

MISE EN EVIDENCE DE LA NECESSITE DE LA CATALYSE ELECTROPHILE
LORS DE L'ADDITION D'ORGANO-LITHIENS AUX COMPOSES CARBONYLES

J.L. PIERRE, H. HANDEL, R. PERRAUD

Laboratoire de Chimie Organique, Université Scientifique et Médicale

B.P. 53, 38041 GRENOBLE-CEDEX - FRANCE.

(Received in France 11 February 1977; received in UK for publication 26 April 1977)

Nous avons mis en évidence le rôle fondamental du cation alcalin dans les réductions des groupements carbonyles par les hydrures métalliques (1). Nous avons abordé dans le même esprit l'étude de la réaction de quelques organo-lithiens avec la *cyclohexanone* comme substrat représentatif de toute cétone non conjuguée (les cétones ou aldéhydes phénylés peuvent avoir un comportement modifié, bien interprété en termes d'orbitales frontières (2)).

Nous avons réalisé les expériences du Tableau I, κ_{Li} étant un coordinat macrocyclique formant un cryptate avec Li^+ (kryptofix 211); cf (1). Une hydrolyse finale est effectuée dans tous les cas.

TABLEAU I

Expérience	Réactif (solvant)	Résultat
A	BuLi (Et_2O ou DME)	Butyl-1 cyclohexanol (réaction rapide)
B	BuLi - κ_{Li} (Et_2O ou DME)	Pas d'addition (mais énoilisation)
C	BuLi - κ_{Li} + LiBr (Et_2O ou DME)	Butyl-1 cyclohexanol
D	tBuLi (Et_2O ou DME)	Tertiobutyl-1 cyclohexanol (réaction rapide)
E	tBuLi - κ_{Li} (Et_2O ou DME)	Pas d'addition (mais énoilisation)
F	tBuLi - κ_{Li} + LiBr (Et_2O ou DME)	Tertiobutyl-1 cyclohexanol
G	H-C≡C-Li (Et_2O)	Ethynyl-1 cyclohexanol (réaction lente)
H	H-C≡C-Li - κ_{Li} (Et_2O)	Pas d'addition (mais énoilisation lente)
I	H-C≡C-Li - κ_{Li} + LiBr (Et_2O)	Ethynyl-1 cyclohexanol

La réaction d'addition est totale dans les cas A, D, G ainsi que dans les cas C, F, I si on ajoute LiBr rapidement. L'énoilisation intervenant dans les cas B, E, H est mise en évidence par la formation de méthyl-2 cyclohexanone lorsque l'on ajoute de l'iodure de méthyle. Dans les cas C, F, I, l'énoilisation intervient également : plus on tarde à rajouter LiBr (après avoir mis en présence la cyclohexanone et le réactif $R_{Li} - \kappa_{Li}$), plus on récupère de cyclo-

hexanone à l'hydrolyse.

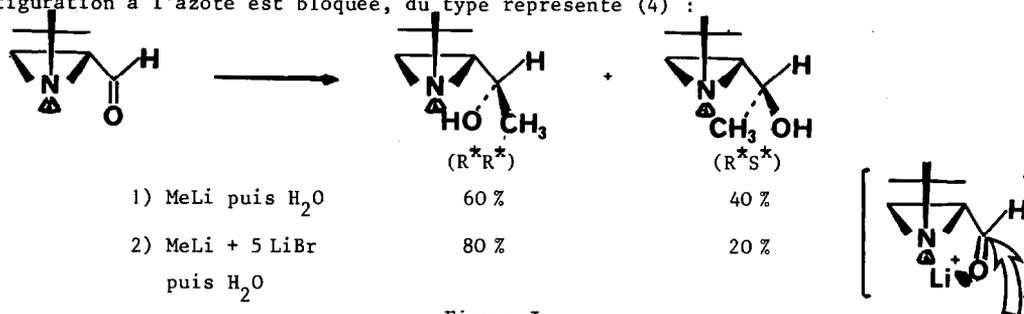
Les mêmes expériences réalisées avec le méthyl lithium dans l'éther ont conduit à des résultats analogues - obtention de méthyl cyclohexanol inhibée par κ_{Li} - bien que l'adjonction de κ_{Li} à la solution fasse apparaître un précipité non observé avec les autres réactifs; l'étude structurale de ce précipité et des solutions $|R-Li ; \kappa_{Li}|$ est en cours.

Discussion : Le cation lithium est indispensable à l'addition nucléophile d'un organo-lithien à un groupement carbonyle. S'il est soustrait à la réaction par cryptation, la réaction n'est plus observée (même après une durée d'une heure). Lorsque le cation apporté par le réactif est crypté, l'adjonction de sel de lithium au milieu, permet à la réaction de s'effectuer (C, F, I). Une quantité catalytique de Li^+ suffit pour faire démarrer la réaction. Comme la réduction par $LiAlH_4$, l'addition d'un organo-lithien est catalysée par le cation alcalin.

L'énolisation qui intervient dans notre cas uniquement en présence de κ_{Li} constitue une réaction nouvelle dont nous étudierons les implications. JUARISTI a très récemment mis en évidence une telle réaction avec le phényl-2 lithio-2 dithiane-1,3 dans le HMPT en présence de tertibutyl-4 cyclohexanone (3).

Rôle de Li^+ et stéréodirection dans l'addition aux composés carbonyles assujettis au modèle cyclique :

La Figure I rapporte une expérience réalisée avec un aldéhyde aziridinique dont la configuration à l'azote est bloquée, du type représenté (4) :



Des raisonnements analogues à ceux développés dans (4) permettent de conclure que Li^+ joue un rôle stéréodirecteur, impliquant une participation accrue du modèle cyclique avec la quantité de Li^+ présente dans le milieu : l'adjonction de quantité croissante de sel de lithium accroît le taux du diastéréoisomère provenant du modèle cyclique.

Ces premiers travaux permettent de prévoir dans les additions des organo-lithiens avec les cétones un rôle du cation Li^+ analogue à celui mis en évidence dans la réaction de $LiAlH_4$. L'énolisation qui intervient en présence de κ_{Li} est également susceptible d'engendrer d'intéressantes applications.

Nous remercions Mme J. SEYDEN (Thiais) pour ses suggestions concernant ce travail qui a été réalisé dans le cadre du contrat D.G.R.S.T. N° 77.7.0310 - Action complémentaire coordonnée "Processus sélectifs en Chimie Organique et Minérale".

REFERENCES

- (1) J.L. PIERRE, H. HANDEL, Tetrah. Letters 1974, 2317.
- (2) A. LOUPY, J. SEYDEN-PENNE, B. TCHOUBAR, Tetrah. Letters 1976, 1677.
- (3) E. JUARISTI, E.L. ELIEL, Tetrah. Letters 1977, 543.
- (4) H. HANDEL, J.L. PIERRE, Tetrahedron 1975, 31, 997.