

INFLUENCE DE CERTAINS LIGANDES SUR LE PROCESSUS D'ADDITION DE CUPRATES LITHIQUES OU MAGNESIENS

C. JALLABERT, H. RIVIERE et P.W. TANG*

Groupe de Recherches n° 12, C.N.R.S., 2 Rue H. Dunant, 94320, Thiais (France)

(Reçu le 25 avril 1975)

Summary

Tetracyanoethylene decreases the rate of 1,4 addition of magnesium diphenylcuprate to 1-mesityl-3-methyl-2-butenone but decomposes the lithium diphenylcuprate, while triphenylphosphine (TPP) increases the rate of 1,4 addition of lithium diphenylcuprate but decomposes magnesium organocuprates giving Grignard reagents and a new complex $\text{CuX}(\text{TPP})_3$. For a cuprate obtained from 2 RMgX' and CuX'' , the halogen X, present in the $\text{CuX}(\text{TPP})_3$ complex, is the softer of X' or X'' .

Résumé

Le tétracyanoéthylène ralentit la vitesse d'addition 1,4 des cuprates magnésiens sur la mésityl-1-méthyl-3 butène-2 one et détruit les cuprates lithiques. La triphénylphosphine accélère la vitesse d'addition 1,4 des cuprates lithiques, mais décomplexe les cuprates magnésiens en réactifs de Grignard d'une part et en un nouveau complexe $\text{CuX}(\text{TPP})_3$ d'autre part. Pour un cuprate obtenu à partir de 2 RMgX' et CuX'' , l'halogène présent dans le complexe $\text{CuX}(\text{TPP})_3$ est celui, de X' ou de X'' , qui possède le caractère le plus mou.

Dans ce travail, afin d'étayer le mécanisme précédemment proposé pour l'addition 1,4, des cuprates magnésiens ou lithiques sur des cétones α -éthyléniques [1], nous avons examiné l'influence de quelques ligandes sur le cours de la réaction.

Il est, en effet, bien connu dans la chimie de coordination que des propriétés telles que solubilité, stabilité, stéréochimie et réactivité, des complexes de métaux de transition sont dépendantes de la nature des ligandes qui leur sont associés [2 à 5]. Dans la chimie des composés du cuivre, les composés organo-

* Ce travail recouvre en partie la thèse de doctorat d'Etat de P.W. Tang, n° C.N.R.S.: AO 10199.

TABLEAU 1

ADDITION DE CUPRATES, EN PRESENCE DE LIGANDES, SUR LA CETONE I (temps de réaction avant acétylation: 5 min à 0°C)

Ph ₂ CuM	Ligande	n (ligande/cuprate)	III _Z /III _E	Remarques
M = MgBr	Néant		95/5	add. 1,4 totale
M = MgBr	TCNE	1 ou 2	95/5	add. 1,4 totale
M = MgBr	TPP	1	95/5	add. 1,4 >> add. 1,2(15%)
M = MgBr	TPP	2	95/5	add. 1,2 > add. 1,4
M = MgBr	TPP	3		add. 1,2 unique
M = Li	Néant		38/62	add. 1,4 totale
M = Li	TCNE	1 ou 2		pas d'addition
M = Li	TPP	1	38/62	add. 1,4 totale
M = Li	TPP	2	38/62	add. 1,4 totale
M = Li	TPP	3	38/62	add. 1,4 totale

cuivreux, par exemple, sont stabilisés et solubilisés par suite de la complexation avec des ligandes tels que P(OR)₃, PR₃, PAr₃, SR₂, etc. [6 à 10].

Pour effectuer cette étude, nous avons choisi deux ligandes de propriétés différentes:

Le tétracyanoéthylène (TCNE). Excellent π accepteur [11 à 15], il pouvait à priori, entrer en compétition avec la cétone α -éthylénique pour complexer le cuprate, ce qui devait se traduire par une diminution de la vitesse globale de la réaction.

La triphénylphosphine (TPP). Elle pouvait jouer à la fois le rôle de σ donneur et de π accepteur [8,16,17]. Ce ligande était donc susceptible d'intervenir sur l'isomérisation des intermédiaires supposés: complexes π allyliques *syn* et *anti* ou énolates cuprométalliques *Z* et *E* par stabilisation préférentielle de l'un d'entre eux et donc modifier la proportion finale des énolates *Z/E* piégés par acétylation.

Les deux cétones α -éthyléniques choisies sont: la méthyl-4 pentène-3 one-2

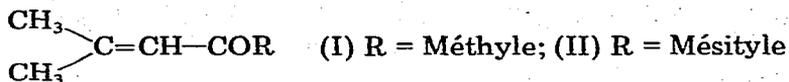
TABLEAU 2

ADDITION DE CUPRATES, EN PRESENCE DE LIGANDES, SUR LA CETONE II

Ph ₂ CuM	Ligande	n (ligande/cuprate)	IV _Z /IV _E	Remarques
M = MgBr	Néant		54/46	5 min à 0°C, add. 1,4 totale
M = MgBr	TCNE	1 ou 2	54/46	5 min à 0°C add. 1,4 traces
M = MgBr	TCNE	1 ou 2	54/46	1 h à 0°C add. 1,4 ca. 75%
M = MgBr	TCNE	1 ou 2	54/46	2 h à 0°C add. 1,4 totale
M = MgBr	TPP	1	70/30	5 min à 0°C add. 1,4 totale
M = MgBr	TPP	2	98/2	5 min à 0°C add. 1,4 totale
M = MgBr	TPP	3	100	5 min à 0°C add. 1,4 totale
M = Li	Néant		75/25	1 h à 0°C add. 1,4 5% ^a
M = Li	TCNE			pas d'addition
M = Li	TPP	1	79/21	1 h à 0°C add. 1,4 totale
M = Li	TPP	2	79/21	1 h à 0°C add. 1,4 totale
M = Li	TPP	3	79/21	1 h à 0°C add. 1,4 totale

^a Pour que l'addition 1,4 soit totale, il faut chauffer à 37°C pendant 20 min [1].

(I) et la mésityl-1 méthyl-3 butène-2 one (II) dont nous connaissons déjà le

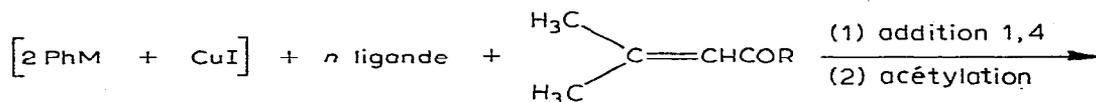


comportement vis-à-vis des cuprates magnésiens ou lithiques seuls [1].

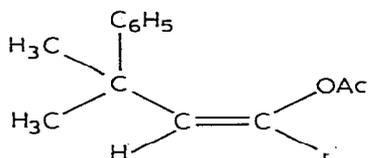
Resultats

A. Réactivité des cuprates lithiques et magnésiens en présence de ligandes

Toutes les additions ont été effectuées à 0°C sous atmosphère d'azote. Au cuprate $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{M} + \text{CuI}$ ($\text{M} = \text{MgX}$ ou Li) préalablement formé (test de Gilman négatif) est ajoutée une proportion molaire (n) définie de ligande $n = \text{ligande}/\text{cuprate}^*$, la cétone α -éthylénique est ensuite introduite. Après un temps de réaction précisé dans les Tableaux 1 et 2, le mélange réactionnel est additionné d'anhydride acétique, toujours à 0°C, afin d'acétyler les énolates éventuellement formés. Le rapport molaire cuprate/cétone α -éthylénique = 2.

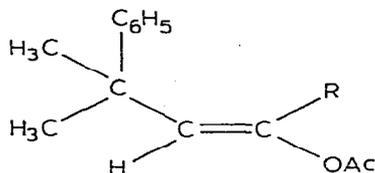


(I ou II)



Z (III ou IV)

+



E (III ou IV)

I, III Z, III E : R = méthyle
II, IV Z, IV E : R = mésityle

Les résultats obtenus sont inscrits dans les Tableaux 1 et 2.

1. Expériences effectuées en présence de tétracyanoéthylène (TCNE)

En présence de TCNE, le comportement du cuprate magnésien et celui du cuprate lithique sont très différents.

* L'aspect du mélange réactionnel après addition de ligandes à $2 \text{PhM} + \text{CuI}$ est donné dans la Partie Expérimentale.

(a) *Avec le cuprate lithique.* Nous retrouvons la cétone I ou II de départ et n'observons pas la formation d'acétophénone dont la présence indiquerait l'action de l'anhydride acétique sur l'excès de réactif $[2 \text{ PhLi} + \text{CuI}] + \text{Ac}_2\text{O} \rightarrow \text{PhCOCH}_3$; il semble donc que le cuprate a été détruit par le TCNE.

(b) *Avec le cuprate magnésien.* Dans le cas de la cétone II, nous observons un net ralentissement de la vitesse d'addition 1,4. Ce phénomène n'est pas observé avec la cétone I moins encombrée. Dans les deux cas, la nature des produits formés et la proportion d'énolates *Z/E* sont identiques à celles obtenues avec le cuprate seul.

2. Expériences effectuées en présence de triphénylphosphine (TPP)

Ce ligande a également un rôle différent selon qu'il est ajouté au cuprate lithique ou au cuprate magnésien.

(a) *Avec le cuprate lithique.* Dans le cas de la cétone α -éthylénique II, nous notons une augmentation de la vitesse réactionnelle. Par ailleurs, l'absence ou la présence de TPP dans les rapports $n = 1, 2$ ou 3 , ne modifie pas de manière significative le rapport *Z/E* des acétates formés, seuls produits observés.

(b) *Avec le cuprate magnésien.* Les résultats obtenus à partir de la cétone α -éthylénique II montrent que la proportion de l'acétate d'énol de configuration *Z* augmente avec la proportion de TPP introduite dans le milieu réactionnel.

Ce phénomène n'est pas observé avec la cétone I qui conduit, en revanche, aux produits d'addition 1,4 accompagnés des produits d'addition 1,2; la proportion des produits d'addition 1,2 augmente lorsque le rapport $n = \text{TPP/cuprate}$ passe de 1 à 2, et pour $n = 3$ seule l'addition 1,2 est observée. Signalons que le bromure de phénylmagnésium seul, donne avec la cétone I uniquement l'addition 1,2; avec la cétone II, il donne l'addition 1,4 et l'acétylation du mélange réactionnel conduit au seul acétate d'énol de configuration *Z*. Remarquons que le cuprate correspondant conduit, avec ces deux cétones, uniquement aux produits d'addition 1,4 (Tableaux 1 et 2).

L'adjonction de la TPP dans le rapport $n = 3$ au cuprate magnésien préalablement formé, permet d'obtenir, par conséquent, un réactif qui se comporte comme le magnésien seul. A la lumière de cette observation, nous nous sommes attachés à rechercher ce qu'était devenu le CuI initialement introduit pour préparer le cuprate magnésien ($2 \text{ R'MgX} + \text{CuI}$); nous avons pu l'isoler sous forme de complexe $\text{CuI}(\text{TPP})_3$ [18,19,20].

B. Généralité du phénomène de décomplexation des cuprates magnésiens par la triphénylphosphine (TPP)

Le phénomène de décomplexation décrit dans le paragraphe précédent nous a paru suffisamment intéressant pour en examiner la généralité.

Nous avons donc étendu cette étude à divers magnésiens et halogénures cuivreux. Nous avons consigné les résultats dans le Tableau 3.

Si on examine les résultats rapportés dans le Tableau 3, on constate que le cuivre du cuprate, obtenu par action d'un halogénure cuivreux CuX' sur un magnésien RMgX , est ensuite retrouvé dans le milieu réactionnel sous forme de complexe avec la triphénylphosphine dont la composition est, dans certains

TABLEAU 3

ACTION DE LA TPP EN EXCES (4 moles) SUR DES CUPRATES MAGNÉSIENS

Exp. N ^o	Cuprates magnésiens		Complexes isolés ^a
1	2 CH ₃ MgI	+ CuCl	CuI(TPP) ₃
2	2 C ₆ H ₅ MgI	+ CuCl	CuI(TPP) ₃
3	2 $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CHMgCl} \end{array}$	+ CuI	CuI(TPP) ₃
4	2 CH ₃ MgI	+ CuBr	CuI(TPP) ₃
5	2 C ₆ H ₅ MgBr	+ CuI	CuI(TPP) ₃
6	2 C ₆ H ₅ MgBr	+ CuCl	CuBr(TPP) ₃
7	2 $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CHMgCl} \end{array}$	+ CuBr	CuBr(TPP) ₃

^a Les rendements en produits purs oscillent autour de 50%.

cas, CuX'(TPP)₃ * (expériences 3, 5 et 7), et dans d'autres CuX(TPP)₃ * (expériences 1, 2, 4 et 6). Il apparaît, par conséquent, que dans les expériences 1, 2, 4 et 6 il y a eu remplacement de l'halogène X' du sel cuivreux initial par l'halogénure X de l'organomagnésien de départ. Notons cependant que dans tous les exemples considérés, l'halogène présent dans le complexe final isolé a pour origine celui du mélange réactionnel qui possède le caractère le plus mou [21,22]. Ainsi, par exemple (expériences 1 et 2), le chlore de CuCl est remplacé dans le complexe par l'iode en provenance du magnésien. Un même échange est observé avec le brome (expérience 6).

Discussion

I. Influence du tétracyanoéthylène (TCNE)

Nous ne discuterons pas l'influence de ce ligande sur le cuprate lithique, puisque selon toute vraisemblance il le détruit.

Avec le cuprate magnésien utilisé ici, et la cétone encombrée II, le TCNE ralentit nettement le processus d'addition 1,4 (Tableau 2). Il est donc raisonnable de penser que ce ligande entre en compétition avec la cétone α -éthylénique pour coordonner les sites libres du cuivre. La complexation du cuprate magnésien par la cétone α -éthylénique, précédemment suggérée [1], est, sinon démontrée avec rigueur, du moins très plausible.

II. Influence de la triphénylphosphine (TPP)

Ce ligande joue également un rôle différent selon qu'il est ajouté au cuprate lithique ou au cuprate magnésien.

(a) *Cas du cuprate lithique.* On observe une augmentation de la vitesse d'addition 1,4 avec la cétone encombrée II. Nous n'avons, pour l'instant, aucune

* A côté de ce complexe nous avons constaté la présence de CuX(TPP)₂ et CuX(TPP) que nous n'avons pas cherché.

TABLEAU 4

RESULTATS D'ADDITION DE LIGANDE AU CUPRATE LITHIQUE OU MAGNESIEN

Ligande	n (Ligande/cuprate)	Aspects du milieu réactionnel	
		cuprate magnésien 2 C ₆ H ₅ MgBr + CuI	cuprate lithique 2 C ₆ H ₅ Li + CuI
TPP	0	vert foncé ou noir, hétérogène	verdâtre pâle, légèrement trouble
TPP	1	bleu pâle, hétérogène	jaune verdâtre, trouble
TPP	2 ou 3	bleu pâle, hétérogène	jaune verdâtre, homogène
TCNE	1 ou 2	noir, hétérogène	brun foncé, hétérogène

explication pour rendre compte de l'accélération observée; cette constatation peut avoir un intérêt en synthèse.

(b) *Cas du cuprate magnésien.* L'augmentation de la proportion de l'énolate de configuration *Z* formé lors de l'addition 1,4 sur la cétone α -éthylénique II, lorsque la concentration de la TPP augmente, n'est pas due à la stabilisation préférentielle des intermédiaires qui conduisent à cet énolate. En effet, le phénomène observé ne peut être attribué qu'à la décomplexation du cuprate magnésien par la TPP puisque lorsque la concentration de cette dernière atteint une valeur suffisante (3 moles) on obtient un réactif qui se comporte comme un Grignard seul. Le fait que le complexe isolé CuX(TPP)₃ ne comporte pas toujours l'halogène du sel cuivreux de départ, fait penser que la décomplexation observée n'est pas due à une réversibilité de la réaction de formation du cuprate.

Ces résultats semblent plutôt suggérer que l'halogène le plus mou se trouve déjà présent dans le cuprate (le cuivre monovalent est un acide mou [21]) et que la TPP décomplexe ce dernier selon le schéma suivant:



Conclusion

Les résultats rapportés dans cette étude appuient, sans le démontrer de façon absolue, la possibilité de π complexation initiale de la cétone α -éthylénique par le cuprate [1].

Nous n'avons cependant pas pu, avec les ligandes utilisés, apporter des arguments aux autres étapes du mécanisme proposé (complexes σ et π allyliques) puisque, lorsque l'addition 1,4 a lieu, nous n'avons observé aucune modification dans les rapports *Z/E* des énoles. Cette étude met néanmoins en relief des différences fondamentales de comportement entre le cuprate lithique et le cuprate magnésien, vis-à-vis d'un ligande donné. Ces résultats nous paraissent intéressants, car ils pourraient être le reflet des différences de structure entre ces deux cuprates.

Enfin, ce travail souligne qu'en synthèse, il est important de choisir judicieusement les ligandes lorsqu'on met en jeu un cuprate lithique ou magnésien. Il est possible, par exemple, que l'adjonction de triphénylphosphine à un cuprate lithique permette la réalisation d'addition 1,4 dans les cas particuliers où elle a échoué avec le cuprate seul [6].

Partie expérimentale

A. Addition de ligande au cuprate lithique ou magnésien

Préparation du cuprate: A 2.5 mmoles de CuX' ($\text{X}' = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I) dans 25 ml d'éther anhydre à 0°C et sous azote, sont ajoutées avec agitation 5 mmoles de $\text{C}_6\text{H}_5\text{M}$ ($\text{M} = \text{MgX}$ ou Li). Après 15 min d'agitation le test de Gilman est vérifié (négatif).

Addition du ligande: Au cuprate formé, une proportion variable n de ligande (triphénylphosphine ou tétracyanoéthylène) par rapport au cuprate ($n = \text{ligande}/\text{cuprate} = 1, 2$ ou 3) est introduite en une seule fois. Après introduction du ligande au cuprate, les changements rassemblés dans le Tableau 4 ont été observés.

B. Addition 1,4 sur les cétones α -éthyléniques

La cétone α -éthylénique (1.25 mmole) en solution étherée est ajoutée 5 min après l'addition du ligande au cuprate. La durée de réaction est donnée dans les Tableaux 1 et 2. Le mélange réactionnel est acétylé à 0°C par 25 mmoles d'anhydride acétique. Au bout de 3/4 h, le tout est versé dans l'ammoniaque glacé. Les produits organiques sont extraits à l'éther, lavés, séchés sur carbonate de potassium, et analysés par CPG, RMN et IR. Le rendement en acétates d'énol déterminé par RMN (étalon interne: dihydroanthracène) est de l'ordre de 85%, lorsque seule l'addition 1,4 est observée.

C. Identification et caractéristiques des acétates d'énol

L'attribution de la configuration des deux acétates d'énol *Z* et *E* a été effectuée à l'aide de corrélations (CPG et RMN) déjà décrites [23,24]. Les caractéristiques des acétates d'énol (III Z , III E , et IV Z , IV E) en RMN ou en CPG ont déjà été décrites [1].

III. Séparation des complexes $\text{CuX}(\text{TPP})_3$

20 mmoles de triphénylphosphine sont ajoutées à 0°C , sous atmosphère d'azote, en une seule fois au cuprate magnésien préalablement formé à partir de RMgX (10 mmoles) et de CuX' (5 mmoles). Une coloration bleue pâle est obtenue immédiatement après l'addition de la TPP. Après 30 min d'agitation on laisse le milieu réactionnel revenir à température ambiante. Après addition de benzène (30 ml), le mélange réactionnel est filtré sur verre fritté. La solution benzénique contenant le complexe est évaporée à sec. Les cristaux blancs ainsi obtenus sont recristallisés dans l'éthanol et lavés à l'éther. Ils sont stables à l'air.

$\text{CuI}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$: F 153°C [19,20]. Analyse: $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{CuIP}_3$ *.

$\text{CuBr}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$: F 168°C [19,20]. Analyse: $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{CuBrP}_3$ *.

Ils ont été identifiés par rapport à des échantillons authentiques préparés selon la méthode décrite par Costa [20].

* Les résultats analytiques correspondent à la formule à $\pm 0.2\%$ sur chaque élément.

Remerciements

Nous remercions vivement Melle B. Tchoubar pour les discussions très intéressantes et les nombreuses suggestions. Nous remercions également (P.W.T.) la Fondation d'Aide à la Recherche pour son aide financière.

Bibliographie

- 1 H. Rivière et P.W. Tang, *Bull. Soc. Chim. France*, (1973) 2455.
- 2 Voir par ex.: (a) F. Basolo et R. Johnson, *Coordination Chemistry*, W.A. Benjamin New York, 1964; (b) J.C. Bailar, Jr., *The Chemistry of Coordination Compounds*, Reinhold, New York, 1956.
- 3 R.J. Cross, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 3 (1969) 75.
- 4 J.L. Burmeister et F. Basolo, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1587.
- 5 F. Basolo, *Coordin. Chem. Rev.*, 3 (1968) 213.
- 6 H.O. House, W.L. Repess et G.M. Whitesides, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 3128.
- 7 A. Miyashita et A. Yamamoto, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) C57.
- 8 G. Costa, A. Camus, N. Marsich et L. Gatti, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 339.
- 9 T. Kawaki et H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 45 (1972) 3130.
- 10 J.F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit et J. Villieras, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) 269.
- 11 D.N. Dhar, *Chem. Rev.*, (1967) 611.
- 12 R. Jones, *Chem. Rev.*, (1968) 785.
- 13 M.J.S. Dewar et H.J. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 395.
- 14 M.L.H. Green, dans G.E. Coates, M.L.H. Green et K. Wade (Réd.), *The Transition elements II*, (1968) p. 19.
- 15 R.E. Merrifield et W.D. Philippe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2778.
- 16 F. Basolo et R.G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, (1967) 538.
- 17 S. Ahrand, J. Chatt et N.R. Davies, *Quart. Rev.*, 12 (1958) 265.
- 18 F.H. Jardine, L. Rule et A.G. Wohra, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 238.
- 19 G. Costa, G. Pellitzer et F. Rubessa, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 961.
- 20 G. Costa, H. Reisenhofer et L. Stefani, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965) 2581.
- 21 R.G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, 45 (1968) 581.
- 22 G.K. Jørgensen, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1201.
- 23 J.J. Reihl, J.M. Lehn et F. Hemmert, *Bull. Soc. Chim.*, (1963) 224.
- 24 H.O. House et V. Kramar, *J. Org. Chem.*, 28 (1963) 3362.