

Journal of Organometallic Chemistry, 182 (1979) 257–268
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

SUBSTITUTION D'UN HALOGENURE VINYLIQUE ATROPISOMERE PAR ACTION DES ORGANOCUPRATES

DANIEL CABARET, NICOLE MAIGROT et ZOLTAN WELVART

Groupe de Recherche No. 12, C.N.R.S., 94320 - Thiais (France)

(Reçu le 20 avril 1979)

Summary

The reaction of lithium dimethylcuprate with one of the atropisomers of β -chloro- β -(2-methylnaphthyl) methylacrylate gives mainly substitution of the vinylic chlorine with retention of configuration. However the reaction of methylmagnesium bromide with the same reagent, catalysed by copper salts, leads only to addition to the ester function. The mechanistic significance of these results is discussed: they are in agreement with the concerted path previously proposed by Klein for similar substitutions.

Résumé

La réaction entre le diméthylcuprate de lithium et un des atropisomères du β -chloro- β -(méthyl-2 naphthyl) acrylate de méthyle conduit principalement à la substitution de l'halogénure vinylique avec rétention de la configuration. Par contre l'action du bromure de méthylmagnésium, catalysée par des sels de cuivre conduit uniquement à l'addition sur la fonction ester. La signification mécanistique de l'ensemble de ces résultats est discutée, elle est en accord avec le mécanisme nucléophile concerté, précédemment proposé par Klein pour ce type de substitutions.

Les substitutions des halogénures aliphatiques, aromatiques, vinyliques et acétyléniques par action des organocuprates sont des réactions importantes pour la synthèse [1]. Lorsqu'il s'agit d'halogénures aliphatiques ou vinyliques ces réactions sont stéréosélectives, les premiers réagissent avec inversion [2,3], tandis que les seconds avec rétention de leur configuration *Z* ou *E* [2,4–6] *.

Pour préciser le mécanisme de cette dernière réaction, nous rapportons l'étude de la substitution d'un ester α -éthylénique β -halogéné atropisomère.

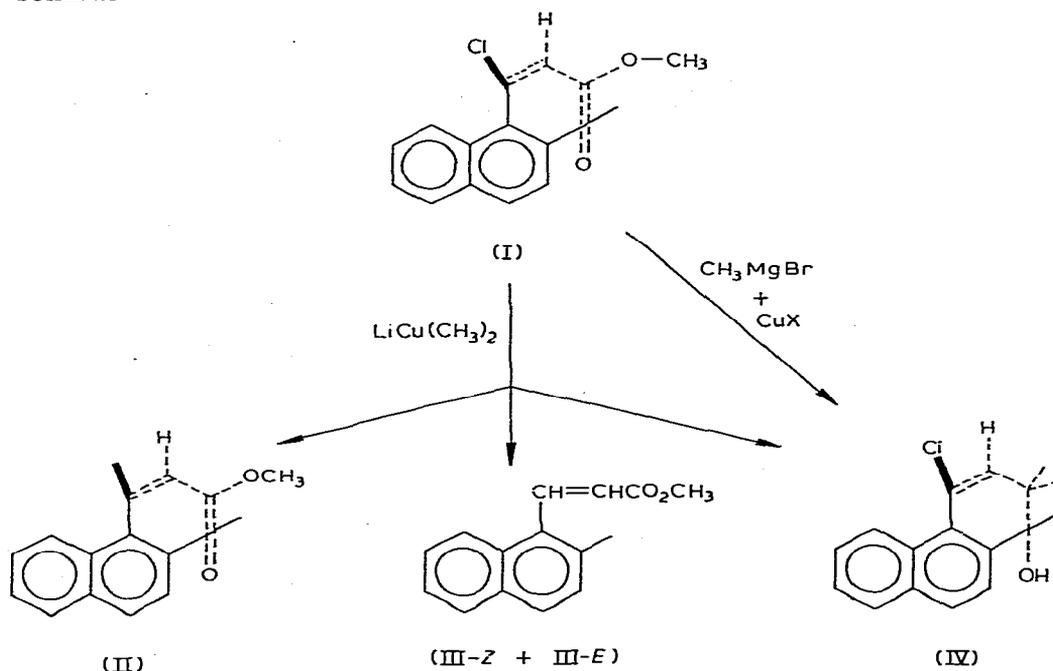
* Divers résultats indiquent cependant que la rétention n'est pas toujours complète [6,7] et même l'inversion de configuration a été observée [8] (voir discussion).

Résultats

Le substrat employé est l'ester I qui a été préparé à partir du bromo-1 méthyl-2 naphthalène en plusieurs étapes selon un schéma déjà connu [9] dont quelques étapes ont été modifiées (voir partie expérimentale). L'ester I ainsi obtenu est optiquement pur. En effet l'addition du complexe chiral $\text{Eu}(\text{dcm})_3$ * [10] permet de dédoubler les pics RMN correspondants aux groupements $\text{O}-\text{CH}_3$ et H vinylique de l'ester I racémique. Par contre l'ester chiral, dans les mêmes conditions, ne présente pour ces mêmes protons que des pics uniques.

L'action du méthylcuprate de lithium sur cet ester conduit à quatre produits II, III-Z, III-E et IV, leur proportion dépend des conditions expérimentales (Schéma 1).

SCHEMA 1



En particulier la proportion du produit d'alkylation II augmente notablement au détriment des produits de réduction III lorsqu'on fait barboter de l'air sec dans le milieu réactionnel avant l'hydrolyse, en accord avec ce qui a été déjà signalé pour ce type de réactions [2].

Les produits d'addition IV et d'alkylation II sont optiquement actifs, mais leur pureté optique n'a pas pu être déterminée. Le composé II présente une courbe de dichroïsme circulaire tout à fait semblable à celle de l'ester I à partir duquel il a été préparé. Ce qui indique que la substitution de l'halogène vinylique a lieu avec rétention de la configuration.

L'action du bromure de méthylmagnésium catalysé par CuI ou CuCl conduit

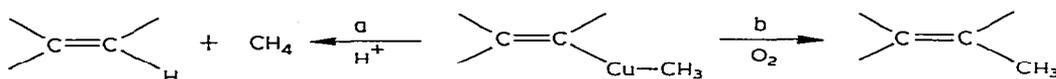
* $\text{Eu}(\text{dcm})_3$ = tris(*d,d*-dicampholylmethanato)europium.

uniquement à l'alcool tertiaire IV qui présente aussi un pouvoir rotatoire important. La formation exclusive de l'alcool IV est inattendue, car de nombreux résultats montrent que les organomagnésiens réagissent avec les β -chlorovinyl cétones tantôt par addition sur le carbonyle, tantôt par la substitution de l'halogénure [11], cette dernière réaction étant favorisée par addition des sels de cuivre [12].

Discussion

L'influence importante de l'oxydation du mélange réactionnel avant l'hydrolyse sur la formation des produits d'alkylation du type II, a été attribuée à l'action de l'oxygène sur le cuprate mixte, qui conduit au couplage b au lieu de la protolyse a [2] (Schéma 2).

SCHEMA 2



Nous ne savons pas comment l'oxygène favorise ce couplage b, cependant cette réaction est comparable à l'élimination réductrice des complexes métalliques qui ont lieu généralement avec rétention de la configuration [13]. Pour cette raison c'est le remplacement de l'halogénure vinylique par le cuivre de l'organocuprate qui est tenu pour responsable de la stéréochimie de la réaction [2-4,8].

En fait, nous n'avons pas de renseignements concordants précis sur cette réaction et la structure même du méthyl cuprate de lithium est encore discutée: on lui attribue la structure LiCuR_2 par analogie avec les aurates [3], celle d'un dimère d'après des résultats cinétiques et d'autres méthodes physiques [14] notamment de la RMN [15].

Des aryl et vinyl cuprates de lithium, contenant un groupement diméthyl-amino possèdent la structure d'un agrégat (cluster) à l'intérieur du quel un carbone aromatique [16a] ou vinylique [16b] relie ensemble deux atomes métalliques, Cu-Cu [16a,b] ou Cu-Li [16c]. Ces agrégats peuvent être aussi mixtes et contenir des groupements organiques vinyliques ou acétyléniques et conduire ainsi à des couplages carbone-carbone sélectifs [16d].

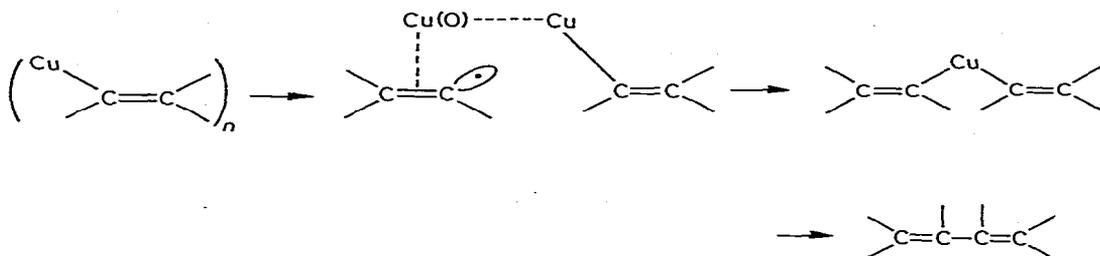
Si nous admettons que les organocuprates ne contenant pas de groupements aminés peuvent agir de cette même manière, il nous reste encore à comprendre comment la substitution de l'halogène par le cuivre de l'agrégat peut avoir lieu.

Pour expliquer la grande stéréosélectivité de cette substitution*; entre autres possibilités, la formation intermédiaire d'un radical vinylic, lié par une liaison π à l'agrégat a été également proposée [17] (Schéma 3)**.

* Cette réaction, grâce à sa grande stéréosélectivité a permis de préparer des hydrocarbures optiquement actifs dont l'asymétrie résulte de la combinaison de deux axes oléfiniques chiraux [18].

** Le rapporteur nous fait remarquer que la liaison entre deux atomes de cuivre est établie par un pont alkyle ou aryle [16] et non par des liaisons directes Cu...Cu . Nous sommes d'accord avec cette remarque, mais considérons cependant que l'idée importante de ce schéma dû à Whitesides et coll. [17] est qu'un radical vinylic fixé par des liaisons π sur l'agglomérat est responsable de la rétention de configuration

SCHEMA 3



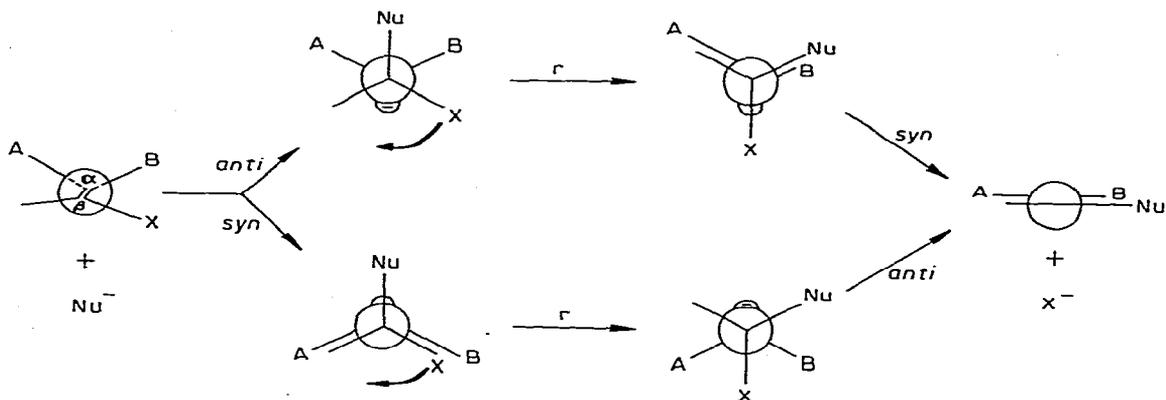
Un tel mécanisme est concevable aussi pour la substitution de l'halogénure vinylique. Cet halogénure peut donner un complexe π avec l'organométallique. La coupure de la liaison vinyle-halogène conduirait aussi à un radical vinyle lié par liaison π à l'agrégat constitué par l'organocuprate, ce qui expliquerait la rétention de la configuration *Z* ou *E* du substrat halogéné. L'intervention des complexes π a été démontrée dans des réactions similaires et en particulier lors de l'addition oxydative du β -bromostyrène sur un complexe de platine [19].

Une alternative possible à ce mécanisme est la fixation de l'halogénure vinylique sur l'agrégat par l'intermédiaire du cation lithium, ce cation est en effet nécessaire pour que la réaction puisse avoir lieu [20]. De ce fait le réactif intermédiaire pourrait être également un cation vinylique.

Pour la formation de la liaison Cu-vinyle nous devons envisager finalement le mécanisme de la substitution nucléophile vinylique [4,6].

On admet généralement que ces substitutions se déroulent en deux étapes stéréosélectives: l'addition *anti* suivie d'élimination *syn* ou l'addition *syn* suivie d'élimination *anti* [21-24] (Schéma 4).

SCHEMA 4



La substitution est facilitée lorsque un des groupements A ou B est attracteur d'électrons et stabilise ainsi le carbanion intermédiaire. La stéréosélectivité est attribuée à l'empêchement de la libre rotation autour de la liaison $\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta$, seule

la rotation de 60° nécessaire à la *syn* ou *anti* élimination de X^- est permise*. Des résultats récents [6] sont en accord avec ce mécanisme d'action des cuprates et montrent en particulier que lorsque l'intermédiaire est un carbanion stable et pour lequel l'élimination de X^- est lente (A ou B = CO_2CH_3 , X = Cl [7] et A ou B = PhSO_2 , X = F [6,8]) on n'observe plus la conservation totale de la configuration *Z* ou *E* initiale. Dans ce cas en effet, la vitesse de la rotation peut devenir plus grande que celle de l'élimination de X^- .

L'isomérisation *E-Z* peut avoir lieu également par un transfert monoélectronique préalable lorsque l'addition conduit à un carbanion relativement stable (A ou B = RCO ou COOR etc.). Il en résulte un radical anion intermédiaire (Schéma 5) pour lequel la rotation autour de la liaison $\text{C}_\alpha\text{—C}_\beta$ est également possible [25].

SCHEMA 5



Ainsi donc l'isomérisation *E-Z* peut se produire non seulement par la rotation du carbanion, mais également par celle du radical anion.

Plusieurs auteurs soulignent également [4,22,23,26,27] qu'un mécanisme concerté en une seule étape doit être également pris en considération, car il est difficile de distinguer un état de transition d'un carbanion de haute énergie dont la durée de vie est trop courte pour que la rotation ou l'inversion nécessaire à la perte de la stéréosélectivité puisse avoir lieu [24].

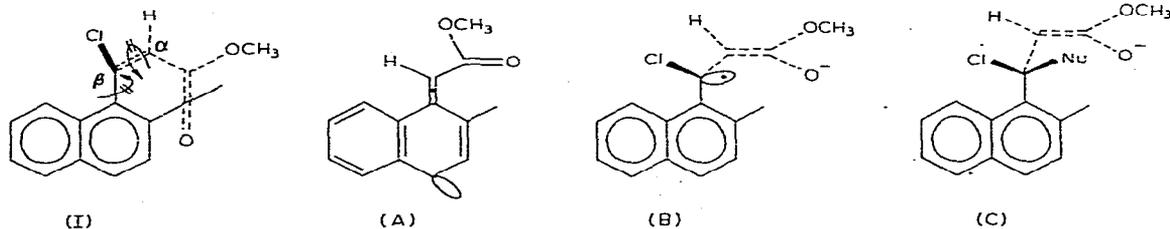
C'est ce mécanisme concerté qui a été proposé pour la substitution des halogénures vinyliques par des cuprates [4].

Pour préciser la contribution de nos résultats à la distinction de ces mécanismes possibles, nous devons examiner lequel d'entre eux est compatible avec la rétention de la chiralité que nous avons observée et quel est le rôle éventuel de l'empêchement stérique dans ces différents mécanismes.

Rétention de la chiralité

L'empêchement de la rotation autour de la liaison naphthyle— C_β est responsable de la conservation de la chiralité du substrat I et l'empêchement de la rotation autour de la liaison $\text{C}_\alpha\text{—C}_\beta$, de la conservation de la configuration *Z* ou *E* (Schéma 6, I)

SCHEMA 6



* Le sens privilégié de la rotation indiqué dans le Schéma A a été justifié récemment par un effet orbitalaire analogue à l'effet "gauche" [23].

La racémisation peut être rendue possible de diverses manières: (1) Le départ de Cl^- , et en particulier lorsque l'intermédiaire est un radical ou un cation vinylique. Par analogie avec le cation [28] ou le radical [29] α -styrile, on peut penser que la structure de ces espèces est linéaire, à cause de la délocalisation de la charge positive et de l'électron célibataire dans le noyau aromatique (Schéma 6, A).

(2) La formation intermédiaire d'un radical anion. Dans cet intermédiaire la double liaison éthylénique peut se délocaliser, ce qui rend possible la rotation autour de la liaison $\text{C}_\alpha\text{--C}_\beta$, et par conséquent la racémisation (Schéma 6, B).

Par contre la formation d'un énolate résultant de l'addition en position β du cuprate nucléophile (Schéma 6, C) ne conduit pas nécessairement à la racémisation. Bien que la double liaison soit délocalisée, la libre rotation autour de la liaison naphthyle- C_β n'est pas certaine, car on connaît de nombreux cas où la rotation autour d'une liaison $\text{sp}^3\text{--sp}^2$ est très lente à cause de l'encombrement présenté par des substituants *méso* [30].

En partant de ces simples considérations géométriques nos résultats permettent d'écarter la formation d'un carbocation ou d'un radical intermédiaire. Ces intermédiaires ont la structure A (Schéma 6) qui n'est plus asymétrique et par conséquent ils ne peuvent pas conduire à des produits chiraux.

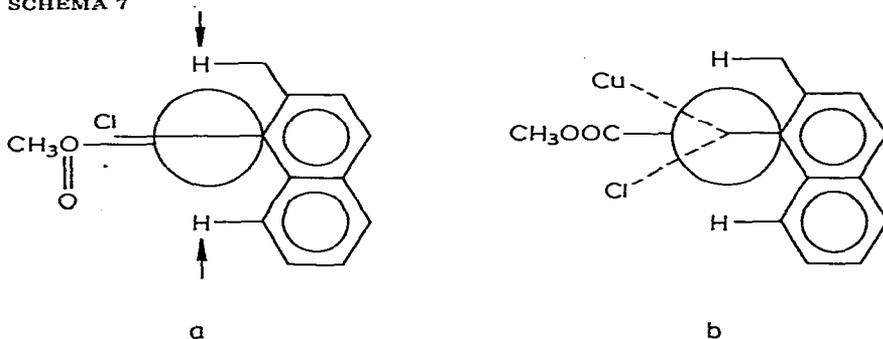
Seul des mécanismes qui permettent de garder la rigidité et la géométrie initiale de la double liaison ou bien qui conduisent à un intermédiaire C (Schéma 6) permettent de rendre compte de la conservation de la chiralité.

Ces mécanismes sont la substitution nucléophile vinylique soit concertée, soit en deux étapes. Dans ce dernier cas cependant la formation de l'intermédiaire C ne doit pas avoir lieu par transfert monoélectronique, à moins d'admettre que le transfert de deux électrons soit nécessaire pour la libre rotation autour d'une liaison éthylénique [31]. Cependant d'autres résultats vont aussi à l'encontre de la formation d'un radical anion intermédiaire dans ces réactions [6,32].

Empêchement stérique

Les deux côtés de la double liaison éthylénique du substrat I sont encombrés d'une part par le CH *méso* et d'autre part par le méthyle *ortho*, ce qui doit rendre difficile la formation éventuelle d'un complexe π avec la double liaison éthylénique ainsi que l'attaque nucléophile sur le carbone β (Schéma 7, a).

SCHEMA 7



Cette empêchement stérique est probablement la raison pour laquelle le bromure de méthylmagnésium catalysé par des sels cuivreux ne conduit pas, dans notre cas à la substitution de l'halogénure vinylique mais uniquement au produit IV (Schéma 1). C'est également la raison pour laquelle le méthylcuprate de lithium donne aussi une certaine proportion de ce dernier produit.

Le fait que la substitution de l'halogénure reste prépondérante par action de cuprate lithien suggère que, malgré la stabilisation du carbanion intermédiaire C (Schéma 6) par le groupement ester, le mécanisme en deux étapes n'est pas le seul à intervenir. Il existe aussi une contribution importante du processus concerté.

Pour cette substitution concertée l'état de transition b (Schéma 7) a été proposé [4]. Pour atteindre un tel état de transition, l'attaque du nucléophile a lieu perpendiculairement au plan de la double liaison, mais au-dessus de l'halogène [23]. Une telle attaque est certainement moins empêchée par les groupements *peri* que l'attaque suivant une axe perpendiculaire sur le carbone β .

Finalement nous pouvons remarquer que le mécanisme concerté n'implique pas d'intermédiaires et de ce fait la rigidité de la double liaison est maintenue pendant la totalité du processus réactionnel, ce qui permet de comprendre pourquoi la configuration *Z* et *E* et la chiralité du substrat vinylique sont également conservées*.

Conclusions

Nous avons montré que la substitution de l'halogénure d'un ester β -halogénoacrylique atropisomère a lieu avec conservation de la chiralité. Ce résultat peut être en accord avec le mécanisme concerté de la substitution nucléophile vinylique. Cependant avant de l'accepter définitivement, nous devons déterminer si la conservation de la chiralité est totale ou partielle. Nous devons pouvoir préciser aussi la différence de réactivité des cuprates lithiens et magnésiens.

Mais quel que soit le mécanisme précis de la réaction, nos résultats montrent que les organocuprates sont susceptibles d'être utilisés pour préparer, à partir d'un seul atropisomère, divers dérivés, sans perdre la chiralité du substrat initial au cours de ces réactions.

Partie expérimentale

Les spectres RMN ont été enregistrés sur Varian T60 dans DCCl_3 comme solvant et avec TMS comme référence interne. Il est indiqué dans le texte quand les conditions d'enregistrement sont différentes. Le pouvoir rotatoire des divers composés a été déterminé sur un polarimètre Perkin-Elmer 141 M et les

* Le rapporteur suggère que l'absence de régiosélectivité que nous avons observée dans la réduction vient de l'absence de sélectivité au cours de l'hydrolyse du complexe de cuivre intermédiaire. Un tel résultat a été effectivement rapporté [16b] et il est possible que, dans notre cas aussi, ce soit la raison de la formation des produits III-Z et III-E. Nous pensons cependant que d'autres études sont nécessaires pour clarifier ce problème car dans d'autres réactions similaires même la réduction implique la rétention complète de la configuration [4].

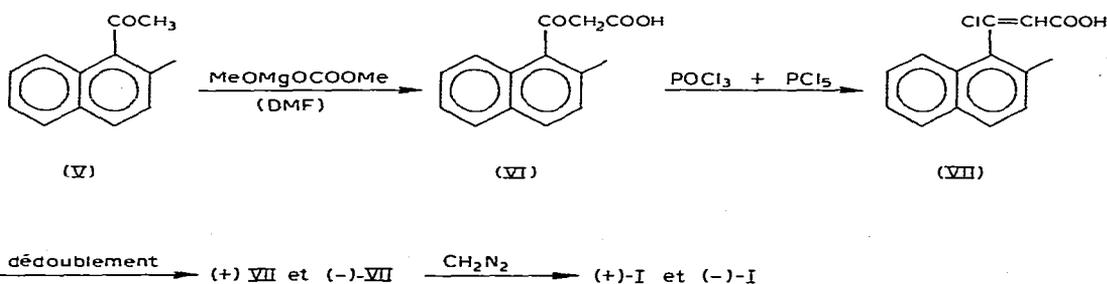
spectres IR ont été enregistrés sur "Infracord" Perkin—Elmer. Les spectres de masse ont été réalisés au Laboratoire de Microanalyse du CNRS à Thiais. La plupart des séparations ont été effectuées par CCM "Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ Merck".

(+)- et (-)-β-Chloro-β-(méthyl-2-naphtyl)acrylate de méthyle (I)

Le réactif I a été préparé à partir du bromo-1 méthyl-2 naphtalène selon le schéma d'Adams et Binder [9] en changeant le mode opératoire de la manière ci-dessous rapportée. Tous les intermédiaires ont, après purification, les caractéristiques rapportées par ces auteurs.

Les réactions ci-dessous décrites sont les suivantes (Schéma 8):

SCHEMA 8



31 g (0.17 mol) d'acéto-1 méthyl-2 naphtalène (V) [9] dissous dans 200 cm³ de DMF sont versés sur 250 cm³ d'une solution 2 N de méthylcarbonate de magnésium [33]. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 3 h, puis après refroidissement acidifié par une solution glacée d'acide chlorhydrique à 10% et extrait à l'éther. On obtient ainsi 30.2 g (rdt. 78%) d'acide β-céto-β-(méthyl-2 naphtyl) propionique (VI).

28.5 g de cet acide VI sont dissous dans 57 cm³ de POCl₃ placé dans un tricol de 250 cm³, muni d'un agitateur magnétique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre. On ajoute ensuite petit à petit 57 g de PCl₅ de telle manière que la température du mélange n'excède pas 45°C. L'addition terminée, le mélange rouge foncé est chauffé à 60°C pendant 50 minutes. Après refroidissement, le mélange est versé sur de la glace pilée avec une forte agitation. On obtient ainsi un produit gommeux rouge-orangé qu'on dissout à l'éther. La solution aqueuse restante est saturée de sel et extraite à l'éther. L'acide VII est extrait de la solution étherée par la soude diluée et après nouvelle acidification, extraction à l'éther, séchage et évaporation, on obtient 20 g de l'acide VII. Ces 20 g sont dissous à chaud dans 300 cm³ de CCl₄ et sont laissés à ébullition avec 1 g de noir animal pendant 2 minutes. La solution est filtrée et après évaporation du solvant on obtient 18.5 g (rdt. 60%) d'acide β-chloro-β-(méthyl-2-naphtyl) acrylique brut.

6 g (24 mmol) de cet acide sont dissous dans 225 cm³ d'acétate d'éthyle pur et on ajoute 3.16 cm³ (25 mmol) de (-)-α-phényléthylamine. En refroidissant on voit apparaître des cristaux floconneux blancs et la solution est abandonnée pour cristallisation dans le frigidaire pendant 24 h. Après essorage et

quatre cristallisations successives dans l'acétate d'éthyle on obtient 2 g du sel, F 159—160°C.

Ces 2 g sont décomposés par 150 cm³ d'acide chlorhydrique à 10% et extrait au chloroforme. On obtient ainsi 1.3 g (rdt. 43%) d'acide (—)- β -chloro- β -(méthyl-2 naphthyl) acrylique (VII). RMN (ppm): 2.36 s, 3 H (CH₃); 6.62 s, 1 H (H vinylique); 7.58 m, 6 H (naphthyle); $[\alpha]_D^{25}$ —64.7°, $[\alpha]_{546}^{25}$ —72.7°, $[\alpha]_{578}^{25}$ —66.5° (c 0.86, éthanol 95°);;

Les eaux mères de recristallisation successives du sel de cet acide sont réunies, l'acétate d'éthyle est évaporé et le sel décomposé comme précédemment par HCl à 10%. Le 3 g d'acide brut ainsi obtenu sont traités de la même manière que précédemment, mais en utilisant la (+)-phényléthylamine. On obtient ainsi 1.2 g d'acide pur de configuration opposée. En tenant compte de ces rendements à partir de 31 g de cétone V on obtient 3.9 g d'acide (—)-VII et 3.6 g d'acide (+)-VII (rdt. 17%).

493 mg (2 mmol) d'acide (—)- β -chloro- β -(méthyl-2 naphthyl) acrylique (VII) précédent sont stérifiés par le diazométhane. On obtient ainsi après purification (CCM, acétate d'éthyle/hexane 85/15) 520 mg (rdt. 99%) d'un liquide visqueux clair: β -chloro- β -(méthyl-2-naphthyl) acrylate de méthyle. RMN (ppm): 2.47 s, 3 H (CH₃-naphthyle); 3.4 s, 3 H (CH₃-O); 6.67 s, 1 H (H—C=C); 7.57 m, 6 H (naphthyle). Spectre de masse: les pics suivants contiennent du chlore car le rapport des pics m/e et $m + 2/e$ est approximativement 3/1 et correspond à l'abondance naturelle des isotopes du chlore 35 et 37. pics moléculaires 260 et 262; 245 et 247; 229 et 231; 201 et 203. D'autres pics m/e : 225, 224, 193, 181, 166, 165. $[\alpha]_D^{25}$ —75.1°; $[\alpha]_{546}^{25}$ —108.3°, (c 0.55, éthanol 95%), dichroïsme circulaire: λ 228 nm, $\Delta\epsilon$ (—) 116; λ 206 nm, $\Delta\epsilon$ 88 (c 0.22 g/l, MeOH).

Détermination de la pureté optique. En enregistrant le spectre RMN de l'ester racémique sur un appareil Bruker 90 MHz (solvant CCl₄) et en ajoutant environ 1.5 équivalent de Eu(dcm)₃, on observe les déplacements et dédoublement des pics suivants: CH₃-naphthyle de 2.42 à 3.18 et 3.22 ppm; O—CH₃ de 3.34 à 5.77 et 5.83 ppm; H-vinyle de 6.61 à 9.39 et 9.49 ppm. Dans les mêmes conditions les pics correspondants de l'ester optiquement actif se déplacent autant, mais on n'observe aucun dédoublement.

Action de l'iodure de méthylmagnésium

On additionne sous azote à l'aide d'une seringue 10.5 cm³ d'une solution étherée 0.6 N de CH₃MgI à 20 mg de CuI ou CuCl recouvert de 2 cm³ d'éther sec. La suspension blanchâtre devient jaune. On additionne ensuite, goutte à goutte, 530 mg (2.04 mmol) d'ester (—)-I dissous dans 8 cm³ d'éther sec. Au bout de 30 minutes, le mélange réactionnel est hydrolysé par une solution aqueuse glacée de chlorure d'ammonium. Après isolement habituel et purification CCM (AcOEt/hexane 85/15) on obtient 450 mg (rdt. 82%) d'un liquide visqueux: *E*-méthyl-2 chloro-4 (méthyl-2 naphthyl)-4 butène-3-ol-2. RMN (ppm): 1.27 s, 6 H, 2 CH₃ allylique); 2.57 s, 3 H (CH₃-naphthyle); 6.43 s, 1 H (H-vinyle); 7.35 m, 6 H (naphthyle). IR: OH libre vers 3550 cm⁻¹ et OH lié vers 3500 cm⁻¹. Spectre de masse: pics contenant le Cl m/e 260 et 262; pic moléculaire m/e 242—244; 227—229; autres pics importants 209, 189 et 165. $[\alpha]_D^{25}$ —59.8°; $[\alpha]_{546}^{25}$ —72.6°; $[\alpha]_{578}^{25}$ —60.6° (c 0.25, éthanol 95°).

Action du méthylcuprate de lithium

On additionne, sous azote, à l'aide d'une seringue 6 cm³ d'une solution étherée 0.67 N de méthyllithium (4 mmol) à -5°C. La suspension blanchâtre devient jaune et donne finalement une solution limpide beige clair. Le test de Gilman devient négatif au bout de 15 min.

La solution de cuprate est alors refroidie à -20°C et on ajoute, goutte à goutte, 315 mg (2.2 mmol) d'ester (-)-I dissous dans 10 cm³ d'éther. La solution limpide devient marron puis après quelques minutes un précipité jaune se forme. Au bout de 1 h 30 min le mélange réactionnel est hydrolysé par une solution aqueuse glacée de chlorure d'ammonium. Après extraction à l'éther séchage sur Na₂SO₄ et évaporation on obtient 250 mg de produit brut.

Par une première chromatographie sur gel de silice avec hexane/acétate d'éthyle (85/15) on sépare en tête 140 mg d'un mélange des produits II + III et en bas de la plaque 60 mg d'alcool IV.

Le mélange des produits II et III est séparé de nouveau sur gel de silice avec comme éluant CH₂Cl₂. On obtient ainsi 50 mg de produit de substitution II et le mélange des deux isomères de réduction III.

En répétant cette réaction et en barbotant de l'oxygène dans le mélange réactionnel avant l'hydrolyse effectuée à l'eau, on obtient un mélange réactionnel qui contient les produits II et IV et une faible proportion des produits de réduction III. Après séparation comme précédemment le produit II est obtenu avec 50% de rendement.

E-β-(méthyl-2 naphtyl) crotonate de méthyle (II)

RMN (ppm) (Brucker 90 MHz): 2.20 d, *J*¹ 1.5 Hz, 3 H (CH₃-vinyle); 2.3 s, 3 H (CH₃-naphtyle); 3.42 s, 3 H (CH₃-O); 6.29 q, 1 H (H-vinyle); 7.65 m, 6 H (naphtyle). Spectre de masse: pic moléculaire 240; pics principaux: 225, 209, 197, 193, 181, 166, 165. [α]_D²⁵ -165°; [α]_D²⁵₄₆ -208°; [α]_D²⁵₇₈ -178° (c 2, éthanol 95°). Dichroïsme circulaire: λ 229 nm, Δε -119 et λ 207 nm, Δε 151 (c 0.22 g/l MeOH).

Lorsqu'on examine la pureté optique de ce produit dans les mêmes conditions que précédemment, à l'aide de Eu(dcm)₃, on observe des déplacements notables mais sans dédoublement des pics.

En effectuant la réaction à -10°C avec un temps de réaction de 10 min et en décomposant le mélange réactionnel par HCl aqueux (10%) on obtient à côté des produits II et IV, 45% d'un mélange des produits de réduction III.

Les signaux RMN (ppm) du mélange *Z* + *E* de β-(méthyl-2-naphtyl)acrylate de méthyle sont les suivants:

Isomère <i>Z</i> (majoritaire)		Isomère <i>E</i> (minoritaire)
naphtyle-CH ₃	2.3 s	2.4 s
O-CH ₃	3.3 s	3.75 s
H-vinyle	6.15 d, <i>J</i> ³ 12 Hz	6.13 d, <i>J</i> ³ 17 Hz
H-naphtyle	7.6 m	7.6 m
H-vinyle	dans le massif	8.1 d, <i>J</i> ³ 17 Hz

Le second proton vinylique de l'isomère majoritaire *Z* se trouve dans le massif des protons aromatiques vers 7.49 ppm. En irradiant à cette fréquence le doublet à 6.15 ppm se transforme en singulet. Il en est de même pour l'iso-

mère *E* en irradiant à 8.1 ppm le doublet à 6.13 ppm se transforme en singulet.

La proportion des deux isomères peut être déterminée à partir des hauteurs relatives des pics singulet et la configuration *Z* ou *E* est attribuée d'après les constantes de couplage des hydrogènes vinyliques. Cette constante est plus grande pour l'isomère *E*. Le déplacement des protons vinyliques vers les champs faibles est dû à l'effet d'anisotropie du noyau naphthalénique.

Le mélange ne contient pas d'autres impuretés car l'intégration des signaux correspond bien au nombre respectif des divers protons.

Remerciements

Nous remercions vivement Mme. H. Riviere (Thiais) et Mr. G. van Koten (Amsterdam) pour des discussions intéressantes sur ce sujet et Mr. A. Collet (Collège de France) pour la détermination des courbes de dichroïsme circulaire.

Nous remercions également les Professeurs J. Normant (Paris) et E. Wenkert (Rice University, Houston) de nous avoir communiqué leurs résultats inédits.

References

- 1 E.J. Corey et G. Posner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3911; G.H. Posner, *Substitution Reactions using Organocopper reagents*, in W.G. Dauben, (Ed.), *Organic Reactions*, 22, Wiley, New York, 1975, p. 253; J.F. Normant, *Organocopper Reagents in Organic Synthesis* in D. Seyferth (Ed.), *New Applications of Organometallic Reagents in Organic Synthesis*, Elsevier, Amsterdam, 1976, p. 219; E.M. Kaiser, *J. Organometal. Chem.*, 130 (1977) 1.
- 2 G.M. Whitesides, W.F. Fischer Jr., J. San Filippo Jr., R.W. Bashe et H.O. House, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4871.
- 3 C.R. Johnson et G.A. Dutra, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7781.
- 4 J. Klein et R. Levene, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 2520.
- 5 A. Commercon, J.F. Normant et J. Villieras, *J. Organometal. Chem.*, 128 (1977) 1.
- 6 C.V. Maffeo, G. Marchese, F. Naso et L. Ronzini, *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1979) 92 et réf. citées.
- 7 E. Wenkert, Rice University, Houston, Communication personnelle.
- 8 V. Fiandanese, G. Marchese et F. Naso, *J. Organometal. Chem.*, 162 (1978) C13.
- 9 R. Adams et L.O. Binder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2773.
- 10 M.D. McCreary, D.W. Lewis, D.L. Wernick et G.M. Whitesides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1038.
- 11 A.E. Pohland et W.R. Benson, *Chem. Rev.*, 66 (1966) 161.
- 12 G. Boullrand et R. Vessiere, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 1706.
- 13 J.K. Kochi, *Acc. Chem. Res.*, 7 (1974) 351; A.V. Cramer et J.A. Osborn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 7832 et réf. citées; K.S.Y. Lau, P.K. Wong et J.K. Stille, *ibid.*, 98 (1976) 5832.
- 14 R.G. Pearson et C.D. Gregory, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4098.
- 15 E.C. Ashby et J.J. Watkins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 784.
- 16 (a) G. van Koten et J.G. Noltes, *J. Organometal. Chem.*, 84 (1975) 129; (b) R.W.M. ten Hoedt, G. van Koten et J.G. Noltes, *J. Organometal. Chem.*, 161 (1978) C13; (c) G. van Koten et J.G. Noltes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 940; (d) G. van Koten, R.W.M. ten Hoedt et J.G. Noltes, *J. Org. Chem.*, 42 (1977) 2705.
- 17 G.M. Whitesides, C.P. Casey et J.K. Krieger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1379.
- 18 R.B. Banks et H.M. Walborsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3732.
- 19 J. Rajaram, R.G. Pearson et J.A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2103.
- 20 C. Ouannes, G. Dressaire et J. Langlois, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 815.
- 21 Z. Rappoport, *Nucleophilic Vinylic Substitution* in V. Gold (Ed.), *Advan. Phys. Org. Chem.* 7, Academic Press, London, 1969, p. 1.
- 22 G. Modena, *Accounts Chem. Res.*, 4 (1971) 73.
- 23 F. Texier, O. Henri-Rousseau et J. Bourgois, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1979) 86.
- 24 S.I. Miller, *Tetrahedron*, 33 (1977) 1211.
- 25 H.O. House, *Accounts Chem. Res.*, 9 (1976) 59; H.O. House et P.D. Weeks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 2770, 2778 et 2785; E.C. Ashby et T.L. Wiesemann, *ibid.* 100 (1978) 3101; D. Cabaret et Z. Welvart, *J. Organometal. Chem.*, 177 (1979) 75.
- 26 W.D. Stohrer, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 207.

- 27 J.C. Chalchat, T. Theron et R. Vessiere, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 2501.
- 28 S. Masamune, M. Sakai et K. Morio, *Can. J. Chem.*, 53 (1975) 784.
- 29 J.E. Bennett et J.A. Howard, *Chem. Phys. Lett.*, 9 (1971) 460.
- 30 M. Oki, *Angew. Chem., Intern. Edit. Engl.*, 15 (1976) 87; B. Nilsson, P. Martinson, K. Olsson et R. Carter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 3190; J.S. Lomas et J.E. Dubois, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 3033; O. Cervinka, *New Types of Special Isomerism with Organic compounds. Meeting on Stereochemistry, Czechoslovak Chem. Soc., Liblice, 8 à 10 Nov. 1978, Progr. Abstr. p. 8.*
- 31 T.A. Ward, G. Levin et M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 258; H.C. Wang, G. Levin et M. Szwarc, *ibid.*, 99 (1977) 2642.
- 32 C. Chuit, R. Sauvetre, D. Masure et J.F. Normant, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
- 33 M. Stiles, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 2589; H.L. Finkbeiner et M. Stiles, *ibid.*, 85 (1963) 616.