

## ADDITION DU CHLORACETATE DE METHYLE SUR LES OLEFINES

MARC JULIA \*, LUCIEN SAUSSINE et GEORGETTE LE THUILLIER

*Laboratoire de Chimie, E.N.S., 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 1 août 1978)

### Summary

$\alpha$ -Chloroesters add to olefins or dienes under redox catalysis by cuprous chloride in the presence of Bipy or Phen, leading to  $\gamma$ -chloroesters or unsaturated esters.

### Résumé

L'addition des  $\alpha$ -chloroesters sur les oléfines peut être réalisée en catalyse redox par le chlorure cuivreux en présence de Bipy (ou Phen). On obtient des esters  $\gamma$ -chlorés ou des esters éthyléniques.

---

Il sera montré dans un mémoire prochain [1] que la réaction d'addition des dérivés halogénés sur les oléfines par catalyse redox, qui était jusqu'à présent limitée aux composés polyhalogénés, a pu être étendue au monochloracétonitrile. Il faut pour cela utiliser des ligands convenables autour des ions cuivres catalyseurs. L' $\alpha$ -bipyridyle ou la phénanthroline-1,10 se sont révélés très efficaces à ce point de vue.

Si le bromacétate d'éthyle donne bien, par initiation radicalaire normale, la réaction d'addition radicalaire sur les oléfines mettant en cause la liaison C—Br [2] conduisant aux esters  $\gamma$ -bromés (eq. 1), on sait que les esters chloracétiques s'additionnent dans ces conditions avec coupure de la liaison C—H [3], conduisant aux esters  $\alpha$ -chloracétiques (éq. 2). La situation est analogue pour le chloro-

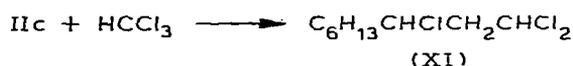
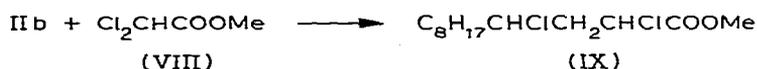
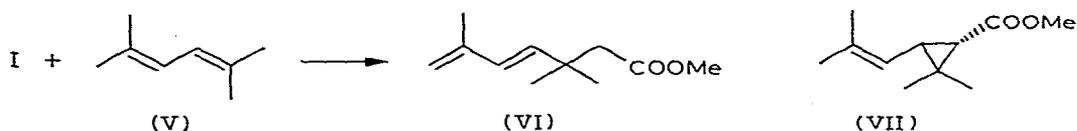
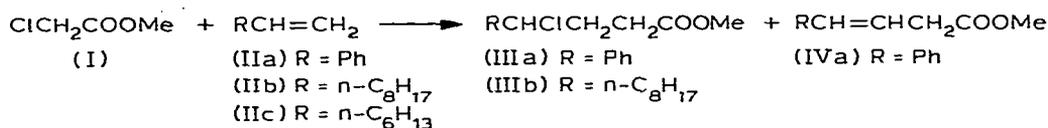


forme, qui, par initiation radicalaire normale s'additionne selon éq. 3 [4], et par catalyse redox s'additionne selon éq. 4 [5].

Le but du présent travail était d'examiner si l'addition des esters  $\alpha$ -chlorés sur les oléfines pouvait être dirigée d'une façon analogue à réaction 1 par une catalyse redox convenable. La littérature signale quelques additions des dérivés bromacétiques par catalyse redox: un brevet [6] mentionne l'addition de l'acide bromacétique sur le butadiène catalysée par le chlorure ferreux dans l'acétonitrile.

Le bromacétate d'éthyle a pu être additionné sur le styrène par une quantité stoechiométrique de nickel tétrakis(triphénylphosphine) avec un rendement de 21% [7]. L'addition sur l'acrylate de méthyle a été effectuée avec catalyse par  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{PhNMe}_2$ , DMF, avec un faible rendement [8]. Le même ester, sous l'action de dérivés cuivreux et d'isonitriles, effectue la cyclopropanation d'oléfines électrophiles [9].

Les premiers essais ont été effectués avec le chloracétate de méthyle (I) et le styrène (IIa). Il est vite apparu qu'il se formait effectivement le produit attendu (IIIa) et, quelquefois, le produit (IVa) qui en provient par déchlorhydratation (Schema 1).



SCHEMA 1.

Le Tableau 1 rassemble les résultats de quelques expériences destinées à étudier l'influence de certains facteurs. A partir d'une opération de référence (essai 4) où ester, oléfine,  $\text{CuCl}$  et Bipy étaient pris dans des proportions moléculaires à  $120^\circ\text{C}$ , on a constaté, en faisant varier le facteur considéré, que (a) la réaction attendue se fait à  $90^\circ\text{C}$ , mais lentement; on a par la suite opéré à  $120^\circ\text{C}$ , (b) l'augmentation de la quantité de styrène n'est pas favorable; il se forme des polystyrènes, (c) l'augmentation de la quantité de chloracétate est très bénéfique; en prenant 4 mol par mol de styrène, on a pu obtenir un rendement de 86% (essai 5), (d) l'excès de chloroester permet d'omettre l'acétonitrile; celui-ci s'était montré un bon solvant; dans le toluène, par contre, on n'avait obtenu que du polystyrène et (e) avec une quantité catalytique de chlorure cuivreux/Bipy

TABLEAU 1

CONDENSATION DU CHLORACÉTATE DE MÉTHYLE (I) AVEC LE STYRÈNE IIa EN PRÉSENCE DE CuCl/Bipy (1/1)

No. d'essai	I <sup>a</sup>	IIa <sup>a</sup>	CuCl <sup>a</sup>	Ligand Bipy <sup>a</sup>	Solvant (cm <sup>3</sup> )	Durée (h)	T(°C)	Rdt. en IIIa
1	2.5	2.5	2.5	2.5	MeCN, 12.5	24	90	30 homogène
2	2.5	2.5	2.5	2.5	MeCN, 12.5	65	90	60 homogène
3	2.5	2.5	2.5	2.5	Toluène, 12	16	120	trace + polystyrène
4	2.5	2.5	2.5	2.5	MeCN, 0.5	16	120	11.5 hétérogène
5	10	2.5	2.5	2.5	MeCN, 0.5	17	120	86
6	2.5	10	2.5	2.5	MeCN, 0.7	17	120	0 + polystyrène
7	10	3.75	2.5	2.5	MeCN, 0.5	19	120	25 + polystyrène
8	10	2.5	2.5	2.5	MeCN, 0.5	10	120	66
9	20	2.5	2.5	2.5	MeCN, 0.5	5	120	38
10	20	2.5	2.5	2.5	MeCN, 0.5	10	120	76
11	20	2.5	2.5	2.5	MeCN, 0.5	19	120	59
12	20	2.5	2.5	2.5	MeCN, 0.5	19	130	59
13	20	2.5	2.5	2.5	0	19	120	60
14	2.5	2.5	0.25	0.25	MeCN, 12.5	19	130	5.3 <sup>d</sup>
15	10	2.5	0.25	0.25	MeCN, 0.5	19	130	75
16	10	2.5	0.125	Phen 0.125	MeCN, 0.5	19	130	46
25	10 <sup>b</sup>	2.5	0.5	0.5	MeCN, 1	17	50	40 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> En mmol. <sup>b</sup> Bromacétate de méthyle au lieu de chloracétate. <sup>c</sup> Bromo-4 phényl-4 butyrate de méthyle. <sup>d</sup> Tube scollé.

(1/1), l'addition se produit avec un très faible rendement si le chloroester et l'oléfine sont pris en proportions équimoléculaires.

Toutefois, le rendement peut atteindre 75% si on remplace une partie du solvant par un fort excès (4X) du chloroester (essai 15).

Le Tableau 2 montre que si l'on met moins d'une mcl de Bipy par atome de cuivre(I), la réaction fournit l'oléfine IVa plutôt que le chlorure IIIa. En laissant CuCl stoechiométrique et en abaissant le Bipy à 0.1 par rapport au styrène, la réaction est supprimée. Curieusement, si on abaisse en même temps la quantité de CuCl à 0.2, (essai 18), on observe la formation de 16% de IVa. Ceci est à rapprocher de l'essai 15, identique sauf CuCl et Bipy, tous les deux à 0.1, où il s'était formé 75% de IIIa. De même avec les proportions CuCl 2, Bipy 1 par mol de styrène (essai 19), on obtient 50% de IVa au lieu de 86% de IIIa dans l'essai 5.

TABLEAU 2  
CONDENSATION DU CHLORACÉTA TE DE MÉTHYLE (I) AVEC LE STYRÈNE IIa AVEC DES RAPPORTS CuCl/Bipy DIFFÉRENTS DE 1

No. d'essai	I <sup>a</sup>	IIa <sup>a</sup>	CuCl <sup>a</sup>	Bipy <sup>a</sup>	MeCN (cm <sup>3</sup> )	Durée (h)	T(°C)	IIIa (%)	IVa (%)
5	10	2.5	2.5	2.5	0.5	17	120	86	référence
17	10	2.5	2.5	0.25	0.5	19	120	0	traces
18	10	2.5	0.5	0.25	0.5	17	130	0	16
19	10	2.5	5	2.5	0.5	19	120	0	50
20	20	2.5	5	2.5	0.5	19	120	0	70
21	10	2.5	2.5 + 2.5 Cu <sup>0</sup>	2.5	0.5	19	120	0	50
22	10	2.5	0.25 + 0.25 Cu <sup>0</sup>	0.25	0.5	19	120	0	traces + polystyrène
23	10	2.5	0.25	0.5	0.5	19	130	80	
24	10	2.5	0.25	0.75	0.5	19	130	73	

<sup>a</sup> En mmol.

TABLEAU 3  
ADDITION DU CHLORACÉTATE DE MÉTHYLE (I) SUR LE DÉCÈNE-1 (IIb)

Ia <sup>a</sup>	IIb <sup>a</sup>	CuCl <sup>a</sup>	Bipy <sup>a</sup>	MeCN (cm <sup>3</sup> )	t(°C)	Durée (h)	Rdt. (%) en IIIb
100	25	2.5	2.5	7	130	24	25
10	2.5	0.25	0.25	0.7	130	68	45

<sup>a</sup> En mmol.

Le rendement en IVa est porté à 70% en augmentant la quantité de chloroester (essai 20), comme on l'avait observé dans le Tableau 1 pour la formation de IIIa. Le traitement du chloroester IIIa par du chlorure cuivreux (0.1 mol par mol) en présence de chloracétate de méthyle et d'un peu d'acétonitrile pour reproduire les conditions de la réaction d'addition transforme environ 30% de IIIa en IVa en 15 h à 130°C.

Dans plusieurs essais, la solution devenait verte en fin de réaction, ce qui a fait penser que, peut-être, la réaction était limitée par l'oxydation du cuivre. On a examiné l'effet d'addition de cuivre(0) en poudre: on a obtenu un résultat analogue à celui qu'on avait obtenu avec Bipy/Cu inférieur à 1, c'est à dire pas de réaction avec une quantité catalytique, et formation de IVa (50%) en employant la stoechiométrie en CuCl et cuivre(0).

Par contre, avec des rapports Bipy/CuCl de 2 ou 3, un rapport CuCl/styrène de 0.1 et un rapport chloracétate/styrène de 4, en 19 h à 130°C, on a obtenu des rendements de 80 et 73% en IIIa(!) soit, à peu près, la même chose qu'avec un rapport Bipy/CuCl de 1.

L'addition du chloracétate de méthyle par catalyse redox n'est pas limitée au styrène. Le décène, pris comme modèle des oléfines terminales simples, a fourni le composé d'addition (IIIb), mais plus lentement. Il a fallu chauffer 68 h à 130°C pour obtenir un rendement de réaction de 45% (Tableau 3). Avec le diméthyl-2,5 hexadiène-2,4 on a obtenu le produit d'addition—élimination (VI) qui, après réaddition d'acide chlorhydrique, a fourni par cyclisation basique le chrysanthémate de méthyle (VII).

Le catalyseur CuCl/Bipy a permis d'additionner le dichloracétate de méthyle (VIII) sur le décène-1 (IIb). On obtient avec un bon rendement l'adduit IX, analogue à celui qui a été préparé avec l'octène-1 [10] par catalyse au ruthénium. D'autre part, le chloroforme a pu être additionné XI sur l'octène-1 sous l'action du chlorure ferreux sans ligand dans le DMF. Le rendement est de 70%, comparable à celui que donne le complexe de ruthénium [14], et un peu supérieur à celui que donne la technique au cuivre en tube scellé [5a] mais le mode opératoire est plus commode.

## Partie expérimentale

Tous les solvants utilisés sont distillés sur un réactif approprié. Les chromatographies sur couches minces (CCM) ou sur couches épaisses (CCE) de silice (PF 254 Merck) sont faites, sauf indications contraires, avec le mélange éluant cyclohexane, chlorure de méthylène, acétate d'éthyle (50/45/5 en volumes). Les

points de fusion et les points d'ébullition ne sont pas corrigés. Les microanalyses ont été effectuées par le Service Central du CNRS et le service de Microanalyse de l'Université Paris VI. Tous les composés nouveaux décrits ont fourni des résultats analytiques correspondants à leur formule à  $\pm 0.3\%$ . Seule la formule brute est indiquée. Les mesures physiques ont été faites sur les appareils suivants: Perkin—Elmer 267 (IR); Varian A60 et EM360, Bruker 90 MHz  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , Cameca 250 MHz  $^1\text{H}$  (RMN); Perkin—Elmer F 30 (CPV); Beckman DK 2 A (UV); Varian MAT CH 7 (spectre de masse); Varian MAT III (couplage CPV—masse). Les spectres de RMN sont pris en solution dans  $\text{CCl}_4$  ou  $\text{CDCl}_3$ . Les déplacements chimiques sont indiqués en ppm (par rapport au TMS,  $\delta = 0$ ) et les constantes de couplage ( $J$ ) en cps. La description des spectres utilise les abréviations suivantes: s, singulet; d, doublet; t, triplet; m, multiplet).

#### *Addition du chloracétate de méthyle sur le styrène*

*Chloro-4 phényl-4 butyrate de méthyle (IIIa)*. Tous les essais sont réalisés selon la technique ci-dessous avec les quantités de réactifs indiquées dans les tableaux. 250 mg (2.5 mmol) de chlorure cuivreux et 390 mg (2.5 mmol) de bipyridyle sont partiellement dissous dans  $0.5 \text{ cm}^3$  d'acétonitrile. On ajoute 1.09 g (10 mmol) de chloracétate de méthyle I et 0.26 g (2.5 mmol) de styrène IIa, et chauffe le mélange 17 h à  $120^\circ\text{C}$  sous azote. Après traitements, on obtient 630 mg d'huile qu'on purifie par CCE: 457 mg d'huile (86%). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1740 (CO). RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.2 à 2.7 (m, 4H); 3.68 (s, 3H); 4.8 à 5.13 (m, 1H); 7.37 (s, 5H).  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}$  212.5. Masse:  $m/e$  212—214; pour l'ester éthylique voir [13].

Il se forme dans la réaction un précipité vert. On le traite par une solution aqueuse d'ammoniac et d'éther (extraction continue) et on récupère ainsi (98%) le bipyridyle, F  $70-71^\circ\text{C}$  (de l'éther de pétrole).

*trans-Phényl-4 butène-3 oate de méthyle (IVa)*. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1730 (CO); 960 (CH=CH-*trans*). RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 3.25 (d, 5, 2H); 3.7 (s, 3H); 5.9 à 6.3 (m, 1H); 6.57 (d, 15, 1H); 7.33 (s, 5H).  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$  176. Masse:  $m/e$  176.

#### *Addition du bromacétate de méthyle sur le styrène*

Le mode opératoire est le même que ci-dessus (quantités indiquées dans le Tableau 1). Le bromoester attendu est le seul produit formé. Il a été isolé pur par CCE. Ses spectres de masse et RMN sont identiques à ceux de la littérature [11].

#### *Addition du chloracétate de méthyle sur le décène-1*

*Chloro-4 dodécanoate de méthyle (IIIb)*.  $4.8 \text{ cm}^3$  de décène IIb (25 mmol),  $8.8 \text{ cm}^3$  (100 mmol) de chloracétate de méthyle (I), 250 mg (2.5 mmol) de chlorure cuivreux, 390 mg (2.5 mmol) de bipyridyle et  $7 \text{ cm}^3$  d'acétonitrile sont chauffés 24 h à  $130^\circ\text{C}$ . Après extraction avec l'acide chlorhydrique dilué et le chlorure de méthylène, on sèche sur sulfate de magnésium, évapore les solvants et les réactifs inchangés, puis distille 1.58 g d'huile Eb.  $145^\circ\text{C}/12 \text{ mmHg}$  (25%). Un essai avec  $\text{FeCl}_2/\text{LiCl}$  [15] dans l'acétonitrile a donné un rendement plus faible. IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1735 (C=O). RMN ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.8 à 1 (m, 3H); 1.1 à 2.8 (m, 18H); 3.7 (s, 3H); 3.9 (m, 1H).  $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{Cl}$  248.5. Masse:  $m/e$  248—250.

*Réaction du chloracétate de méthyle sur le diméthyl-2,5 hexadiène-2,4*

*Triméthyl-3,3,6 heptadiène-4,6 oate de méthyle (VI)*. 1.76 cm<sup>3</sup> (20 mmol) de chloracétate de méthyle I et 23 cm<sup>3</sup> (160 mmol) de diméthyl-2,5 hexadiène-2,4 V sont ajoutés à une solution de 2 g (20 mmol) de chlorure cuivreux et 3.12 g (20 mmol) de bipyridyle dans 40 cm<sup>3</sup> d'acétonitrile et chauffés sous azote 72 h à 90°C. Après le traitement habituel et distillation des réactifs en excès on obtient 1.28 g de résidu qui est chromatographié sur colonne de silice (éluant éther isopropylique). On sépare une fraction principale: 476 mg; 13% par rapport au chloroester de départ; unique en CPV (FFAP 5% 2.5 m 130°C). Les spectres IR et UV sont identiques à ceux de l'acide [12]. IR (cm<sup>-1</sup>): 1730 (CO), 1610 (C=C), 890 (CH<sub>2</sub>=C) conforme à la littérature [11]. UV (EtOH): λ<sub>max</sub> 229 nm; ε 19500; épaulements à 224 nm, ε 18500 et 237 nm, ε 13700. RMN (CDCl<sub>3</sub>): 1.2 (s, 6H); 1.85 (s, 3H); 2.35 (s, 2H); 3.6 (s, 3H); 4.95 (s, 2H); 5.7 (d, 16, 1H); 6.2 (d, 16, 1H). C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 182. Masse: m/e 182.

*trans-Chrysanthémate de méthyle (VII)*

(a) *Addition d'acide chlorhydrique*. 200 mg de diène monoester VI sont dissous dans 2 cm<sup>3</sup> d'éther anhydre et ajoutés à 0°C à 10 cm<sup>3</sup> d'une solution saturée d'acide chlorhydrique gazeux sec dans l'éther. Après 1 h à 20°C la solution est lavée à l'eau jusqu'à neutralité, séchée sur sulfate de magnésium. On obtient 210 mg d'huile.

(b) *Cyclisation*. Les 210 mg d'huile ci-dessus sont dissous dans 5 cm<sup>3</sup> de benzène anhydre et ajoutés à 1.3 cm<sup>3</sup> de solution 1.5 N de t-amylate de sodium dans le benzène. Après 16 h à 20°C le mélange est chauffé 1.5 h à reflux; après extraction on obtient dans la fraction neutre 60 mg d'huile. CPV (FFAP 5% 2.5 m 110°C) 2 pics (VII) 60% (Rdt. 18%) et (VI) 40% (Rdt. 12%) identifiés avec les échantillons authentiques par le couplage CPV masse.

*Addition du dichloracétate de méthyle sur le décène-1: Dichloro-2,4 dodecanoate de méthyle (IX)*

On chauffe 20 h à 120°C sous azote une solution de 100 mg (1 mmol) de chlorure cuivreux, 156 mg (1 mmol) de bipyridyle, 2 cm<sup>3</sup> d'acétonitrile, 1.9 cm<sup>3</sup> (10 mmol) de décène-1 et 4.15 cm<sup>3</sup> (40 mmol) de dichloracétate de méthyle. Après réaction le mélange est filtré pour éliminer le précipité vert formé. Après distillation des réactifs en excès on distille le composé d'addition IX Eb. 155°C/12 mmHg: 1.3 g (46%). Le rendement est de 35% par rapport au décène initial; après purification sur plaque de silice le rendement est de 84% par rapport au produit consommé. IR (cm<sup>-1</sup>): 1745. RMN (CDCl<sub>3</sub>): 0.9 (t, 3H); 1.1 à 2 (m, 14H); 2 à 2.6 (m, 1H), 3.8 (s, 3H); 4.4 à 4.8 (m, 1H). C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 283. Masse: m/e 283-285.

*Addition du chloroforme sur l'octène-1: Trichloro-1,1,3 nonane (XI)*

Un mélange de 126 mg (1 mmol) de chlorure ferreux, 2 cm<sup>3</sup> de diméthylformamide, 1.58 cm<sup>3</sup> (10 mmol) d'octène-1 et 5 cm<sup>3</sup> (60 mmol) de chloroforme est chauffé 18 h à 90°C sous azote. Après extraction à l'éther et filtration sur silice, on obtient 1.4 g d'huile (60%) unique en CPV (FFAP 5% 2 m 140°C) et dont les spectres sont identiques aux données de la littérature [5a,14].

## Références

- 1 M. Julia, G. Le Thuillier et L. Saussine, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
- 2 M.S. Kharasch, P.S. Skell et P. Fisher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70 (1948) 1055.
- 3 J.C. Allen, J.I.G. Cadogan et D.H. Hey, *J. Chem. Soc.*, (1965) 1918;  
J.I.G. Cadogan, D.H. Hey et S.H. Ong, *ibid.*, (1965) 1939.  
J. Sorba et D. Lefort, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 1861.
- 4 M.S. Kharasch, E.V. Jensen et W.H. Urry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 1100; M.S. Kharasch, O. Reinmuth et W.H. Urry, *ibid.*, 69 (1947) 1105.
- 5 (a) M. Asscher et D. Voisi, *J. Chem. Soc.*, (1963) 3921; *Org. Synth.*, Wiley, New York, 1973, Coll. vol. V, p. 1706; (b) J.K. Kochi, *Free Radicals*, vol. 1, p. 664, Wiley, New York, 1973.
- 6 I.L. Mador et J.A. Scheben, *USP 3 338 960* (Nat. Dist.); *Chem. Abstr.*, 68 P 21543y (1968).
- 7 (a) S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yoshida, M. Naruto et K. Ataka, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 3180; voir aussi (b) S. Otsuka et K. Ataka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 50 (1977) 1118.
- 8 F.K. Velichko et L.V. Vinogradova, *Iszv. Akad. Nauk USSR* (1975) 1575; *Chem. Abstr.*, 83 (1975) 163593y.
- 9 T. Saegusa, K. Yonesawa, I. Murase, T. Konoike, S. Tomita et Y. Ito, *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 2319.
- 10 H. Matsumoto, T. Nikaido et Y. Nagai, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 396; voir aussi H. Matsumoto, T. Nakno, K. Ohkawa et Y. Nagai, *Chem. Lett.*, (1978) 363.
- 11 R.G. Cookes, J. Ronayne et D.H. Williams, *J. Chem. Soc.*, C, (1967) 2601.
- 12 M. Julia, S. Julia et B. Cochet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 1488.
- 13 M. Julia, S. Julia et B. Bemont, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1960) 304.
- 14 H. Matsumoto, T. Nakano et Y. Nagai, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 5147.
- 15 K. Onuma, J. Yamashita et H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46 (1973) 333.