Preliminary communication

Addition d'alkylcuivres sur divers dérivés propargyliques

J.F. NORMANT, A. ALEXAKIS

Laboratoire de Chimie des Organoéléments, E.R.A. CNRS no. 31, Université de Paris VI, Tour 44-45, 4 Place Jussieu, 75230, Paris, Cedex 05 (France)

et J. VILLIERAS

Laboratoire de Synthèse Organique, E.R.A. CNRS no. 31, Université de Paris VI, Tour 44-45, 4 Place Jussieu, 75230, Paris, Cedex 05 (France)

(Reçu le 13 juillet 1973)

SUMMARY

The stereoselective syn addition of alkylcopper reagents to various propargylic alcohols, ethers, bromides and acetates has been studied. At low temperatures, propargylic ethers give rise to alcoxyvinylcopper derivatives which have been characterised.

Nous avons montré que les alkylcuivres s'additionnaient sur les alcynes vrais ou sur l'acide propiolique regiospécifiquement¹. Nous décrivons ici l'addition de RCu sur divers alcynes fonctionnels en position propargylique, l'effet électronique et stérique de cette fonction pouvant entraîner des variations de régiosélectivité.

Alcools propargyliques

Alcool primaire: il a été préalablement transformé en alcoolate HC≡CCH₂ OM (M = Cu, Li, Na, K)

$$BuCu + HC = CCH_2OM \xrightarrow{(1) \text{ Solvant}} \xrightarrow{Bu} C = C + H + H = C = C \xrightarrow{CH_2OH} CH_2OH$$
(I)
(II)
(II)

M	Solvant	Rdt. (%) $I + II$	I (%)	II (%)
Li	éther	55	40	60
Li	THF	68	21	• 79
Na	THF	74	20	80
Na	DME	53	13	87
Na	HMPT	42	9.	91

La nature du métal influe très peu sur la proportion I/II, par contre l'influence du solvant est prépondérante: s'il présente une meilleure solvatation spécifique de M et un meilleur pouvoir dissociant, l'effet donneur de l'alcoolate doit être renforcé, favorisant II.

La régiosélectivité observée croît dans l'ordre prévu, mais le rendement global diminue: un solvant trop polaire inhibe la réaction¹.

Comparaison des alcools primaires, secondaires et tertiaires

La variation de sélectivité est très sensible pour un alcoolate tertiaire dont l'encombrement peut expliquer la formation favorable de III.

Éthers propargyliques

L'action du organocuivreux engendre un allène non souillé d'alcyne (65%) lorsque la réaction est effectuée à −40° et suivie de réchauffement. Cette réaction représente un nouvel accès aux allènes; ceux-ci ne peuvent être préparés qu'à haute température (100-110°) par action des organomagnésiens sur les éthers propargyliques substitués RC≡CCH₂OR'².

$$HC \equiv CCH_{2}OMe \xrightarrow{BuCu} Cu \\ H \xrightarrow{C=C} CH_{2}OMe + H \xrightarrow{Bu} C=C Cu \\ CH_{2}OMe$$

$$(VI) \qquad (V) \\ H_{2}O \qquad A$$

$$CH_{2}C=C \xrightarrow{Bu} Bu \\ CH_{2}C=C \xrightarrow{CH_{2}OMe} H_{A} \xrightarrow{C=C} CH_{2}OMe$$

$$(VIII) \qquad (VIII)$$

La formation intermédiaire de V, éther oxyde vinylique α-métallé, est prouvée lorsqu'on opère à -60°: V et VI engendrent alors par hydrolyse les éthers allyliques (65%) respectivement VII et VIII (VII/VIII 95/5); d'autre part le mélange V + VI peut être

iodolysé à -60° , une simple distillation permet d'isoler IX (54%) exempt de l'isomère minoritaire issu de VI.

L'oxydation à -10° du même mélange conduit de même à X pur (38%). La carbonatation³ engendre un mélange d'acides (45%) XI/XII 93/7.

RMN (100 MHz, CCl₄) VII: J_{AB} 15 Hz, VIII: CH₂ = 2m à 4.84 et 4.92 ppm (ref. TMS); IX et X: J_{AC} 7 Hz, J_{AB} 1 Hz; XI: H_A, t, δ 6.30 ppm, J_{AC} 8 Hz; XII: H_A, t, δ 5.83 ppm, $J_{AB} \simeq 1$ Hz.

Divers schémas ont été proposés pour expliquer la formation d'allènes lors de l'attaque d'un halogénure ou acétate propargylique par un organomagnésien⁴, ou un dialkylcuprate de lithium⁵. Nous prouvons ici l'existence d'un mécanisme par addition, élimination. L'addition est de type syn, la stéréochimie de l'élimination d'alcoolate cuivreux est en cours d'étude, à partir d'un éther optiquement actif: elle est vraisemblablement anti. Si l'on admet la stabilisation (relative) de V par intervention des doublets de l'oxygène sur le cuivre, favorisant la disposition syn des groupes Cu et OR on explique que l'addition de 3P(OEt)₃ à V engendre l'allène dès -70° (et non -40°) par suite d'un échange de ligande favorisant la disposition relative anti de ces deux groupes.

Acetate de propargyle, bromure de propargyle

A -40° , l'addition de deux équivalents d'heptylcuivre sur l'acétate de propargyle engendre le decadiène-1,2 (78%) non souillé d'alcyne, les rendements sont comparables si l'on part d'un acétate d'alcool propargylique primaire, secondaire ou tertiaire, alors que les magnésiens ne conduisent à l'allène que dans ce dernier \cos^4 . Une proportion de tetradecane importante est ici formée simultanément. Un seul équivalent d'heptylcuivre engendre le même allène à partir du bromure de propargyle (70%) mais il est légèrement ($\simeq 5\%$) souillé d'alcyne. Dans ces deux cas nous n'avons pu mettre en évidence un vinylcuivre α -bromé ou α -acétoxylé, et l'éventualité de plusieurs mécanismes compétitifs est vraisemblable.

Amines propargyliques

L'addition des organocuivreux procède avec une régiosélectivité très variable selon la nature de l'amine:

$$BuCu + HC = CCH_2NR_2 \rightarrow H C = C H_2NR_2 + CH_2 = C CH_2NR_2$$
(XIII) (XIV)

R	Rdt. global (%)	XIII (%)	XIV (%)
H	22	30	70
Me	77	82	18
Et	65	60	40

Les effets électroniques et stériques rendent mal compte des pourcentages issus de l'amine diméthylée.

En conclusion. Les organocuivreux issus de magnésiens réagissent sur les acétates ou bromures de propargyle par un mécanisme encore imprécis, par contre, ils s'additionnent sur les éthers propargyliques pour engendrer un vinylcuivre α-alcoxylé qui peut évoluer en allène par réchauffement mais peut être capté à basse température par l'eau, l'iode ou l'anhydride carbonique. Les propargylates alcalins subissent cette addition, le HMPT la rend fortement sélective. Les amines propargyliques au contraire présentent peu de régio-sélectivité.

REMERCIEMENTS

Nous remercions la DGRST et le CNRS pour leur aide financière.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.F. Normant et M. Bourgain, Tetrahedron Lett., (1971) 2583.
- 2 G.M. Mkryan, Sh.L. Mndzhoyan et S.M. Gasparyan, Arm. Khim. Zh., 19 (1966) 37; Chem. Abstr., 65 (1966) 2112; G.M. Mkryan, S.M. Gasparyan, E.A. Avetisyan et Sh.L. Mndzhoyan, Arm. Khim. Zh., 21 (1968) 124; Chem. Abstr., 69 (1968) 66803.
- 3 J.F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit et J. Villieras, J. Organometal. Chem., 54 (1973) C53.
- 4 M.L. Roumestant et J. Gore, Bull. Soc. Chim. Fr., (1972) 598 et réf. citées.
- 5 P. Rona et P. Crabbe, J. Amer. Chem. Soc., 91 (1969) 3289.