

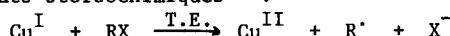
REACTIONS COMPETITIVES LORS DE L'ALKYLATION DU DIHYDROANTHRAZENYL-CUPRATE DE LITHIUM PAR LE TOSYLADE DE 2-OCTYLE OPTIQUEMENT ACTIF.

E. HEBERT

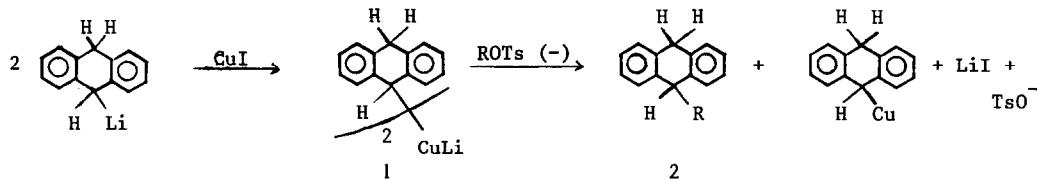
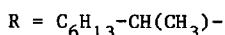
(Groupe de Recherche n°12 du C.N.R.S., 2 rue H. Dunant, 94320-THIAIS
FRANCE)

Abstract : On reaction with s-octyl tosylate, lithium dihydroanthracenyl cuprate 1 gives at -40°C 9-(s-octyl)-9,10-dihydroanthracene 2 with 88% inversion. Racemization can be explained by S_N^2 reaction performed by I⁻ ions on tosylate which becomes exclusive at T > -40°C.

Depuis quelques années, l'alkylation des organocuprates par des halogénures d'alkyle a été largement développée¹. D'un point de vue stéréochimique, ce type de réaction se déroule avec une inversion de configuration importante et, en dépit du manque de données précises sur la structure exacte des réactifs impliqués², divers mécanismes d'alkylation S_N^2 ont été proposés pour expliquer cette stéréospécificité³. Cependant, dans de nombreux cas, une racémisation partielle est aussi observée et un processus compétitif de transfert monoélectronique permet d'expliquer les résultats stéréochimiques⁴:



Nous rapportons ici l'alkylation du dihydroanthracényl-cuprate de lithium 1 par le tosylate de 2-octyle optiquement actif :



Lors d'une expérience type, 2 équ. de dihydroanthracényl-lithium (50 mmoles) et 1 équ. d'iodure cuivreux (25 mmoles) sont agités dans une solution d'éther anhydre pendant 1h à -40°, 10 mmoles de R(-) tosylate de 2-octyle⁵ sont ensuite ajoutés et l'ensemble des réactifs est maintenu 40mn puis hydrolysé à cette température. Après purification par C.C.M., on obtient des produits dont la nature dépend de la température du milieu :

- à -40°C, le composé 2 est obtenu avec de bons rendements (80% calculé à partir du tosylate de départ) et avec 88% d'inversion de configuration⁶.

- pour une température supérieure (de -30°C à -20°C), le S(+) iodure de 2-octyle est obtenu quantitativement avec 96% d'inversion de configuration⁷; seules des traces du composé 2 sont isolées.

Ces résultats peuvent être expliqués par deux réactions compétitives : l'alkylation du

cuprate 1 et une substitution S_N² sur le tosylate de 2-octyle : (schéma suivant)



$$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$$

Dans ce schéma, I⁻ correspond au sel de lithium formé dans le milieu (nous avons constaté que CuI seul ne réagit pas sur ROTs).

A -40°C, le cuprate 1 est stable et réagit avec le tosylate de 2-octyle mais, dès que la température du milieu augmente, il commence à se décomposer et les ions I⁻ réagissent aussi sur le tosylate. Cette substitution, analogue à celle observée lors de la réaction entre MgI₂ et ce même tosylate de 2-octyle⁸ suggère une explication de la racémisation observée lors de l'alkylation du cuprate 1.

Lorsque la température est supérieure à -40°C, le S(+) iodure de 2-octyle formé peut réagir⁹ en même temps que le R (-) tosylate de 2-octyle sur la fraction de cuprate 1 non décomposé et donc conduire au produit 2 partiellement racémisé. L'importance de la racémisation doit dépendre des vitesses de réaction du cuprate et des ions I⁻ sur le tosylate de 2-octyle. Ces résultats montrent que la racémisation observée dans les réactions d'alkylation impliquant des "organocuprates" n'est pas nécessairement due à un processus de transfert monoélectronique mais aussi à l'existence d'une réaction compétitive semblable à la réaction de Finkelstein¹⁰ qui accompagne souvent les réactions S_N².

Remerciements : Nous remercions les Drs H. Rivière et Z. Welvart pour leurs suggestions.

Références et Notes

- 1 - E.J. Corey et G.H. Posner, J. Am. Chem. Soc., 1977, 89, 3911 ; G.H. Posner, "Organic Reactions", 1972, 19, 1 ; J.F. Normant, Synthesis, 1972, 4, 63.
- 2 - R.G. Pearson, "Symmetry Rules for Chemical Reactions" Wiley and Sons, New York, 1976, p. 410.
- 3 - C.R. Johnson et G.A. Dutra, J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 7783.
- 4 - J.K. Kochi, Acc. Chem. Res., 1974, 351 ; K.A. Bilevitch, N.N. Pubnov et O.Y. Okhloystin Tetrahedron Lett., 1968, 3465.
- 5 - Préparé à partir de R (-) 2-octanol de 93% e.e. selon A. Streitwieser Jr., T.D. Walsh et J.R. Wolfe Jr., J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 3682.
- 6 - $[\alpha]_{579}^{25} = 27,8^\circ$: 82% e.e. d'après la rotation la plus élevée rapportée pour ce composé (M. Malissard, J.P. Mazaleyrat et Z. Welvart, J. Am. Chem. Soc., 1977, 99, 6933).
- 7 - $[\alpha]_{589}^{25} = + 46,3^\circ$ 90% e.e. d'après H.M.R. Hoffman, J. Chem. Soc., 1964, 1249.
- 8 - J. Gore, P. Place et M.L. Roumestant, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1973, 821.
- 9 - Nous avons vérifié que la condensation entre le cuprate 1 et l'iodure de 2-octyle, bien que plus lente qu'avec le tosylate (réf. 11) a effectivement lieu à -40°C avec inversion de configuration.
- 10 - C.K. Ingold "Structure and Mechanism in Organic Chemistry" Cornell University Press, Ithaca, 1969, 516-519.
- 11 - C.R. Johnson et G.A. Dutra, J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 7777.

(Received in France 9 September 1981)