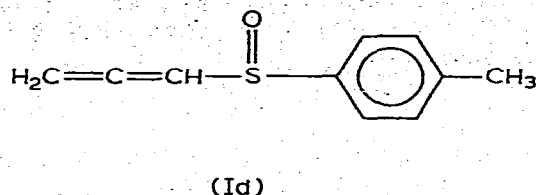
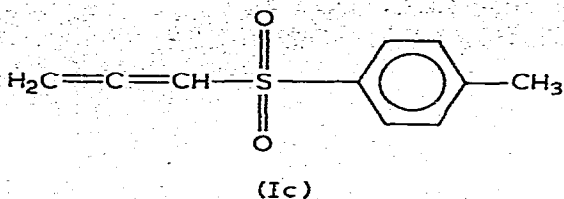


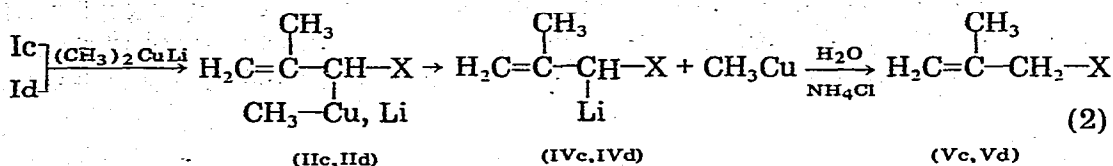
Il a été établi [1] que l'intermédiaire thermodynamique de la réaction est un lithien, représenté schématiquement par IV.

Toutefois une étude parallèle concernant le mécanisme d'addition des cuprates aux oxydes de phosphines et carbonylés alléniques [2] nous a conduit à poser le problème de la formation initiale d'un complexe de type cuprate. Pour préciser ce point nous avons approfondi nos précédents travaux en utilisant les deux substrats modèles Ic et Id.



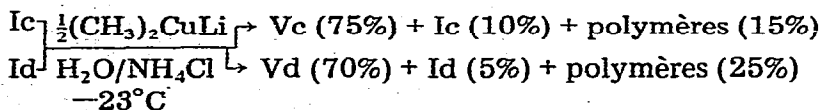
Résultats et discussion

L'addition du diméthyl cuprate de lithium sur Ic ou Id conduit (éq. 2) à un nouveau cuprate IIc ou IIId respectivement. Ces derniers se dissocient ensuite pour conduire aux lithiens-IVc, IVd, intermédiaires thermodynamiques de la réaction.



Cette proposition de mécanisme repose sur les faits suivants:

(i) Lorsque la sulfone Ic ou le sulfoxyde Id sont opposés à un demi-équivalent de diméthylcuprate de lithium les mélanges suivants sont obtenus:



Ainsi les deux groupes méthyles du cuprate sont utilisables. Or le méthylcuivre (pur ou en présence de sel de lithium) ne s'additionne pas sur les substrats Ic ou Id dans les conditions expérimentales utilisées.

Ces deux observations sont incompatibles avec la formation immédiate des lithiens IVc, IVd et de méthylcuivre lors de l'addition. Par contre la formation transitoire de IIc ou IIId, susceptibles de transférer rapidement le groupe méthyle restant lié au cuivre sur une autre molécule de substrat permet de rendre compte des résultats obtenus*. La compétition entre cette réaction de transfert et la dissociation de IIc ou IIId explique la présence d'un reste de substrat en fin de réaction.

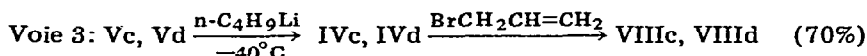
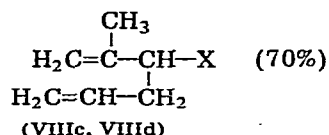
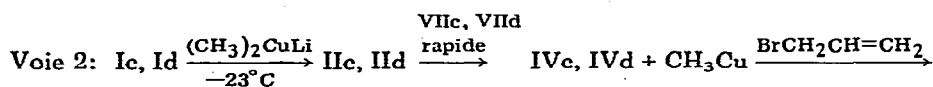
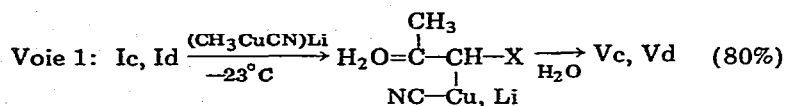
(ii) L'addition du méthylcyanocuprate de lithium sur Ic ou Id, Schéma 1,

* Un tel phénomène a été observé dans le cas des oxydes de phosphines [1] et des cétones alléniques [3] où un cuprate intermédiaire relativement stable est formé.

voie 1, conduit à des intermédiaires de type cuprate, VIIc, VIId stables à -23°C . L'hypothèse de la formation de VIIc ou VIId repose sur les données suivantes:

— Alors que lors de l'addition du diméthyl cuprate (éq. 2) un précipité jaune de méthylcuivre apparaît très rapidement, l'addition du méthylcyanocuprate conduit à un milieu incolore pratiquement homogène. A l'hydrolyse les composés Vc et Vd sont formés respectivement.

SCHEMA 1

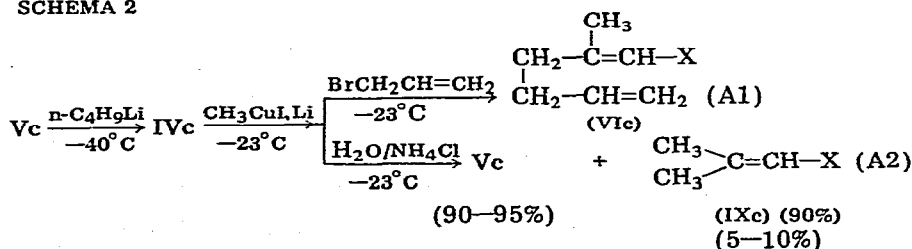


— Par ailleurs la réactivité, vis à vis du bromure d'allyle, de l'intermédiaire formé selon la voie 1 est nulle pour les conditions expérimentales adoptées. Or dans les mêmes conditions les lithiens IVc, IVd préparés indépendamment, voie 3, ou obtenus comme intermédiaires thermodynamiques, voie 2, conduisent aux composés VIIIc et VIIIId respectivement*. La voie 1 ne conduit donc pas à un lithien.

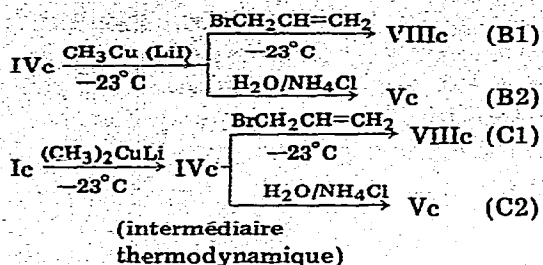
La plus grande stabilité de VIIc ou VIId par rapport à IIc ou IID peut être attribuée à la présence du groupe cyano [4]. Par ailleurs il est connu que les alkylcyanocuprates sont moins réactifs que les dialkylcuprates correspondants.

Un point cependant reste à élucider dans le cas de la sulfone allénique. Comme nous l'avons déjà montré [1,5] la réactivité du lithien IVc vis à vis du bromure d'allyle est modifiée en présence de l'hétérocuprate CH_3CuI , Li (Schéma 2, voie A, 1).

SCHEMA 2



* Pour $\text{X} = \text{S}(\text{O})_2\text{-}p\text{-tolyl}$ les voies 2 et 3 conduisent au composé $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{X})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ avec l'aldéhyde cinnamique. Aucune réaction n'est observée selon la voie 1.



Par contre ce même lithien, préparé par métallation de Vc (voies B) ou à partir de Ic (voies C), conduit à -23°C , en présence du mélange CH_3CuLiI , au composé VIIIc exclusivement.

De même la réaction d'hydrolyse (voies A2, B2, C2) conduit à des résultats légèrement différents selon la voie A2.

Pourtant la composition globale des milieux réactionnels dans les différents essais, avant hydrolyse ou addition du bromure d'allyle, est identique.

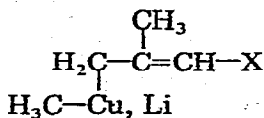
En apparence le lithien IVc * a un comportement différent à -23°C vis à vis de l'hétérocuprate CH_3CuI , Li ** (voies A) ou du mélange $\text{CH}_3\text{Cu/LiI}$: dans le premier cas il y a probablement formation au moins partielle d'une espèce organocuvreuse qui conduit à la formation de IXc ou VIc.

Cette différence semble cependant être d'ordre cinétique. En effet à $+20^\circ\text{C}$ les réactions précédentes conduisent aux mêmes résultats:

- les voies A1, B1, C1 fournissent IXc
- les voies A2, B2, C2 un mélange Vc + VIc (80/20).

De l'ensemble de ces observations il résulte qu'un complexe organocuvreuse, probablement de type cuprate, doit être responsable de la formation du composé IXc (et vraisemblablement VIc) dès -23°C selon la voie A, à plus haute température selon les voies B et C.

On pourrait attribuer à cette espèce une structure de type II'c *** isomère de IIc. Un équilibre $\text{II}'\text{c} \rightleftharpoons \text{IVc} + \text{CH}_3\text{Cu}$ peut être envisagé mais nous n'avons pu obtenir d'information précise sur ce point.



(II'c)

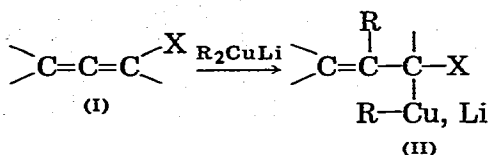
En conclusion cette étude et nos travaux antérieurs [1,2] montrent que le premier stade de l'addition des cuprates aux systèmes alléniques est une addition 1, 2 sur la double liaison activée.

* Le lithien IVc seul fournit à l'hydrolyse Vc et avec le bromure d'allyle VIIIc quelle que soit la température dans l'intervalle -40 à $+30^\circ\text{C}$.

** Rivière [7] et House [6] ont démontré l'existence d'espèces de type RCuI , Li en établissant que leur réactivité est différente de celle du mélange RCu/LiI qui a la même composition stoechiométrique.

*** L'identification de cette espèce par spectrométries IR et RMN n'a pour l'instant pas donné de résultats définitifs en raison de problèmes de solvant et d'homogénéité du milieu réactionnel.

Il en résulte un nouveau cuprate dont la stabilité dépend, en particulier, du groupe activant.



Quand $\text{X} = \text{C(O)R}$ le cuprate II s'équilibre lentement avec l'énolate cuivreux isomère [2b]. Quand $\text{X} = \text{P(O)(C}_6\text{H}_5)_2$, II est en équilibre avec ses produits de dissociation [2a].

Dans la série des sulfones et sulfoxydes alléniques le cuprate II est généralement peu stable et se dissocie dans le milieu en lithien et alkylcuivre. Avec les sulfones cependant le système peut évoluer ultérieurement vers la formation d'une nouvelle espèce, probablement de type cuprate, de réactivité différente.

Partie expérimentale

La préparation des sulfones et sulfoxydes et des cuprates a déjà été décrite [1].

Principaux réactifs utilisés: méthyllithium Alpha en solution dans l'éther; iodure et cyanure cuivreux Merck.

Toutes les réactions ont été réalisées sous atmosphères d'argon avec toutes les précautions rigoureuses nécessaires pour éviter toute trace d'humidité et d'oxygène. Les expériences ont été effectuées dans des ballons tricolis avec agitation magnétique. Solvants et réactifs en solution ont été introduits à l'aide de seringues au travers de bouchons à jupe rabattable.

Les produits bruts ont été analysés par spectrométrie RMN puis purifiés par chromatographie préparative sur plaque. Silice Merck P.F. (254 + 336). Eluant: acétate d'éthyle/hexane 30/70.

Addition des cuprates aux sulfones et sulfoxydes Ic ou Id

A 0.5×10^{-3} ou 10^{-3} mol de cuprate préparé dans 5 ml d'éther ajouter lentement le substrat en solution dans 5 ml de THF à -23°C . Laisser réagir 30 min.

Hydrolyser par une solution saturée de chlorure d'ammonium. Extraire trois fois par 20 ml d'éther. Sècher sur sulfate de magnésium. Les rendements, indiqués dans le texte sont calculés en produit pur par rapport à la quantité d'allénique mis en jeu.

Préparation des lithiens IVc et IVd

A 10^{-3} mol de sulfone ou sulfoxyde allylique Vc ou Vd en solution dans 5 ml de THF ajouter 10^{-3} mol de butyllithium en solution dans l'hexane. La réaction, conduite à -42°C , est totale au bout de 15 min. L'hydrolyse par l'eau lourde fournit le composé deutérié correspondant avec un taux de recouvrement de l'ordre de 80% et des produits lourds.

Réaction des lithiens IVc ou IVd en présence d'organocuireux

L'hétérocuprate $\text{CH}_3\text{CuI, Li}$ est préparé, dans les conditions usuelles en

TABLEAU 1
LES SPECTRES IR ET RMN DES DIFFERENTS PRODUITS

Composé	IR (cm ⁻¹)	RMN (δ, ppm)
$X = S(O)_2\text{-}p\text{-tolyl}$		
$\overset{a}{\text{CH}_2}=\overset{b}{\text{C}}(\overset{c}{\text{CH}_3})\text{CH}_2\text{X}$	$\bar{\nu}(\text{C}=\text{C})$ 1640	(a) mc 5–4.7; (b) m 3.7; (c) d 1.9
$\overset{a}{(\text{CH}_3)_2\text{C}}=\overset{b}{\text{CHX}}$	$\bar{\nu}(\text{C}=\text{C})$ 1620	(a) d 2.1 (J 2) d 0.99 (J 2); (b) mc 6.1
$\begin{array}{c} \text{c} \\ \text{CH}_3 \\ \text{a} \quad \text{b} \\ \text{H}_2\text{C}=\overset{\text{c}}{\text{C}}-\overset{\text{b}}{\text{CHX}} \\ \quad \quad \quad \text{d} \quad \text{e} \quad \text{f} \\ \quad \quad \quad \text{H}_2\text{CCH}=\text{CH}_2 \end{array}$		(a) mc 5.3; (b) 2d 3.6 J 4.5; (c) mc 1.76; (d) mc 2.75; (e), (f) mc 5.4
$\overset{a}{\text{H}_2\text{C}}=\overset{a}{\text{CH}}\overset{b}{\text{CH}_2}\overset{b}{\text{CH}_2}\overset{d}{\text{C}}(\overset{c}{\text{CH}_3})=\overset{c}{\text{CHX}}$		(a) mc 4.9–5.7; (b) mc 2.23; (c) 6.1; (d) 1.86
$\overset{a}{\text{H}_2\text{C}}=\overset{b}{\text{C}}(\overset{c}{\text{CH}_3})\overset{d}{\text{CH}}(\text{X})\overset{e}{\text{CH}}(\text{OH})(\overset{f}{\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5)$	$\bar{\nu}(\text{OH})$ 3250 $\bar{\nu}(\text{C}=\text{C})$ 1650–1620	(a) mc 5.1; (b) m 1.8–1–1.96 (2 diastéréoisomères); (d) mc 3.9; (e), (f) mc 6.1–6.6
$X = S(O)\text{-}p\text{-tolyl}$		
$\overset{a}{\text{H}_2\text{C}}=\overset{b}{\text{C}}(\overset{c}{\text{CH}_3})\text{CH}_2\text{X}$	$\bar{\nu}(\text{C}=\text{C})$ 1650	(a) mc 4.9–5; (b) deux doublets 2.46; (c) m 1.8

^a mc, massif complexe; m, multiplet; s, singulet; d, doublet; J couplage (Hz).

ajoutant 10⁻³ mol de méthyllithium à 10⁻³ mol d'iodure cuivreux en suspension dans 5 ml d'éther.

Le méthylcuivre pur a été préparé selon une méthode décrite par House [6], mis en suspension dans 5 ml d'éther, additionné éventuellement de 10⁻³ mol d'iodure de lithium pur et sec.

A la suspension d'organocuivreux précédente additionner à -23°C par siphonnage, sous pression d'argon, à l'aide d'un tube d'acier inoxydable, 10⁻³ mol de lithien préparé comme décrit ci-dessus. Laisser 30 min à -23°C.

Ajouter ensuite l'électrophile (eau ou bromure d'allyle) soit à -23°C soit après réchauffement à +20°C. Laisser réagir 30 min puis traiter comme précédemment décrit.

Identification des produits

Les différents produits ont été identifiés d'après leurs spectres d'absorption IR, RMN (voir Tableau 1) et observation de leur pic de masse. Les spectres IR ont été enregistrés sur appareil Perkin-Elmer 257. Les spectres RMN sur Varian A.60 et les spectres de masse sur Varian CH 7.

En IR les bandes caractéristiques des groupes sulfones et sulfoxydes se trouvent invariablement à 1170 et 1305 cm⁻¹ pour le groupe S(O)₂-p-tolyl, 1050 et 1090 cm⁻¹ pour S(O)-p-tolyl.

Bibliographie

- 1 K. Koosha, J. Berlan, M.L. Capmau et W. Chodkiewicz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1975) 1284 et 1291.
- 2 (a) J. Berlan, J.P. Battioni et K. Koosha, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 3351 (b) *ibid.* (1976) 3355.
- 3 J. Berlan et K. Koosha, résultats non publiés.
- 4 G.H. Posner, *Org. React.*, 19 (1972) 1.
- 5 K. Koosha et M.L. Capmau, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 279 (1974) 585.
- 6 H.O. House et W. Fisher, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 949.
- 7 Ngoc Tuyet et Luong Thi et H. Rivière, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 1579 et 1583.