

ORGANOLITHIENS A STRUCTURE "CAGE"
REACTIVITE VIS-A-VIS DES CETONES NON ENOLISABLES
COEXISTENCE D'UN COMPLEXE EVOLUTIF ET D'UN COMPLEXE INERTE

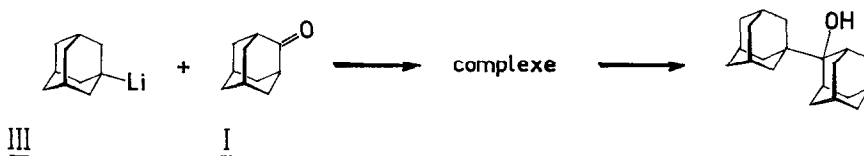
D. LOZACH, G. MOLLE, P. BAUER et J.E. DUBOIS

Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes, 1, rue Guy de la Brosse, 75005 - PARIS
Laboratoire associé au C.N.R.S.

Abstract : The dark orange color produced by the condensation of an excess of lithium compound IV with ketone II was monitored by U.V. and stopped flow spectroscopy. This coloring was ascribed to a lithium compound-ketone complex which evolves into condensation alcohol V. In determining the reaction products we detect the existence of a second inert complex which, when hydrolyzed, releases the initial ketone.

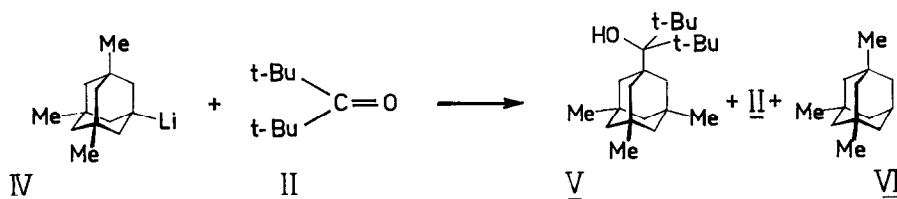
Lors de travaux antérieurs,¹ nous avons montré que les organolithiens à structure "cage" conduisent à d'excellents rendements (de 85 à 90 %) lors de leurs condensations à 20°C en milieu pentane-THF (5/1) sur des cétones non énolisables telles que l'adamantanone I ou l'hexaméthyl-acétone II.

Toutefois, l'un d'entre eux, l'adamantyl-1 lithium III, ne donne, dans ces conditions, qu'un rendement de 42 % lorsqu'il est condensé sur I. Or, dans ce cas particulier, nous avons démontré² la formation d'un complexe "lithien-cétone" plus stable dans ce milieu que le lithien lui-même.



Au vu de ces premières constatations, on peut envisager qu'il existe un lien étroit entre la réactivité de ce complexe et le rendement de la réaction. Mais le nombre de travaux relatifs au mécanisme de condensation des organolithiens sur des cétones est très réduit³⁻⁸ et ne permet pas d'étayer cette hypothèse. Seules quelques études^{7,8} font allusion à des complexes "lithien-cétone" et aucune n'a permis de mettre en évidence de tels intermédiaires. C'est la raison pour laquelle dans un premier temps nous avons cherché à caractériser ces complexes et à suivre leur évolution.

Malheureusement, la réaction de I avec III ne peut s'effectuer qu'en milieu hétérogène car il n'existe pas, à notre connaissance, de solvant dans lequel III soit à la fois soluble et stable à température ambiante. Pour que la réaction ait lieu en milieu homogène, nous avons choisi un organolithien et une cétone aussi proche que possible de I et de III mais tous deux solubles dans un solvant inerte tel que le pentane. C'est ainsi que nous avons synthétisé⁹ le triméthyl-3,5,7 adamantyl-1 lithium IV que nous avons condensé sur II.



Cette réaction conduit à un rendement de 75 %.¹ A son terme, on trouve à côté de l'alcool de condensation : di-tert-butyl triméthyl-3,5,7 adamantyl-1 carbinol V, de la cétone II et du triméthyl-1,3,5 adamantane VI. Lors de l'addition de II à la solution de IV dans le pentane, on observe la formation transitoire d'une coloration orange.

II présente dans le pentane un spectre UV-visible constitué d'une bande à 290 nm et dont le coefficient d'extinction molaire maximum est de 16. IV, quant à lui, ne présente aucune absorption entre 250 et 800 nm (fig. 1).

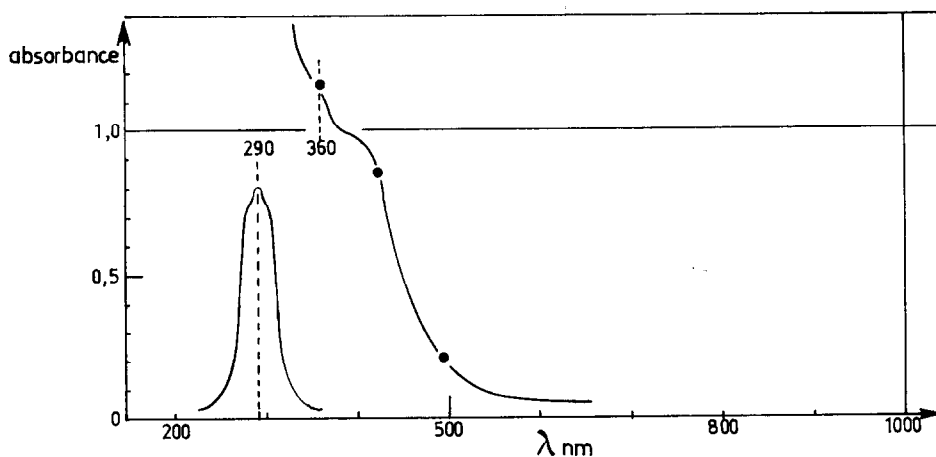


Figure 1 : Spectre des réactifs et du complexe lors de la réaction de IV sur II.

- Spectre d'une solution de II 0,05 M dans le pentane à 20°C
- - - Spectre du complexe formé lors de la réaction de IV 0,04 M et de II 0,05 M dans le pentane à 20°C.

Dès l'introduction de II (0,1 mmole) dans la cuve d'un spectromètre CARY 16 contenant une solution pentanique de IV (0,08 mmole), on observe, à toute longueur d'onde comprise entre 300 et 600 nm, la décroissance d'une nouvelle absorption. Il a été ainsi possible d'établir le spectre de l'espèce colorée en suivant, à différentes longueurs d'onde, la variation de l'absorbance et en extrapolant sa valeur à l'instant $t = 0$. Cette absorption, qui n'apparaît que lors de la réaction, ne correspond ni aux réactifs, ni aux produits. Elle semble donc bien être caractéristique d'un complexe "lithien-cétone".

Pour suivre l'évolution de cette espèce, nous nous sommes placés à 360 nm afin de bénéficier de l'absorbance maximale sans être gênés par la bande cétonique. Compte tenu de sa rapidité, le phénomène n'a pu être suivi que par la technique du "Stopped-Flow". Pour la première fois, il a été ainsi possible de visualiser l'apparition et la disparition d'un complexe "lithien-cétone" dont la trace cinétique est présentée en figure 2.

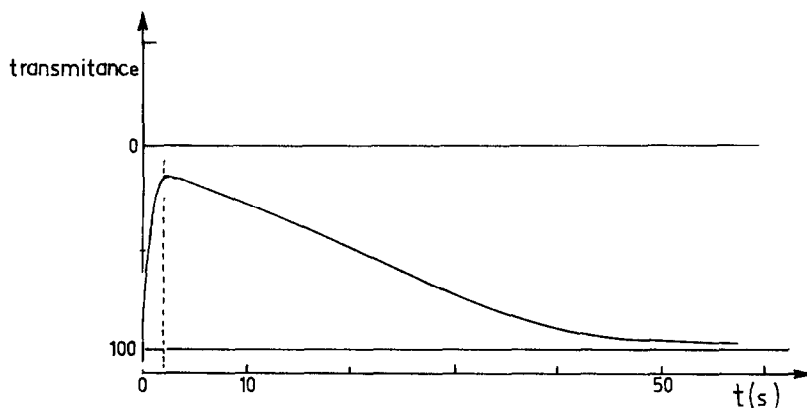


Figure 2 : Variation de la transmittance à 360 nm du complexe "lithien IV-cétone II.
lithien IV : 0,060 M, cétone II : 0,098 M, temps de mélange : 0,003 s,
solvant : pentane, $\theta = 20^{\circ}\text{C}$.

Les calculs cinétiques effectués sur cette trace montrent que la formation du complexe est d'ordre 2 ($k = 55 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $T_{1/2} = 0,38 \text{ s}$) alors que sa disparition est d'ordre 1 ($k = 0,074 \text{ s}^{-1}$; $T_{1/2} = 9,5 \text{ s}$). Par conséquent, les deux réactions sont cinétiquement indépendantes et irréversibles. Néanmoins, on retrouve toujours une certaine quantité de II au terme de la réaction que la cétone soit en excès (1,11 mmole de II pour 0,93 mmole de IV) ou en défaut (0,41 mmole de II pour 0,99 mmole de IV) par rapport au lithien.

L'étude des intermédiaires et de leur réactivité nous a conduit à mener diverses expériences :

A un échantillon de 8 ml d'une solution 0,124 M (0,99 mmole) de IV dans le pentane est ajouté un défaut (0,41 mmole) de II pure. On observe l'apparition et la disparition de l'absorption à 360 nm.

Après disparition de cette absorption, 0,5 ml de milieu réactionnel sont prélevés et hydrolysés. Dans cet échantillon, on constate par CPV la présence de II et de V.

Aux 7,5 ml de milieu réactionnel restants est ajoutée une nouvelle quantité de II (0,73 mmole). Dans ces conditions, on observe de nouveau l'apparition de l'absorption à 360 nm.

Ces diverses observations :

1. confirment que toute la cétone II ne conduit pas à V, même lorsqu'elle est en défaut par rapport à l'organométallique
2. montrent que IV n'a pas été totalement consommé lors de la première expérience puisqu'il peut conduire à nouveau à la formation du complexe lors de la seconde addition de cétone.

Il apparaît donc que dans le premier échantillon, avant hydrolyse, il existerait une certaine quantité de cétone dans un état tel qu'elle ne pourrait pas réagir avec l'excès de lithium présent. Il s'agirait probablement d'un second complexe qui n'absorbe pas à 360 nm, ne conduit pas à l'alcool de condensation et restitue la cétone par hydrolyse.

Ainsi, il existerait bien deux complexes dont les comportements peuvent expliquer en partie les faibles rendements observés dans certains cas. Des travaux sont en cours pour tenter de préciser ces hypothèses et d'élucider la structure de ces intermédiaires et leur rôle dans ces condensations.

REFERENCES

1. G. Molle, S. Briand, P. Bauer et J.E. Dubois, à paraître.
2. G. Molle, J.E. Dubois et P. Bauer, Synth. Commun., 1978, 8, 39.
3. C.G. Swain et L. Kent, Synth. Commun., 1950, 72, 518.
4. S.G. Smith, Tetrahedron Letters, 1966, 48, 6075.
5. T. Holm, Acta Chem. Scand., 1969, 23, 1829.
6. S.G. Smith, L.F. Charbonneau, O.P. Novak et T.L. Brown, J. Am. Chem. Soc., 1972, 94, 7059.
7. L.F. Charbonneau et S.G. Smith, J. Org. Chem., 1976, 41, 808.
8. B.D. Allison, Ph. D. Thesis, University of Illinois, Urbana, Illinois, 1978.
9. G. Molle, P. Bauer et J.E. Dubois, J. Org. Chem., sous presse.

(Received in France 15 July 1983)