

REACTIONS DE CYCLISATIONS INDUITES PAR DES FLUORURES ALCALINS :
 FORMATION DE CYCLOPROPANES.

M. JOUCLA* et J. LE BRUN

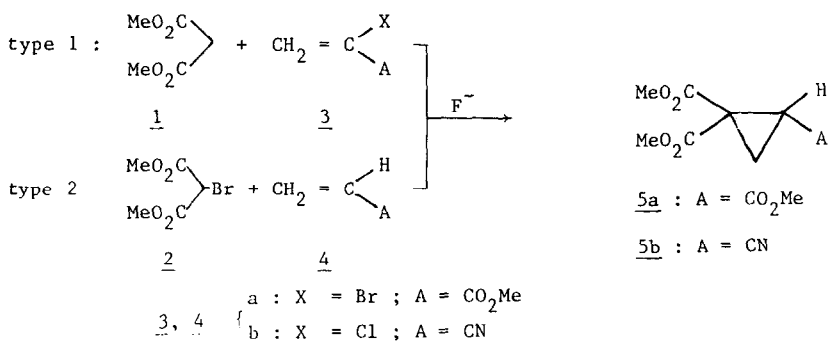
Groupe de Recherches de Physicochimie Structurale 3, Unité Associée au CNRS
 n° 704, Université de Rennes, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France.

Abstract : Fluorides acted as bases in cyclopropane ring formation from nucleophilic and Michael acceptors. With cyano alkenes, Si(OR)₄ improved the yields of the reaction.

La formation de cyclopropanes fonctionnels par addition de nucléophiles à des accepteurs de Michael peut être classée en deux types de réactions selon que le groupement partant est sur l'accepteur (type 1) ou sur le nucléophile (type 2) (Schéma 1).

La littérature contient de nombreux exemples de cette réaction¹, les rendements en cyclopropanes formés dépendent de la nature de l'agent basique utilisé, de la température, du solvant. Elle peut être réalisée en milieu homogène ou hétérogène par catalyse par transfert de phase^{1d}. Par contre l'utilisation de bases solides n'avait pas fait l'objet de publication lorsque nous avons entrepris cette étude². Il était donc intéressant d'étudier la réaction de cyclopropanation en milieu hétérogène solide-liquide³. Nous rapportons les résultats obtenus avec les fluorures alcalins.

Les cyclopropanes 5 sont obtenus à partir de réactions de type I et II avec les composés 1 à 4 en présence de fluorure de césium et de potassium dont les propriétés basiques⁴ et leur utilisation dans les additions de Michael⁵ sont bien connues.



Les réactions avec les molécules modèles 1 à 4 ont été réalisées dans différentes conditions en présence de CsF, KF et KF-Alumine⁶ seuls ou en présence de Si(OMe)₄^{5b}.

Avec KF seul ou additionné d'un équivalent de Si(OMe)₄, 5 ne se forme pas dans ces conditions ou avec des rendements inférieurs à 10 % après des temps de réaction prolongés (\approx 60 h). CsF à 20° et KF-Alumine à 70° permettent d'obtenir les cyclopropanes 5 dont les rendements varient en fonction des conditions (tableau 1).

Tableau 1.

Réactifs ^a	<u>5</u>	CsF		CsF-Si(OMe) ₄		KF-Alumine		KF-Alumine-Si(OMe) ₄	
		%	h	%	h	%	h	%	h
<u>1</u> + <u>3a</u>	<u>5a</u>	60	15	60	15	70	5	70	5
						92	15	92	15
<u>1</u> + <u>3b</u>	<u>5b</u>	0	15	60	15	0	15	60	15
<u>2</u> + <u>4a</u>	<u>5a</u> ^b	40	15	40	15	47	15	47	15
<u>2</u> + <u>4b</u>	<u>5b</u> ^b	18	15	57	15	22	15	48	15

^a Les réactions sont réalisées en mélangeant les réactifs pendant 5 mn ; à -20° avec CsF et à température ambiante avec KF-Alumine. Après réaction le mélange est extrait avec CH₂Cl₂ et le produit est purifié par distillation au four tournant. Les caractéristiques spectroscopiques de 5 sont en accord avec celles de la littérature¹.

^b On obtient toujours dans ce cas des proportions variables d'alcène 6.

Les points suivants méritent d'être soulignés : CsF et KF-Alumine donnent des résultats équivalents : 5b est obtenu à partir de 1 et 3b uniquement en présence de Si(OMe)₄, alors que la présence de ce réactif augmente le rendement à partir de 2 et 4b. Après 15 heures de réaction de 2 et 4b l'avancement de la réaction est le même pour les 4 essais (63 % environ) ; avec CsF et KF-Alumine le rapport 5b/6 est de 28/72 alors qu'en présence de Si(OMe)₄ il est de 90/10.

Lorsqu'un groupement ester est présent sur l'alcène (3a, 4a) la présence de $\text{Si}(\text{OMe})_4$ n'influence pas la formation de cyclopropane 5a, alors qu'avec un alcène portant un groupement nitrile (3b, 4b) elle est nécessaire⁷. Ces résultats pourraient s'interpréter en termes de stabilisation des carbanions intermédiaires⁸ de l'étape initiale réversible de l'addition de Michael. Dans le cas d'un carbanion en α du nitrile la présence de $\text{Si}(\text{OMe})_4$ pourrait diminuer cette réversibilité et permettre la cyclisation irréversible en 5b.

La réaction de 2 avec 3a conduit à la formation du cyclopropane 7. On observe, quelles que soient les conditions, la présence des composés 6 et 8⁹ (tableau 2).

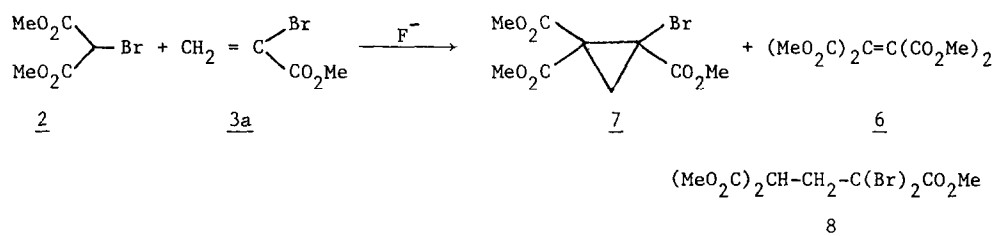


Tableau 2.

Essai	CsF	KF-Alumine (8 molécules/nm ²)					
		2 KF/mole de réactifs					1 KF/mole
		2	3	4	5	6	7
Conditions	15 h 20°	3 h 70°	4 h 20°	30 mn 20°	5 mn 20°	5 mn, 20° 2 eq. <u>3a</u>	5 mn 20°
<u>8</u> %	30	< 5 %					
<u>2</u> %	15	10	30	36	41	34	64
<u>7</u> %	32	53	45	48	50	38	29
<u>6</u> %	23	37	25	16	9	27	6

De ces différents essais il ressort que la formation de 7 est rapide (essai 5), que l'excès de 3a (essai 6), l'augmentation du temps de réaction (essais 3, 4), de la température (essai 2), ou la diminution des proportions de fluorure (essai 7) défavorisent le rapport 7/6.

Nous poursuivons actuellement cette étude afin de mieux préciser les limites de cette réaction.

BIBLIOGRAPHIE

1. Pour des exemples de cette réaction : a) H.O. House dans "Modern Synthetic Methods", W.A. Benjamin Inc., 1972, 613 et réf. citées ; b) W. Kawabata, S. Yanao et J.I. Yoshida, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1982, 2687 ; c) M.J. Devos et A.R. Krief, Tetrahedron Letters, 1979, 1511 et 1515 ; d) J.M. McIntosh et H. Khalil, Can. J. Chem., 1978, 56, 2134.
2. A notre connaissance, un seul exemple d'utilisation de CsF est connu : S.N. Suryawanski et P.L. Fuchs, Tetrahedron Letters, 1984, 25, 27.
3. a) E. Keinam et Y. Mazur, J. Am. Chem. Soc., 1977, 99, 3861 et J. Org. Chem., 1978, 43, 1020 ; b) G. Posner, Angew. Chem. Internat. Ed. Engl., 1978, 17, 487.
4. a) J.H. Clark, Chem. Rev., 1980, 80, 429 ; b) G.G. Yakobson et N.E. Akhmetova, Synthesis, 1983, 169.
5. a) J.H. Clark, D.G. Cork et M.S. Robertson, Chem. Letters, 1983, 1145 ; b) J. Boyer, R.J.P. Corriu, R. Perz et C. Reye, Tetrahedron, 1983, 39, 117.
6. Le CsF commercial est séché 2 heures à 200°/0,05 torr. Le KF-Alumine est préparé selon Clark^{4a}. On utilise 2 fois la quantité stoechiométrique de KF-Alumine à 8 molécules/nm² soit environ 5 g pour 10⁻² mole de réactifs.
7. Des résultats analogues sont obtenus lorsque le nucléophile contient un groupe cyano et avec 1 et 1' α -bromoacroléine.
8. Pour une revue relative aux réactions de Michael voir réf. 1a pp. 613-615 et pour la stabilisation des carbanions par Si(OMe)₄-CsF voir réf. 5b.
9. 8 : RMN H¹ δ (C₆H₆) : 4,01 dd (1H, J = 5 Hz, J = 6 Hz) ; 3,62 dd (2H, J = 6 Hz) ; 3,37 s (6H) ; 3,27 s (3H).
 RMN C¹³ δ (CDCl₃) : 168,72 (s) ; 166,72 (s) ; 56,31 (q) ; 53,14 (q) ; 54,73 (q) ; 51,01 d (J = 128 Hz) ; 45,32 t (J = 137 Hz).

(Received in France 18 February 1985)