

# EXISTENCE D'UN DIANION ALLÉNIQUE DERIVANT DU MÉTHOXY-3 PHÉNYL-1 PROPYNE-1 SYNTHÈSE DE DERIVÉS ALLÉNIQUES ÉTHERS FONCTIONNELS ET DE COMPOSÉS CARBONYLÉS $\alpha,\beta$ ÉTHYLÉNIQUES

YVES LEROUX ET RICHARD MANTIONE

Faculté des Sciences, Laboratoire de Synthèse Organique, Equipe de Recherche associée au C.N.R.S.,  
1 rue Victor Cousin, 75-Paris, V<sup>e</sup> (France)

(Reçu le 17 février 1971)

## SUMMARY

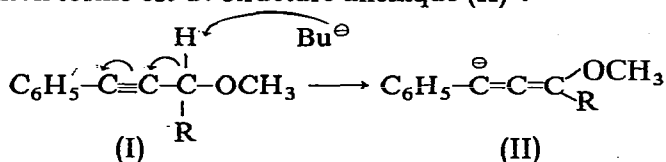
3-Methoxy-1-phenyl-1-propyne treated at  $-75^\circ$  by two equivalents of butyllithium in ether gives a dianion whose structure is allenic. This dianion offers various possibilities of selective mono and bialkylation reactions with excellent yields. Hydrolysis of allenic ether derivatives liberates  $\alpha$ -ethylenic aldehydes or ketones.

## RÉSUMÉ

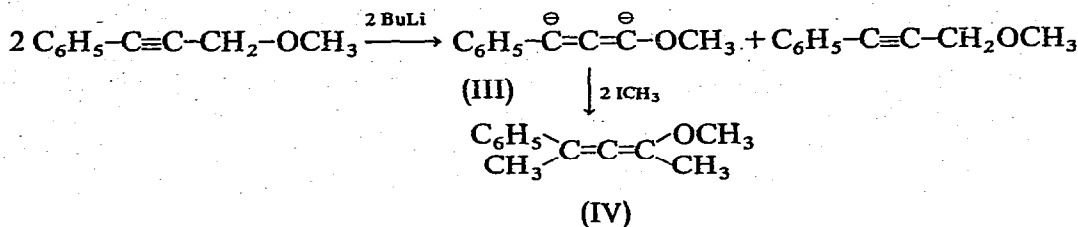
Le méthoxy-3 phényl-1 propyne-1, traité à  $-75^\circ$  par deux équivalents de butyl lithium dans l'éther, donne un dianion de structure allénique. Ce dianion offre des possibilités de mono ou de bialcoylation sélective avec de bons rendements. L'hydrolyse des dérivés alléniques éthers libère des aldéhydes ou des cétones  $\alpha$  éthyliques.

## INTRODUCTION

Au cours de nos derniers travaux, nous avons montré que les éthers propargyliques (I) pourvus d'un substituant aromatique sont métallés par le butyl lithium. Le carbanion formé est de structure allénique (II)<sup>1</sup>.



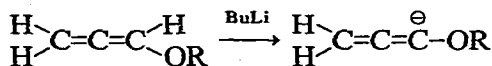
Nous avons décrit de nombreux composés dérivant du carbanion (II) lorsque R est un radical alcoyle<sup>2</sup>. Si R=H, l'utilisation d'un équivalent de butyl lithium nous a fourni après condensation avec l'iodure de méthyle, un mélange d'éther allénique tétrasubstitué (IV) et d'éther acétylénique de départ (I).



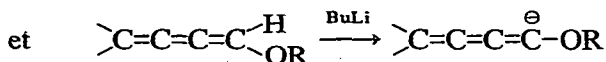
Il était alors concevable d'envisager l'existence fugace du dianion allénique (III).

En effet, il est bien connu que les éthers alléniques et cumuléniques sont facilement métallés par le butyl lithium.

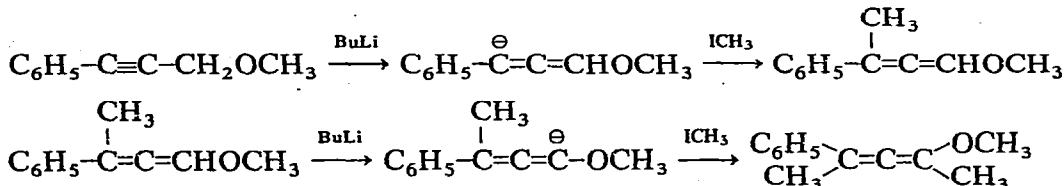
Ainsi<sup>3</sup>



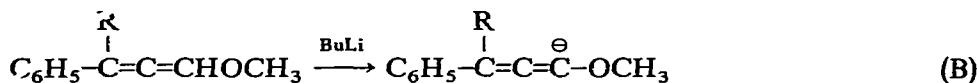
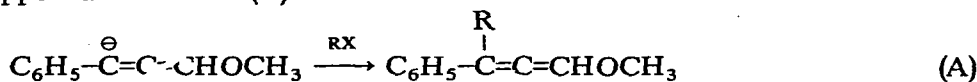
mais les auteurs<sup>4</sup> n'obtiennent pas  $\text{H}-\overset{\ominus}{\text{C}}=\overset{\ominus}{\text{C}}\text{-OR}$



Mais les carbanions signalés ne nous donnent un renseignement que sur la facilité de métallation de ce type d'hydrogène vinylique mais non sur l'existence possible du dianion (III). La formation de l'allène tétrasubstitué pourrait en effet s'expliquer par l'alcoylation successive de deux monoanions selon le schéma suivant :

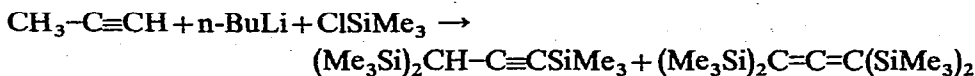


Expérimentalement, l'éther acétylénique est ajouté à la solution de butyl lithium, on doit alors admettre que, à  $-75^\circ$  (température à laquelle on opère), le butyl lithium en excès après la première métallation est inerte vis à vis du réactif antagoniste quel qu'il soit : halogénure d'alcoyle, triméthylchlorosilane, dérivé carbonylé etc. Cela revient à dire que les réactions (A) et (B) sont cinétiquement favorisées par rapport à la réaction (C) :



Nous avons pu montrer expérimentalement par une méthode volumétrique qu'il se forme effectivement le dianion (III).

La polymétallation par les dérivés lithiés est un phénomène déjà connu. Ainsi, Kobrich *et al.*<sup>5</sup> récemment ont trimétallé le trinitrobenzène. Des hydrocarbures acétyléniques ont également été polymétallés tel le propyne par West *et al.*<sup>6</sup> ce qui lui permet d'obtenir un mélange d'acétylénique trisilylé et d'allénique tétrasilylé.



Des résultats analogues sont obtenus par Jaffé<sup>7</sup>. La polymétallation du butyne-1 et du phénylpropyne a été réalisée par Eberly *et al.*<sup>8</sup>, et par Mulvaney *et al.*<sup>9</sup> respectivement. Klein *et al.*<sup>10</sup> ont dimétallé des énynes conjugués et étudié les mono et dianions formés par RMN<sup>11</sup>.

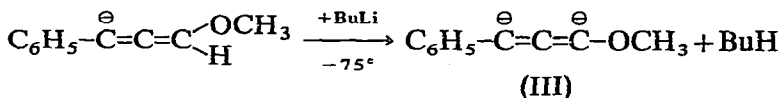
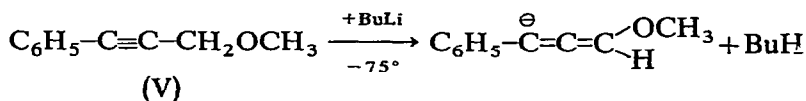
## RÉSULTATS ET DISCUSSION

Notre travail est divisé en trois parties:

- Conditions d'obtention du dianion allénique.
- Conséquences synthétiques de ce dianion: mono et bialcoylations sélectives.
- Hydrolyse des composés alléniques éthers: obtention de dérivés carbonylés  $\alpha$  éthyléniques.

### Conditions d'obtention du dianion allénique

A  $-75^\circ$ , deux équivalents de butyl lithium dissous dans l'éther attaquent un équivalent d'éther acétylénique (V). Il se forme un dianion allénique (III) dont l'existence est prouvée de la façon suivante:



La solution est maintenue à  $-50^\circ$  (température limite supérieure de stabilité du dianion) et nous piégeons sous vide dans l'azote liquide le butane formé lors de la réaction de métallation. Le piège contient alors un mélange de butane et d'éther. La quantité de butane récupéré de cette manière et mesurée au gazomètre est pratiquement quantitative. Le gaz (butane) est par ailleurs identifié au moyen de son spectre IR et RMN. Une preuve supplémentaire est apportée en condensant deux équivalents d'iodure de méthyle sur le reste de la solution après piégeage de cette grande quantité de solvant. Nous obtenons tout de même dans ces conditions de réaction (milieu trop concentré et légère décomposition du dianion), un rendement de 35% en dérivé allénique diméthylé (IV).

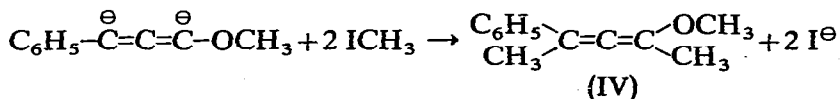


TABLEAU I  
SYNTHÈSE DES COMPOSÉS  
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OR}')\text{C}=\text{C}(\text{R}')\text{R}''$$

Voie	Réactifs		Produit obtenu				Analyses, trouvé (calc.) (%)			
	RX	R'X	R	R'	R''	Éb. (°C/mm)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> (°C)	Rdt. (%)	C	H
(a)	Me <sub>3</sub> SiCl	Me <sub>3</sub> SiCl	Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>3</sub> Si	Et	107/1	1.5208 <sup>22</sup>	70	67.33 (67.16)	9.06 (9.28)
(a)	Me <sub>3</sub> SiCl	Me <sub>3</sub> SiCl	Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>3</sub> Si	Me	86/2	1.5248 <sup>22</sup>	80	66.52 (66.20)	8.60 (8.97)
(a)	Me <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Me <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Me	Me	Me	69/0.2	1.5475 <sup>23</sup>	70	82.43 (82.72)	8.07 (8.10)
(c)	Me <sub>3</sub> SiCl	MeI	Me <sub>3</sub> Si	Me	Me	79/0.35	1.5342 <sup>22</sup>	70	71.64 (72.35)	8.43 (8.66)
(c)	MeI	Me <sub>3</sub> SiCl	Me	Me <sub>3</sub> Si	Me	80/0.5	1.5345 <sup>23</sup>	78	72.11 (72.35)	8.30 (8.66)
(c)	EtBr	Me <sub>3</sub> SiCl	Et	Me <sub>3</sub> Si	Me	90/0.6	1.5332 <sup>20</sup>	82	72.93 (73.11)	8.86 (8.99)
(c)	EtBr	MeI	Et	Me	-Me	75/0.5	1.5452 <sup>22</sup>	76	82.60 (82.90)	8.33 (8.57)
(c)	Me <sub>3</sub> SiCl	MeC(O)Me	Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>2</sub> (HO)C	Me	98/0.4	1.5290 <sup>11</sup>	80	73.88 (73.79)	9.12 (9.28)
(c)	Me <sub>3</sub> SiCl	CO <sub>2</sub>	Me <sub>3</sub> Si	HOOC	Me	<sup>a</sup>		90	63.83 (64.08)	7.04 (6.91)

<sup>a</sup> F. 121°.

*Conséquences synthétiques de ce dianion: mono- et bialcoylations sélectives*

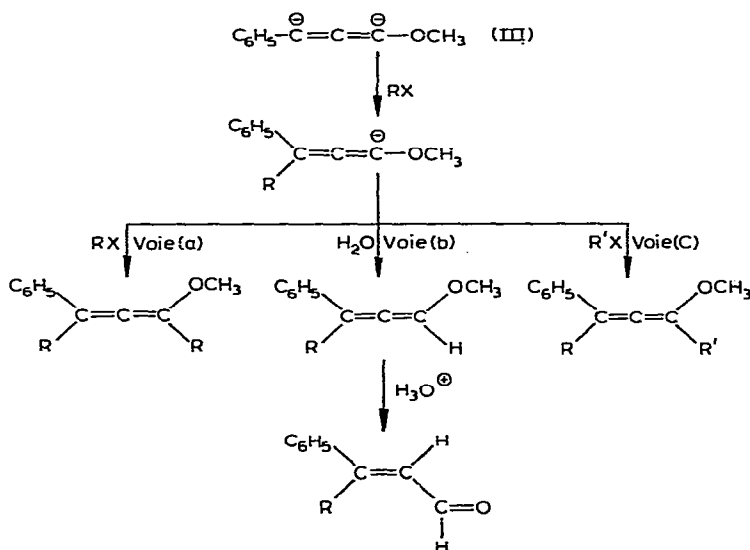
Comme nous l'avons précisé précédemment, il s'avère nécessaire afin d'éviter toute décomposition du dianion de ne pas dépasser pendant un temps très long la température de  $-50^{\circ}$ . C'est la raison pour laquelle nos essais d'alcoylation ont été effectués à  $-75^{\circ}$ . Ceci nous donne une marge de sécurité lors des condensations très exothermiques. Toutefois, afin d'accélérer notablement la réaction d'alcoylation si le dérivé antagoniste n'est pas très réactif (bromure de butyle par exemple) tout en opérant à basse température, nous ajoutons dans le milieu réactionnel 5 à 10% de HMPT<sup>1,2</sup>.

D'un façon générale, le schéma suivant résume les diverses possibilités offertes par ce dianion :

*Voie (a).* Bialcoylation suivie d'une hydrolyse.

*Voie (b).* Monoalcoylation sélective suivie d'hydrolyse.

*Voie (c).* Monoalcoylation sélective suivie d'une seconde monoalcoylation puis d'une hydrolyse.

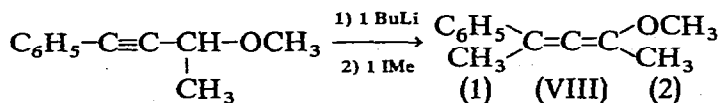


Le Tableau 1 illustre quelques possibilités de synthèse offertes par ce dianion. Dans le Tableau 2 sont consignées les constantes RMN et IR des divers composés présentés dans le Tableau 1. La lecture du Tableau 1 mérite quelques remarques :

1. Les rendements des composés alléniques obtenus sont excellents.

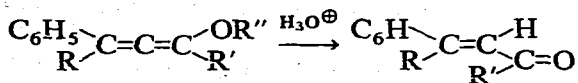
2. Ce dianion présente d'autre part une sélectivité dans sa réactivité tout à fait particulière. En effet, que l'on oppose un antagoniste très réactif (triméthylchlorosilane par exemple) ou peu réactif (bromure d'éthyle par exemple) la première alcoylation se produit toujours sur le carbanion en  $\alpha$  du noyau aromatique.

Afin de vérifier le site de la mono puis de la bialcoylation, nous avons effectué la contre synthèse suivante<sup>1</sup> :



(VIII) est identique en tout point au produit du Tableau 1 obtenu selon la voie (a). Les déplacements chimiques des deux groupes méthyles sont différents en RMN. Ceci nous permet donc de dire lequel est lequel puisque nous connaissons bien le déplacement chimique du méthyle [marqué (2) dans (VIII)] dans cette série (cf. Tableau 2).

*Hydrolyse des composés alléniques éthers: Obtention de dérivés carbonylés  $\alpha$  éthyléniques*



Tous les composés précédemment obtenus possèdent une fonction éther d'énol allénique et permettent donc par simple hydrolyse acide le passage à un dérivé carbonylé  $\alpha$  éthylénique. La monoalcoylation étant sélective, il est possible d'hydrolyser directement l'allénique formé en un aldéhyde  $\alpha$  éthylénique. Le Tableau 3 montre

TABLEAU 2

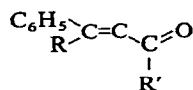
SPECTRES RMN (ppm; TMS) ET IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) DES COMPOSÉS  $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{l} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} = \text{C} = \text{C} \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{OCH}_3 \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array}$ 

R	R'	RMN <sup>a</sup>				IR $\nu(\text{C}=\text{C})$
		$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$	$\delta(\text{CH}_3\text{O})$	$\delta(\text{R})$	$\delta(\text{R}')$	
Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>3</sub> Si	Vers 7.24	3.38	0.24	0.14	1885
Me	Me	Vers 7.11	3.26	2.12	1.92	1940
Me <sub>3</sub> Si	Me	Vers 7.20	3.30	0.24	1.94	1925
Me	Me <sub>3</sub> Si	Vers 7.26	3.37	2.13	0.17	1900 1930
Et	Me <sub>3</sub> Si	Vers 7.20	3.35	<sup>b</sup>	0.16	1935 1900 1870
Et	Me	Vers 7.22	3.28	<sup>b</sup>	1.95	1940
Me <sub>3</sub> Si	Me <sub>2</sub> (HO)C	Vers 7.27	3.36	0.27	<sup>c</sup>	1890 1920
Me <sub>3</sub> Si	COOH	7.22 <sup>d</sup>	3.43 <sup>d</sup>	0.30 <sup>d</sup>	2.06 <sup>d</sup>	1900

<sup>a</sup> Liq. pur. <sup>b</sup>  $\delta(\text{CH}_2)$  2.46;  $\delta(\text{CH}_3)$  1.13 ppm. <sup>c</sup>  $\delta(\text{OH})$  3.16;  $\delta[(\text{CH}_3)_2]$  1.44. <sup>d</sup>  $\text{CCl}_4$  20%.

TABLEAU 3

SYNTHÈSE DES COMPOSÉS



Voie	RX	Produit obtenu					Analyses, trouvé (calc.) (%)	
		R	R'	Éb. (°C/mm)	$n_D^{20}$ (°C)	Rdt. (%)	C	H
(b)	EtBr	Et	H	96/1.5	1.5597 <sup>22</sup>	87	82.26	7.54
							(82.40)	(7.54)
(b)	BuBr	Bu	H	102/0.4	1.5481 <sup>22</sup>	86	82.78	8.63
							(82.93)	(8.57)
		Me	Me	75/0.9	1.5596 <sup>23</sup>	65	82.20	7.64
							(82.46)	(7.55)
							72.18	8.51
Et	Me <sub>3</sub> Si	96/0.6	1.5322 <sup>22</sup>	76	72.30	(8.60)		
					71.41	8.35		
		Me <sub>3</sub> Si	Me	85/0.8	1.5271 <sup>23</sup>	65	(71.50)	(8.30)

quelques essais d'hydrolyse. Les rendements sont bons. Il est à noter cependant que l'hydrolyse des composés alléniques possédant un groupe triméthylsilyle sur le carbone portant le groupe alcoxy est assez difficile. Il est nécessaire de chauffer plusieurs heures à reflux d'éther. Le dernier produit du Tableau 1 (acide allénique éther) résiste même à ce traitement.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés sur spectrographe Perkin-Elmer no. 457. Les spectres RMN sur appareil Perkin-Elmer R.12. L'analyse des éléments a été faite par le service de Micro-analyse de M. Dorme à la Sorbonne. Les rendements sont donnés à 5% près.

#### Synthèse du méthoxy-3 phényl-1 propyne-1

L'éther acétylénique est préparé par condensation du magnésien du phénylacétylène sur l'éther de méthyle et de chlorométhyle<sup>13</sup>.

#### Préparation du dianion

Dans un ballon de 250 ml à quatre tubulures équipé d'un réfrigérant ascendant, d'un thermomètre, d'une ampoule de Mariotte et d'un agitateur mécanique, on fait passer un courant d'argon après avoir réchauffer le ballon à la flamme. Ce léger courant d'argon est maintenu pendant toutes les opérations. Puis, on introduit 0.1 mole de butyl lithium en solution dans l'éther (conservé au freezer et préalablement dosé selon la méthode de Watson *et al.*<sup>14</sup>). On refroidit alors le ballon à  $-75^{\circ}$  au moyen d'un bain de méthanol/carboglace et on ajoute goutte à goutte 0.05 mole de méthoxy-3 phényl-1 propyne-1 (7.3 g) dilué dans 20 ml d'éther anhydre. Le milieu prend progressivement la couleur vert foncé. Une fois l'addition effectuée, on laisse le mélange sous agitation pendant 15 min.

#### Réaction de condensation

Avant d'effectuer la réaction, il est quelquefois opportun d'ajouter dans le milieu 5 à 10 ml de HMPT (*cf.* partie théorique).

*Voie (a)* (*cf.* Tableau 1). On ajoute alors lentement 0.1 mole du réactif antagoniste dilué dans 20 ml d'éther anhydre en évitant que la température du milieu dépasse  $-60^{\circ}$ , puis on laisse sous agitation l'ensemble et on enlève le bain réfrigérant. Le mélange se réchauffe alors et on hydrolyse. Après décantation, la solution aqueuse est extraite deux fois par 50 ml d'éther. On réunit les fractions organiques qu'on sèche sur sulfate de magnésium, évapore les solvants puis distille sous bon vide.

*Voie (b)* (*cf.* Tableau 1). On ajoute alors lentement 0.05 mole du réactif antagoniste dilué dans 20 ml d'éther anhydre. Les conditions à respecter sont les mêmes que celles de la voie (a), mais on hydrolyse cette fois par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 20% et on porte l'ensemble à léger reflux d'éther pendant une heure environ.

*Voie (c)* (*cf.* Tableau 1). On ajoute alors lentement 0.05 mole du réactif antagoniste (R-X) dilué dans 20 ml d'éther anhydre. Puis, on laisse le milieu sous agitation pendant 15 min. Après quoi, on ajoute lentement 0.05 mole du réactif antagoniste (R'-X) dilué dans 20 ml d'éther anhydre. Ensuite, la procédure est la même que pour la voie (a).

Dans le cas de la carbonatation (après la première condensation), on introduit directement dans l'ampoule de Mariotte quelques morceaux bien secs de carboglace et on laisse la réaction se produire toute seule. Il est nécessaire dans ce cas, une fois la réaction terminée, d'hydrolyser lentement à froid par de l'eau acidulée afin de libérer l'acide de son sel de lithium en contrôlant le pH et en s'arrêtant dès que le pH devient acide.

#### *Hydrolyse des composés alléniques éthers*

Ce mode opératoire est réservé aux produits obtenus selon les voies (a) et (c). Dans la solution étherée de l'allénique éther, on ajoute une solution d'acide chlorhydrique à 20% puis porte le tout à reflux pendant 5 h. Ensuite, on extrait deux fois à l'éther, sèche sur sulfate de magnésium les phases organiques puis évapore les solvants et distille sous bon vide.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. MANTIONE ET A. ALVES, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 268 (1969) 997.
- 2 R. MANTIONE, Y. LEROUX ET H. NORMANT, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, 270 (1970) 1808.
- 3 S. HOFF, L. BRANDSMA ET J. F. ARENS, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 87 (1962) 916 et 1179; R. MANTIONE ET B. KIRSCHLEGER, *C.R. Acad. Sci., Ser. C*, à paraître.
- 4 R. MANTIONE, A. ALVES, P. P. MONTJUN, G. A. WILDSCHUT, H. J. T. BOS ET L. BRANDSMA, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 89 (1970) 97; H. A. SELLING, J. A. ROMPES, P. P. MONTJUN, S. HOFF, J. H. VAN BOOM, L. BRANDSMA ET J. F. ARENS, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 88 (1969) 119.
- 5 P. BUCH ET G. KÖBRICH, *Chem. Ber.*, (1970) 1425, 1431.
- 6 R. WEST, P. A. CARNEY ET I. C. MINEO, *J. Amer. Chem. Soc.*, (1965) 3788.
- 7 F. JAFFÉ, *J. Organometal. Chem.*, 23 (1970) 53.
- 8 K. C. EBERLY ET H. E. ADAMS, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 165.
- 9 J. E. MULVANEY, T. L. FOLK ET D. J. NEWTON, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 1674.
- 10 J. KLEIN ET S. BRENNER, *J. Organometal. Chem.*, 18 (1969) 291.
- 11 J. KLEIN ET S. BRENNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3094.
- 12 H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 791.
- 13 R. MANTIONE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 4514.
- 14 S. C. WATSON ET J. F. EASTHAM, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 165.

*J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) 295-302