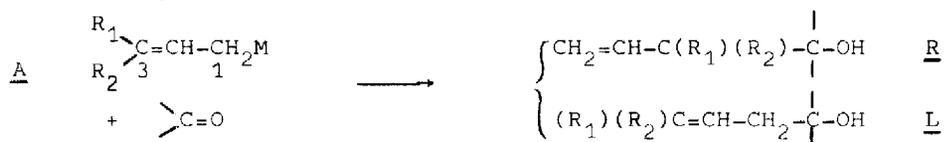


INTERVENTION DE FACTEURS ELECTRONIQUES LORS DE L'ACTION DU  
LITHIEN  $C_2H_5-C(CH_3)=CH-CH_2Li$  SUR QUELQUES COMPOSES CARBONYLES  
F. BARBOT, C.H. CHAN et Ph. MIGINIAC\*

Laboratoire de Chimie des Organométalliques. Groupe de Recherches  
de Chimie Organique. Université de Poitiers. 86022 POITIERS, France.

(Received in France 28 April 1976; received in UK for publication 25 May 1976)

L'action d'un composé carbonylé (aldéhyde ou cétone) sur un métallique allylique A peut théoriquement conduire à un alcool R (ramifié) ou à un alcool L (linéaire), selon que la réaction fait intervenir le pôle 3 ou le pôle 1 de l'organométallique :



Lors d'une étude réalisée dans le cas où  $R_1 = CH_3$  et  $R_2 = C_2H_5$ , nous avons constaté que le lithien A ( $M = Li$ ), préparé au sein du T.H.F. d'après (1) par coupure de l'éther  $C_2H_5-C(CH_3)=CH-CH_2-OC_6H_5$  à l'aide de lithium, agit sur l'aldéhyde éthyl-2 hexylique en conduisant à un mélange 84/16 d'alcools R/L. Rappelons que l'on obtient également un mélange d'alcools de type R et L lors de l'action des lithiens  $CH_2=CH-CH=CH-CH_2Li$  (3),  $C_6H_5-CH=CH-CH_2Li$  (3) et  $(CH_3)_2C=CH-CH_2Li$  (4) sur les aldéhydes.

En admettant que les lithiens allyliques réagissent sous une forme ionique (5-8), le fait qu'ils conduisent aux deux alcools R et L à partir d'un aldéhyde semble correspondre à un type de réactivité ambidente sous contrôle d'interactions de charges ou orbitaire.

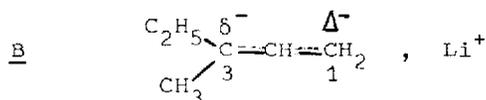
Dans cette hypothèse, nous avons recherché une éventuelle variation de la composition du mélange d'alcools R et L en fonction de l'effet électronique du groupement R au niveau de l'aldéhyde R-CHO utilisé. Pour que les manipulations envisagées soient significatives, il était nécessaire d'utiliser des aldéhydes présentant tous le même encombrement stérique au niveau du carbone aldéhydique : nous avons utilisé des aldéhydes benzoïques diversement substitués en para. Les résultats obtenus en adoptant dans chaque cas le même mode opératoire figurent dans le tableau ci-joint.

On constate, en prenant l'aldéhyde benzoïque comme référence, que la proportion d'alcool R est d'autant plus petite que le substituant en para est plus électron-accepteur ; inversement, un substituant fortement électron-donneur tel  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  conduit pratiquement au seul alcool R. On notera cependant que l'effet électron-donneur du groupement  $-\text{OCH}_3$  ne semble pas suffisant pour conduire à un mélange différent de celui obtenu avec l'aldéhyde benzoïque.

Avant d'essayer d'interpréter ces résultats, il fallait s'assurer que les produits obtenus étaient bien des produits cinétiques. Nous limitant au cas du parachlorobenzaldéhyde, nous avons effectivement constaté qu'on obtenait toujours le même mélange R/L quelle que soit la durée de contact des réactifs à température ambiante ou après 15 h à 60°C. Rappelons d'ailleurs que mis à part le cas des lithiens  $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Li}$  (3)(9) et  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Li}$  (9), l'action des composés carbonylés sur les lithiens  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Li}$  (10),  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Li}$  (4) et, semble-t-il,  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Li}$  (11), est irréversible.

Le fait que la composition du mélange d'alcools R et L varie suivant l'aldéhyde utilisé, semble pouvoir s'interpréter à l'aide de la théorie des Acides et Bases Durs et Mous (12-18).

Il a été calculé qu'un groupement méthyle fixé sur un anion acyclique isolé à nombre impair d'atomes de carbone avait un pouvoir électron-attracteur (19). Dans la mesure où un effet analogue se manifeste également au niveau d'un anion réel, associé à un cation  $\text{Li}^+$  solvaté, il apparaît que le pôle 1 du lithien B doit être considéré comme plus dur que le pôle 3 ou, ce qui revient au même, que le pôle 3 doit être considéré comme plus mou que le pôle 1.



L'introduction dans l'aldéhyde benzoïque d'un substituant électron-attracteur en para augmente la charge positive du carbone aldéhydique et donc augmente sa dureté : le rapport R/L doit donc se trouver diminué. Cette prévision est confirmée par nos résultats. Inversement, l'introduction d'un substituant électron-donneur diminue la dureté du carbone aldéhydique, d'où une augmentation de la proportion d'alcool R.

Nous avons également constaté que le lithien B agit sur l'acétophénone et l'acétone en donnant, à la précision près de la RMN, le seul alcool R correspondant, alors qu'on obtient un mélange d'alcools R et L à partir de l'aldéhyde benzoïque et de l'aldéhyde acétique. Ces résultats sont en accord avec le fait qu'un carbone aldéhydique est plus dur qu'un carbone cétonique puisque un groupement méthyle fixé sur un carbone insaturé est électron-donneur (13)(20)(21).

$$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Li} \text{ (a)} + \begin{matrix} > \\ > \end{matrix} \text{C}=\text{O} \begin{cases} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{OH} \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{OH} \end{cases}$$

$\begin{matrix} > \\ > \end{matrix} \text{C}=\text{O}$	R%	L%	Rdt
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_3$	>95	-	65 %
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$	70	30(b)	84 %
pF- $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	60	40(b)	72 %
pCl- $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	55	45(b)	65 %
pBr- $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	40	60(b)	35 %(d)
pCH <sub>3</sub> O- $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	70	30(b)	71 %
p(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N- $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	>95	-	71 %
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CHO}$	84	16(b)	70 %
$\text{CH}_3-\text{CHO}$	70	30(c)	60 %(e)
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$	>95	-(c)	55 %(e)
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CF}_3$	-	>95(c)	65 %(e)

- (a) Condensation à  $-10^\circ\text{C}$  puis 8h à température ambiante.
- (b) L'alcool R a été identifié grâce à un échantillon authentique préparé de façon univoque à partir du magnésien  $\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2\text{MgCl}$  (22).
- L'alcool L est obtenu en traitant soit l'alcool R soit un mélange R+L par  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnI}$  durant 4h à  $120^\circ$  au sein du HMPT, d'après (4).
- (c) L'alcool R et/ou L a été identifié par RMN après avoir été séparé, par chromatographie préparative en phase gazeuse, des carbures de doublement et des alcools d'oxydation du métallique.
- (d) On observe la formation d'une quantité importante de produits indistillables résultant vraisemblablement d'une réaction d'échange brome-lithium au niveau de l'alcoolate formé, suivie de l'attaque d'une nouvelle molécule d'aldéhyde : on obtient ainsi des produits de polycondensation.
- (e) Rendement chromatographique.

Enfin, à partir de la trifluoroacétone, nous n'avons pu mettre en évidence, à la précision près de la RMN, que le seul alcool L alors que l'acétone conduit au seul alcool R. La seule considération de l'encombrement stérique au niveau du groupement  $\begin{matrix} > \\ > \end{matrix} \text{C}=\text{O}$  de chacune de ces cétones ne semble pas pouvoir expliquer une telle différence de comportement. Il faut également tenir compte de l'effet électron-attracteur du groupement  $-\text{CF}_3$  qui rend le carbone central de la trifluoroacétone plus dur que le carbone central de l'acétone.

Signalons que SEYFERTH a également pu interpréter, grâce à la théorie des Acides et Bases Durs et Mous, la composition des mélanges obtenus lors de l'action du lithien  $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Li}$  sur divers composés carbonylés (11).

En résumé, il apparaît que le principe de PEARSON permet d'expliquer non seulement la régiosélectivité observée au cours de l'action de réactifs nucléophiles sur des réactifs électrophiles ambivalents (23-27) mais également la régiosélectivité observée au cours de l'action de réactifs électrophiles sur des réactifs nucléophiles ambivalents (voir également (28-30)).

Nous remercions très vivement Mme J. SEYDEN, Directeur de Recherches au C.N.R.S., pour ses judicieuses critiques et suggestions.

### Bibliographie

- 1) J.J. EISCH et A.M. JACOBS, *J. Org. Chem.*, 1963, 28, 2145.
- 2) M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 974.
- 3) F. GERARD et Ph. MIGINIAC, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1974, p. 1924.
- 4) F. BARBOT et Ph. MIGINIAC, *Tetrah. Letters*, 1975, p. 3829.
- 5) P. WEST, J.I. PURMORT et S.V. MCKINLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 797.
- 6) D. SEYFERTH et T.F. JULA, *J. Organometal. Chem.*, 1967, 8, P 13 et 1974, 66, 195.
- 7) W.H. GLAZE, J.E. HANICAK, J. CHAUDHURI, M.L. MOORE et D.P. DUNCAN, *J. Organometal. Chem.*, 1973, 51, 13.
- 8) C. SOURISSEAU et B. PASQUIER, *Spectrochim. Acta*, 1975, 31 A, 287.
- 9) F. GERARD et Ph. MIGINIAC, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1974, p. 2527.
- 10) Ph. MIGINIAC, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1970, p. 1077.
- 11) D. SEYFERTH, G.J. MURPHY et R.A. WOODRUFF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, 96, 5011.
- 12) R.G. PEARSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, 85, 3533.
- 13) R.G. PEARSON et J. SONGSTAD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, 1827.
- 14) R.G. PEARSON, *Chem. in Brit.*, 1967, 3, 103.
- 15) R.G. PEARSON, *J. Chem. Ed.*, 1968, 45, 581 et 643.
- 16) R.G. PEARSON, *Hard and Soft Acids and Bases*, John Wiley, New-York, 1973.
- 17) J. SEYDEN-PENNE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, p. 3871.
- 18) TSE-LOK HO, *Chem. Rev.*, 1975, 75, 1.
- 19) J.R. GRUNWELL et J.F. SEBASTIAN, *Tetrahedron*, 1971, 27, 4387.
- 20) L.LIBIT et R. HOFFMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, 96, 1370.
- 21) J.F. SEBASTIAN, *J. Chem. Ed.*, 1971, 48, 97.
- 22) C.H. CHAN, F. BARBOT et Ph. MIGINIAC, à paraître.
- 23) O. EISENSTEIN, J.M. LEFOUR, C. MINOT, NGUYEN TRONG ANH et G. SOUSSAN, *C.R. Acad. Sci.*, 1972, 274, C, 1310.
- 24) B. DESCHAMPS, NGUYEN TRONG ANH et J. SEYDEN-PENNE, *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 527.
- 25) Y. MARONI-BARNAUD, M.C. ROUX-SCHMITT et J. SEYDEN-PENNE, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 3129.
- 26) J. BOTTIN, O. EISENSTEIN, C. MINOT et NGUYEN TRONG ANH, *Tetrahedron Letters*, 1972, p. 3015.
- 27) J. DURAND, NGUYEN TRONG ANH et J. HUET, *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 2397.
- 28) F. MATHEY, *Tetrahedron*, 1974, 30, 3127.
- 29) V. RAUTENSTRAUCH, *Helv. Chimica Acta*, 1974, 57, 496.
- 30) K. KONDO, K. MATSUI et A. NEGISHI, *Chem. Letters*, 1974, p. 1371.