

REDUCTION MONOELECTRONIQUE PAR LES COMPLEXES DU CUIVRE METALLIQUE
II - GEM-DIBROMOCYCLOPROPANES ET COMPLEXE Cu(0)-ISONITRILE :
VOIE D'ACCES AUX COMPOSES ALLENIQUES

Michel P. Crozet* et Jean-Marie Surzur

Laboratoire de chimie organique B associé au CNRS (LA 109)
Université de Droit, d'Economie et des Sciences - rue H. Poincaré
13397 Marseille Cedex 4 - France

Robert Jauffred et Claude Ghiglione

Laboratoire de chimie organique diététique, Université d'Aix-Marseille II
Faculté de Pharmacie, 27 bd J. Moulin - 13005 Marseille - France

Abstract : Gem-dibromocyclopropanes give selectively the corresponding allenes by treatment with the Cu(0)-isonitrile complex.

Dans le mémoire précédent, nous avons retenu comme hypothèse de travail que le complexe Cu(0)-isonitrile (Cu(0)-(R'NC)_n) pouvait se placer dans une position intermédiaire par rapport aux autres réducteurs monoélectroniques. En raison de son utilisation simple : poudre de cuivre, isonitrile (facilement accessible par réaction par transfert de phase¹) et solvant tel que le benzène (éliminant la difficulté qu'il y a souvent à trouver un système de solvant compatible avec un sel réducteur et la substance organique), nous avons entrepris une étude systématique de ses propriétés de réducteur monoélectronique.

Les gem-dihalogénocyclopropanes semblaient se prêter particulièrement bien à cette étude préliminaire. En effet, suivant les conditions, ces composés peuvent donner lieu à d'intéressantes réactions². En particulier les réactifs radicalaires comme l'hydrure de tributyl étain conduisent par réduction partielle aux dérivés monohalogénés. Les réducteurs puissants tels que le sodium dans NH_3 liquide conduisent au cyclopropane totalement réduit. Quant aux réducteurs moins puissants (Mg, Cr(II) et plus particulièrement les alkyl lithium) ils conduisent à l'intéressante réaction synthétique d'ouverture en allènes. Toutefois l'emploi des alkyl lithium même à très basse température présente certaines limites². Quant aux sels de Cr(II), ils donnent généralement lieu à des réactions compétitives dues à la présence d'eau et ce n'est qu'en préparant in situ ces sels par réduction de CrCl_3 par LiAlH_4 dans le DMF que la formation d'allène peut devenir sélective³.

Compte tenu du comportement du complexe Cu(0)-(R'NC)_n avec les halogénures d'alkyle, on pouvait espérer, par un mécanisme analogue à celui déjà retenu pour la réduction par les sels de Cr(II)⁴ avoir formation d'un carbénoïde intermédiaire s'ouvrant en allène (schéma 1). Dans une expérience typique, on fait réagir 0,02 mole de 1 avec 0,12 mole (13,08 g) d'isocya-

nure de cyclohexyle et 0,04 at. gr. de cuivre en poudre (2,5 g) dans 25 ml de benzène anhydre au reflux jusqu'à disparition de 1 ce qui peut nécessiter plusieurs jours. Pour obtenir des résultats reproductibles il est nécessaire d'utiliser des réactifs anhydres et d'opérer sous atmosphère d'azote en utilisant un montage⁵ permettant d'introduire la poudre de cuivre après dégazage du milieu. Le benzène est évaporé, le résidu traité à l'éther éthylique pour précipiter le complexe du cuivre. Après évaporation de l'éther, le résidu est passé sur colonne de gel de silice en éluant au pentane pour éliminer toute trace d'isonitrile résiduel. Après évaporation du pentane, l'allène est distillé sous vide ; ses caractéristiques (Eb, données spectrales) sont identiques à celles de la littérature. Les résultats de quelques essais sont reportés dans le tableau I.

Schéma 1

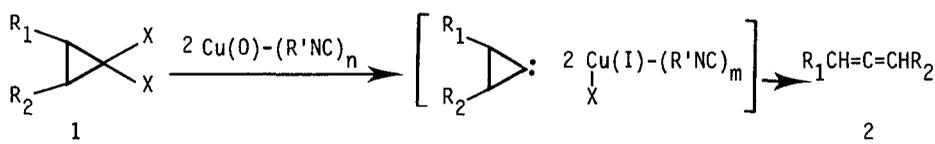


Tableau I

	R ₁	<u>1</u>	R ₂	X	<u>2</u> (Rdt %)
a		(CH ₂) ₆		Cl	0*
b		(CH ₂) ₆		Br	53
c	n-Hex		H	Br	50
d	tert-But		H	Br	58

* 1a est récupéré inchangé

En respectant les conditions précédentes, seul l'allène 2 est isolé. Ces résultats semblent donc confirmer la place intéressante que peut prendre le complexe Cu(II)-(R'NC)_n dans la gamme des réducteurs monoélectroniques. Il est en particulier confirmé que les dérivés chlorés tels que 1a ne sont pas réduits par le complexe. Par contre ce système permet d'éviter les réductions partielle ou totale en dérivés cyclopropaniques ainsi que la formation d'acétyléniques observées avec certains autres réducteurs.

Remerciements - Nous remercions le Professeur Marcel Bertrand pour ses suggestions sur cette réaction et l'intérêt qu'il porte à cette étude.

Références

- 1 - W.P. Weber et G.W. Gokel, Tetrahedron letters 1972, p. 1637.
- 2 - R. Bartlet et Y. Vo-Quang, Bull. Soc. Chim. Fr., 1969, p.3729 et références citées.
- 3 - Y. Okude, T. Hiyama et H. Nozaki, Tetrahedron letters, 1977, p. 3829.
- 4 - T. Shirafuji, K. Oshima, Y. Yamamoto et H. Nozaki, Bull. Chem. Soc. Jap., 1971, 44,3161.
- 5 - N. Kornblum, S.C. Carlson, J. Widmer, M.J. Fiftolt, B.N. Newton et R.G. Smith, J. Org. Chem., 1978, 43, 1394.

(Received in France 19 March 1979)