

## ACTION D'ORGANOZINCIQUES $\alpha$ -ETHYLENIQUES SUR LE CHLOROFORMIATE D'ETHYLE: PREPARATION D'ESTERS $\beta$ -ETHYLENIQUES

Ph. MIGINIAC et G. ZAMLOUTY

*Laboratoire de Chimie des Organométalliques, Groupe de Recherches de Chimie Organique, Université de Poitiers, 40, Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)*

(Reçu le 3 mars 1975)

### Summary

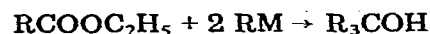
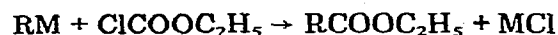
The reaction of organozinc compounds  $RCH=CHCH_2ZnBr$  with ethyl chloroformate gives  $\beta$ -ethylenic esters  $CH_2=CHCH(R)COOC_2H_5$  in good yields; these esters are readily converted to the corresponding  $\alpha$ -ethylenic esters on treatment with piperidine.

### Résumé

L'action du chloroformiate d'éthyle sur un organozincique  $RCH=CHCH_2ZnBr$  conduit avec un bon rendement à un ester  $\beta$ -éthylénique  $CH_2=CHCH(R)COOC_2H_5$ ; ce dernier, soumis à l'action de la pipéridine, est isomérisé en ester  $\alpha$ -éthylénique.

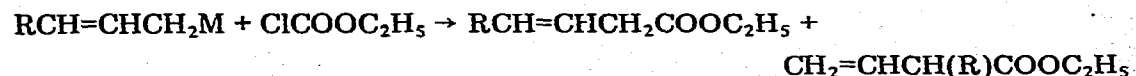
### Introduction

Un organométallique  $RM$  agit sur le chloroformiate d'éthyle en donnant essentiellement un alcool tertiaire, par l'intermédiaire d'un ester [1,4]:



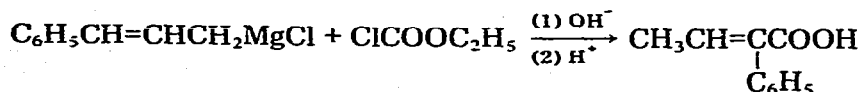
Il est parfois possible, en particulier à partir d'organométalliques dérivant de carbures acétyléniques vrais, de limiter la réaction à la première étape, permettant ainsi de préparer des esters [4,5].

Nous avons essayé de réaliser une réaction analogue à partir d'un organométallique dérivant d'un halogénure  $\alpha$ -éthylénique  $RCH=CHCH_2X$ ; en principe, deux esters isomères pouvaient prendre naissance, selon que l'organométallique réagit avec ou sans transposition:



Il fallait de plus envisager la possibilité d'une isomérisation de ces esters  $\beta$ -éthyléniques en esters  $\alpha$ -éthyléniques.

La littérature ne fait état que de rares exemples de formation d'un ester par action d'un organomagnésien allylique sur le chloroformiate d'éthyle [6,7]. C'est ainsi qu'il est signalé qu'à partir du magnésien du chlorure de cinnamyle il est possible d'obtenir, après saponification, de l'acide  $\beta$ -méthylatropique [8].

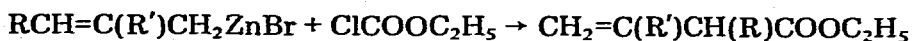


## Résultats

Lors d'essais réalisés à partir d'organomagnésiens  $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{MgBr}$ , nous avons essentiellement observé, quelles que soient les conditions opératoires, la formation d'alcools tertiaires.

Nous avons alors mis en oeuvre des organozinciques  $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{ZnBr}$ . On sait que ceux-ci sont facilement préparés par action d'un bromure  $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$  sur du zinc en suspension dans du tétrahydrofuranne (THF) [9]. Cependant, dans la mesure où le chloroformiate d'éthyle peut être considéré comme un chlorure d'acide, on pouvait craindre que la présence de sels de zinc n'entraîne une ouverture du cycle tétrahydrofurannique: on sait en effet que le chlorure d'acétylène réagit sur le THF en présence de sels de zinc pour conduire à l'acétoxy-1 chloro-4 butane [10-12]. En fait, dans les conditions où nous avons opéré, nous n'avons observé aucune réaction d'ouverture du THF.

Afin de limiter la formation d'alcool tertiaire, nous avons introduit l'organozincique dérivant de 1 mole de bromure  $\alpha$ -éthylénique (soit environ 0.9 mole d'organométallique) dans 0.8 mole de chloroformiate d'éthyle, tout en maintenant la température à  $-10^\circ$ . Dans ces conditions, nous avons obtenu avec un bon rendement des esters  $\beta$ -éthyléniques (Tableau 1):



On note qu'à partir des bromures  $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_4\text{H}_9$ ), l'ester formé a une structure  $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{R})\text{COOC}_2\text{H}_5$ , ce qui montre que l'organométallique a réagi avec transposition allylique totale.

Malgré de nombreux essais, le zincique du bromure d'allyle nous a toujours conduit à un mélange complexe renfermant essentiellement du triallylcarbinol. De même les zinciques dérivant du bromure de cinnamyle, du bromure de propargyle et du bromo-1 pentadiène-2,4 ne permettent pas d'atteindre les esters

TABLEAU 1



R	R'	Rdt. (%)	Eb. ( $^\circ\text{C}/\text{mmHg}$ )	$n_D^{20}$
H	$\text{CH}_3$	53	137-139	1.4163
$\text{CH}_3$	H	70	62/65	1.4097
$\text{C}_2\text{H}_5$	H	64	74-75/62	1.4161
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	H	55	79/16	1.4328

TABLEAU 2

$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}')\text{CH}(\text{R})\text{COOC}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{CH}_2=\text{C}(\text{R}')\text{CH}(\text{R})\text{CH}_2\text{OH}$$

R	R'	Rdt. (%)	Eb. (°C/mm Hg)	$n_D^{20}$
H	CH <sub>3</sub>	71	129-130	1.4336
CH <sub>3</sub>	H	69	120-121	1.4242
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	73	75-76/60	1.4312
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	74	79/18	1.4391

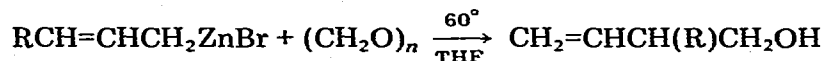
$\beta$ -éthyléniques attendus. Ces échecs sont vraisemblablement dus à une trop grande réactivité de ces divers organométalliques.

Nous avons également utilisé le dérivé zincique du bromure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ . L'action du chloroformiate d'éthyle donne naissance avec un rendement de 25% à l'ester  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  qui dérive de l'attaque du métallique par son pôle primaire, son pôle tertiaire étant trop encombré pour pouvoir réagir.

#### Passage aux alcools $\beta$ -éthyléniques

La réduction par l'hydrure  $\text{LiAlH}_4$  des esters ainsi obtenus conduit à des alcools  $\beta$ -éthyléniques de type  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}')\text{CH}(\text{R})\text{CH}_2\text{OH}$  (Tableau 2).

Ces mêmes alcools peuvent également être obtenus en une étape par addition de trioxyméthylène à une solution d'un organozincique maintenu à 60° [9,13].



Cette réaction se fait avec un bon rendement mais les alcools primaires ainsi obtenus sont relativement impurs: ils renferment toujours de 10 à 15% d'alcools  $\text{RCHOHCH}=\text{CH}_2$  et  $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$  qui proviennent d'une oxydation parasite du métallique utilisé. Comme il est pratiquement impossible d'éliminer ces impuretés par fractionnement, la préparation puis la réduction d'esters  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}')-\text{CH}(\text{R})\text{COOC}_2\text{H}_5$ , bien que nécessitant deux étapes, constitue une méthode de choix pour atteindre les alcools  $\beta$ -éthyléniques primaires correspondants.

TABLEAU 3

$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}')\text{CH}(\text{R})\text{COOC}_2\text{H}_5 \xrightarrow[\text{THF}]{\text{pipéridine}} \text{CH}_3\text{C}(\text{R}')=\text{C}(\text{R})\text{COOC}_2\text{H}_5$$

R	R'	Rdt. (%)	Eb. (°C/mm Hg)	$n_D^{20}$
H	CH <sub>3</sub>	85	151	1.4359
CH <sub>3</sub>	H	88	151-152	1.4341
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	81	163-164	1.4345
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	73	88-90/24	1.4385

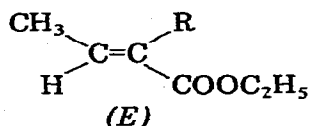
TABLEAU 4

$$\text{CH}_3\text{C}(\text{R}')=\text{C}(\text{R})\text{COOC}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{CH}_3\text{C}(\text{R}')=\text{C}(\text{R})\text{CH}_2\text{OH}$$

R	R'	Rdt. (%)	Eb. (°C/mm Hg)	$n_{\text{D}}^{20}$
H	CH <sub>3</sub>	68	139-140	1.4410
CH <sub>3</sub>	H	74	68-69/60	1.4413
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	70	85/62	1.4445
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	50	78-80/50	1.4481

### Passage aux esters $\alpha$ -éthyléniques

En présence d'une base un ester  $\beta$ -éthylénique est isomérisé partiellement ou totalement, en ester  $\alpha$ -éthylénique. En utilisant de la pipéridine au sein du THF selon [14], nous avons préparé avec un bon rendement plusieurs esters  $\alpha$ -éthyléniques (Tableau 3). La réaction d'isomérisation est totale mais elle n'est pas stéréospécifique: les esters  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{R})\text{COOC}_2\text{H}_5$  ainsi obtenus renferment de 10 à 15% d'isomère *Z* à coté d'une majorité d'isomère *E*.



Rappelons que le vinylacétate d'éthyle  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  dans les mêmes conditions conduit à du crotonate d'éthyle renfermant 15 à 20% d'isomère *Z* [14].

En présence de pipéridine, l'ester  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  ne donne lieu à aucune réaction d'isomérisation: le produit de départ est simplement récupéré: cette stabilité remarquable d'un composé carbonylé  $\beta$ -éthylénique disubstitué en  $\gamma$ , connue depuis fort longtemps [15-17], est très vraisemblablement liée à des phénomènes de stabilisation par hyperconjugaison.

### Passage aux alcools $\alpha$ -éthyléniques

Les esters  $\alpha$ -éthyléniques obtenus plus haut, traités par l'hydrure  $\text{LiAlH}_4$ , permettent d'atteindre des alcools  $\alpha$ -éthyléniques de type  $\text{CH}_3\text{C}(\text{R}')=\text{C}(\text{R})\text{CH}_2\text{OH}$ , difficiles à préparer par une autre voie (Tableau 4).

### Conclusion

La possibilité de préparer à partir de certains organozinciques  $\alpha$ -éthyléniques des esters  $\beta$ -éthyléniques totalement exempts d'isomères  $\alpha$ -éthyléniques paraît être avantageuse car elle constitue une méthode de synthèse à la fois rapide et simple.

### Partie expérimentale

#### Synthèse des esters $\beta$ -éthyléniques

Le zincique préparé au sein du THF à partir de 1 mole de bromure  $\alpha$ -éthyl-

énique selon [9] est introduit en 6 h dans une solution de 0.8 mole de chloroformiate d'éthyle dans 150 ml d'éther. La température est maintenue entre  $-10$  et  $-15^{\circ}$ . On agite ensuite 3 h à température ambiante puis jette sur une solution glacée de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Après extraction à l'éther puis séchage sur  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , on réalise une première distillation rapide suivie d'un fractionnement soigné avec une colonne chrismer de 50 cm.

$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{R})\text{COOC}_2\text{H}_5$ . IR: 3080, 1640, 990 et  $910\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ),  $1735\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ): multiplet 4.8-6.3 (3H) ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), quadruplet 3.9-4.3 (2H) ( $\text{OCH}_2$ ), triplet 1.05-1.35 (3H) ( $\text{CH}_3$ ), allure de quintuplet 2.85-3.4 (1H) ( $\text{CH}(\text{R})$  pour  $\text{R} = \text{CH}_3$ ), allure de quadruplet 2.65-3.1 (1H) ( $\text{CH}(\text{R})$  pour  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  et  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ).

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ . IR: 3090, 1650 et  $890\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2=\text{C}$ ),  $1735\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ): singulet 4.8 (1H) ( $=\text{CH}_2$ ), singulet 1.75 (1H) ( $=\text{CCH}_3$ ), singulet 2.95 (2H) ( $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ ).

$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ . IR:  $1670\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{CH}$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ): singulet apparent 1.7 (6H) ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{}$ ), doublet 2.9-3 (2H) ( $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ ). Eb.  $97\text{-}100^{\circ}\text{C}/50\text{ mmHg}$ .

#### Passage aux alcools $\beta$ -éthyléniques

A 3 g d'hydrure  $\text{LiAlH}_4$  en suspension dans 200 ml d'éther on ajoute à  $10^{\circ}$  0.1 mole d'ester  $\beta$ -éthylénique dilué par son volume d'éther. On chauffe ensuite 4 h à reflux. Après traitement usuel, l'alcool est distillé.

#### Passage aux esters $\alpha$ -éthyléniques

On chauffe à reflux durant 100 h un mélange de 0.2 mole d'ester  $\beta$ -éthylénique, 0.1 mole de pipéridine et 125 ml de THF. On distille ensuite directement. Les deux stéréoisomères ont été séparés par chromatographie préparative en phase gazeuse puis identifiés en utilisant le fait que dans un composé  $\text{CH}=\text{C}(\text{COOR})$ , le proton éthylénique, lorsqu'il est en *trans* du groupement  $\text{COOR}$ , résonne à champ plus fort que lorsqu'il est en *cis* [18,19]. On retrouve également le fait que dans un composé  $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{COOR})$  les protons du groupement méthyle, s'ils sont en *trans* du groupement  $\text{COOR}$ , résonnent à champ plus fort que s'ils sont en *cis*. Tous ces esters présentent en infrarouge des absorptions à  $1720\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ) et  $1650\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ ).

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$ . RMN ( $\text{CCl}_4$ ): multiplet 1.7-2.1 (6H) ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)$ , *Z*), multiplet 1.6-1.9 (6H) ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)$ , *E*), quadruplet apparent 5.75-6.2 (1H) ( $\text{CH}=\text{}$ , *Z*), multiplet 6.5-7.1 (1H) ( $\text{CH}=\text{}$ , *E*).

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{R})\text{COOC}_2\text{H}_5$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$ ). RMN ( $\text{CCl}_4$ ): doublet 1.8-2.05 (3H) ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$ , *Z*), doublet 1.65-1.85 (3H) ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$ , *E*), quadruplet 5.65-6.1 (1H) ( $\text{CH}=\text{}$ , *Z*), quadruplet 6.55-7 (1H) ( $\text{CH}=\text{}$ , *E*).

$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ . RMN ( $\text{CCl}_4$ ): singulet apparent 1.85 (3H) ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$  en *trans* de  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ), singulet apparent 2.1 (3H) ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$  en *cis* de  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ), multiplet 5.5-5.7 (1H) ( $=\text{CH}$ ).

#### Passage aux alcools $\alpha$ -éthyléniques

On opère comme pour les alcools  $\beta$ -éthyléniques. Les alcools  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{R})\text{-CH}_2\text{OH}$  présentent en infrarouge une raie peu intense à  $1670\text{ cm}^{-1}$  qui augmente d'intensité quand on décrit la série  $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3$ . L'alcool  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C-CH}_2\text{OH}$  présente une raie intense à  $1670\text{ cm}^{-1}$ .

## Bibliographie

- 1 S.T. Ioffe et A.N. Nesmeyanov, dans A.N. Nesmeyanov et K.A. Kocheshkov (Eds.), *The Organic Compounds of Magnesium, Beryllium, Calcium, Strontium and Barium*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1967, p. 270.
- 2 M.S. Kharasch et O. Reinmuth, *Grignard reactions of non-metallic substances*, Prentice Hall Inc., New York, 1954, p. 560, 579 et 739.
- 3 K. Nutzelt, dans E. Muller (Ed.), *Methoden der organischen Chemie*, Vol. 13/2a, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Vierte auflage, 1973, p. 462.
- 4 M. Matzner, R.P. Kurkijy et R.J. Cotter, *Chem. Rev.*, 64 (1964) 645.
- 5 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1971, p. 80.
- 6 R.J. Gaertner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 2185.
- 7 D. Barnard et L. Bateman, *J. Chem. Soc.*, (1950) 932.
- 8 H. Gilman et S.A. Harris, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53 (1931) 3541.
- 9 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 974.
- 10 J.B. Cloke et F.J. Pilgrim, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61 (1939) 2667.
- 11 H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1950) 422.
- 12 C. Crisan, *Ann. Chim.*, (13) 1 (1956) 436.
- 13 Ph. Miginiac, *Travaux non publiés*.
- 14 Y. Mialhe et R. Vessière, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 4181.
- 15 R.P. Linstead et J.T.W. Mann, *J. Chem. Soc.*, (1930) 2064.
- 16 R.P. Linstead, *J. Chem. Soc.*, (1929) 2498.
- 17 T.W. Gibson et W.F. Erman, *J. Org. Chem.*, 37 (1972) 1148.
- 18 M.D. Nair et R. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 3786.
- 19 U.E. Matter, C. Pacual, E. Pretsch, A. Pross, W. Simon et S. Sternhell, *Tetrahedron*, 25 (1969) 691.