

STERESELECTIVITE ET REGIOSELECTIVITE DE L'ALKYLATION D'EPOXYDES PAR LES "ATES"
COMPLEXES : TETRABUTYLALUMINATE DE LITHIUM ET TETRAETHYLALUMINATE DE SODIUM .

G. Boireau, D. Abenham; C. Bernardon, E. Henry-Basch, B. Sabourault.

Laboratoire de Chimie Organométallique et Hétérocyclique, bât. 411,

Université Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405.

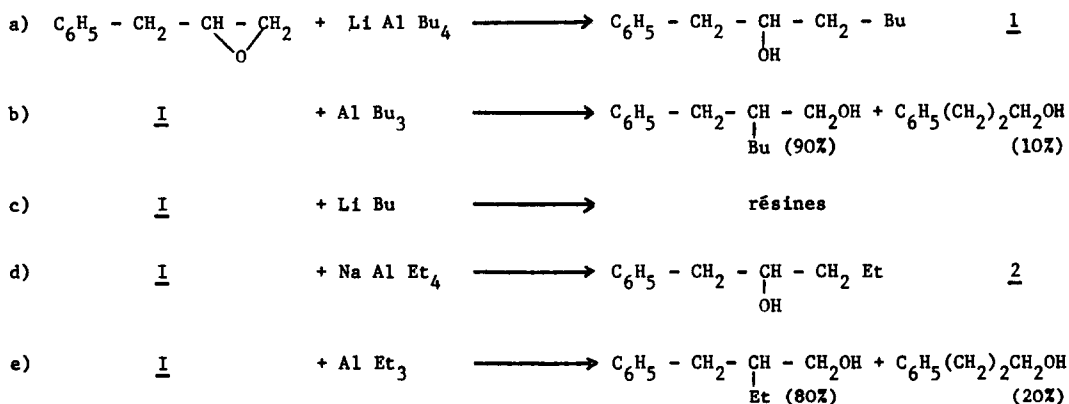
(Received in France 2 May 1975; received in UK for publication 9 June 1975)

La réaction des tétraalkylaluminates avec les époxydes a été très peu étudiée. Les seuls travaux concernant la réactivité du tétraméthylaluminate de lithium en solution dans le diéther, principalement vis-à-vis d'oxydes de styrène (1).

Pour notre part, nous avons étudié la réaction du tétrabutylaluminate de lithium (TBAL) et du tétraéthylaluminate de sodium (TEAS) avec différents époxydes mono ou disubstitués

Résultats :

A) Phényl-1 époxy-2,3 propane : I

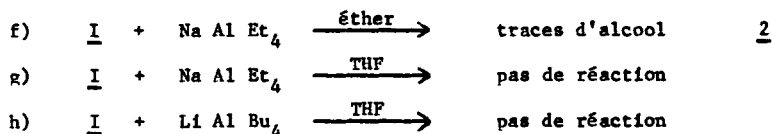


Conditions expérimentales :

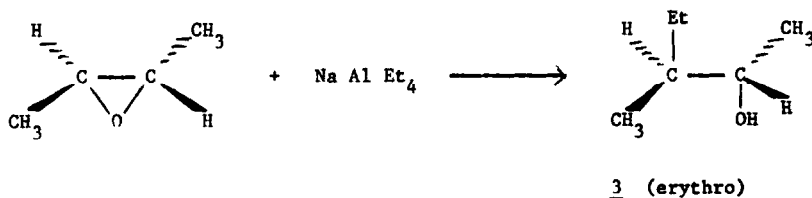
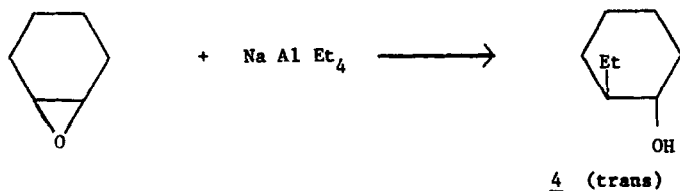
solvant : pentane ; $\frac{\text{organométallique}}{\text{époxyde}} = 2$; temps : 24 h. ; température : 35°C ; hydrolyse : $NH_4 Cl$: 20%

Ces résultats montrent que l'agent d'alkylation est bien le "ate" complexe (TBAL ou TEAS) et non les trialkylaluminiums (2) (3) ou le butyllithium qui conduisent dans leur réaction avec I à des composés différents.

Les réactions a) et d) sont complètes (rendements en alcools 1 ou 2 supérieurs à 95%) en une dizaine de minutes en présence de quantités catalytiques de $NiCl_2$ ou $NiBr_2$ alors qu'elles nécessitent 24 h. pour un rendement comparable en l'absence de sels de Nickel. Dans les deux cas, les réactions conduisent aux mêmes alcools secondaires 1 ou 2.

Influence du solvant :

Ces résultats montrent le rôle déterminant du cation Li⁺ ou Na⁺ sur la vitesse de la réaction : lorsque le cation est solvatoé par des solvants basiques (éther, THF), la réaction n'a pas lieu ou est très fortement ralentie.

B) époxy-2,3 butane (Trans) : IIC) époxy cyclohexane : III

Pour B) et C) mêmes conditions expérimentales que pour A).

Avec les époxydes II et III les réactions sont très lentes en l'absence de sels de Nickel. Les rendements en 3 ou 4 sont inférieurs à 10% au bout de 48 h. à + 35°C.

En présence de quantités catalytiques de NiBr₂ les réactions sont complètes en 24 h.

Ces réactions sont stéréospécifiques et conduisent à une inversion totale de configuration au niveau du carbone du pont époxydique, siège de l'alkylation.

Conclusion.

Les points essentiels sont :

- 1^a - Lorsqu'ils sont utilisés dans des solvants non polaires (hydrocarbures), les "ates" complexes "TBAL" et "TEAS" sont de bons agents d'alkylation des époxydes.
- 2^a - La présence de quantités catalytiques (2%) de NiCl₂ ou NiBr₂ accélère fortement la réaction. Elle ne conduit cependant qu'aux alcools résultant de l'alkylation. En CPG, on ne décèle pas la présence de quantités supérieures à 1% d'alcools pouvant résulter d'une réduction de l'époxyde. Remarquons cependant que de nombreux travaux ont porté sur l'activation de réactions d'organométalliques par les sels de Nickel (6, 7, 8).
Dans certains cas l'évolution de la réaction est différente, ainsi le système (EtMgBr, NiBr₂, base de Schiff) conduit essentiellement au produit de réduction de la base de Schiff (9).
- 3^a - De même que les dialkylmagnésiums, les "ates" complexes "TBAL" et "TEAS" conduisent de façon prédominante à l'alkylation sur le carbone le moins encombré du pont époxydique, avec inversion de configuration. Notons cependant qu'en présence de quantités catalytiques de NiCl₂ ou NiBr₂, la réactivité des "ates" complexes "TBAL" ou "TEAS" dans un hydrocarbure, est supérieure à celle des dialkylmagnésiums correspondants, en solution dans le diéthyléther (4).
- 4^a - Dans leur réaction avec des composés bifonctionnels, les "ates" complexes semblent être des organométalliques très sélectifs : ainsi avec le phényl-3 glycidate d'éthyle, le seul alcool obtenu résulte de l'alkylation du carbone benzylique avec inversion de configuration, alors que les dialkylmagnésiums et les alkylolithiums conduisent essentiellement à des résines.

Bibliographie

- 1 - W.A. LEWIS, Baylor University Ph. D, 1973, n° 73-72, 741.
Diss. Abstr. Int. B. (34) 7, 3169, (1974).
- 2 - J.L. NAMY, G. BOIREAU et D. ABENHAIM, Bull. Soc. Chim. Fr., 3191 (1971).
- 3 - J.L. NAMY et D. ABENHAIM, J. Organometal. Chem., 43, 95, (1972).
- 4 - G. BOIREAU, J.L. NAMY et D. ABENHAIM, Bull. Soc. Chem. Fr., 1042 (1972).
- 5 - D. ABENHAIM et J.L. NAMY, Tetrahedron Letters, 11, 1001, (1972).
- 6 - E.C. ASHBY et G. HEINSOHN, J. Org. Chem., 30, 3297, (1974).
- 7 - E. COLOMER, R.J.P. CORRIU et B. MEUNIER, J. Organometal. Chem., 71, 197, (1974)
et références citées.
- 8 - H. FELKIN, L.D. KWART, G. SWIERCZEWSKI et J.D. UMPLEBY,
Chem. Comm., 242 (1975) et références citées.
- 9 - J. THOMAS, Tetrahedron Letters, 11, 847, (1975) et références citées.