

CYCLISATIONS RADICALAIRES XXIX⁺

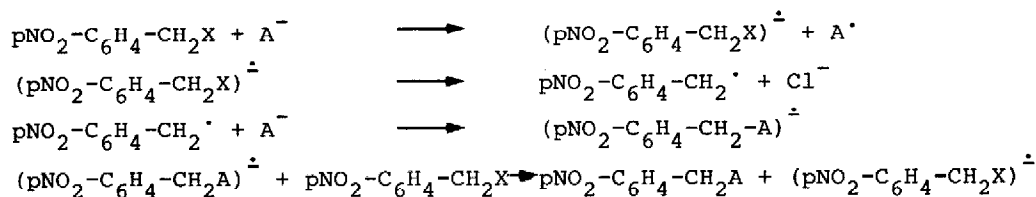
CYCLISATION PAR "CATALYSE RED-OX" DE CHLORURES BENZYLIQUES δ-ε ETHYLENIQUES

M. JULIA, B. MANSOUR et D. MANSUY

Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure, associé au CNRS n° 32, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France.

(Received in France 21 June 1976; received in UK for publication 9 August 1976)

Il a été montré récemment que les substitutions nucléophiles sur divers halogénures de p. nitro benzyle pouvaient se dérouler très efficacement par un processus de transfert d'électrons (1).



On sait aussi que les additions de certains composés halogénés sur les oléfines sont efficacement catalysées par des sels de cuivre ou de fer par une "catalyse red-ox" (2) dont les étapes essentielles peuvent être formulées : a) scission réductrice (réductolyse) du composé halogéné par le sel du métal, à une valence faible n, qui fournit un radical ; b) addition de ce radical sur l'oléfine, et c) transfert d'un coordinat halogénure entre l'ion métallique à la valence formelle n + 1 et le nouveau radical. Cette catalyse a été appliquée avec succès à des composés qui conduisent par réductolyse à des radicaux peu oxydables comme CCl_3^{\cdot} , CHCl_2^{\cdot} , $\text{CCl}_2^{\cdot}\text{COOR}$, RSO_2^{\cdot} .

La similarité de ces processus nous a incités à étudier la possibilité de réaliser des additions de composés nitro halogénés sur des oléfines.

Nous avons d'abord étudié la cyclisation par catalyse red-ox d'un composé 1a, (X = Cl) où l'addition envisagée serait intramoléculaire. Il a été obtenu à partir de l'acide homologue 1a (X = COOH) par décarboxylation oxydante avec transfert de ligand chlorure, d'après Kochi (3).

Le composé 1a, (X = Cl) traité dans les conditions classiques de catalyse red-ox (2b) : chlorure 1a, (X = Cl) (0,67 M), CuCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$ (0,067 M) et NET_2H , HCl (0,1 M) ou bien en présence d'une quantité stoechiométrique de CuCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$

⁺ Mémoire XXVIII : Compt. Rend. Acad. Sci., 280C, 957 (1975)

et de NEt_2H , HCl (0,67 M) dans l'acétonitrile 24 h à 110°C est resté pratiquement inchangé. Une très faible quantité de chlorures cycliques a été décelée; de même un traitement de ce chlorure (0,02 M) par une quantité stoechiométrique de CuCl , 48 h à 80°C sous argon dans le DME et l'acétonitrile laisse pratiquement le produit de départ inchangé.

L'étude des conditions expérimentales a permis de mettre en évidence une influence considérable du solvant; ainsi le même traitement: CuCl dans le DMF (ou le DMSO), donne à côté de 25% de chlorure 1a ($X = \text{Cl}$) inchangé, 36% de chlorures cyclopentaniques 2a, 14% de chlorures cyclohexaniques 3a et 10% de carbures; soit un rendement par rapport au produit de départ transformé de $50/75 = 67\%$ en chlorures cyclisés et un rapport chlorures cyclisés en C_5 /chlorures cyclisés en C_6 de 2,6. Le HMPT conduit à des taux de conversion plus faibles.

Dans diverses réactions catalysées par des sels de cuivre, une influence parfois nette des ligands avait été mise en évidence (4 a,b,c,d,e,f,g). Nous avons alors étudié l'effet de tels ligands et constaté leur influence remarquable sur la réaction du chlorure 1a, ($X = \text{Cl}$) (Tableau I)

- la pyridine, l'hydroxy-8 quinoléine et l'éthylène diamine, ne conduisant qu'à de faibles rendements en chlorures cyclisés, ont un effet négatif;

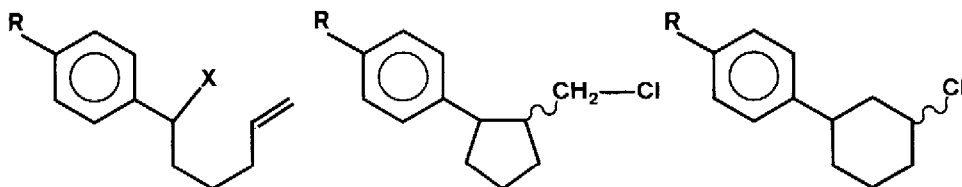
- la tétraméthyl éthylène diamine (TMEDA) conduisant à des rendements en chlorures cyclisés voisins de ceux de la réaction effectuée sans ligand, a un effet pratiquement nul;

- le dipyridyle-2,2' et la phénanthroline-1,10, conduisant à des rendements élevés en chlorures cyclisés, ont une influence très favorable.

Les chlorures cycliques obtenus 2a et 3a restent inchangés lorsqu'on les traite dans les conditions de la réaction. La cyclisation observée peut être catalytique en CuCl : avec un rapport molaire 1a ($X = \text{Cl}$)/ CuCl de 10, nous avons obtenu un rendement de 40% en chlorures cyclisés 2a + 3a.

Le phényl-1 chloro-1 hexène-5, 1b, ($X = \text{Cl}$) a priori moins approprié pour les réactions de transfert d'électrons a été soumis aux mêmes conditions réactionnelles dans le DMF (Tableau I). On voit que la réaction s'effectue encore en l'absence du groupe nitro, la proportion des chlorures cyclisés en C_5 étant ici encore plus importante; en particulier, en présence de phénanthroline, la réaction est plus lente mais plus propre et conduit aux produits de cyclisation avec un rendement élevé (Rdt par rapport au produit de départ transformé = 78%).

On voit donc que la présence d'un groupement électro attracteur sur un noyau aromatique n'est pas nécessaire pour réussir l'addition d'un chlorure benzylique sur une double liaison. L'étude est poursuivie pour déterminer les limites d'application de cette catalyse red-ox et le rôle des ligands.

1a R = NO₂1b R = H2a R = NO₂2b R = H3a R = NO₂3b R = H

chlorure	<u>1a</u>	<u>1a</u>	<u>1a</u>	<u>1a</u>	<u>1a</u>	<u>1a</u>	<u>1b</u>	<u>1b</u>	
ligand	aucun	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(d)	(e)	
<u>1</u> X = Cl inchangé	25%	90%	65%	0	0	0	9%	32%	
Rendement global en chlorures cyclisés	50%	<2%	25%	54%	90%	95%	46%	53%	
Composition du mélange	C ₅ trans	49%		52%	50%	49%	49%	61%	62%
	C ₅ cis	23%		22%	12%	20%	21%	20%	24%
	C ₆ trans				33%	23%	21%	11%	9%
	C ₆ cis	27%		26%		5%	8%	9%	8%
cyclo 5/cyclo 6	2,6		2,8	1,6	2,2	2,3	4,3	6,1	
carbures (5)	10%	<5%	<5%	25%	5%	5%	30%	12%	

Tableau I : Cyclisation des chlorures 1a et 1b (X = Cl) par CuCl en présence de ligands, 48 h à 80°C sous argon dans le DMF⁺

⁺Les réactions effectuées en présence de tétraméthyléthylène diamine ou de dipyridyle dans le DMSO donnent des résultats pratiquement identiques.

(a) Ethylène diamine ; (b) Pyridine ; (c) N,N'-Tétraméthyléthylène diamine ; (d) Dipyridyle ; (e) Phénanthroline.

REFERENCES

- (1) N. Kornblum, Ang. Chem. Int. Ed., **87**, 797 (1975)
- (2) a F. Minisci, Acc. Chem. Res., **8**, 165 (1975)
b M. Asscher et D. Vofsi, J. Chem. Soc., 1887 (1963) et références citées
- (3) J.K. Kochi, J. Org. Chem., **30**, 3265 (1965)
- (4) a J.K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc., **84**, 3271 (1962)
b C.L. Jenkins et J.K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc., **94**, 843 (1972)
c R.G.R. Bacon et H.A.O. Hill, Quart. Rev., **19**, 95 (1965) et références citées
d K. Onuma, Y. Yamashita et H. Hashimoto, Bull. Soc. Chim. Japon, **46**, 333 (1973)
K. Onuma, Y. Yamashita et H. Hashimoto, ibid., **43**, 836 (1970)
T. Kawaki et H. Hashimoto, ibid., **45**, 3130 (1972)
T. Wada et H. Hashimoto, ibid., **41**, 3001 (1968)
e T. Shirafi, Y. Yamamoto et H. Nozaki, ibid., **44**, 1994 (1971)
H. Nozaki, T. Shirafugi et Y. Yamamoto, Tetrahedron, **25**, 3461 (1968)
Y. Kitaguwa, K. Oshima, H. Yamamoto et H. Nozaki, Tetrahedron Letters, 1859 (1975)
f T. Saegusa et Y. Ito, Synthesis, 291 (1975)
g T. Cohen et J.G. Tirpak, Tetrahedron Letters, 143 (1975)
T. Cohen et I. Cristea, J. Org. Chem., 3649 (1975)
A.H. Lervin, M.J. Zovko, W.H. Rosewater et T. Cohen, Chem. Comm., 80 (1967)
- (5) Le mélange des "carbures" obtenus est complexe ; il semble contenir (RMN) une proportion importante de carbures insaturés cyclisés et ouverts.