Li/EtNH₂

Même mode opératoire. Hydrocarbure. (Trouvé: C, 86.83; H, 13.03. C₁₀H₁₈ calc.: C, 86.80; H, 13.20%.) RMN (CCl₄): 12 H à 1.58 ppm (m); 4 H à 2.00 ppm (m); 2 H à 5.1 ppm (m).

Acétate de linalyle + Li/EtNH₂

Même méthode opératoire. On isole après filtration sur gel de silice, un mélange mélange de deux hydrocarbures qui sont identifiés aux deux hydrocarbures obtenus dans les réactions précédentes par CPV.

Acétate XVI + CuMe₂Li

A une suspension de CuI (3.8 g, 2 × 10⁻² mol) dans l'éther (60 ml), on ajoute deux équivalents de MeLi (solution 1.4 M) dans l'éther. A la solution limpide ainsi obtenue, on ajoute l'acétate XVI (3.4 g, 2 × 10⁻² mol) dans l'éther (20 ml) et laisse réagir pendant 24 heures, à température ordinaire, puis on extrait. Par chromatographie sur gel de silice on isole successivement l'acétate XVI de départ (1.5 g) puis le β-cétoester XVIII (800 mg) [(Trouvé: C, 68.45; H, 8.57. C₁₂H₁₈O₃ calc.: C, 68.57; H, 8.63%.) RMN (CCl₄): 3 H à 2.2 ppm (s); 2 H à 3.25 ppm (s); 1 H à 4.8 ppm (m); 2 H à 5.6 ppm (m). IR (CCl₄): 1720, 1740, 1645 cm⁻¹], puis l'alcool XIX (230 mg) [(Trouvé: C, 68.79; H, 9.94. C₁₃H₂₂O₃ calc.: C, 68.99; H, 9.80%.) RMN (CCl₄): 6 H à 1.1 ppm (s); 6 H à 1.7 ppm (m); 4 H à 2.2 ppm; 2 H à 2.35 ppm (s); 1 H à 4.8 ppm (m); 2 H à 5.6 ppm (m), IR (CCl₄): 3500, 1615 cm⁻¹] et enfin l'alcool XVII qui est identifié à un échantillon authentique.

Bibliographie

1. H. Rudler et M. Rudler-Chauvin, *J. Organometal. Chem.*, 134 (1977) 115.
2. J.F. Normant, *Synthesis* (1972) 63; G.H. Posner, *Org. React.* 19 (1972) 1; G.H. Posner, *Org. React.*, 22 (1975) 253.
3. J.P. Coliman, S.R. Winter et D.R. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1970) 1788; J.K. Kochi, A. Bemis et C.J. Jenkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4616; H.O. House et M.J. Umen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5495; E.J. Corey et I. Kuwajima, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 395; R.W. Herr, D.M. Wieland et C.R. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3813; C.R. Johnson et G.A. Dutra, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7783.
4. P. Rona, L. Tökes, J. Tremble et P. Crabbe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1969) 43.
5. R.J. Anderson, C.A. Henrick et J.B. Siddall, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 735.
6. H.L. Goering et V.D. Singleton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 7854.
7. H. Felkin et G. Swierczewski, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 1433.
8. G.H. Posner, C.E. Whitten et J.J. Sterling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7788; J.P. Gorlier, L. Hamon, J. Levisalles et J. Wagnon, *J. Chem. Soc.*, (1957) 1969.
9. A.S. Hallsworth, H.B. Henbest et T.I. Wrigley, *J. Chem. Soc.*, (1957) 1969.
10. S. Komiya et J.K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 7599.
11. L. Hamon, *Communication personnelle*.
12. D.A. Owen et M.F. Hanthorne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3194.
13. P.T. Beurskens, J.A. Cras et J.J. Steggerda, *Inorg. Chem.*, 79 (1968) 810.