

Preliminary communication

Nouvelle transposition de carbénoïdes lithiens α -alcoolates: synthèse régio-spécifique de α -chlorocétones

JEAN VILLIERAS

Laboratoire de Synthèse Organique, E.R.A. 31, Université Paris VI, Tour 44, 11 quai St. Bernard, Paris Ve (France)

CATHY BACQUET et JEAN F. NORMANT

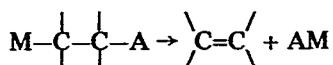
Laboratoire de Chimie des Organoéléments, E.R.A. 31, Université Paris VI, Tour 44, 11 quai St. Bernard, Paris Ve (France)

(Reçu le 28 mai 1972)

SUMMARY

Organolithium reagents bearing α -chloro and β -lithium alkoxide functions undergo only α -elimination and transpose to α -chloroenolates, which upon hydrolysis give regiospecific α -chloroketones.

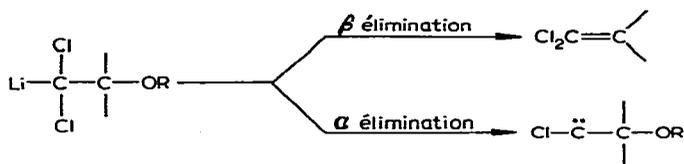
Il est bien connu que les organométalliques porteurs en β de groupements éliminables A (halogènes, fonction éther, fonction acétal . . .) sont particulièrement instables et ne peuvent être isolés que dans des cas où la β -élimination est ralentie à cause de certains facteurs stériques. Ceci se produit dans le cas des organolithiens vinyliques^{1, 2}



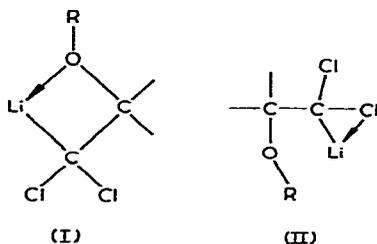
où l'énergie d'activation de la β -élimination est bien plus élevée que dans le cas des saturés³.

Cependant Seyferth et collaborateurs ont récemment montré que les organolithiens du type $\text{LiCl}_2-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{OR}$ ou $\text{LiCl}_2-\overset{\text{C}}{\text{C}}-\text{O}$ peuvent être préparés et utilisés comme

intermédiaires de synthèse à -100° dans les mélanges tétrahydrofuranne-éther⁴. Au dessus de -100° , ces nouveaux organométalliques subissent une β plutôt qu'une α -élimination.



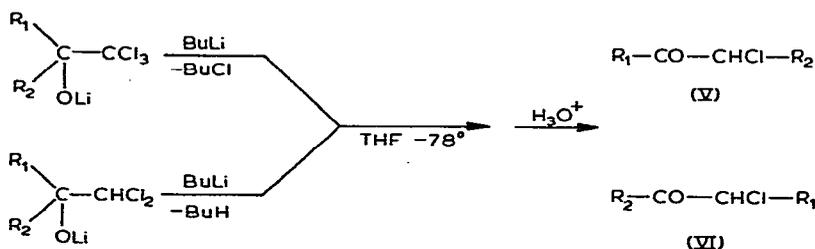
Ce fait est attribué à une coordination intramoléculaire oxygène–lithium (I) préférentielle à la coordination halogène–lithium (II).



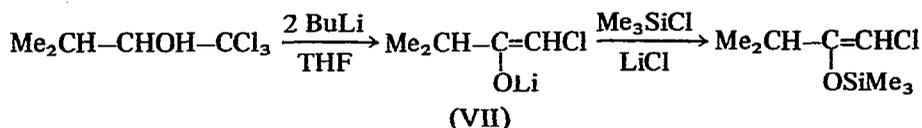
Nous avons entrepris une étude de l'influence de R sur la stabilité des carbénoides (III) porteurs de groupements β éliminables. Nous présentons dans cette note les résultats relatifs au cas où R = Li (IV)



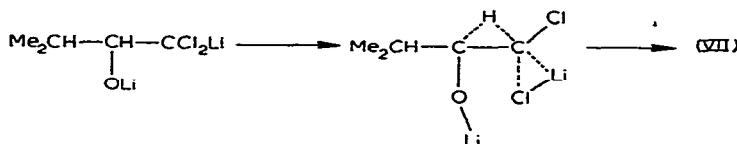
L'action du butyllithium dans le THF ou l'éther à -78° sur des alcoolates lithiens α -trichlorés ou dichlorés conduit, après hydrolyse, à l'obtention de composés carbonylés α -chlorés suivant:



Les composés V et VI proviennent de l'hydrolyse des énoles lithiens correspondants. Ainsi, la condensation du triméthylchlorosilane sur l'intermédiaire provenant de l'action du butyllithium sur le trichloro-1,1,1-méthyl-3 butanol-2 conduit à la formation d'un éther d'énoles silylé.

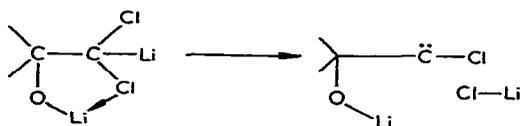


La formation de l'énolate lithien (VII) ne s'explique que par une α -élimination simultanée à une transposition d'hydrogène.



Cependant, lorsque $R_1 = \text{Ph}$, $R_2 = \text{H}$, les rapports (V)/(VI) varient suivant que le carbinol initial est trichloré ou dichloré (voir Tableau 1). Ce résultat suggère donc la formation d'intermédiaires d'énergies différentes suivant le mode de formation du carbenoïde: échange chlore-lithium ou métallation. D'autre part, des essais de préparation de l'intermédiaire de type (IV) dans des conditions analogues à celles utilisées par Seyferth ont toujours échoué: à -100° , la métallation des alcoolates dichlorés ne s'effectue pas, tandis que l'échange chlore-lithium, très lent, mène directement à l'énolate de type (VII). Un mécanisme par échange chlore-lithium (ou métallation) concerté avec une α -élimination et transposition peut donc être envisagé. Dans l'état actuel de nos connaissances de cette réaction, nous nous garderons de prendre position sur le mécanisme dont nous poursuivons l'étude (Influence des substitutants sur les migrations, de la nature du solvant et de l'organométallique utilisé pour l'échange).

Cependant, on peut déjà affirmer d'une part que la fonction alcoolate OLi n'est pas β -éliminable (absence totale de l'oléfine $R_1 R_2 \text{C}=\text{CCl}_2$) et d'autre part qu'elle déstabilise considérablement le carbenoïde (IV) comparativement à CHCl_2Li stable à -78° dans les conditions utilisées⁵. Il semble probable que la coordination intramoléculaire chlore-lithium en affaiblissant la liaison C-Cl provoque l'élimination α du carbenoïde (IV)



Cette réaction présente néanmoins un intérêt préparatif étant donné qu'elle permet la préparation régiospécifique de chloro cétones en un temps (mode A) ou en deux temps (à partir des α -trichlorocarbinols facilement accessibles (mode B) (voir Tableau 1)).

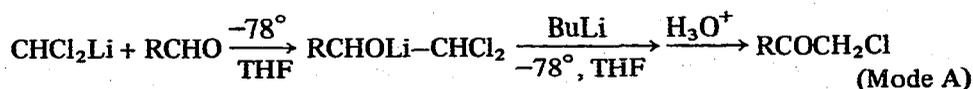
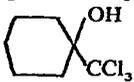
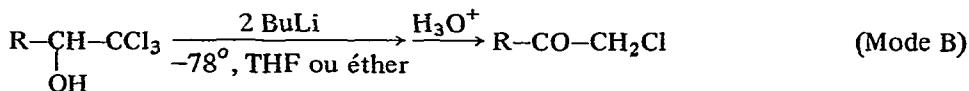
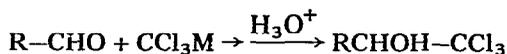


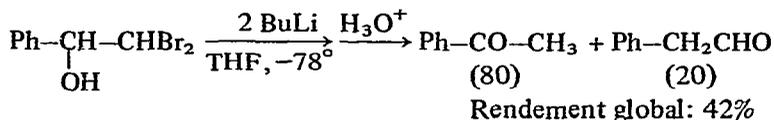
TABLEAU I

Produits de départ	Mode	Solvant	Produits formés ^b	Rendement global (%)
$(Et)_2CH-\underset{\substack{ \\ OLi}}{CH}-CHCl_2$	A	Ether + THF	$Et_2CH-CO-CH_2Cl$ (92) $Et_2CH-CHCl-CHO$ (8)	62
$Et_2CH-CHOH-CCl_3$	B	THF	$Et_2CH-CO-CH_2Cl$ (80) $Et_2CH-CHCl-CHO$ (20)	80
$Me_2CH-CHOH-CCl_3$	B'	THF	$Me_2CH-CO-CH_2Cl$	57
$Ph-CHOLi-CHCl_2$	A	Ether + THF	$Ph-COCH_2Cl$ (85) $Ph-CHCl-CHO$ (15)	70
$Ph-CHOH-CCl_3$	B	THF	$Ph-CO-CH_2Cl$ (60) $Ph-CHCl-CHO$ (40)	60
$n-C_4H_9-CHOH-CCl_3$	B	THF	$n-C_4H_9COCH_2Cl$	80
$Et_2COH-CCl_3$	B	THF	$EtCHClCO-Et$	24
	B	Et_2O	$(CH_2)_5 \begin{matrix} \diagup CO \\ \\ \diagdown CHCl \end{matrix}$	41

^aAlcoolates lithiens intermédiaires non isolés. ^bPourcentages relatifs.



D'autre part, l'application de cette réaction à des alcools α -dibromés⁶ conduit à l'obtention de cétones suivant le même mécanisme via un échange brome-lithium initial.



Enfin, les condensations éventuelles de l'énolate intermédiaire de type (VII) confère à cette réaction un intérêt synthétique certain.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Köbrich et K. Flory, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1773.
 - 2 J. Ficinì et J.C. Depezay, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 937; (1969) 4795; (1969) 4797; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 3878.
 - 3 M. Schlosser et V. Ladenberger, *Angew. Chem., Inter. Ed. Engl.*, 5 (1966) 519.
 - 4 D.C. Mueller et D. Seyferth, *Organometal. Chem. Syn.*, 1 (1970/71) 127.
 - 5 G. Köbrich et H.R. Merkle, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1782; D.F. Hoeg, D.I. Lusk et A.L. Crumbliss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 4147.
 - 6 J. Villieras, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 1520.
- J. Organometal. Chem.*, 40 (1972)