

COUPLAGE OXYDATIF FACILE D'ANIONS SUBSTITUES CAPTODATIVEMENT<sup>1</sup>

Serge Mignani, Francis Lahousse, Robert Merényi, Zdenek Janousek et Heinz Gunter Viehe\*  
 Université Catholique de Louvain, Laboratoire de Chimie Organique, Place L. Pasteur, 1  
 B 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique.

**Abstract :** Carbanions carrying captodative substitution are readily oxidized to their dimers.

Ce rapport décrit le couplage oxydatif par l'iode d'anions substitués à la fois par un groupement électrodonneur (d) et un groupement électrocapteur (c). La dimérisation d'un carbanion à l'aide d'un oxydant procède soit par une réaction de substitution de type SN<sub>2</sub> de l'anion du monomère sur le composé iodé formé in situ soit par une dimérisation de radicaux issus des deux monomères<sup>2</sup>. La facilité de formation des radicaux substitués captodativement (cd) due à leur stabilisation<sup>3</sup> favorise probablement le deuxième mécanisme.

L'oxydation d'anions est une voie aisée de formation de liaison carbone-carbone en synthèse organique conduisant à la formation de dimères<sup>4</sup>. De nombreux exemples sont mentionnés dans la littérature et plusieurs agents d'oxydation peuvent être employés. C'est ainsi, que les déhydrodimères de cétones<sup>5</sup>, d'esters<sup>6</sup> ou de dianions d'acides carboxyliques diversément substitués sont obtenus par oxydation de l'anion en alpha du groupement carbonyle par l'iode ou CuCl<sub>2</sub>. Il en est de même pour divers malononitriles<sup>8</sup> à l'aide du K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, de nitroalkane<sup>9</sup> par des ions S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> et de composés (hétéro)cycliques<sup>10,11</sup>.

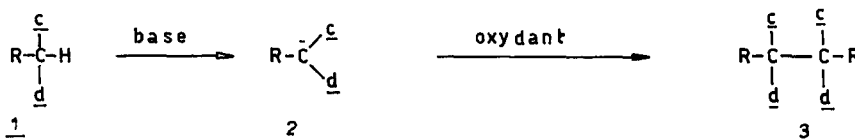






Tableau : Couplage oxydatif des carbanions à substitution captodative

l	R	d	c	base	Oxydant	% 3	P.F. °C
a	H		CO <sub>2</sub> Et	LDA <sup>a, b</sup>	I <sub>2</sub>	a 71	108
b	H		CO-N 	LDA <sup>a</sup>	I <sub>2</sub>	b 78	123
c	H	SEt	CO <sub>2</sub> Et	LDA <sup>a</sup>	I <sub>2</sub>	c 55	95
d	H	NMe <sub>2</sub>	Me <sub>2</sub> NCO	LDA <sup>a</sup>	I <sub>2</sub>	d 60	huile
e	H	NMe <sub>2</sub>	PO(OEt) <sub>2</sub>	LDA <sup>a</sup>	I <sub>2</sub>	e 64	105
f	H	NMe <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> Et	LDA <sup>a</sup>	I <sub>2</sub>	f 80	128
g	Me	SEt	CN	NaH	I <sub>2</sub>	g 67	huile
h	CO <sub>2</sub> Et		CO <sub>2</sub> Et	LDA <sup>a</sup>	I <sub>2</sub>	h 40	huile
i	CO <sub>2</sub> Me	SMe	CO <sub>2</sub> Me	-	Ag <sub>2</sub> O <sup>c</sup>	i 93	65
j	CN	OMe	CO <sub>2</sub> Me	-	Ag <sub>2</sub> O <sup>c</sup>	j 74	76

a) A un équiv. de LDA dans le THF est ajouté un équiv. de substrat puis après une heure, 1/2 équiv. d'iode. Après hydrolyse et extraction à l'éther, le dimère est obtenu généralement directement par recristallisation; b) Rdt 52 % lorsqu'on utilise 1/2 équiv. de  $\text{KMnO}_4$  dans l'ammoniaque liquide en présence d'un équiv. de  $\text{NaNH}_2$ ; c) un mélange de 0,01 mole de  $\text{li}^1$  ou  $\text{li}^2$  et de 2,31 g  $\text{Ag}_2\text{O}$  est reflué dans 20 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  pendant 12 h.

Les méthylènes substitués par un groupement électroattracteur et un groupement électroaccepteur après déprotonation par le lithium diisopropylamide (LDA) ou l'hydruide de sodium en solution dans le THF, conduisent par action de l'iode à la formation des dimères correspondants<sup>12</sup> avec en général un bon rendement (Tableau). Les composés obtenus se présentent sous les formes méso et d-l. Dans certains cas, on peut utiliser  $\text{Ag}_2\text{O}$  dans le méthanol à reflux.

Lorsque les Réactions d'autocondensation de l'anion<sup>14</sup> sont observées, la déhydrodimérisation sélective de substances à méthylène  $\text{cd}$  peut être réalisée de préférence à l'aide de peroxyde en phase pure<sup>15</sup>. D'autres cas d'oxydation d'anions  $\text{cd}$  ont été décrit, via un processus radicalaire, tel que la dimérisation de l'oxo-3 indole<sup>16</sup> et de l'oxo-3 dihydrothiophène<sup>17</sup>.

L'oxydation de ces anions facilite l'accès aux éthanés bis-captodatifs utiles pour des fonctionnalisations<sup>18</sup> ou pour des mesures des énergies de dissociation afin d'évaluer l'effet captodatif<sup>19</sup>.

## References

- Effets de la substitution captodative partie XXVIII; part XXVII : F. Dutron-Woitrin, R. Merényi, H.G. Viehe, *Synthesis*, 79 (1985)
- M. W. Rathke, A. Lindert, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4605 (1971)
- H.G. Viehe, R. Merényi, L. Stella, Z. Janousek, *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.* **18**, 917 (1979); *Acc. Chem. Res.* in print.
- T. Kauffmann, *Angew. Chem.*, **86**, 321, 1974; *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.* **13**, 291, 1974.
- G. Heller, *J. Prakt. Chem.*, **2**, 120, 1925; Y. Ito, T. Konoike, T. Harada, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1487, 1977.
- T.J. Brocksom, N. Petraghani, R. Rodrigues, H. La Scala Teixeira, *Synthesis*, 396, 1975.
- J.L. Belletire, E.G. Spletzer, A.R. Pinhas, *Tetrahedron Letters*, **25**, 5969, 1984.
- H.D. Hartzler, *J. Org. Chem.*, **31**, 2654, 1966.
- A.H. Pagano, H. Schechter, *J. Org. Chem.*, **35**, 295, 1970.
- J. Gasteiger, G.E. Gream, R. Huisgen, W.E. Konz, U. Schnegg, *Chem. Ber.*, **104**, 2412, 1971.
- S. Gronowitz, P. Pedaja, *Tetrahedron*, **34**, 587, 1978.
- <sup>1</sup>H NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) **3a** :  $\delta = 1,10-1,90$  (m, 6H); 1,28 (t, 3H, <sup>3</sup>J = 6 Hz); 2,31-2,94 (m, 4H); 3,63 (s, 1H); 4,09 (q, 2H, <sup>3</sup>J = 6 Hz). **3b** :  $\delta = 1,15-1,45$  (m, 12H); 2,31-2,80 (m, 4H); 3,33-3,93 (m, 4H); 4,22 (s, 1H). **3c** :  $\delta = 1,28$  (m, 6H); 2,80 (q, 2H, <sup>3</sup>J = 7 Hz); 3,53 (s, 1H); 4,22 (m, 2H). **3d** :  $\delta = 2,43$  et 2,47 (2s, 6H); 2,97 et 3,03 (2s, 6H); 4,19 (s, 1H). **3e** :  $\delta = 1,32$  (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7 Hz); 2,47 (s, 6H); 3,39 (s, 1H); 3,69-4,38 (m, 4H). **3f** :  $\delta = 1,26$  (t, 3H, <sup>3</sup>J = 7 Hz); 2,27 (s, 6H); 3,53 (s, 1H); 4,10 (q, 2H, <sup>3</sup>J = 7 Hz). **3g** :  $\delta = 1,37$  (t, 3H, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz); 1,95 (s, 3H); 2,40 (q, 2H, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz). **3h** :  $\delta = 1,30$  (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7 Hz); 2,82-2,62 (m, 4H); 3,82-3,67 (m, 4H); 4,32 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7 Hz). **3i** :  $\delta = 3,78$  (s, 6H); 2,42 (s, 3H); **3j** :  $\delta = 3,95$  et 3,98 (2s, 3H); 3,62 et 3,67 (2s, 3H).
- E.M. Kaiser, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3659, 1967.
- Les composés  $\text{CH}_3\text{OCH}_2(\text{H}_2\text{N})\text{C}=\text{C}(\text{CN})\text{OCH}_3$  et  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2(\text{H}_2\text{N})\text{C}=\text{C}(\text{CN})(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$  sont obtenus exclusivement à partir de  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CN}$  et  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CN}$  même en présence d'iode.
- M. Beaujean, H.G. Viehe, résultats non publiés.
- G.A. Russell, G. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3851, 1969.
- P. Yates, Y.C. Toong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 205, 1978.
- S. Mignani, W. Turk, Z. Janousek, R. Merényi, H.G. Viehe, *Phosphorus and Sulfur*, **21**, 285 (1985)
- S. Mignani, L. Vertommen, Z. Janousek, R. Merényi, H.G. Viehe, en préparation.

(Received in France 17 July 1985)