

*Journal of Organometallic Chemistry*, 77 (1974) 281–287  
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ORGANOCUIVREUX VINyliQUES

### III\*. CARBONATATION: PREPARATION STEREOSPECIFIQUE D'ACIDES $\alpha$ -ETHYLENIQUES ET DE QUELQUES DERIVES

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 Cedex 05 (France)*

(Reçu le 20 mars 1974)

#### Summary

Vinylcopper compounds are converted stereospecifically and almost quantitatively to the corresponding  $\beta,\beta$ -disubstituted  $\alpha$ -ethylenic acids by carbonation. The influence of solvents and ligands in this insertion is discussed. Various functional groups are derived from these acids.

#### Résumé

Les composés organocuiivreux vinyliques sont convertis stéréospécifiquement et presque quantitativement par carbonatation en acides  $\alpha$  éthyléniques  $\beta,\beta$  disubstitués. L'influence des solvants et ligandes sur cette insertion est étudiée. Les acides ainsi formés donnent un accès à d'autres fonctions  $\alpha$  insaturées.

---

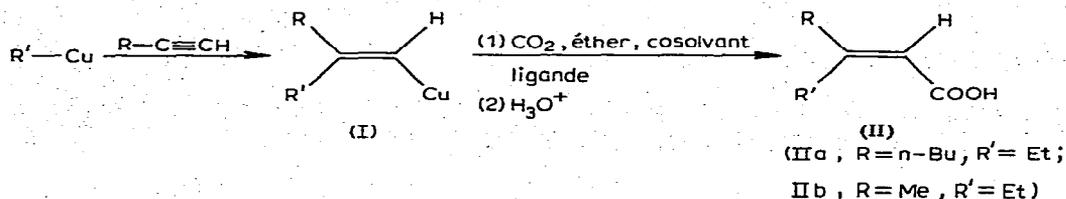
#### Résultats et discussion

La carbonatation d'un perfluoroalkyl-cuivre [2] et du méthyl-cuivre [3] a été décrite récemment. Après avoir montré [4] que les alkyl-cuivres s'additionnent régio- et stéréo-spécifiquement sur les alcynes-1 pour conduire aux vinyl-cuivres (I), nous avons essayé de préparer des acides acryliques II par carbonatation de ces derniers.

\* Ce travail qui a fait l'objet d'une publication préliminaire [1], recouvre en partie la thèse de doctorat d'Université de G.C. Pour partie II de la série voir réf. 8.

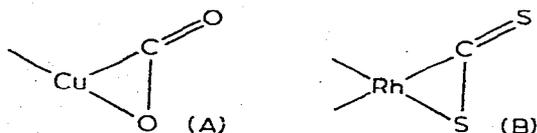
### Etude de la carbonatation des vinyl-cuivres

Les vinyl-cuivres absorbent le gaz carbonique, en présence de HMPT, pour conduire après hydrolyse aux acides  $\alpha,\beta$  éthyléniques II avec des rendements de 50%. Nous avons étudié l'influence de divers ligandes ou solvants sur cette réaction. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 1. On constate



que le rendement augmente en fonction inverse de la quantité de phosphite présente dans le milieu; ainsi pour une quantité presque catalytique (0.1 équivalent) le rendement est quasi quantitatif.

Dans cette réaction, le HMPT pourrait permettre la formation d'un complexe vinyl-cuivre-gaz carbonique A qui évoluerait ensuite par insertion pour conduire au carboxylate cuivreux (Schéma 1). La structure hypothétique de l'in-



termédiaire A est proposée par analogie avec des complexes du type B [5] faisant intervenir le gaz carbonique, l'un du rhodium [6] et l'autre de l'argent [7].

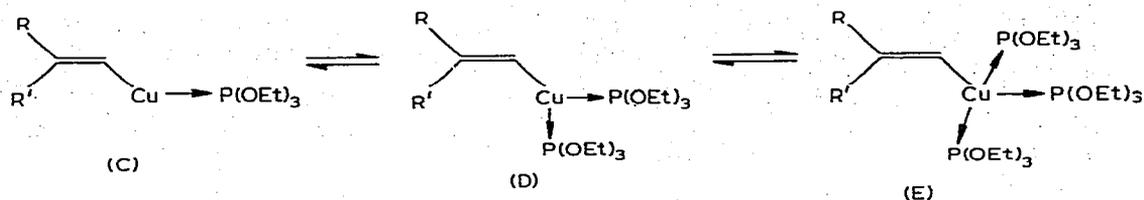
En effet, comme pour l'alkoylation [8], le bromure de magnésium peut empêcher la formation du complexe avec le gaz carbonique (ligande de type  $\sigma$  donneur), par suite de la coordination déjà existante brome-cuivre (où le brome est également de type  $\sigma$  donneur). Le rôle du HMPT serait alors de précipiter les sels de magnésium ce qui explique que la *N*-méthyl-pyrrolidone, d'une polarité analogue, ne puisse le remplacer (Tableau 1).

Pour interpréter l'action du phosphite d'éthyle, nous avons admis deux hypothèses:

(a) l'existence d'un équilibre entre les complexes C, D et E, sans qu'il puisse

TABLEAU 1  
INFLUENCE DE DIVERS SOLVANTS ET LIGANDES SUR LE RENDEMENT EN ACIDE IIa

Cosolvant	Ligande	Rdt. (%) en acide IIa
THF	2P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	36
THF	2P[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	41
THF	2P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	45
<i>N</i> -méthylpyrrolidone	O	11
HMPT	O	48
HMPT	2P[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	60
HMPT	3P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	traces
HMPT	2P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	40
HMPT	1P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	60
HMPT	0.5P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	69
HMPT	0.1P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	96
O	0.1P(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0

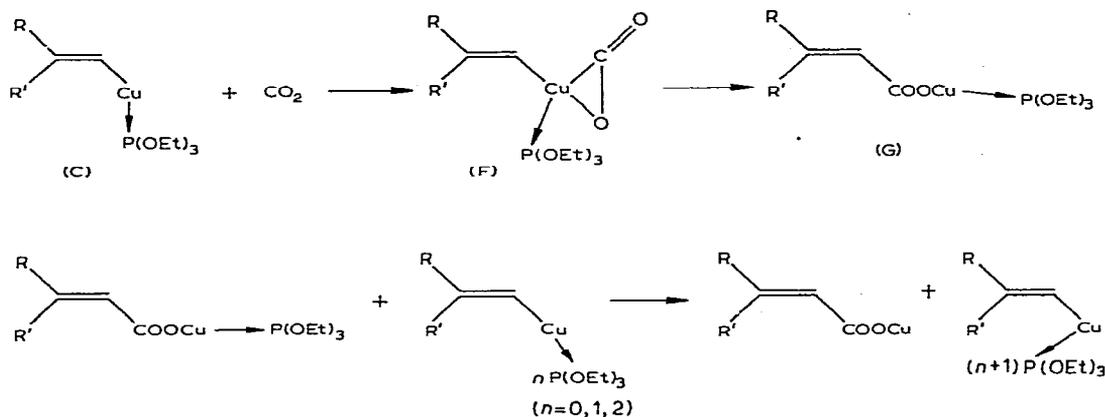


exister de ligande libre dans le milieu tant que l'ensemble des molécules de vinyl-cuivre n'est pas coordonné par trois phosphites.

(b) Le gaz carbonique nécessitant deux sites de ligandage, le seul des trois complexes ci-dessus permettant sa coordination est le complexe C.

Le rôle du phosphite d'éthyle, ligande de type  $\pi$  accepteur, serait de rendre le cuivre vinylique plus accepteur, ce qui favoriserait la coordination ultérieure du gaz carbonique de type  $\sigma$  donneur. On aboutirait ainsi au complexe F qui évoluerait rapidement par insertion, en conduisant au carboxylate cuivreux coordonné par un phosphite G. Ce dernier céderait ensuite son ligande à un vinyl-cuivre. La réaction évoluant, on enrichit ainsi progressivement le milieu en phosphite d'éthyle par rapport au vinyl-cuivre restant, pour aboutir finalement au seul complexe E comportant trois phosphites et ne permettant plus la coordination du gaz carbonique. La réaction serait alors arrêtée.

SCHEMA 1



On remarque que d'après cette hypothèse la quantité de vinyl-cuivre "bloquée" sous forme du complexe portant trois phosphites est proportionnelle à la quantité de ligande présent au début de la réaction. Ce mécanisme paraît donc cohérent avec les résultats expérimentaux.

### Préparation d'acides et d'amides $\alpha, \beta$ éthyléniques mono- ou bi-substitués stéréospécifiquement

En opérant selon les conditions décrites ci-dessus, nous avons pu préparer divers acides présentés dans le Tableau 2.

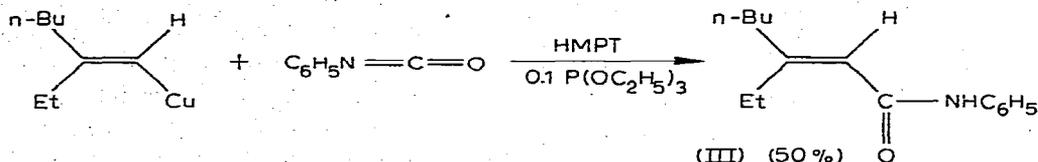
Nous avons pu dans les mêmes conditions préparer l'amide III\* par action de l'isocyanate de phényle selon:

\* Avec l'isocyanate de méthyle, on n'obtient que 5% d'amide correspondant.

TABLEAU 2

ACIDES II OBTENUS PAR CARBONATATION DES VINYL-CUIVRES EN PRESENCE DE HMPT ET DE 0.1 EQUIVALENT DE P(OEt)<sub>3</sub>

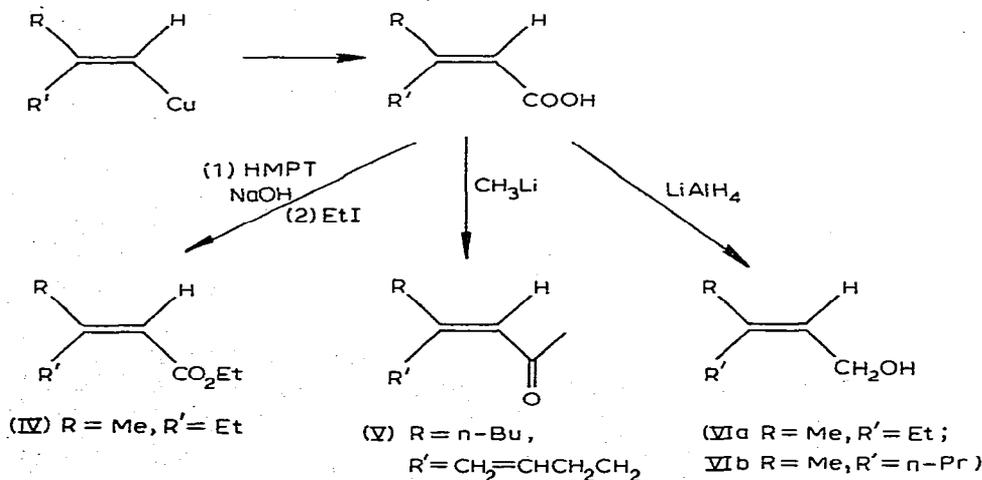
R	R'	Rdt. (%) en acide II
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	62
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	96
CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	95
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	94
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	96
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>2</sub> =CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	75
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	61



*Application de la carbonatation des vinyl-cuivres à la préparation de divers dérivés fonctionnels*

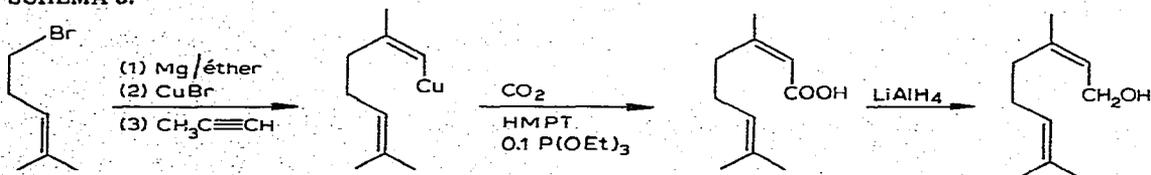
A partir de ces acides, nous avons pu préparer (Schéma 2): (1) des alcools allyliques par réduction par l'hydruure de lithium et d'aluminium; (2) une cétone  $\alpha\beta$  insaturée par action d'un organolithien; (3) des esters  $\alpha\beta$  insaturés par estérification selon réf. 9. Il est à remarquer que la configuration de la double liaison reste inchangée au cours de cette transformation.

SCHEMA 2.



Nous avons également préparé le nérol avec un rendement global de 90%, par la suite de réactions indiquée dans le Schéma 3.

SCHEMA 3.



### Détermination de structure; stéréospécificité

La structure des acides est déterminée facilement par RMN [1]. La stéréospécificité de la réduction en alcool a été prouvée en comparant l'alcool VIa provenant de l'acide IIb avec celui préparé par alcoylation [8]. De plus le nérol obtenu est en tous points comparable à un échantillon authentique. L'ester IV a été comparé en CPV et RMN avec le mélange *Z* + *E* préparé par ailleurs [10].

### Conclusion

Les seules voies d'accès aux acides  $\alpha\beta$  éthyléniques mono- ou di-substitués stéréospécifiquement, connues jusqu'à présent, étaient: (1) la semi-hydrogénation d'esters  $\alpha\beta$  acétyléniques pour les monosubstitués *Z* [11, 12]; (2) l'addition d'alkyl-cuivres sur l'acide propiolique pour les monosubstitués *E* [13]; (3) l'addition d'alkyl-cuivres ou de dialkyl-cuprates de lithium sur les esters ou les acides  $\alpha\beta$  acétyléniques [14–16].

La carbonatation des vinyl-cuivres permet d'accéder aux acides  $\alpha$  éthyléniques *cis* avec des rendements de l'ordre de 60–65% et aux acides  $\alpha$  éthyléniques  $\beta,\beta$  disubstitués avec un rendement presque quantitatif.

Nous poursuivons l'étude de l'emploi des vinyl-cuivres en synthèse.

### Partie expérimentale

Les généralités sont les mêmes que celles de la publication précédente.

#### Carbonatation des vinyl-cuivres

A 0.05 mole d'une solution verte de vinyl-cuivre sous atmosphère d'azote, on additionne à  $-30^\circ$ , sous agitation, 0.005 mole de  $P(OEt)_3$  et  $40\text{ cm}^3$  de HMPT. Un courant de gaz carbonique (provenant de la sublimation de carbone) est envoyé, après séchage sur une colonne de  $CaCl_2$ , à la surface du vinyl-cuivre. On abandonne toute la nuit sous agitation en laissant remonter lentement la température en 15 h. Le mélange réactionnel est brun foncé. On hydrolyse à  $-30^\circ$ , avec  $70\text{ cm}^3$  de  $HCl\ 5N$ . Après extraction au pentane, lavage 2 fois à  $HCl\ 5N$ , puis à l'eau on sèche sur  $MgSO_4$ . Le produit est isolé par distillation. (Si des traces de diène risquent de gêner l'isolement, on extrait l'acide par une solution de  $NaOH\ 10\%$ ).

*Remarque.* On opère de même avec l'isocyanate de phényle pour la carbamoylation.

*Acide pentène-2 oïque, Z (II, R = H, R' = Et).* Rdt. 62%;  $Eb_{13}\ 87^\circ$ ;  $n_D^{20}\ 1.4490$  (litt. [17]  $Eb_{15}\ 88^\circ$ ;  $n_D^{21}\ 1.4480$ ). IR:  $\nu(HC=CH)\ 1645, 1440, 720\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu(C=O)\ 1700\text{ cm}^{-1}$ . RMN: (60 MHz)  $\overset{Hb}{\text{C}}=\overset{Ha}{\text{C}}-\overset{COOH}{\text{OH}}$   $\delta(Ha)\ 6.31d$  de t, 1H;  $\delta(Hb)\ 5.70d$  de t, 1H;  $J(Ha-Hb)\ 12\text{ Hz}$ .

*Acide méthyl-3 pentène-2 oïque, Z (IIb).* Rdt. 96%;  $Eb_{16}\ 106-109^\circ$ ; F(pentane)  $25^\circ$  (litt. [18]: F  $35.5^\circ$ ). RMN:  $\delta(=C-H)\ 5.60\text{ s}$ , 1H;  $\delta(=C-CH_2)\ 2.62, q$ , 2H.

*Acide méthyl-3 hexène-2 oïque, Z (II, R = Me, R' = n-Pr).* Rdt. 95%; F(éther de pétrole)  $54^\circ$ . RMN:  $\delta(=C-H)\ 5.68, s$ , 1H;  $\delta(=C-CH_2)\ 2.64, t$ , 2H.

*Acide butyl-3 heptène-2 oïque, (II, R = R' = n-Bu).* Rdt. 94%;  $Eb_4\ 139-140^\circ$ ;  $n_D^{20}\ 1.4670$ . RMN:  $\delta(=C-CH_2\ cis)\ 2.60, t$ , 2H;  $\delta(=C-CH_2\ trans)\ 2.14, t$ , 2H.

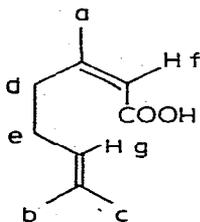
*Acide éthyl-3 heptène-2 oïque, E (IIa)*. Rdt. 95%; Eb<sub>11</sub> 134°; (litt. [19] F 10–11.5°);  $n_D^{23}$  1.4675. RMN:  $\delta$  (=C–H) 5.57, s, 1H;  $\delta$  (=C–CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>) 2.62, q, 2H.

*Acide butyl-3 heptadiène-2,6 oïque, Z (II, R = n-Bu, R' = CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)*. Rdt. 75%; Eb<sub>18</sub> 159–160°;  $n_D^{20}$  1.4750. RMN:  $\delta$  [=C(COOH)–H] 5.56, s, 1H.

*Acide méthyl-7 éthyl-3 octadiène-2,6 oïque, E (II, R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH–CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, R' = Et)*. Rdt. 61%; Eb<sub>1.5</sub> 120–123°; F(pentane) 30°. RMN:  $\delta$  [=C(COOH)–H] 5.57, s, 1H.

Le méthyl-2 heptène-2 yne-6 est préparé en condensant le chloro-1 méthyl-3 butène-2 avec le bromure de propargylmagnésium. L'ényne est purifiée via le cuivreux acétylénique (30%); Eb<sub>760</sub> 118–125° (litt. [20] Eb<sub>720</sub> 128–129°;  $n_D^{19}$  1.4418).

*Acide nérique*. Rdt. 93%; Eb<sub>0.01</sub> 87–88°;  $n_D^{20.5}$  1.4855 (litt. [21] Eb<sub>0.25</sub> 111–112°;  $n_D^{25}$  1.4738). RMN:  $\delta$  (CH<sub>3</sub>a) 1.93, s, 3H;  $\delta$  (CH<sub>3</sub>b) 1.60, s, 3H;  $\delta$  (CH<sub>3</sub>c) 1.62, s, 3H;  $\delta$  (CH<sub>2</sub>d) 2.64, t, 2H;  $\delta$  (CH<sub>2</sub>e) 2.18, t, 2H;  $\delta$  (Hf) 5.67, s, 1H;  $\delta$  (Hg) 5.13, t, 1H;  $J$ (CH<sub>2</sub>d–CH<sub>2</sub>e) 8.5 Hz;  $J$ (Hg–CH<sub>2</sub>e) 6Hz.



*N-phényl, éthyl-3 heptène-2 amide, E (III)*. Rdt. 50%; Eb<sub>0.01</sub> 151°; F 45°. IR:  $\nu$  (C=CH) 1637 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$  (C=O) 1660 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$  (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) 1600, 860, 750, 690 cm<sup>-1</sup>. RMN:  $\delta$  (=C–H) 5.80, s, 1H.

### Alcools allyliques

0.05 mole d'acide sont ajoutés sous léger reflux à une solution de LiAlH<sub>4</sub> dans l'éther. On laisse au reflux pendant 1 heure. L'alcool est isolé par distillation.

*Méthyl-3 pentène-2 ol, Z (VIa)*. Rdt. 90%; Eb<sub>17</sub> 68°. Cet alcool est identique à celui obtenu par alkylation du vinyl-cuivre [8].

*Méthyl-3 hexène-2 ol, Z (VIb)*. Rdt. 80%; Eb<sub>24</sub> 85°. RMN (60 MHz):  $\delta$  (=CH–CH<sub>3</sub>) 1.70, s, 3H;  $\delta$  (CH<sub>2</sub>OH) 4.95, d, 2H;  $\delta$  (=CH) 5.34, t, 1H (litt. [22]  $\delta$  (=C–CH<sub>3</sub>) 1.72;  $\delta$  (CH<sub>2</sub>OH) 4.05;  $\delta$  (=CH) 5.40).

*Nérol*. Rdt. 98%; Eb<sub>15</sub> 111–112°;  $n_D^{20}$  1.4730 (litt. [23] Eb<sub>4</sub> 86–87°).

### Butyl-4 octadiène-3,7 one-2, Z (V)

0.1 mole de méthyl-lithium sont ajoutés à 0° à une solution étherée de 0.05 mole d'acide II (R = n-Bu, R' = CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). Après hydrolyse à HCl 2N, on isole 86% de cétone V. Eb<sub>16</sub> 112°;  $n_D^{20}$  1.4665. IR:  $\nu$  (C=CH) 1615, 1640, 845 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$  (C=O) 1690 cm<sup>-1</sup>.

### Méthyl-3 pentène-2 oate d'éthyle, Z (IV)

A 0.01 mole d'acide Iib dans 25 cm<sup>3</sup> de HMPT, on ajoute 15 cm<sup>3</sup> de solution aqueuse de NaOH 25%. Après une heure sous agitation, on additionne 0.04 mole d'iodure d'éthyle et laisse une heure sous agitation. Après hydrolyse et distillation, on isole 70% d'ester IV: Eb<sub>18</sub> 61–62°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4408. IR:  $\nu$  (C=CH) 1645, 850 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$  (C=O) 1720 cm<sup>-1</sup>. RMN:  $\delta$  (=C–H) 5.56, s, 1H;  $\delta$  (=C–CH<sub>2</sub>) 2.60, q, 2H;  $\delta$  (=C–CH<sub>3</sub>) 1.88, s, 3H (litt. [24]  $\delta$  (=C–H) 5.55;  $\delta$  (=C–CH<sub>3</sub>) 1.86).

### 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, C. Chuit et J. Villieras, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) C53.
- 2 R.J. de Pasquale et C. Tamborski, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 1736.
- 3 A.M. Yashita et A. Yamamoto, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) C57.
- 4 J.F. Normant, G. Cahiez, M. Bourgain, C. Chuit et J. Villieras, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974), à paraître.
- 5 I.S. Butler et A.E. Fenster, *Chem. Commun.*, (1970) 933.
- 6 Y. Iwashita et A. Hayata, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 2525.
- 7 C.D.M. Beverwijk et G.J.M. Van der Kerk, *J. Organometal. Chem.*, 49 (1973) C59.
- 8 J.F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit et J. Villieras, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) 269.
- 9 J.E. Shaw, D.C. Kunerth et J.J. Sherry, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 689.
- 10 J.F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit et J. Villieras, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 2408.
- 11 H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta*, 35 (1952) 446.
- 12 D.J. Cram et N.L. Allinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 2518.
- 13 J.F. Normant et M. Bourgain, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 2583.
- 14 E.J. Corey et J.A. Katzenellenbogen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1851.
- 15 J.B. Siddall, M. Biskup et J.H. Fried, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1853.
- 16 J. Klein et R.M. Turkel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5186.
- 17 M. Bourguet et J. Yvon, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 182 (1926) 224.
- 18 T.A. Dobson et L.C. Vining, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 3007.
- 19 T. Nishino, K. Ogura et S. Seto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 6849.
- 20 G. Gamboni, H. Schinz et A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta*, 37 (1954) 964.
- 21 L. Ruzicka et H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, 23 (1940) 966.
- 22 K. Ogura, T. Nishino, T. Koyama et S. Seto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 6036.
- 23 Y. Yukawa, T. Hanafura et K. Fujita, *Bull. Soc. Chem. Jap.*, 37 (1964) 158.
- 24 L. Decaux et R. Vessiere, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 267 (1968) 738.