

ORGANOCUIVREUX VINyliQUES

II*. DEUTEROLYSE, IODOLYSE, COUPLAGE ET ALCOYLATION STERESPECIFIQUES DES VINYL-CUIVRES

J.F. NORMANT, G. CAHIEZ, C. CHUIT

*Laboratoire de Chimie des Organoéléments, ERA CNRS, Université de Paris VI, tour 44–45,
 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)*

et J. VILLIERAS

*Laboratoire de Synthèse Organique, ERA CNRS, Université de Paris VI, tour 44–45, 4 place
 Jussieu, 75230 Paris Cédex 05 (France)*

(Reçu le 20 mars 1974)

Summary

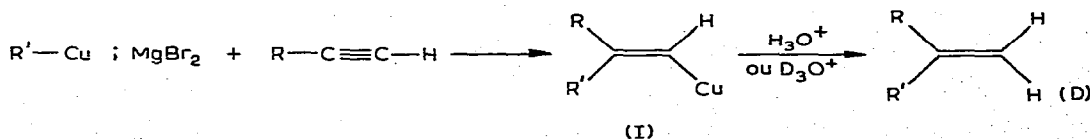
Vinylcopper derivatives, obtained by stereospecific addition of alkylcopper compounds to 1-alkynes, are transformed with retention to various ethylenic structures; 1-deutero-1-alkenes, symmetrical conjugated dienes, 1-iodo-1-alkenes, di- or tri-substituted alkenes and primary or secondary allylic alcohols.

Résumé

Les composés organocuivreux vinyliques obtenus par addition stéréospécifique d'organocuivreux saturés sur des alcynes vrais sont transformés avec rétention de configuration en diverses structures éthyléniques: deutéro-1 alcènes-1, diènes conjugués, iodo-1 alcènes-1, bi ou trialkyl éthylènes, alcools allyliques primaires et secondaires.

Résultats et discussion

Nous avons précisé récemment [1] les conditions d'obtention des vinylcuivres I, obtenus par addition d'alkyl-cuivres ($R'-Cu$) aux alcynes vrais.

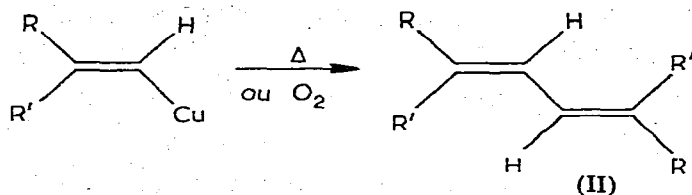


* Ce travail recouvre en partie la thèse de doctorat d'Université de G.C. Pour partie I de la série voir réf. 1.

L'existence du vinyl-cuivre et la régiospécificité de l'addition sont démontrées par hydrolyse [1] et deutérolyse (Rdt. 68% avec 98% d'incorporation en deutérium).

Couplage des vinyl-cuivres; préparation stéréospécifique de diènes conjugués

Whitesides et Casey [2] ont montré que la thermolyse d'un vinyl-cuivre conduit au diène avec rétention de configuration. Nous avons remarqué que les rendements en diènes obtenus par oxydation sont supérieurs à ceux obtenus



- [II a, R = Et, R' = n-Bu (Z, Z);
 II b, R = n-Bu, R' = Et (E, E);
 II c, R = H, R' = n-Bu (Z, Z)]

par thermolyse. Les diènes ainsi préparés sont présentés dans le Tableau 1.

La stéréochimie des diènes ainsi obtenus a été vérifiée par CPG des isomères IIa (Z, Z) et IIb (E, E). La structure Z, Z du dodécadiène-5,7, IIc, est prouvée par son absorption IR à 710 cm^{-1} et par la constante de couplage (en RMN) des protons éthyléniques *cis* de 8 Hz.

Iodolyse des vinyl-cuivres; préparation stéréospécifique d'iodo-1 alcènes-1

L'iode réagit rapidement sur les vinyl-cuivres pour conduire stéréospécifiquement aux iodo-1 alcènes III [3]. Les meilleurs rendements sont obtenus par addition en une fois d'iode finement broyé, à -50° , suivi d'un réchauffement à -30° . La faible solubilité de l'iode entraîne une réaction douce à cette température. L'iode en excès est ensuite détruit par du phosphite d'éthyle, ce qui permet d'isoler l'iodovinylé sans trace d'iode.

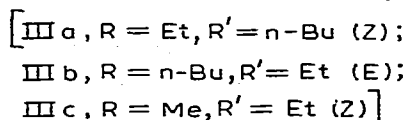
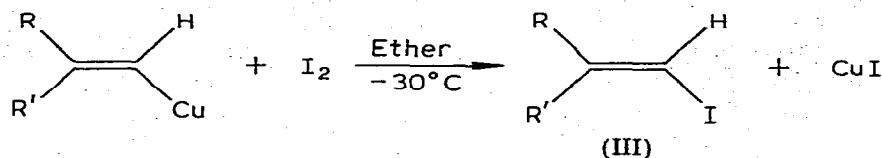
Nous avons préparé divers iodo-1 alcènes-1 avec des rendements de 70–75% pour les bisubstitués et de 65% pour les monosubstitués (Tableau 2).

La stéréospécificité de l'iodolyse a été vérifiée par CPV sur les composés

TABLEAU 1
 PREPARATION DE DIENES PAR OXYDATION DES VINYL-CUIVRES A -15°C

| R | R' | Rdt. (%) en diène II |
|------|------|----------------------|
| Me | n-Bu | 54 ^a |
| Me | n-Bu | 74 |
| n-Bu | Et | 75 |
| Et | n-Bu | 71 |
| n-Bu | n-Bu | 78 |
| Ph | Et | 60 |
| Ph | n-Bu | 57 |
| H | n-Bu | 69 |
| H | Et | 66 |

^a Obtenu par thermolyse.



IIIa et IIIb. La stéréochimie a été prouvée:

(a) pour les monosubstitués (III, R = H) par la présence d'une bande d'absorption IR à 685 cm^{-1} et en RMN par le déplacement chimique des deux protons confondus à 6.10–6.15 ppm [4].

(b) pour les bisubstitués, le spectre RMN de l'iodo-1 méthyl-2 butène-1 (IIIc) montre un couplage $J(\text{CH}_3\text{—H}) = 1.1\text{ Hz}$ caractéristique de la stéréochimie Z [5].

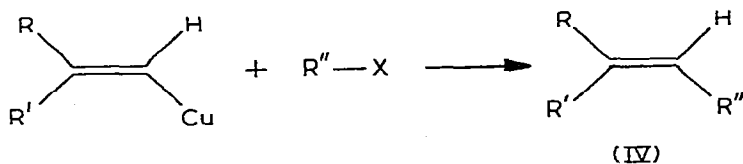
Cette méthode représente un nouvel accès aux iodo-1-alcènes-1 cis déjà obtenus par hydroboration des iodoalcynes [6], ainsi qu'aux iodo-alcènes bisubstitués stéréospécifiquement en β , difficilement accessibles autrement.

Alcoylation des vinyl-cuivres. Préparation stéréospécifique d'oléfines di- et trisubstituées

La difficulté de préparer des oléfines trisubstituées stéréospécifiquement [7] nous a incités à faire une étude systématique de l'alcoylation des vinyl-cuivres [8].

Influence de divers solvants et coordinats sur la réactivité des vinyl-cuivres vis-à-vis de divers dérivés halogénés.

Les bromures allyliques se condensent sur les vinyl-cuivres à -15° , en présence de HMPT, en donnant de 50 à 55% d'alcoylation. Cependant, la stabilité des vinyl-cuivres ne permettant pas d'opérer à des températures plus élevées, la condensation d'autres agents alcoylants tels que les iodures d'alcoyle ne



TABEAU 2

PREPARATION D'IDO-1 ALCENES-1 PAR IODOLYSE DES VINYL-CUIVRES

| R | R' | Rdt. (%) en III |
|------|------|-----------------|
| H | Et | 65 |
| H | n-Bu | 64 |
| Me | Et | 76 |
| Et | i-Bu | 73 |
| Et | n-Bu | 71 |
| n-Bu | Et | 75 |

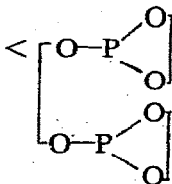
TABLEAU 3

INFLUENCE DES PROPORTIONS DE HMPT, DE PHOSPHITE ET D'HALOGENURE SUR LA METHYLATION (PAR CH_3I) DU DIBUTYL-VINYL-CUIVRE

| Nombre de mole/mole de vinyl-cuivre | | | Durée | t (°C) | Rdt. (%) en IV (R = R' = n-Bu, R'' = Me) |
|---|-------|-------------------|-------|--------|--|
| P(OC ₂ H ₅) ₃ | HMPT | CH ₃ I | | | |
| 3 | 2 | 2 | 15 h | -5 | 63 |
| 3 | 2 | 2 | 2 h | 20 | 59 |
| 2 | 2 | 2 | 15 h | -5 | 53 |
| 2 | 2 | 1 | 10 h | 20 | 50 |
| 0 | 2 | 2 | 15 h | 20 | 41 |
| 2 | 0 | 2 | 15 h | 20 | 20 |
| 3 | 2 | 1 | 2 h | 20 | 62 |
| 3 | 2 DMF | 2 | 2 h | 20 | 25 |

peut avoir lieu. Nous avons alors étudié l'influence de divers coordinats dans le but de stabiliser ces organométalliques vinyliques pour les alcoyler à des températures plus élevées.

Les résultats obtenus montrent que le rendement en condensation avec l'iode de n-butyle est fonction du pouvoir stabilisant des ligandes employés: pyrrolidine (traces) < TMEDA (28%) < n-Bu₂S (30%) < P(OEt)₃ (3 h, 58%)

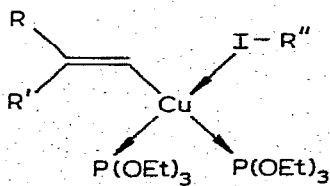


(72 h, 59%). Des coordinats très stabilisants s'avèrent inutiles car

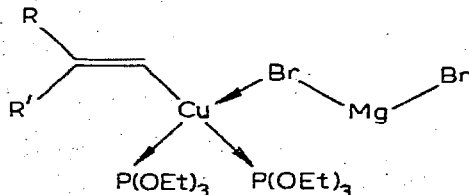
ils ralentissent la réaction sans améliorer les rendements. Le phosphite d'éthyle permet d'obtenir un bon compromis.

Nous avons ensuite étudié l'influence des proportions de phosphite d'éthyle, de HMPT et d'agent alcoylant sur les rendements en IV. Ces résultats sont consignés dans le Tableau 3. On constate que la présence simultanée de HMPT et de phosphite est indispensable et que l'on doit employer deux ou trois équivalents de ce dernier. Par contre, un excès d'agent alcoylant est inutile. Cette réaction a lieu à température ambiante après addition de l'halogénure à -10°.

Le rôle du phosphite d'éthyle est de stabiliser le vinyl-cuivre en créant un complexe où le cuivre serait σ donneur: l'iode d'alkyle pourrait alors se coordiner plus facilement, le cuivre devenant plus accepteur vis-à-vis de l'atome d'iode. On aurait alors un complexe A, qui évoluerait ensuite pour conduire au produit d'alcoylation.



(A)



(B)

TABLEAU 4

ALCOYLATION DE VINYL-CUIVRES EN PRESENCE DE P(OEt)₃ ET DE HMPT
RENDEMENT EN OLEFINE IV

| R | R' | R''X | Rdt. (%) en oléfine IV |
|------|------|--|------------------------|
| Me | Et | n-Bu-Br | 39 |
| Me | Et | n-Bu-I | 58 |
| Me | Et | n-Hept-OTs | 0 |
| n-Bu | n-Bu | Me-I | 63 |
| H | n-Bu | CH ₂ =CHCH ₂ -Br | 50 |
| Me | Et | CH ₂ =CHCH ₂ -Cl | 33 |
| Me | Et | CH ₂ =CHCH ₂ -Br | 55 |
| Me | Et | CH ₂ =CHCH ₂ -I | 73 |
| n-Bu | Et | CH ₂ =CHCH ₂ -Br | 55 |
| Et | n-Bu | CH ₂ =CHCH ₂ -Br | 44 |
| Me | Et | C ₆ H ₅ CH ₂ -Br | 85 |
| H | Et | C ₆ H ₅ CH ₂ -Br | 45 |
| n-Bu | Et | p-ClC ₆ H ₄ CH ₂ -Cl | 61 |
| Me | Et | CH ₃ OCH ₂ -Cl | 70 |
| Me | Et | C ₂ H ₅ OCH ₂ -Cl | 67.5 |
| Me | Et | C ₂ H ₅ OCH ₂ -Br | 83 |
| n-Bu | Et | CH ₃ SCH ₂ -Cl | 65 |
| Me | Et | Cl(CH ₂) ₂ OCH(CH ₃)-Cl | 51 |
| Me | Et | Cl(CH ₂) ₂ OCH(CH ₃)-Br | 20 |
| n-Bu | Et | i-Pr-I | 15 |
| n-Bu | Et | Me ₃ Si-Cl | 0 |
| Me | Et | HC≡CCH ₂ -Br | 10 |
| Me | Et | HC≡CCH ₂ -I | traces |
| Me | Et | C ₆ H ₅ C≡CCH ₂ -Br | 10 |
| Me | Et | HC≡C(CH ₂) ₂ -I | 0 |
| Me | Et | EtOC(Br)HCH ₂ -Br | 38 |
| Me | Et | Cl(CH ₂) ₃ -I | 48 |
| n-Bu | Et | MeOCO(CH ₂) ₃ -I | 56 |

Dans cette hypothèse, le rôle du HMPT pourrait être de précipiter les sels de magnésium présents dans le milieu. En effet, ces derniers peuvent empêcher ou ralentir la formation du complexe A en donnant des complexes du type B, ce qui expliquerait le résultat médiocre obtenu sans HMPT et le fait que le DMF d'une polarité analogue à celle du HMPT ne puisse le remplacer.

Synthèse d'oléfines bi- et tri-substituées stéréospécifiquement

Nous avons réalisé diverses alcoylations de vinyl-cuivres selon les conditions optimum de condensation. Les rendements varient selon la nature de l'agent alcoylant: RI > RBr > RCl ≫ ROTs (Tableau 4) ce qui correspond à un caractère mou décroissant d'après la théorie des acides et bases durs et mous [9].

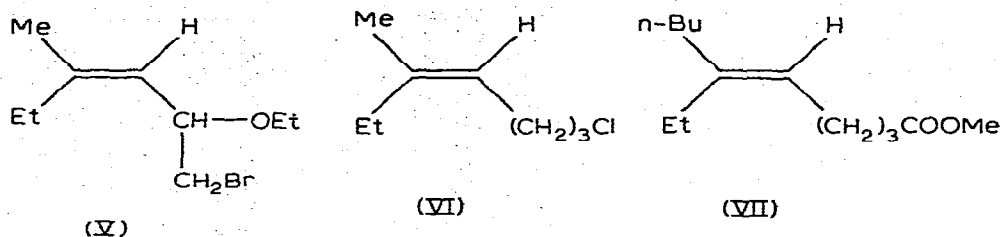
On constate également que les rendements augmentent en fonction de la mobilité de l'halogène. Cependant pour les éthers α halogénés secondaires, on constate que le dérivé chloré est supérieur au dérivé bromé correspondant (Tableau 4).

Les iodo-alcanes secondaires se condensent difficilement ainsi que le chlorure de triméthylsilyle, dans ce dernier cas on peut invoquer le caractère "dur" de l'halogène.

Remarquons que nous n'avons pu condenser des halogénures propargyliques ou homopropargyliques. On peut penser que la triple liaison joue le rôle de ligande donneur et empêche la coordination de l'halogène sur le cuivre.

Les dérivés dihalogénés en 1,2 subissent une réaction d'élimination. Ainsi, le tétrabromo-1,1-2,2 éthane fournit 82% de diène de couplage et 54% de di-

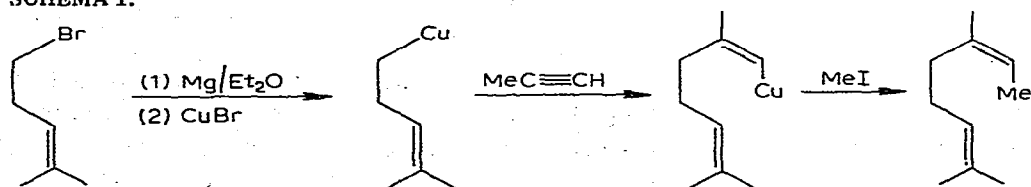
bromo-1,2 éthylène. Divers essais réalisés avec des dihalogéno-1,2 éthanes ont montré que l'élimination avait lieu quelle que soit la nature des halogènes. L'iodo-1 éthanol-2 subit également l'élimination, qu'il soit sous forme d'alcoolate cuivreux ou bloqué par le dihydropyranne. On peut cependant, si l'un des deux halogènes est activé, obtenir la réaction de condensation en compétition avec l'élimination. Ainsi, l'éthoxy-1 dibromo-1,2 éthane conduit à 38% d'éther allylique V.



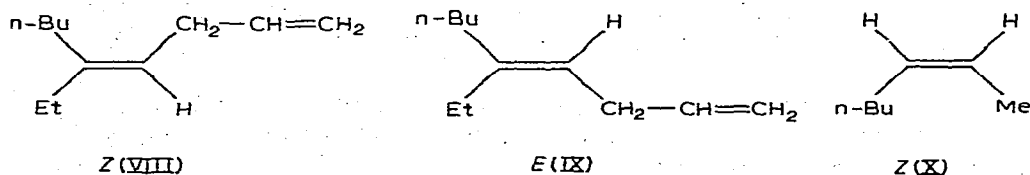
Les dérivés dihalogénés-1,3 donnent la réaction normale de condensation. Ainsi, le chloro-1 iodo-3 propane fournit 48% de chlorure VI alors que le γ iodobutyrate de méthyle conduit à 56% d'ester VII (Tableau 4).

Nous avons appliqué cette méthode d'alcoylation à la synthèse du dihydro-myrcène qui a été obtenu avec un rendement de 68%, calculé à partir du bromure de départ (Schéma 1).

SCHEMA 1.



Preuves de stéréospécificité de la réaction d'alcoylation. La stéréospécificité a été prouvée en comparant en CPV les éthyl-5 nonadiènes-1,4 isomères *Z* VIII et *E* IX, préparés selon notre méthode à partir soit de l'hexyne-1, soit du butyne-1, et en comparant l'heptène-2 *Z* préparé à partir de l'acétylène avec



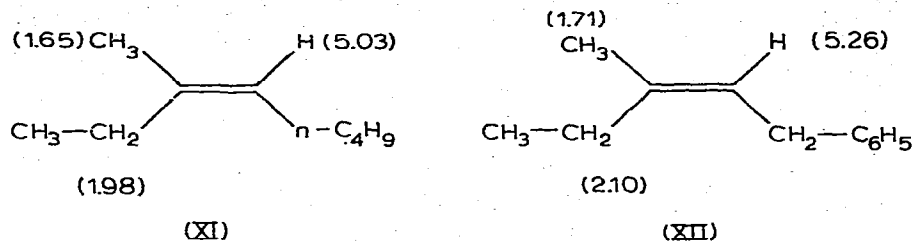
un mélange des isomères *Z* + *E* commercial. Dans ces deux cas, la pureté a été évaluée à plus de 99.5%.

La configuration des isomères a été établie:

- pour les bisubstitués, par la présence en IR d'une bande d'absorption à 710 cm^{-1} (pour l'heptène-2 *Z*) et à 720 cm^{-1} (pour le nonadiène 1-4 *Z*).
- pour les trisubstitués, nous avons comparé en RMN les composés XI et XII, préparés selon notre méthode (Schéma 2). Les différences $\Delta(\delta)$ sont dues à la

SCHEMA 2

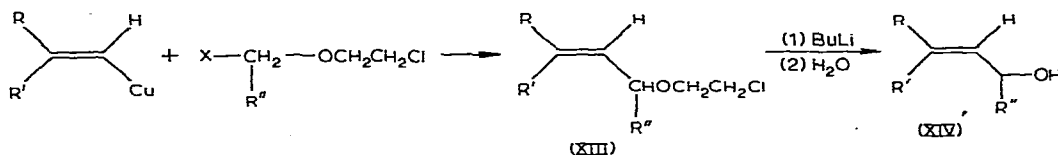
DEPLACEMENTS CHIMIQUES CARACTERISTIQUES EN ppm DES OLEFINES XI ET XII



présence du cycle benzénique dans XII. L'effet d'anisotropie du groupe phényle déplace d'avantage le méthylène du groupe éthyle [$\Delta(\delta)$ 0.12] que le méthyle allylique [$\Delta(\delta)$ 0.06]. Ceci confirme la position de ces deux groupements par rapport au groupe benzyle et donc au groupe butyle.

Application de la réaction d'alloylation; préparation d'alcools allyliques

Les vinyl-cuivres se condensent avec les éthers α chlorés (ou α bromés) β' chlorés pour conduire avec de bons rendements aux éthers d'allyle et de β chloro-éthyle XIII qui, traités par le butyl-lithium [10], subissent une réaction d'élimination et conduisent, après hydrolyse, aux alcools allyliques primaires ou



secondaires (XIV), mono- ou bi-substitués stéréospécifiquement. Divers réactifs pouvant remplacer le butyl-lithium, comme le magnésium ou le zinc, n'ont par permis d'améliorer ces résultats.

Nous avons ainsi préparé divers alcools allyliques avec des rendements globaux de 65 à 70% pour les primaires et de 40 à 45% pour les secondaires (Tableau 5).

La stéréospécificité de ces réactions a été prouvée dans le cas du méthyl-3 pentène-2 ol; le dérivé *Z*, obtenu par notre méthode, a été comparé au mélange des deux isomères *Z* + *E*, préparé par ailleurs [11].

TABLEAU 5

PREPARATION D'ALCOOLS ALLYLIQUES PAR LA REACTION DES VINYL-CUIVRES SUR LES ETHERS α CHLORES (OU α BROMES) β' CHLORES

| R | R' | R'' | X | Rdt. (%) en | |
|-------------------------------|---------------------------------|-----------------|----|-------------|------------------|
| | | | | XIII | XIV ^a |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | H | Cl | 66 | 85 |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | H | Br | 82 | 85 |
| C ₂ H ₅ | i-C ₄ H ₉ | H | Br | 78 | 85 |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | Cl | 51 | 81 |
| CH ₃ | C ₂ H ₅ | CH ₃ | Br | 20 | 81 |

^a Calculé par rapport à XIII.

Cette voie d'accès aux alcools allyliques primaires substitués stéréospécifiquement donne de bons rendements. Ainsi, le méthyl-3 pentène-2-ol, point de départ d'une synthèse de l'hormone juvénile [12] est obtenu en 2 étapes avec 70% de rendement.

Partie expérimentale

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées sur colonne SE30, 10% de 3m. Les analyses (sauf pour les iodures), les spectres IR et de RMN (déplacements en ppm, solvant CCl_4) de tous les produits ont été enregistrés; ils ne sont indiqués que quand ils présentent des caractéristiques intéressantes. Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 457, les spectres de RMN sur un appareil Jeol MH 100 ou (quand indiqué) sur un appareil Perkin-Elmer R12 et les spectres de masse sur un appareil Varian MAT CH7.

Préparation des vinyl-cuivres

A une suspension de 0.055 mole de bromure cuivreux dans 50 cm^3 d'éther sous atmosphère d'azote, on ajoute, à -35° , 0.05 mole de RMgBr (1 M). Le cuivreux apparaît instantanément sous forme d'un précipité jaune ou brun. Après 30 minutes à -35° , on additionne 0.05 mole d'acétylénique puis on laisse la température s'élever à -15° . En 1½ h, on obtient une solution verte foncée de vinyl-cuivre.

Remarque: Pour l'acétylène et le phénylacétylène, on ajoute 50 cm^3 de pentane avant l'addition d'acétylénique.

Deutérolyse des vinyl-cuivres

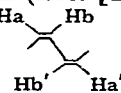
La solution de vinyl-cuivre est hydrolysée à -30° par une solution de DCl et de CH_3COOD dans D_2O (préparée par addition de 0.1 M de CH_3COCl dans 50 cm^3 de D_2O). Le produit est isolé par distillation:

Butyl-2 octène-1 (D-1) E. Rdt. (68%); Eb_{15} 84–86°; $n_D^{19.5}$ 1.4340. IR: $\nu(\text{C}=\text{CH})$ 1650 cm^{-1} . RMN: $\delta(\text{=CHD})$ 4.60, s, 1H; $\delta(\text{=C-CH}_2)$ 1.98, t, 4H. L'intégration RMN indique une incorporation en deutérium de 98%.

Préparation des diènes

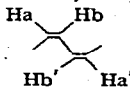
Un courant d'oxygène est passé dans la solution de vinyl-cuivre à -15° . Le milieu se décolore en une 1/2 h, et l'on obtient un précipité de cuivre. On filtre, décante et sèche sur MgSO_4 . Le produit est isolé par distillation.

Dodécadiène-5,7, Z, Z (IIc). Rt. 69%; Eb_{14} 101°; n_D^{22} 1.4641 (litt. [13]) Eb_4 80–81°; n_D^{23} 1.4650. IR: $\nu(\text{C}=\text{CH})$ 1650–710 cm^{-1} . RMN:



$\delta(\text{Ha})$ 5.35, d de t, 2H; $\delta(\text{Hb})$ 6.20, d de d, 2H; $J(\text{ab})$ 8 Hz; $J(\text{bb}')$ 2.2 Hz.

Octadiène-3,5, Z, Z (II, R = H, R' = Et). Rdt. 66%; Eb_{15} 38–40°; n_D^{22} 1.4626. IR: $\nu(\text{C}=\text{CH})$ 1596–720 cm^{-1} . RMN:



$\delta(\text{Ha})$ 5.35, d de t, 2H; $\delta(\text{Hb})$ 6.15, d de d, 2H; $J(\text{ab})$ 7.9 Hz; $J(\text{bb}')$ 2.5 Hz.

Diméthyl-5,8 dodécadiène-5,7, E, E (II, R = n-Bu, R' = Me). Rdt. 74%; Eb₁₄ 122–123°; $n_D^{24.5}$ 1.4800. RMN: $\delta(=CH)$ 5.85, s, 2H.

Diéthyl-5,8 dodécadiène-5,7, E, E (IIb). Rdt. 75%; Eb₁₅ 131–132°; n_D^{24} 1.4780. RMN: $\delta(=C-H)$ 5.90, s, 2H. Masse M^+ (m/e 222).

Diéthyl-5,8 dodécadiène-5,7, Z, Z (IIa). Rdt. 71%; Eb₂ 102°; n_D^{24} 1.4778. RMN: $\delta(=C-H)$ 5.92, s, 2H.

Dibutyl-5,8 dodécadiène-5,7 (II, R = R' = n-Bu). Rdt. 78%; Eb₇ 168–170°; $n_D^{19.5}$ 1.4680. RMN: $\delta(=C-H)$ 5.95, s, 2H. (litt. [14], Eb₂₉ 187°; n_D^{20} 1.4615.)

Diphényl-3,6 octadiène-3,5 E, E (II, R = Ph, R' = Et). Rdt. 60%; Eb₁₃ 210°; F(EtOH) 78°. RMN: $\delta(=C-H)$ 5.96, s, 2H.

Diphényl-5,8 dodécadiène-5,7 E, E (II, R = Ph, R' = n-Bu). Rdt. 57%; F(EtOH) 65°. RMN: $\delta(=C-H)$ 5.95, s, 2H.

Préparation d'iodo-1 alcènes-1

A 0.05 mole de solution de vinyl-cuivre, on additionne sous azote, à -50° , 0.05 mole d'iode broyé. Le milieu est réchauffé à -30° et maintenu à cette température jusqu'à décoloration (on obtient un précipité blanc de CuI). On ajoute alors 0.02 mole de P(OEt)₃ pour détruire l'iode en excès, et hydrolyse à -30° avec 75 cm³ d'HCl 5 N. Après lavage à HCl 5 N, à l'eau, à l'eau saturée de NaHCO₃, et à l'eau on sèche sur MgSO₄. L'iodure vinylique est obtenu incolore par distillation.

Iodo-1 butène-1, Z (III, R = H, R' = Et). Rdt. 65%; Eb₃₀ 40°; $n_D^{19.5}$ 1.5028. IR: $\nu(HC=CH)$ 1608–685 cm⁻¹. RMN: $\delta(=C-H)$ 6.13, m, 2H. Masse M^+ (m/e 182), $(M-I)^+$ (m/e 55).

Iodo-1 hexène-1, Z (III, R = H, R' = n-Bu). Rdt. 64%; Eb₁₇ 61°; $n_D^{20.5}$ 1.5030. IR: $\nu(HC=CH)$ 1607–685 cm⁻¹. RMN: $\delta(=C-H)$ 6.16, m, 2H. Masse M^+ (m/e 210); $(M-I)^+$ (m/e 83).

Iodo-1 méthyl-2 butène-1, Z (IIIc). Rdt. 76%; Eb₅₀ 66–67°; n_D^{20} 1.5180. RMN: $\delta(=C-H)$ 5.78, q, 1H; $J(CH_3, H)$ 1.1 Hz.

Iodo-1 éthyl-2 hexène-1, E (IIIb). Rdt. 75%; Eb₁₄ 90–95°; n_D^{26} 1.5024. RMN: $\delta(=C-H)$ 5.75, t, 1H; $J(CH_3\text{CH}_2, H)$ 1.1 Hz.

Iodo-1 éthyl-2 hexène-1, Z (IIIa). Rdt. 71%; Eb₁₄ 90–95°; n_D^{26} 1.5026. RMN: $\delta(=C-H)$ 5.73, t, 1H; $J(CH_3\text{CH}_2, H)$ 1.1 Hz. Les iodures IIIa et IIIb sont séparés en CPV.

Iodo-1 éthyl-2 méthyl-4 pentène-1, Z (III, R = Et, R' = i-Bu). Rdt. 73%; Eb_{0.5} 38–40°; n_D^{24} 1.5048; RMN: $\delta(=C-H)$ 5.90, s, 1H.

Alcoylation des vinyl-cuivres

La solution de vinyl-cuivre (0.05 mole) à -30° est additionnée de 40 cm³ de HMPT et de 0.15 mole de phosphite d'éthyle. On ajoute ensuite à -10° 0.05 mole de dérivé halogéné. Après agitation (1/2 h) à cette température, on laisse revenir à température ambiante. La décoloration du milieu demande de 1 à 4 h, puis on hydrolyse à -40° (avec 100 cm³ d'HCl 5 N). On décante, lave la couche étherée avec HCl 5 N, à l'eau, à l'eau saturée de HCO₃Na, à l'eau, et sèche (MgSO₄). Les produits sont isolés par distillation.

Ethyl-2 butène-2, Z (XI). Rdt. 58%; Eb₁₃ 36–37°; n_D^{20} = 1.4260. RMN: $\delta(=C-H)$ 5.03, t, 1H.

Butyl-3 heptène-2 (IV, $R = R' = n\text{-Bu}$, $R'' = \text{Me}$). Rdt. 63%; Eb_{15} 65° ; $n_{\text{D}}^{19.5}$ 1.4425. RMN: $\delta(\text{C-H})$ 5.15, q, 1H; $J(\text{CH}_3, \text{H})$ 6 Hz.

Nonadiène-1,4, Z (IV, $R = \text{H}$, $R' = n\text{-Bu}$, $R'' = \text{allyle}$). Rdt. 50%; Eb_{14} $39\text{--}40^\circ$; n_{D}^{22} 1.4319. IR: $\nu(\text{C=CH})$ $1650\text{--}720\text{ cm}^{-1}$ et $990\text{--}910\text{ cm}^{-1}$.

Méthyl-5 heptadiène-1,4, Z (IV, $R = \text{Me}$, $R' = \text{Et}$, $R'' = \text{allyle}$). Rdt. 73%; Eb_{760} $111\text{--}112^\circ$; n_{D}^{28} 1.4305. IR: $\nu(\text{C=CH})$ $1640, 980$ et 910 cm^{-1} .

Ethyl-5 nonadiène-1,4, Z (VIII). Rdt. 44%; Eb_{15} $66\text{--}67^\circ$; n_{D}^{28} 1.4417. IR: $\nu(\text{C=CH})$ $1640, 980, 910$ et 850 cm^{-1} .

Ethyl-5 nonadiène-1,4, E (IX). Rdt. 55%. Mêmes caractéristiques que l'isomère Z. Ces deux isomères sont séparés sur colonne capillaire SE 30 de 50 m.

Phényl-1 pentène-2, Z (IV, $R = \text{H}$, $R' = \text{Et}$, $R'' = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$). Rdt. 45%; Eb_{12} 82° ; n_{D}^{23} 1.5090. RMN: $\delta(\text{C-H})$ 5.43, t, 2H; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2)$ 3.28, d, 2H; $J(\text{H}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ 5.5 Hz.

Phényl-1 méthyl-3 pentène-2, Z (XII). Rdt. 85%; Eb_{13} $96\text{--}97^\circ$; n_{D}^{20} 1.5110. RMN: $\delta(\text{C-H})$ 5.26, t, 1H; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2)$ 3.28, d, 2H; $J(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{H})$ 8 Hz.

p-Chlorophényl-1 éthyl-3 heptène-2, E (IV, $R = n\text{-Bu}$, $R' = \text{Et}$, $R'' = \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$). Rdt. 61%; $\text{Eb}_{0.5}$ $116\text{--}118^\circ$; n_{D}^{20} 1.5212. RMN: $\delta(\text{C-H})$ 5.21, t, 1H; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)$ 3.27, d, 2H; $J(p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2, \text{H})$ 8 Hz.

Méthoxy-1 méthyl-3 pentène-2, Z (IV, $R = \text{Me}$, $R' = \text{Et}$, $R'' = \text{CH}_2\text{OCH}_3$). Rdt. 70%; Eb_{760} 124° ; n_{D}^{23} 1.4265. IR: $\nu(\text{C=CH})$ 1670 cm^{-1} ; $\nu(\text{C-O-C})$ 1100 cm^{-1} . RMN: $\delta(\text{C-H})$ 5.21, t, 1H; $\delta(\text{C-CH}_2\text{O})$ 3.84, d, 2H; $J(\text{CCH}_2\text{-O}, \text{H})$ 6 Hz.

Ethoxy-1 méthyl-3 pentène-2, Z (IV, $R = \text{Me}$, $R' = \text{Et}$, $R'' = \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$). Rdt. 83%; Eb_{760} $132\text{--}134^\circ$; $n_{\text{D}}^{24.5}$ 1.4250; IR: $\nu(\text{C=CH})$ $1670\text{--}825\text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C-O-C})$ 1100 cm^{-1} . RMN: (60 MHz): $\delta(\text{C-H})$ 5.20, t de q, 1H; $\delta(\text{C-CH}_2\text{O})$ 3.83, d, 2H; $\delta(\text{C-CH}_3)$ 1.67, d, 2H; $J(\text{CH}, \text{CH}_2\text{O})$ 6 Hz; $J(\text{CH}, \text{CH}_3\text{C})$ 1.1 Hz.

Méthylthio-1 éthyl-3 heptène-2, E (IV, $R = n\text{-Bu}$, $R' = \text{Et}$, $R'' = \text{CH}_2\text{SCH}_3$). Rdt. 65%; Eb_{15} 105° ; n_{D}^{20} 1.4768. RMN (60 MHz): $\delta(\text{C-H})$ 5.10, t, 1H; $\delta(\text{C-CH}_2\text{S})$ 3.02, d, 2H; $\delta(\text{SCH}_3)$ 1.94, s, 3H; $J(\text{CH}, \text{SCH}_2)$ 8 Hz.

Bromo-1 éthoxy-2 méthyl-4 hexène-3, Z (V). Rdt. 38%; Eb_{40} 109° ; n_{D}^{20} 1.4675. IR: $\nu(\text{C=CH})$ $1670\text{--}840\text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C-O-C})$ 1115 cm^{-1} . RMN: $\delta(\text{C-H})$ 4.96, d, 1H; $\delta(\text{C-CHCH}_2\text{Br})$ 4.13, d de t, 1H; $\delta(\text{C-CH-CH}_2\text{Br})$ 3.60, d, 2H; $J(\text{CH}, \text{HCC=})$ 9 Hz; $J(\text{CCH-CH}_2\text{Br})$ 7 Hz.

Chloro-1 méthyl-5 heptène-4, Z (VI). Rdt. 48%; Eb_{40} 83° ; n_{D}^{20} 1.4558. RMN: $\delta(\text{C-H})$ 4.98, t, 1H; $\delta(\text{C-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})$ 2.13, m, 2H; $\delta(\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})$ 1.84, m, 2H; $\delta(\text{C-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})$ 3.45, t, 2H; $J(\text{CH}, \text{CCH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})$ 8 Hz; $J(\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}, \text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})$ 7 Hz.

Ethyl-6 décène-5 oute de méthyle, E (VII). Rdt. 56%; Eb_{15} $124\text{--}125^\circ$; $n_{\text{D}}^{19.5}$ 1.4470. IR: $\nu(\text{C=CH})$ 1665 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=O})$ 1745 cm^{-1} ; $\nu(\text{C-OCH}_3)$ 1170 cm^{-1} . RMN: $\delta(\text{C-H})$ 5.25, t, 1H; $\delta(\text{O-CH}_3)$ 3.55, s, 3H; $J(\text{H}, \text{CH}_2)$ 8 Hz.

Dihydromyrcène. Le bromure allylique de départ est préparé selon Julia [15], transformé en magnésien puis en cuivreux et opposé au propyne puis à l'iodure de méthyle selon le mode opératoire général. Rdt. 68%; Eb_{760} $151\text{--}153^\circ$; n_{D}^{20} 1.4480 (litt. [16] n_{D}^{20} 1.4482). IR: $\nu(\text{C=CH})$ $1650\text{--}820\text{ cm}^{-1}$. RMN: $\delta(\text{C-H})$ 5.02, m, 2H; $\delta(\text{CH}_2)$ 1.95, m, 4H; $\delta(\text{CH}_3)$ 1.58, s, 3H; $\delta(\text{CH}_3)$ 1.62, m, 9H; $J(\text{CH}_2\text{-CH=})$ 3 Hz.

Préparation d'alcools allyliques

La première étape s'effectue selon le mode opératoire général de l'alcoylation. A 0.05 mole d'éther β chloré XIII, on ajoute, à 10°, une solution de BuLi dans l'éther. L'addition est poursuivie jusqu'à réaction positive au test de Gilman (environ 0.1 mole de BuLi). On hydrolyse avec une solution saturée de NH_4Cl , extrait au pentane, lave à l'eau et sèche sur Na_2SO_4 . Le produit est séparé par distillation.

(Chloro-2 éthoxy)-1 méthyl-3 pentène-2, Z (XIII, R = Me, R' = Et, R'' = H). Rdt. 82%; Eb_{50} 110°. IR: $\nu(\text{C}=\text{CH})$ 1670 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ 1100 cm^{-1} . RMN: $\delta(\text{C}=\text{H})$ 5.18, t, 1H; $\delta(\text{C}-\text{CH}_2\text{O})$ 3.91, d, 2H; $J(\text{C}=\text{H}, \text{OCH}_2\text{C}=\text{C})$ 7 Hz.

Méthyl-3 pentène-2 ol, Z (XIV, R = Me, R' = Et, R'' = H). Rdt. global 70%; Eb_{760} 152° (litt. [17]; Eb_{26} 74–76°). $n_{\text{D}}^{21.5}$ 1.4440. IR: $\nu(\text{C}=\text{CH})$ 1670, 835 cm^{-1} ; $\nu(\text{OH})$ 3340 cm^{-1} . RMN: $\delta(\text{C}=\text{H})$ 5.22, t, 1H; $\delta(\text{CH}_2-\text{OH})$ 3.98, d, 2H; $\delta(\text{C}-\text{CH}_3)$ 1.68, s, 3H; $\delta(\text{CH}_3-\text{CH}_2)$ 2.00, q, 2H; $J(\text{C}=\text{H}, \text{CH}_2\text{O})$ 7 Hz.

(Chloro-2 éthoxy)-1 éthyl-3 méthyl-5 hexène-2, Z (XIII, R = Et, R' = *i*-Bu, R'' = H). Rdt. 78%; Eb_{14} 114°. RMN: $\delta(\text{C}=\text{H})$ 5.27, t, 1H.

Ethyl-3, méthyl-5, hexène-2 ol, Z (XIV, R = Et, R' = *i*-Bu, R'' = H). Rdt. global 66.5%; Eb_{50} 116°; n_{D}^{20} 1.4550. IR: $\nu(\text{C}=\text{CH})$ 1665 cm^{-1} ; $\nu(\text{OH})$ 3340 cm^{-1} . RMN: $\delta(\text{C}=\text{H})$ 5.38, t, 1H; $\delta(\text{C}-\text{CH}_2\text{O})$ 3.98, d, 2H; $J(\text{C}=\text{H}, \text{CH}_2\text{O})$ 7.5 Hz.

(Chloro-2 éthoxy)-2 méthyl-4 hexène-3, Z (XIII, R = Me, R' = Et, R'' = Me). Rdt. 51%; Eb_{50} 108°. RMN: $\delta(\text{C}=\text{H})$ 4.99, d, 1H; $\delta(\text{CH}-\text{O})$ 4.15, m, 1H; $J(\text{C}=\text{H}, \text{CHO})$ 9 Hz.

Méthyl-4 hexène-3 ol-2, Z (XIV, R = Me, R' = Et, R'' = Me). Rdt. global 41.5%; Eb_{35} 76–78°; n_{D}^{20} 1.4437; IR: $\nu(\text{C}=\text{CH})$ 1667 cm^{-1} . RMN: $\delta(\text{C}=\text{H})$ 5.10, d, 1H; $\delta(\text{CH}-\text{O})$ 4.40, d de t, 1H; $J(\text{C}=\text{H}, \text{CHO})$ 9 Hz.

Remerciements

Nous remercions le Centre National de la Recherche Scientifique et la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique pour leur aide financière.

Bibliographie

- 1 J.F. Normant, G. Cahiez, M. Bourgain, C. Chuit et J. Villieras, Bull. Soc. Chim. Fr., à paraître.
- 2 G.M. Whitesides et C.P. Casey, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 4541.
- 3 J.F. Normant et M. Bourgain, Tetrahedron Lett., (1971) 2583.
- 4 F. Hruska, D.W. McBride et T. Schaefer, Can. J. Chem., 45 (1967) 1081.
- 5 M.Y. De Wolf et J.D. Baldeschwielder, J. Mol. Spectrosc., 13 (1964) 344; E.W. Garbisch, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 3561.
- 6 G. Zweifel et H. Arzoumanian, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 5086.
- 7 R. Reucroft et P.G. Sammes, Quart. Rev., 25 (1971) 135.
- 8 J.F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit, A. Alexakis et J. Villieras, J. Organometal. Chem., 40 (1972) C49.
- 9 R.G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 3583.
- 10 J. Paust et U. Schöllkopf, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 4 (1965) 246.
- 11 J.F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit et J. Villieras, Tetrahedron Lett., (1973) 2407.
- 12 E.J. Corey et A. Katzenellenbogen, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 1851.
- 13 G. Zweifel et N. Polston, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 4068.
- 14 M. Tuot et M. Guyard, Bull. Soc. Chim. Fr., (1947) 1090.
- 15 M. Julia, S. Julia, T.S. Yu et G. Neuville, Bull. Soc. Chim. Fr., (1960) 1381.
- 16 R. Chablay, C.R. Acad. Sci. Paris, 182 (1906) 123.
- 17 K. Mori, M. Ohki, A. Sato et M. Matsui, Tetrahedron, 28 (1972) 3739.