

ORGANOCUIVREUX VINyliQUES

IX * ADDITION DE DERIVES ORGANIQUES DU CUIVRE SUR L'ACETYLENE **

A ALEXAKIS, G CAHIEZ et J F NORMANT

*Laboratoire de Chimie des Organo-Elements Université Pierre et Marie Curie Tour 44-45
 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 30 mars 1979)

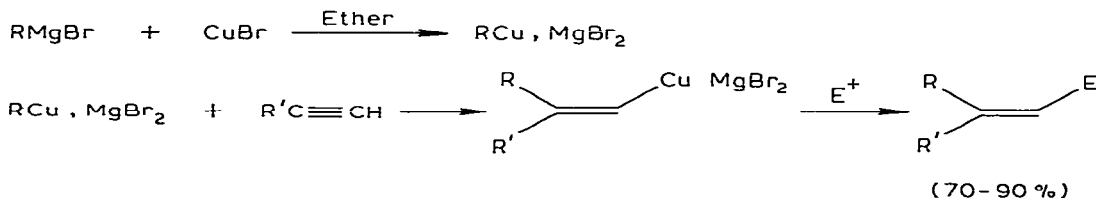
Summary

The addition of various alkylcopper derivatives to acetylene is described. The best reagents are lithium dialkylcuprates in ether which form *Z*-dialkenylcuprates. ω -Functionalized dialkylcuprates also add cleanly to acetylene. The *Z*-dialkenylcuprates thus obtained are iodinated to afford stereospecifically *Z*-1-iodoalkenes.

Résumé

Nous décrivons la réaction d'addition sur l'acétylène de divers dérivés organocuvreux. Les meilleurs réactifs se sont avérés être les dialcyl cuprates lithiens dans l'éther qui conduisent aux *Z* dialcényl cuprates. Les dialcyl cuprates ω -fonctionnels aussi s'additionnent normalement. Les *Z* dialcényl cuprates ont été iodolysés pour donner stéréospécifiquement des *Z* iodo-1 alcènes.

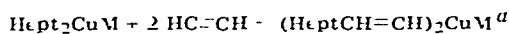
Parmi les méthodes d'obtention de doubles liaisons de stéréochimie donnée, l'une des meilleures semble être l'addition stéréospécifique des organocuvreux aux alcynes vrais [1a,b,c]



* Pour partie VIII voir réf 9

** Dédié au Professeur Henri Normant à l'occasion de son 72ème anniversaire le 25 juin 1979

TABLEAU 3



Essai	M	Solvant	Temperature (°C)	Duree ^b (min)	Rdt (%) ^c
12	MgBr	Et ₂ O	-25	45	48
13	MgCl	THF	-20	15	45 ^d
14	Li	Et ₂ O	-30	10	95
15	Li	THF	-25	10	55

^a Dans les essais 12, 13 et 15 on peut également envisager les formes suivantes



^b Duree au-delà de laquelle la réaction n'évolue plus. ^c Rdt (CPV) en produit d'hydrolyse calculé par rapport au HeptM mis en jeu. ^d Le même résultat a été obtenu par Vermeer et col. [2]

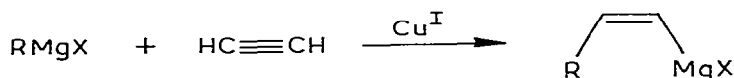
Z-dialcényl cuprates correspondants [3] qui sont d'excellents agents de synthèse. De plus, leur stabilité accrue par rapport aux vinyl-cuivres (essai 1-4) rend leur emploi plus aisé.

(2) Influence de la nature du groupe R de l'organométallique

Cette étude a été effectuée avec les dialcényl cuprates lithiens (Tableau 4). Hormis les diméthyl et diphényl cuprates, les autres cuprates essayés conduisent régulièrement aux Z-dialcényl cuprates correspondants avec de bons rendements. Notons que les cuprates fonctionnels (essais 23 et 24) peuvent être additionnés à l'acétylène et conduisent à des vinyl cuprates fonctionnels particulièrement intéressants en synthèse. Ils constituent une excellente voie d'accès à divers phéromones sexuelles d'insectes [4].

(3) Réactions catalytiques

L'échange hydrogène-métal entre un organomagnésien et l'acétylène étant assez lent dans l'éther à -20°C, nous avons tenté la synthèse de magnésiens vinyliques par addition catalysée par des sels de cuivre (I).

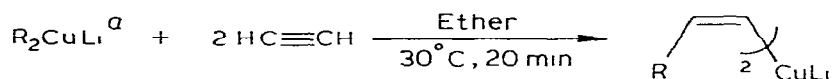



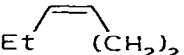
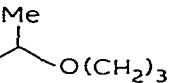
La catalyse a effectivement lieu, mais les résultats restent très moyens, quelle que soit la nature du catalyseur (CuBr, CuCN, PhSCu, t-BuOCu, MeCu). Le magnésien dans l'éther doit être ajouté à la solution étheriée d'acétylène contenant 5% de sel cuivreux à -20 et -10°C. L'addition s'arrête lorsque le rendement atteint 35-40%, bien que le magnésien soit présent (test de Gilman positif).

* Les Z-vinyl-cuivres (essais 1-4) sont nettement moins réactifs à l'égard d'électrophiles. Les Z-vinyl hétérocuprates (essais 4-11) transfèrent dans certains cas le groupe "hétéro" au réactif électrophile. Les alkyl-Z-alcényl cuprates (essais 12, 13, 15) transfèrent tant le groupe alkyl que le groupe Z-alcényl à un électrophile, de sorte que les produits obtenus sont difficilement séparables.

** Seul de décomposition. Cuprates (V₁₂CuLi) +15°C. Cuivreux (V₁Cu, LiLi) -15°C.

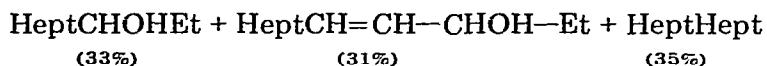
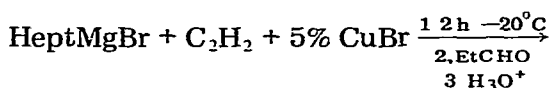
TABLEAU 4



Essai	R	Rdt %
16	Me	11 ^a
17	Bu	85 ^b
18	Am	89 ^b
19	Hept	90 ^{b,c}
20	Ph	5 ^c
21	Hept 	23 ^c
22	Et  (CH ₂) ₂	79 ^b
23	EtO  O(CH ₂) ₃	58 ^{b,d}
24	PhS(CH ₂) ₃	65 ^c

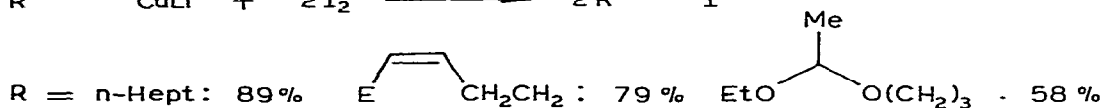
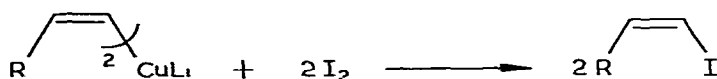
^a Nous n'avons pas constaté de différence entre BuLi-LiBr préparé dans l'éther et BuLi (sans sels) dans l'hexane ^b Rendement (isolé) en produit d'iodolyse ^c Rendement (isolé) en produit d'hydrolyse ^d Après déblocage de la fonction alcool

L'addition répétée du catalyseur n'améliore pas les résultats

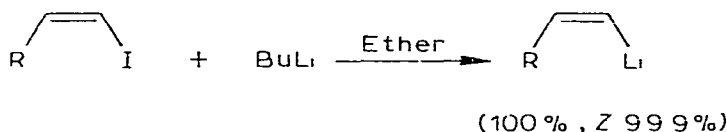


(4) Iodolyse

Les *Z*-dialcényl cuprates sont aisément iodolysés [5] et conduisent aux *Z*-iodoalcènes correspondants.



La stéréochimie des dérivés iodo-vinyliques obtenus est *Z* à plus de 99,9% (CPV colonne capillaire OV 101 50 m). L'importance de ces composés comme agents de synthèse est due au fait qu'ils sont aisément transformés en lithiens correspondants [6] avec rétention totale de stéréochimie.



Il est important de noter que la préparation directe d'un lithien à partir d'un dérivé chloro ou bromo vinylique peut s'accompagner toujours de 3 à 5% d'isomérisation [7].

Conclusion

Nous avons montré que l'addition stéréospécifique des dialkyl cuprates lithiens conduit avec de très bons rendements aux *Z*-dialcényl cuprates correspondants. Ceux-ci sont d'excellents agents de synthèses car ils peuvent être condensés sur un grand nombre d'électrophiles. Cette création d'enchaînement éthylénique *Z* est actuellement appliquée à la synthèse de diverses phéromones d'insectes et fera l'objet d'une prochaine communication.

Partie expérimentale

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin—Elmer 457. Les spectres RMN sur un appareil Jeol MH 100 (CCl₄, TMS, δ(ppm)). Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées sur colonne en verre SE-30 10% (Chromosorb 80—100 mesh), 3 m. Les organomagnésiens ou lithiens sont dosés par la méthode de Watson [8]. Toutes les réactions sont faites sous atmosphère d'azote.

RCu, MgX₂ dans l'éther est préparé selon 1b, RCu, MgX₂ dans le THF est préparé selon 2, R₂Cu, MgX dans le THF est préparé selon 2, RCu, LiX dans l'éther est préparé par addition de 0,05 mol de RLi à une suspension de 0,055 mol de CuI dans l'éther à -35°C. Après 30 min à cette température, on obtient une suspension jaune ou brune d'organocuvreux.

RCuSPhLi et RCu≡CR'Li dans l'éther ou le THF sont préparés par addition de 0,05 mol de RLi à une suspension de 0,055 mol de CuSPh ou de Cu≡CR' à -35°C dans l'éther ou le THF. Après 1 h à -15°C on obtient une solution grise ou bleue de cuprate.

R₂CuLi dans l'éther ou le THF est préparé par addition de 0,05 mol de RLi à une suspension de 0,028 mol de CuI dans l'éther ou le THF à -35°C. Après 30 min on obtient une solution grise ou bleue de dialkyl cuprate.

L'acétylène est purifié par passage dans 1 ou 2 pièges refroidis à -70°C (afin de retenir l'acétone) puis le volume est mesuré dans un gazomètre à eau (sol sat. de NaCl). Il est ensuite séché par passage sur une colonne remplie de CaCl₂, puis introduit dans le mélange réactionnel à l'aide d'un tube plongeant. 1200 ml d'acétylène gazeux sont introduits dans une suspension (ou une solution) de 0,5 mol d'organo-cuvreux (ou cuprate) dans l'éther à -50°C, on laisse ensuite

réchauffer le mélange réactionnel jusqu'à vers -25°C pendant 1 h (30 min pour les cuprates). On obtient une solution vert foncé (vert pâle pour les cuprates) de vinyl-cuivre (ou de vinyl cuprate). La hydrolyse est effectuée à -35°C avec 70 ml d' $\text{HCl } 5\text{ N}$ (pour les vinyl-cuivres) ou 70 ml d'une solution saturée de NH_4Cl (pour les cuprates). On filtre, lave avec une solution diluée de NH_4Cl , sèche sur MgSO_4 et distille.

Afin d'iodolyser les vinyl-cuivres (ou cuprates) on refroidit le mélange réactionnel à -60°C et on ajoute en une fois 0,05 mol d'iode solide finement broyé. On laisse ensuite réchauffer le mélange jusqu'à $+10^{\circ}\text{C}$. On hydrolyse à -10°C avec 70 ml d'une solution diluée de NH_4Cl . On filtre le précipité de CuI . On lave 1-2 fois avec 50 ml de NH_4Cl dilué, mélangé à 5 ml de solution saturée de NaHSO_3 afin d'éliminer les traces d'iode. On sèche sur MgSO_4 , filtre et distille. Les produits sont comparés à des échantillons authentiques commerciaux, sauf

Phénylthio-1-pentène-1 Eb $63-65^{\circ}\text{C}/0,01\text{ mmHg}$ IR (NaCl) 3080, 1640, 1580, 990, 910, 740, 690 cm^{-1} RMN $\delta(\text{C}-\text{H}_\beta)$ 7,00-7,20, m, 5 H, $\delta(\text{C}=\text{CH})$ 5,60-5,85, m, 1 H, $\delta(\text{C}=\text{CH}_2)$ 5,00, m, 2 H, $\delta(\text{CH}-\text{S})$ 2,80, t, 2 H, $\delta(\text{CH}_2-\text{C}=\text{C})$ 2,12, q, 2 H, $\delta(\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C})$ 1,68, m, 2 H ppm

Z-Iodo-1-nonène-1 Eb $78-80^{\circ}\text{C}/1\text{ mmHg}$ IR (NaCl) 1610, 685 cm^{-1} RMN $\delta(\text{C}=\text{CH})$ 6,18, m, 2 H, $\delta(\text{CH}-\text{C}=\text{C})$ 2,16, q, 2 H

Z,Z-Iodo-1-octadiène-1,5 Eb $37-38^{\circ}\text{C}/0,01\text{ mmHg}$ IR (NaCl) 3070, 1660, 1610, 720, 690 cm^{-1} RMN $\delta(\text{CH}=\text{CH}_1)$ 6,20, m, 2 H, $\delta(\text{CH}=\text{CH}_2)$ 5,38, m, 2 H, $\delta(\text{CH}_2-\text{C}=\text{C})$ 2,00-2,18, m, 6 H, $\delta(\text{CH}_3)$ 0,98, t, 3 H

Z-Iodo-1-pentène-1-ol-5 δ Eb $71-73^{\circ}\text{C}/0,01\text{ mmHg}$ IR (NaCl) 3320, 3070, 1610 cm^{-1} RMN $\delta(\text{CH}=\text{CH}_1)$ 6,23, m, 2 H, $\delta(\text{CH}-\text{O})$ 3,64, t, 2 H, $\delta(\text{CH}_2-\text{C}=\text{C})$ 2,22, q, 2 H, $\delta(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C})$ 1,72, m, 2 H.

Remerciements

Nous remercions le CNRS pour son aide financière (ERA 825 et ATP 3512)

Bibliographie

- 1 (a) J F Normant et M Bourgain *Tetrahedron Lett* (1971) 2583 (b) J F Normant, G Cahiez, M Bourgain, C Chuit et J Villieras *Bull Soc Chim Fr* (1974) 1956 (c) J F Normant dans D Seyferth (Red.) *New applications of Organometallic Reagents in Organic Synthesis* Elsevier Amsterdam 1976 p 219
- 2 H Westmijze, J Meijer, H J T Bos et P Vermeer *Rec Trav Chim Pays Bas* 95 (1976) 299
- 3 A Alexakis, J F Normant et J Villieras, *Tetrahedron Lett* (1976) 3461
- 4 (a) R. Rossi *Synthesis* (1977) 817 (b) C A Henrick *Tetrahedron* 33 (1977) 1845
- 5 G M. Whitesides et C P Casey, *J Amer Chem Soc* 88 (1966) 4541
- 6 G Cahiez, D. Bernard et J F Normant *Synthesis* (1976) 245
- 7 (a) G M Whitesides, C P Casey, et J K Krieger, *J Amer Chem Soc* 93 (1971) 1379 (b) G Linstrumelle *Tetrahedron Lett*, (1974) 3809.
- 8 S C Watson et J F. Eastham *J Organometal. Chem* 9 (1967) 165
- 9 A Alexakis, G Cahiez, J F Normant et J Villieras *Bull Soc Chim Fr* (1977) 693

* L'alcool est obtenu par hydrolyse acide ($\text{HCl } 3\text{N}$) de l'acétal correspondant non distillé