

Journal of Organometallic Chemistry, 104 (1976) 139–143
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ADDITION D'ORGANOZINCIQUES α -ETHYLENIQUES SUR LA VINYL-2 PYRIDINE

Ph. MIGINIAC et G. DAVIAUD

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, Groupe de Recherches de Chimie Organique, Université de Poitiers, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)

(Reçu le 2 juillet 1975)

Summary

Allylic organozinc compounds add on either end of the ethylenic bond of 2-vinylpyridine to give a mixture of two isomeric 2-alkylpyridines.

Résumé

Les organozinciques allyliques s'additionnent sur l'une ou l'autre extrémité de la liaison éthylénique de la vinyl-2 pyridine pour conduire à un mélange de deux alcoyl-2 pyridines isomères.

Introduction

Dans la pyridine, le caractère électronégatif de l'atome d'azote entraîne une déficience en électrons au niveau du carbone 2. Dans la vinyl-2 pyridine cette déficience est reportée à l'extrémité du groupement vinyloxy :

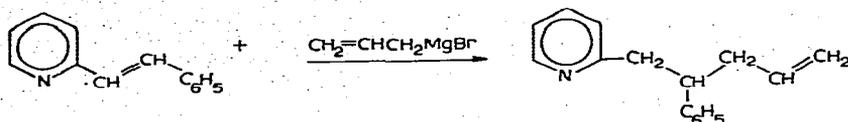


Le groupement 2-pyridyle peut donc être rapproché des groupements CO, COOR, CN, NO₂, bien connus pour "activer" les doubles liaisons C=C. La littérature fait d'ailleurs état de nombreux exemples d'addition 1,4 au niveau de la vinyl-2 pyridine :



Les réactifs nucléophiles qui ont été mis en oeuvre sont très variés: amines [1-5,24,26-28], énamines [12], alcools [2], thiols [23,27,29], thioacides carboxyliques [23], acides sulfiniques [25], sulfite monosodique [2]. On a aussi très souvent utilisé les carbanions dérivant de composés à "méthylène activé" [2,6,9,10,13-15] ainsi que de cétones [7,8,15], esters [8], amides [1], nitriles [1,8,9] et 2- (ou 4-) picoline [11,16].

Par contre, la littérature ne rapporte que très peu d'exemples d'action d'un organométallique sur la vinyl-2 pyridine: citons simplement une réaction de polymérisation sous l'influence du magnésien du bromobenzène [20]. Rappelons cependant que le magnésien du bromobenzène [17] et le phényllithium [18] s'additionnent en 1,4 sur la styryl-2 quinoléine, de même que le magnésien du bromure d'allyle en présence de styryl-2 pyridine [19]:



Compte tenu de ces divers résultats, nous avons étudié l'action d'organométalliques α -éthyléniques sur la vinyl-2 pyridine, dans l'espoir de déceler une réaction d'addition 1,4: on sait en effet que de tels organométalliques donnent le plus souvent lieu à une réaction d'addition 1,2 lorsqu'on les oppose à des composés carbonylés α -éthyléniques [21].

Résultats

Le magnésien du bromure d'allyle ne nous ayant conduits qu'à des polymères, nous avons utilisé des organozinciques α -éthyléniques préparés au sein du THF [22].

Le zincique du bromure d'allyle s'additionne sur la double liaison de la vinyl-2 pyridine mais contrairement à ce qui était attendu, on obtient en fait un mélange de deux isomères: le groupement allyle se fixe en effet sur l'une ou l'autre extrémité de la double liaison.

Cette absence de régiosélectivité se retrouve lorsqu'on utilise les dérivés zinciques du bromure de méthylallyle, du bromure de crotyle et du bromo-1 pentène-2: on obtient un mélange de deux composés I et II. On note qu'à partir d'organozinciques $RCH=CHCH_2ZnBr$ ($R = CH_3, C_2H_5$), la réaction se fait avec transposition allylique totale (Schéma 1, Tableau 1).

SCHEMA 1

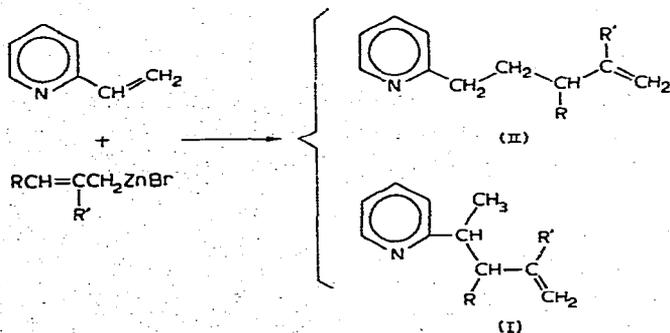
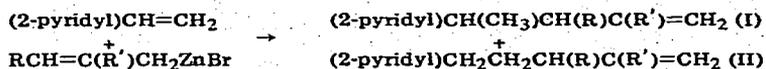


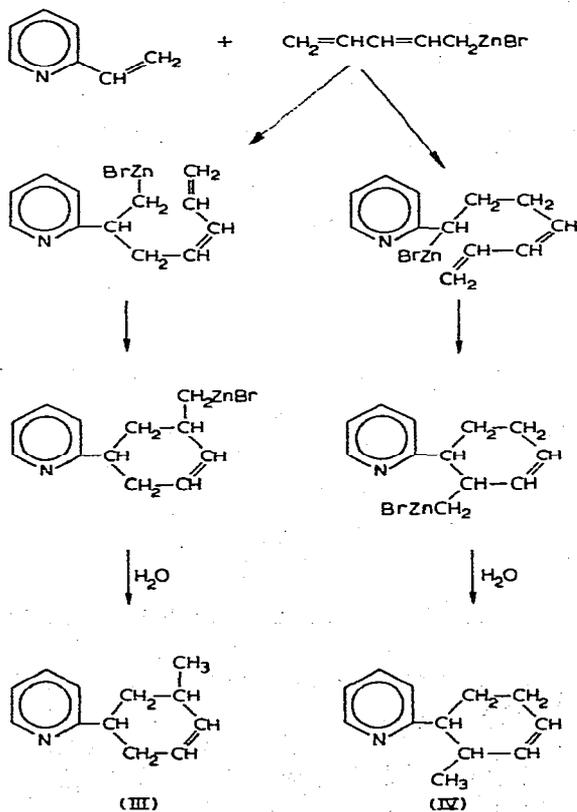
TABLEAU I



R	R'	Rdt. (%)	Eb. (°C/mmHg)	Pourcentages relatifs	
				I	II
H	H	50	94-99/19	45	55
H	CH ₃	60	108-113/15	13	87
CH ₃	H	50	100-105/15	53	47
C ₂ H ₅	H	50	110-118/18	55	45

A partir du dérivé zincique du bromo-1 pentadiène-2,4 $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{ZnBr}$ [30,31] on obtient également un mélange (rendement 90%) de deux produits: il s'agit des composés III et IV, ce dernier étant majoritaire (80% du mélange). Leurs formations peut s'expliquer par l'addition du métallique par son pôle primaire sur l'une ou l'autre extrémité de la double liaison, suivie d'une cyclisation de l'organozincique intermédiairement formé. Une telle cyclisation serait analogue aux cyclisations qui ont été réalisées au niveau de magnésiens d'halogénures éthyléniques [32] (Schéma 2).

SCHEMA 2



L'absence totale de régiosélectivité dans la réaction d'addition que nous avons mis en évidence au niveau de la vinyl-2 pyridine montre qu'il ne s'agit pas, ainsi que nous l'avions envisagé, d'une réaction d'addition 1,4.

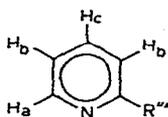
Les résultats que nous avons obtenus semblent par contre devoir être rapprochés de ceux obtenus par d'autres auteurs [33] qui ont réalisé l'addition d'organozinciques α -éthyléniques sur la double liaison d'amines éthyléniques $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$: à partir du bromure d'allylzinc, par exemple, la réaction est régiosélective lorsque $n = 2$ (formation du seul produit V), mais lorsque $n = 3$, il n'y a plus régiosélectivité et il se forme un mélange de produits $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (V, $n = 3$) et $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (VI).

En l'état actuel de nos connaissances, il semble difficile d'expliquer le rôle activant de l'atome d'azote ainsi que l'absence de régiosélectivité de telles réactions d'addition.

Précisons enfin que nous n'avons obtenu aucun produit d'addition défini lors de l'action de la vinyl-2 pyridine sur le bromure de propargylzinc, le bromure de butylmagnésium et de dibutylcuprate de lithium.

Partie expérimentale

A l'organozincique préparé selon [22] ou [30,31] à partir de 0.25 mole de bromure α -éthylénique, on additionne 0.1 mole de vinyl-2 pyridine, fraîchement distillée, en solution dans son volume d'éther. La condensation se fait à température ambiante, on laisse les réactifs en contact pendant 24 h. Après hydrolyse sur une solution 20% de NH_4OH et traitements usuels les produits de la réaction sont isolés par distillation. Les deux isomères sont ensuite séparés par chromatographie préparative en phase gazeuse puis identifiés grâce à leur spectre RMN. Les spectres RMN ont été enregistrés en solution dans CCl_4 à 60 MHz sur un appareil JEOL JNMC 60 H. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence.



Dans I et II: 8.35-8.6(m, H_a), 7.25-7.6(m, H_c), 6.75-7.1(m, H_b).

Dans III et IV: 8.45-8.7(m, H_a), 7.35-7.7(m, H_c), 6.85-7.25(m, H_b).

Dans I (pyridyl-2)CH(CH₃)R'': 2.6-3.25(m, CH), 1.15-1.35(d, CH₃).

Dans II (pyridyl-2)CH₂CH₂R'': 2.6-2.9(t, (pyridyl-2)CH₂-).

(Pyridyl-2)CH(CH₃)CH₂CH=CH₂ (I, R = R' = H). n_D^{20} 1.5022. RMN: 2.1-2.7 (m, >CH_2), 4.7-6.1(CH=CH₂).

(Pyridyl-2)CH₂CH₂CH₂CH=CH₂ (II, R = R' = H). n_D^{20} 1.5038. RMN: 1.5-2.3 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$), 4.7-6.1(CH=CH₂).

(Pyridyl-2)CH(CH₃)CH₂C(CH₃)=CH₂ (I, R = H, R' = CH₃). n_D^{20} 1.5020. RMN: 1.6(s, CH₃C=), 2.1-2.6(m, >CH_2), 4.6(s apparent, =CH₂).

(Pyridyl-2)CH₂CH₂CH₂C(CH₃)=CH₂ (II, R = H, R' = CH₃). Obtenu pur par fractionnement. Eb. 110°C/13 mmHg; n_D^{20} 1.5040. RMN: 1.65(s, CH₃C=), 1.85-2.3(m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(CH}_3\text{)=}$), 4.7 (s apparent, =CH₂).

(pyridyl-2)CH(CH₃)CH(CH₃)CH=CH₂ (I, R = CH₃, R' = H). n_D^{20} 1.5025.
RMN: 0.9-1(d, CH₃CHC=), 2.35-3.15(m, CHCH), 4.7-6.1(CH=CH₂).

(pyridyl-2)CH₂CH₂CH(CH₃)CH=CH₂ (II, R = CH₃, R' = H). n_D^{20} 1.4982.
RMN: 0.9-1(d, CH₃CH), 1.5-2.5(m, CH₂CH), 4.7-6(CH=CH₂).

(pyridyl-2)CH(CH₃)CH(C₂H₅)CH=CH₂ (I, R = C₂H₅, R' = H). n_D^{20} 1.5000.
RMN: 2-2.6(m, -CH(C₂H₅)), 4.6-5.9(CH=CH₂).

(pyridyl-2)CH₂CH₂CH(C₂H₅)CH=CH₂ (II, R = C₂H₅, R' = H). n_D^{20} 1.4973.
RMN: 0.65-2.1(m, CH₂CHC₂H₅), 4.6-5.9(CH=CH₂).

Méthyl-3 (pyridyl-2)-5 cyclohexène-1 (III). RMN: 0.8-0.9(d, CH₃), 1.7-2.4 (m, CH₂CHCH₂), 2.3-3(m, CH₃CH et CH₂CHCH₂), 5.65(s apparent, CH=CH).

Méthyl-3 (pyridyl-2)-4 cyclohexène-1 (IV). RMN: 0.55-0.65 (d, CH₃), 1.7-2.4(m, CH₂CH₂), 2.4-3.5(2m, CHCH), 5.6-5.9(m, CH=CH).

En présence du chélate de terre rare Eu(fod)₃, on observe avec IV un déplacement important vers les champs faibles de chacun des 2 multiplets correspondant aux protons tertiaires: dans les mêmes conditions le doublet 0.55-0.65 du groupement CH₃ subit un déplacement analogue quoique moins intense.

Bibliographie

- 1 G. Magnus et R. Levine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 4127.
- 2 W.E. Doering et R.A.N. Weil, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2461.
- 3 H.E. Reich et R. Levine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 4913.
- 4 A.H. Sommers, M. Freifelder, H.W. Wright et A.W. Weston, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 57.
- 5 H.E. Reich et R. Levine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 5434.
- 6 V. Boekelheide et E.J. Agnello, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 5005.
- 7 R. Levine et M.H. Wilt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 342.
- 8 M.H. Wilt et R. Levine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 1368.
- 9 V. Boekelheide, W.J. Linn, P. O'Grady et M. Lamborg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75 (1953) 3243.
- 10 V. Boekelheide et S. Rothschild, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 879.
- 11 G. Magnus et R. Levine, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 270.
- 12 G. Singerman et S. Danishefsky, *Tetrahedron Lett.*, (1964) 2249; S. Danishefsky, P. Cain et A. Nagel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 380.
- 13 J. Ratusky et F. Sorm, *Chem. Listy*, 47 (1953) 1491; *Chem. Abstr.*, 49 (1955) 336.
- 14 V. Boekelheide et S. Rothschild, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 3149.
- 15 V. Boekelheide et J.M. Mason, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73 (1951) 2356.
- 16 N.J. Leonard et J.H. Boyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 4818.
- 17 A. Hoffman, M.W. Farlow et R.C. Fuson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55 (1933) 2000.
- 18 H. Gilman et G.C. Gainer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2327.
- 19 J.J. Eisch et R.L. Harrel, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 21.
- 20 G. Natta, G. Mazzanti, P. Longi, G. Dall'asta et F. Bernardini, *J. Polymer. Sci.*, 51 (1961) 487.
- 21 G. Daviaud et Ph. Miginiac, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 3345 et références citées.
- 22 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 974.
- 23 W.H. Vinton, U.S. Pat. 2 607 775 et 2 607 776; *Chem. Abstr.*, 47 (1953) 6985d.
- 24 A.M. Clifford, U.S. Pat. 2 615 892; *Chem. Abstr.*, 47 (1953) 10011i.
- 25 O. Achmatowicz, E. Maruszewska-Wieczorkowska et Y. Michalski, *Roczniki Chem.*, 29 (1955) 1029; *Chem. Abstr.*, 50 (1956) 12046h.
- 26 E. Profft, *Chem. Ztg.*, 81 (1957) 427; *Chem. Abstr.*, 52 (1958) 2011h.
- 27 E. Profft et G. Busse, *Z. Chem.*, 1 (1961) 19; *Chem. Abstr.*, 55 (1961) 25939h.
- 28 E. Profft et S. Lojack, *Rev. Chim., Acad. Rep. Populaire Roumaine*, 7 (1962) 405; *Chem. Abstr.*, 59 (1963) 8696b.
- 29 I.E. Bichev, V.S. Etlis et A.P. Terentev, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 185 (1969) 832; *Chem. Abstr.*, 71 (1969) 30333u.
- 30 Ch. Prevost, Ph. Miginiac et L. Miginiac-Groizeleau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 2485.
- 31 L. Miginiac-Groizeleau, Ph. Miginiac et Ch. Prevost, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1965) 3560.
- 32 E.A. Hill, *J. Organometal. Chem.*, 91 (1975) 123.
- 33 B. Mauze, C. Nivert et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) 69.