

REDUCTION MONOELECTRONIQUE PAR LES COMPLEXES DU CUIVRE METALLIQUE
I - HALOGENURES D'ALKYLE ET COMPLEXE Cu(0)-ISONITRILE

Annie Ballatore¹, Michel P. Crozet* et Jean-Marie Surzur
Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille
Laboratoire de chimie organique B, Associé au CNRS (LA 109)
rue H. Poincaré 13397 Marseille Cedex 4, France

Abstract : Alkyl halides can be dimerized in excellent yield by the Cu(0)-isonitrile complex. This reaction is related to the mono-electronic reducing character of the complex.

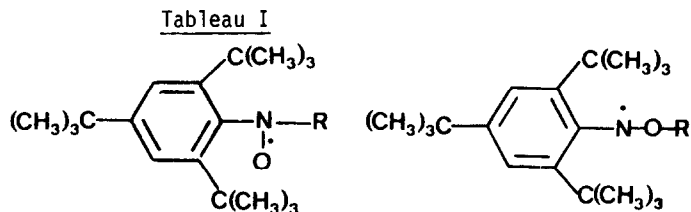
L'homogénéisation du cuivre métallique sous forme de complexe cuivre (0)-isonitrile $Cu(0)-(R'NC)_n$ a permis à Saegusa de proposer des synthèses originales de systèmes cycliques² et le mécanisme de ces réactions est généralement interprété comme faisant intervenir un complexe intermédiaire alkyl-Cu(I)-isonitrile². Notre attention a été attirée par une note de Saegusa³, concluant à la suite d'une étude par RPE que des substrats facilement réductibles (dinitrobenzènes, nitrobenzène, benzoquinone...) étaient réduits en radicaux anions correspondants par le complexe $Cu(0)-(R'NC)_n$, ces radicaux anions semblant être relativement libres de l'influence du contre cation cuivre.

L'accès aux isonitriles étant maintenant aisé par catalyse par transfert de phase⁴ et le choix du milieu réactionnel semblant assez large, il nous est apparu que si le caractère de réducteur monoélectronique du complexe $Cu(0)-(R'NC)_n$ était généralisable, il pourrait s'agir d'un nouveau système réducteur monoélectronique utile en synthèse organique.

En raison de notre intérêt pour la réduction monoélectronique des halogénures RX ⁵⁻⁷ nous avons d'abord étudié le comportement de quelques uns de ces substrats.

Traités par le complexe $Cu(0)-(R'NC)_n$ ⁸ les halogénures benzyliques R-X conduisent aux dimères R-R avec les rendements respectifs suivants : bromure de benzyle (81%), chlorure de para-nitro benzyle (67%), chlorure de trityle (parabenzhydryl tétraphényl méthane 42%), bromure de cumyle (16%). Les bromures allyliques tels que le bromure de cinnamyle donnent un mélange de dimères (88%), diphényl-1,4 hexadiène-1,5 (60%) et diphényl-1,6 hexadiène 1,5 (40%), ce dernier résultat en accord avec une observation antérieure⁹. Les halogénures secondaires, bromocyclohexane et iodocyclohexane conduisent au bicyclohexyle (respectivement 2% et 22%). En revanche, les halogénures primaires tels que bromure ou iodure de tétrahydrofurfuryle restent inchangés. L'obtention des dimères et la facilité relative avec laquelle ils se forment dans certains cas s'accordent avec un radical alkyle intermédiaire résultant d'un radical anion dissociatif (schéma 2). Ces résultats ne permettent toutefois pas d'exclure la formation d'un dérivé alkyl-Cu(I) $(R'NC)_m$ encore que le fait que l'hydrocarbure saturé RH ne soit pas observé, même en présence dans le milieu d'un donneur de proton comme l'acide benzoïque, s'accorde mal avec cette dernière possibilité.

Afin de lever cette ambiguïté, nous avons utilisé la méthode de capture de spin par les dérivés nitroso. A cet effet nous avons utilisé le tri-tert-butyl-2,4,6 nitrosobenzène qui, contrairement aux dérivés nitroso classiquement utilisés, peut permettre de démontrer de façon non ambiguë la formation d'un radical libre à partir d'un substrat RX primaire même en présence d'un système réducteur⁵. La capture du radical primaire se fait en effet sous forme de nitroxyde alors que la réduction du dérivé nitroso suivie d'une réaction SN₂ du radical anion sur RX conduit à la formation du radical anilino⁵. Quelques uns des résultats obtenus¹⁰ ont été reportés dans le tableau I.



RX	a _N	a _H	a _m ^H	a _N	a _H
CH ₃ I	11,75	11,75	0,75	11,25	2,0
CH ₃ CH ₂ I	12,75	17,00	0,75	10,5	1,75
PhCH=CHCH ₂ Br*	12,75	15,5	0,75	instable	
PhCH ₂ Br	13,0	14,5	0,75	11,25	2,0

* A la différence du chloro-1 butène-2 et du chloro-3 butène-1, le nitroxyde secondaire n'est pas mis en évidence probablement en raison d'effets stériques trop importants.

Les halogénures benzyliques tertiaires : chlorure de trityle et bromure de cumyle conduisent aux radicaux anilino attendus. Avec le chlorure de trityle, on observe également en l'absence de dérivé nitroso, le radical trityle. Si cette étude démontre clairement l'intervention d'un radical libre dans la réaction, elle ne permet pas de dire si l'intervention d'un radical ne constitue qu'un chemin mineur de la réaction.

Nous avons alors utilisé un test déjà employé pour la mise en évidence de radicaux libres dans la réaction de Würtz¹¹ en reprenant l'étude de la réduction de certains halogénures dans les mêmes conditions que précédemment⁸ mais en utilisant cette fois un bon agent de transfert d'atome d'hydrogène, tel que le cumène, comme solvant (Schéma 1).

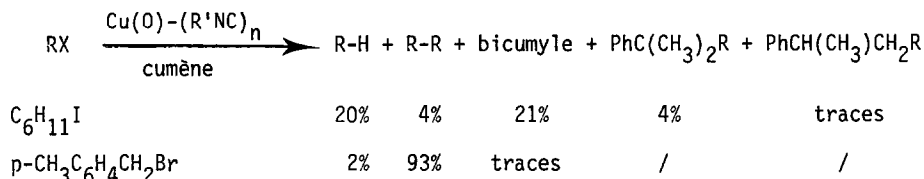


Schéma 1

La formation en quantité importante à partir de l'iodure de cyclohexyle de l'hydrocarbure RH et surtout du bicumyle aux dépens du dimère RR (obtenu avec un rendement de 22% dans le benzène) s'accomode parfaitement d'un mécanisme par transfert monoélectronique (schéma 2) par

sphère interne ou par sphère externe. Le fait qu'un bromure benzylique, même en présence du cumène, conduise toujours à un pourcentage élevé de dimère benzylique et à très peu de bicumyle s'accorde également avec ce schéma compte tenu de la stabilisation du radical benzylique intermédiaire.

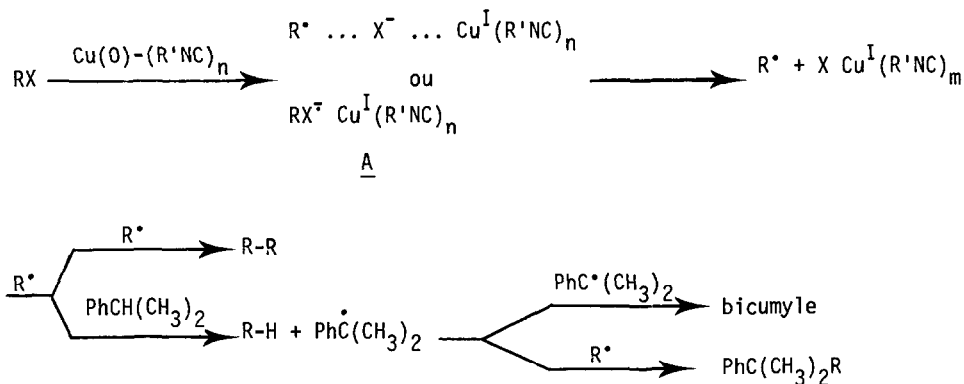


Schéma 2

Un tel schéma semble pouvoir représenter une approche raisonnable de la réalité car il semble difficile de concevoir une autre possibilité pour la formation de bicumyle et de l'hydrocarbure RH¹². Si on retient un tel schéma comme hypothèse de travail et bien qu'il soit difficile sur la base de ces résultats de comparer le système Cu(0)-(R'NC)_n aux autres réducteurs monoélectroniques en raison des difficultés d'interprétation généralement rencontrées dans ce type de réaction^{12,13}, il semble toutefois possible de faire les commentaires suivants. Comparé aux sels de Cu(I)^{14,15}, de Ti(III)¹⁶ et dans une certaine mesure de Cr(II)^{17,18} ou de V(II)¹⁹, le complexe Cu(0)-(R'NC)_n serait un réducteur plus puissant puisque capable de réduire des halogénures non activés. Par ailleurs, les réducteurs monoélectroniques puissants tels que les radicaux anions aromatiques, réduisent généralement rapidement le radical en anion²⁰ ce qui ne serait pas le cas du complexe Cu(0)-(R'NC)_n. Le système semblant présenter le plus grand nombre d'analogies serait le potassium graphite²¹. Dans le mémoire joint sera décrit une application de ces remarques.

Remerciements - Nous remercions le Dr. E. Flesia pour son aide dans l'étude en RPE et de nombreuses discussions.

Références

- 1 - Extrait de la thèse de Spécialité de A. Ballatore, Marseille, 1976.
Adresse actuelle : Prof. E. Wenkert, Department of chemistry, Rice University, Houston, Texas 77001, U.S.A.
- 2 - T. Saegusa et Y. Ito, *Synthesis*, 1975, p. 291 et réf. citées.
- 3 - Y. Ito, T. Konoike et T. Saegusa, *Tetrahedron letters*, 1974, p. 1287.
- 4 - W.P. Weber et G.W. Gokel, *Tetrahedron letters*, 1972, p. 1637.
- 5 - M.P. Crozet, E. Flesia et J-M. Surzur, *Tetrahedron letters*, 1975, p. 4563.
- 6 - E. Flesia, M.P. Crozet, J-M. Surzur, R. Jauffred et C. Ghiglione, *Tetrahedron*, 1978, 34, 1699.

- 7 - E. Flesia, R. Nouguier et J-M. Surzur, *Tetrahedron letters*, 1979, p. 197.
- 8 - Le complexe Cu(0)-(R'NC)_n est formé par agitation pendant deux heures sous courant d'azote de poudre de cuivre (pureté 99,70%, 0,01 at. gr) et d'isocyanure de cyclohexyle (pureté 98%, 0,03 mole) dans 30 ml de benzène au reflux. L'halogénure (0,01 mole) est ajouté puis chauffage et agitation sont poursuivis jusqu'à disparition totale de l'halogénure ou à défaut pendant 5 jours, la réaction étant suivie par CPV. Le solvant est évaporé, le résidu trituré dans l'éther, l'éther évaporé et le résidu chromatographié sur alumine (élution pentane-benzène 1:1). Les rendements en dimères isolés sont calculés par rapport à RX en tenant compte de la stoechiométrie suivante : $\text{RX} \rightarrow \frac{1}{2} \text{RR}$ et $\text{RX} \xrightarrow{\text{SH}} \text{RH} + \frac{1}{2} \text{SS}$ (schéma 2). Dans le cumène, le bicumyle a été isolé de façon identique. Les proportions des autres produits de réaction sont calculés d'après la CPV et leurs structures déterminées par GC-SM (Varian MAT 111).
- 9 - Y. Ito, K. Yonezawa et T. Saegusa, *J. Org. Chem.*, 1974, 39, 1763.
- 10 - Dans une expérience typique on réalise dans un tube en verre à température ambiante, un mélange de composé nitroso ($2 \cdot 10^{-7}$ mole) de poudre de cuivre (10^{-5} at. gr), d'isonitrile ($3 \cdot 10^{-5}$ mole) d'halogénure d'alkyle (10^{-5} mole) dans 150 μl de benzène. Le spectrogramme est enregistré après quelques minutes sur un spectrographe Varian E3.
- 11 - D. Bryce Smith, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 1418.
- 12 - Le comportement des halogénures d'alkyle en présence de systèmes susceptibles d'agir comme réducteurs monoélectroniques a donné lieu à de nombreuses spéculations. Si les résultats décrits ici s'accordent avec le schéma 2, il est toutefois probable que le radical R' reste complexé par le cuivre. Par ailleurs, on ne peut écarter des schémas plus complexes faisant intervenir la formation d'un intermédiaire $\text{alkyl-Cu(I)-(R'NC)}_m$ susceptible de se décomposer homolytiquement (piégeage par RNO, cumène) ou de conduire aux dimères par réaction avec RX. On pourra se faire une idée de la complexité du problème en se référant en particulier à la référence 13 ainsi qu'aux références 16,17, 19, 21.
- 13 - J.A. Osborn, *Organotransition-metal chemistry*, Y. Ishii et M. Tsutsui Ed. Plenum Pub. N.Y., 1975, p. 65-80.
- 14 - K. Wada et H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1968, 41, 3001.
- 15 - M. Julia, B. Mansour et D. Mansuy, *Tetrahedron letters*, 1976, p. 3443.
- 16 - J.E. Mc Murry, *Acc. Chem. Res.*, 1974, 7, 281 et réf. citées.
- 17 - J.R. Hanson, *Synthesis*, 1974, p.1 et réf. citées.
- 18 - Y. Okude, T. Hiyama et H. Nozaki, *Tetrahedron letters*, 1977, p. 3829.
- 19 - T.A. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 4158.
- 20 - N.L. Holy, *Chem. Rev.*, 1974, 74, 243 et réf. citées.
- 21 - D.E. Bergbreiter et J.M. Killough, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 2126.

(Received in France 19 March 1979)