

INFLUENCE DE COMPLEXANT SUR LA REACTIVITE DES ORGANOCUPRATES

C. OUANNES, G. DRESSAIRE et Y. LANGLOIS

Institut de Chimie des Substances Naturelles du CNRS, 91190 Gif/Yvette

(Received in France 14 December 1976; received in UK for publication 2 February 1977)

L'influence de cations alcalins lors de la réduction de composés carbonylés a été particulièrement étudiée ces dernières années ¹⁻⁴. Cette influence dépend à la fois de la nature du nucléophile et de celle du composé carbonyle ⁴.

Bien que le mécanisme de l'addition des organocuprates, R_2CuLi , sur les énones, soit encore discuté ⁵⁻⁷, il semble que le cation Li^+ peut jouer, dans ces réactions, un rôle d'assistance électrophile, comme dans le cas des réductions de composés carbonylés.

Des études récentes ^{8,9}, ont montré que le diméthylcuprate de lithium se présente en solution sous la forme d'un dimère cyclique de type 1. Il nous a semblé intéressant d'étudier l'influence d'un complexant du lithium, le 12-couronne-4, 2, sur la réactivité des organocuprates ^{10,11}.

Trois réactions caractéristiques de ces composés ont donc été successivement effectuées en présence de 12-couronne-4, 2 :

- Addition sur une énone ¹² ;
- Réaction avec un chlorure d'acide ¹³ ;
- Réaction sur un ester d'énol de β -cétoester ^{14,18}

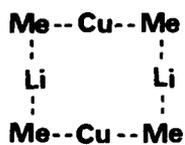
Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau.

Les expériences n° 2, 5 et 8, dans lesquelles on introduit deux équivalents de 12-couronne-4, 2, par molécule d'organocuprate, ne conduisent à aucun produit attendu. On remarque notamment dans l'expérience n° 5 que la présence de 12-couronne-4, 2, inhibe complètement la réaction. Ce résultat peut sembler inattendu car dans le cas de la réaction des dérivés $(RCu)_n$ sur les chlorures d'acides, la présence d'ions lithium n'est pas indispensable ^{15,16}. Ceci permet de penser que dans le cas des organocuprates, R_2CuLi , c'est la réactivité globale qui est affectée par le complexant et qu'il ne s'agirait pas d'une simple complexation de l'ion lithium, comme dans les réactions de réduction par $LiAlH_4$ ^{1,2}. Le fait d'ajouter un excès d'ion lithium libère l'organocuprate de son complexe et permet à la réaction d'évoluer à nouveau normalement (expériences n° 3 et 6). Remarquons, pour finir, que certaines amines chirales ont été employées par ailleurs ¹⁷ pour complexer les organocuprates, sans qu'il ait été fait mention d'une différence de réactivité.

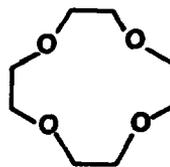
EXPÉRIENCE N°	SUBSTRAT	RÉACTIF ^a	COMPLEXANT	Li I	T°c	Produits (%)
1	<u>3</u>	Me ₂ CuLi (1,1 éq)	-	-	-50° puis -78°	<u>6</u> (90%)
2	<u>3</u>	"	<u>2</u> (2,2 ² éq)	-	"	<u>3</u>
3	<u>3</u>	"	"	(30 éq)	"	<u>6</u> (65%)
4	<u>4</u>	" (3 éq)	-	-	-15° puis -78°	<u>7</u> (90%)
5	<u>4</u>	"	<u>2</u> (6,4 ² éq)	-	"	<u>8^b</u> (73%)
6	<u>4</u>	"	"	(30 éq)	"	<u>7</u> (86%)
7	<u>5</u>	Et ₂ CuLi (1,1 éq)	-	-	-50° puis -30°	<u>9</u> (55%)
8	<u>5</u>	"	<u>2</u> (2,4 ² éq)	-	"	<u>10^c</u>

a) solvant : éther ; b) après méthanolyse ; c) après hydrolyse.

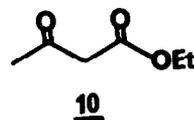
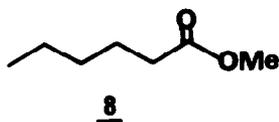
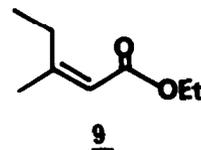
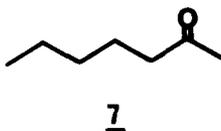
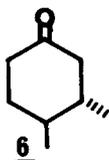
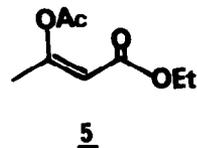
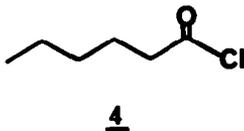
TABLEAU



1



2



BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J.L. PIERRE, H. HANDEL, *Tetrahedron Letters*, 2317 (1974).
- 2a - J.L. PIERRE, H. HANDEL, R. PERRAUD, *Tetrahedron*, 2795, 31 (1974).
- 2b - H. HANDEL, J.L. PIERRE, *Tetrahedron*, 2799, 31 (1975).
- 3 - D.C. WIGFELD, F.W. GOWLAND, *Tetrahedron Letters*, 3373 (1976).
- 4 - A. LOUPY, J. SEYDEN-PENNE, B. TCHOUBAR, *Tetrahedron Letters*, 1677 (1976).
- 5 - D.J. HANNAH, R.A.J. SMITH, *Tetrahedron Letters*, 187 (1975).
- 6 - R.A. RUDEN, W.E. LITTERER, *Tetrahedron Letters*, 2043 (1975).
- 7 - H.O. HOUSE, *Acc. of Chemical Res.*, 59, 9 (1976).
- 8 - R.G. PEARSON, C.D. GREGORY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 4098, 98 (1976).
- 9 - E.C. ASHBY, J.J. WATKINS, *J.C.S. Chem. Comm.*, 784 (1976).
- 10 - J.F. NORMANT, *Synthesis*, 63 (1972).
- 11 - G.H. POSNER, *Org. React.*, 1, 19 (1972).
- 12 - H.O. HOUSE, W.F. FISCHER, *J. Org. Chem.*, 3615, 34 (1969).
- 13a C. JALLABERT, N.T. LUONG THI, H. RIVIERE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 797 (1970).

- 13b - G.H. POSNER, C.E. WHITTEN, Tetrahedron Letters, 4647 (1970).
- 14 - C.P. CASEY, D.F. MARTEN, Tetrahedron Letters, 925 (1974).
- 15 - J.F. NORMANT, Synthesis, 65 (1972) et références citées.
- 16 - Par contre, dans le cas de l'addition 1,4 des dérivés $(RCu)_n$ sur les énones, H.O. HOUSE, W.F. FISCHER, J. Org. Chem., 949, 33 (1968), la réaction n'évolue pas en l'absence d'ions lithium.
- 17 - J.S. ZWEIG, J.L. LUCHE, E. BARREIRO, P. CRABBE, Tetrahedron Letters, 2355 (1975).
- 18 - C. OUANNES, Y. LANGLOIS, Tetrahedron Letters, 3461 (1975).

Remerciements :

Nous remercions vivement Monsieur P. POTIER, Directeur de l'Institut de Chimie des Substances Naturelles, pour l'intérêt qu'il a témoigné à la réalisation de ce travail.