

Journal of Organometallic Chemistry, 81 (1974) 281–293
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ENOLATES D'ESTERS α -CHLORES

I. ETUDE DE LA REACTION ENTRE LES ESTERS α,α -DICHLORES ET DIVERS ORGANOCUPRATES: METALLATION ET ALCOYLATION EN α DE LA FONCTION ESTER

JEAN VILLIERAS

Laboratoire de Synthèse Organique, Université Paris VI, Tour 44, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)

JEAN-ROBERT DISNAR et JEAN-F. NORMANT

Laboratoire de Chimie des Organoéléments, Université Paris VI, Tour 44, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 5 juin 1974)

Summary

The reaction between α,α -dichloroesters and various organometallic compounds of Cu, Mg, Li has been studied. A mechanism is postulated to account for the various observed pathways, which takes account of the nature of the solvent and the stability of the intermediate enolates, and also the possibility of driving the reaction towards the formation of an α -chloro- α -metallated ester, which may then be alkylated.

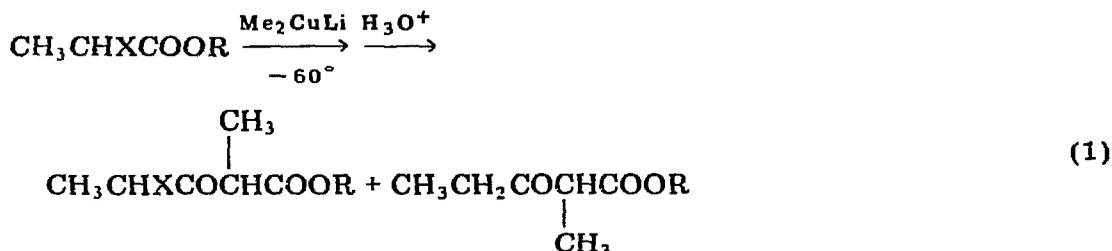
Résumé

La réaction entre quelques esters α,α -dichlorés et divers organométalliques est étudiée. Un mécanisme est proposé pour rendre compte des diverses évolutions observées, faisant intervenir la nature du solvant et la stabilité des énolates intermédiaires, ainsi que la possibilité d'orienter l'attaque vers la formation d'un ester α -chloré α -métallé, qui peut ensuite être alkylé.

L'action des homocuprates sur les halogénures et les tosylates organiques conduit essentiellement à des alcoylations [1-4]. Cependant, avec certains halogénures à caractère positif, cette réaction est souvent concurrencée par un échange halogène—métal apparent qui libère après hydrolyse le composé dés-halogéné [2].

Ainsi, bien que l'alcoylation des cétones et esters α -halogénés par les homocuprates ait été décrite [5, 6] de nombreux cas de déshalogénéation ont été signalés [2, 6, 10].

Dans le cas des esters α -halogénés, la réaction effectuée à -60° dans l'éther conduit à un énolate intermédiaire qui s'autocondense selon Claisen (éqn. 1).

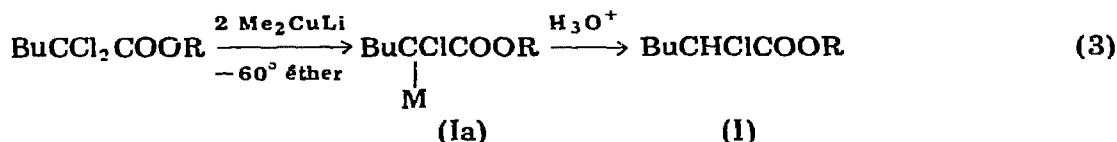
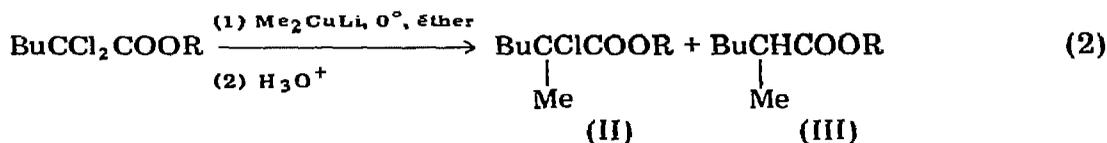


(X = Cl, Br; R = Me, t-Bu)

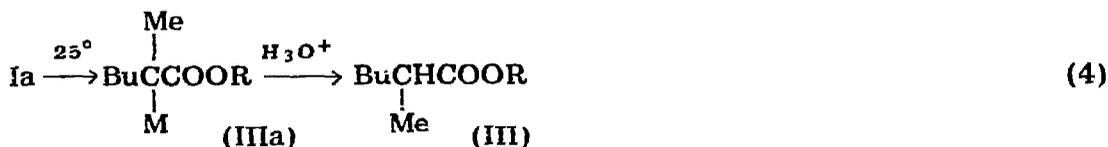
Dans ce mémoire, nous nous proposons d'étudier l'action de divers composés organométalliques (organo-lithiens, -magnésiens, cuprates lithiens et cuprates magnésiens) sur des esters α, α -dichlorés, ainsi que la réactivité des intermédiaires formés à l'égard d'agent alkylant. Nous rapportons aussi les résultats obtenus lors des essais de méthylation des intermédiaires formés ainsi qu'une interprétation mécanistique générale des phénomènes observés.

I. Action des organocuprates lithiens sur les esters α, α -dichlorés

L'affinité des organocuvreux et cuprates vis à vis des composés à halogène positif (halo-esters ou -cétones) nous permettait d'entrevoir la possibilité d'effectuer des échanges halogène—métal sur des α, α -dichloro-esters ou -cétones. Dans une note récente [11], nous avons montré que si l'action du diméthylcuprate de lithium sur les α, α -dichloroesters est complexe à température ambiante (éqn. 2), elle constitue un excellent mode d'accès aux énolates α -chlorés Ia à basse température (éqn. 3).



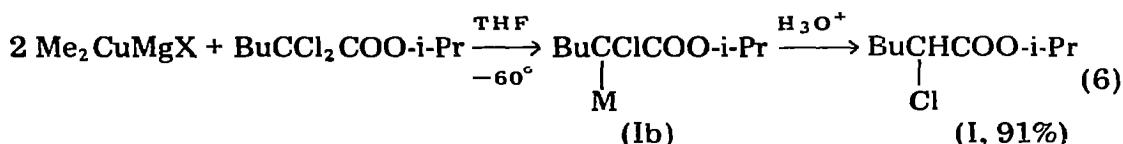
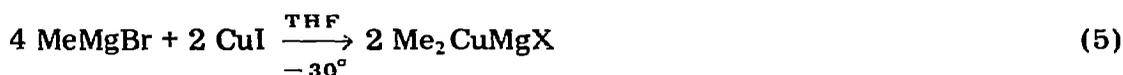
Par ailleurs, l'intermédiaire Ia conduit par réchauffement à un nouvel énolate IIIa dont l'hydrolyse engendre l'ester III (éqn. 4).



Le mécanisme de cette réaction sera discuté plus loin. La réaction 3 a été appliquée à différents esters α,α -dichlorés, éventuellement fonctionnalisés en β et à une α,α -dichlorocétone [11]. Elle ne fournit l'ester α -monochloré de type I, avec un excellent rendement, que si l'on utilise deux équivalents de diméthylcuprate de lithium. Avec un seul équivalent on obtient un mélange équimoléculaire d'esters bi- et mono-halogéné. L'éther ou le THF donnent des résultats comparables. L'emploi du dibutylcuprate de lithium permet d'observer, outre l'ester monochloré (84%), la formation d'octane (84%) et non de chlorure de butyle qui résulterait d'un échange halogène—métal inopérant ici.

II. Action des organocuprates magnésiens sur les esters α,α -dichlorés

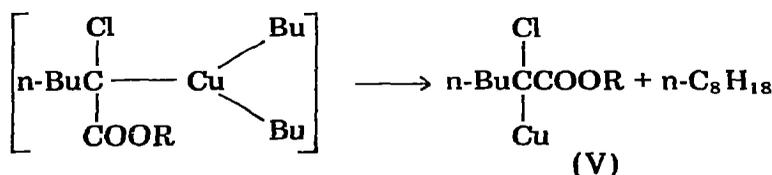
La formation de ces cuprates, par action de deux organomagnésiens sur un équivalent d'halogénure cuivreux dans l'éther est très controversée [1, 12-14]. Le mélange $2 \text{RMgX} + 1 \text{CuX}$ dans l'éther, ne réagit que lentement, et de façon complexe sur un ester α,α -dichloré. Au contraire, dans le THF à -60° , la réaction est rapide et conduit à 91% d'ester I après hydrolyse.



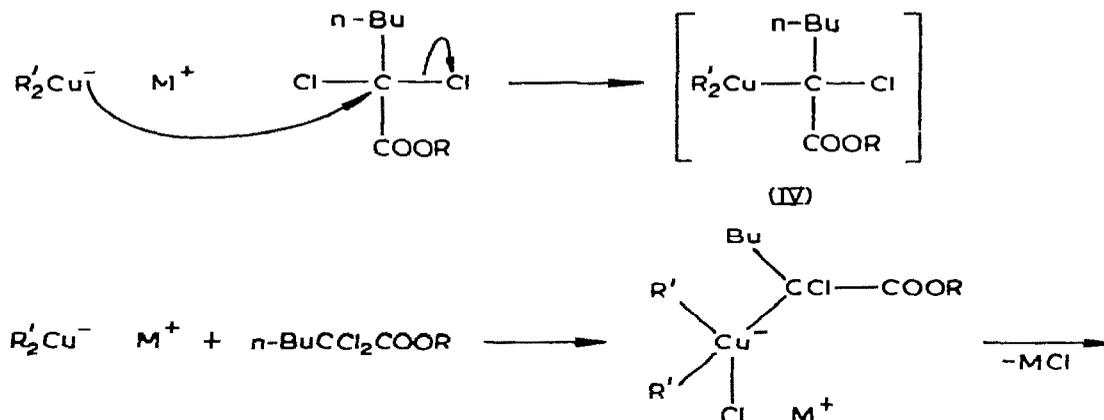
Ici, encore deux équivalents de cuprate sont nécessaires et l'emploi de dibutylcuprate de magnésium conduit au même ester (91%) accompagné d'octane et non de chlorure de butyle.

III. Mécanisme de formation des énolates Ia et Ib

La formation de Ia et Ib semble s'effectuer selon le même mécanisme; la même stoechiométrie des réactifs est requise et le même sous-produit (hydrocarbure saturé) est formé dans les deux cas. Cette libération d'octane (dans le cas où Bu_2CuLi (MgX) est utilisé) à l'exclusion de toute trace de chlorure de butyle montre que l'on n'est pas en présence d'une réaction d'échange classique pour des réactifs carbanioniques, mais suggère la formation d'un composé du cuivre(III) qui libère un énolate cuivreux par élimination réductrice.

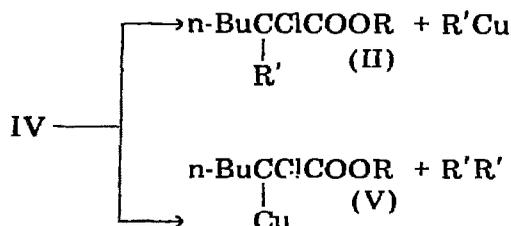


La formation de tels intermédiaires est maintenant bien admise lors de l'alcoylation des cuprates lithiques par les dérivés halogénés [4, 15]. Deux sortes de réactions permettent d'expliquer la formation de cet intermédiaire du cuivre(III): substitution nucléophile ou addition oxydative.

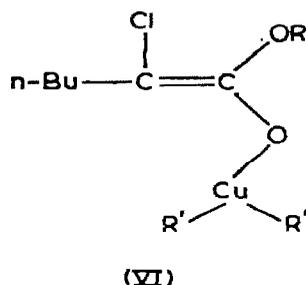


La deuxième voie est la plus vraisemblable car elle tient compte de la facilité accrue de la réaction d'échange avec des composés dont l'halogène a un caractère positif marqué.

A température ambiante, l'énolate IV est très instable. Il évolue rapidement, par élimination réductrice, en un composé du cuivre(I) et en produit de couplage statistique des 2 autres substituants du métal.

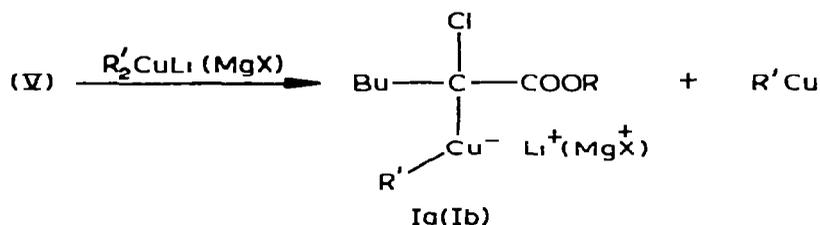


On explique ainsi l'apparition du produit II lors de la réaction 2. A basse température, le temps de vie de IV serait suffisant pour lui permettre d'évoluer en énolate α -métallé (caractère "dur" du cuivre(III) (VI)) dont la dissymétrie des



substituants laisse prévoir un couplage $R'-R'$ préférentiel, par analogie avec les résultats de Posner relatifs à l'alkylation par RX des hétérocuprates du type $PhS(R)CuLi$ ou $t-BuO(R)CuLi$ [8].

D'autre part, la nécessité d'utiliser deux équivalents de dialkylcuprate pour un ester dihalogéné peut s'expliquer en considérant que V subit dès qu'il est formé l'attaque du dialkylcuprate à une vitesse très supérieure à celle des autres réactions envisagées:



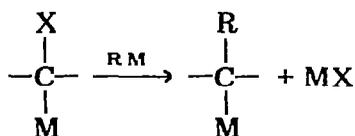
Ceci permet d'expliquer la formation d'un abondant précipité de méthyl-cuivre dans toutes ces réactions concernant les esters ou les cétones α, α -dihalo-génés.

IV. Nature et propriétés des énolates Ia et Ib

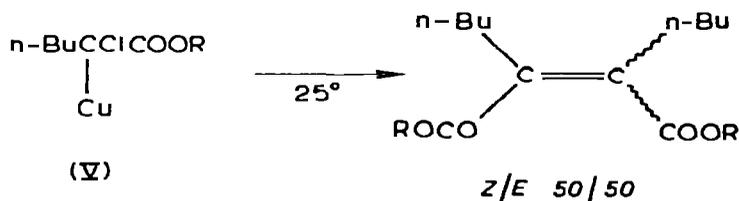
La structure d'énolate cuivreux associé à une molécule de MeLi ou MeMgBr ("ate" complexe) que nous proposons pour Ia et Ib est confirmée par les faits suivants:

(1) Stabilité; décomposition carbénoïdique

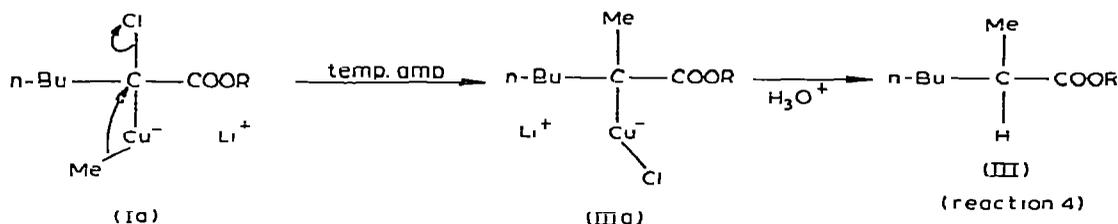
Ia, stable à -60° , subit à température ambiante une transformation qui engendre le nouvel énolate IIIa non halogéné (réaction 4), alcoylable par l'iodure de méthyle. Cette réaction s'apparente à l'action des organométalliques (nucléophiles) sur les carbénoïdes (électrophiles) [16].



Cependant, les énolates lithiens et magnésiens d'esters α, α -dichlorés ne présentent pas cette propriété caractéristique des carbénoïdes ($\text{ClMgCCl}_2\text{COOEt}$ est stable dans le THF à reflux en présence d'un excès de réactif de Grignard). D'autre part, les carbénoïdes cuivreux étant particulièrement instables (HCCl_2Cu est instable à -100°), il est probable que le cation associé à l'énolate Ia est Cu^{I} et non Li^+ . Par ailleurs, l'énolate cuivreux V préparé dans le THF, à partir de l'énolate magnésien α -chloré et de CuI [21], subit dès la température ambiante, une décomposition avec doublement du carbénoïde:



Cette réaction n'étant pas observée avec Ia, on peut imaginer que la transformation Ia \rightarrow IIIa s'effectue intramoléculairement sur un cuprate:



Ceci justifie donc le mécanisme de formation de Ia que nous avons proposé ainsi que sa formulation.

L'étude de la réactivité de Ia et Ib apporte quelques éclaircissements.

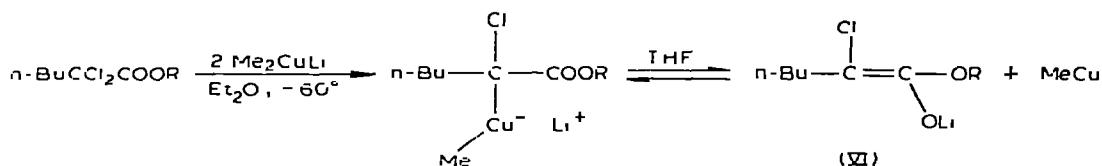
(2) Réactivité de Ia et Ib avec l'iodure de méthyle

La monodéshalogénéation que nous venons de décrire constitue une nouvelle voie d'accès univoque aux esters α -monochlorés $\text{R}'\text{CHClCOOR}$ à partir des esters α, α -dichlorés dont nous avons mis au point une synthèse [20].

Par ailleurs, l'alcoylation des intermédiaires de type Ia ou Ib donnerait accès aux structures $\text{R}'\text{R}''\text{CClCOOR}$. Nous avons testé la réactivité de Ia et Ib à l'égard de l'iodure de méthyle.

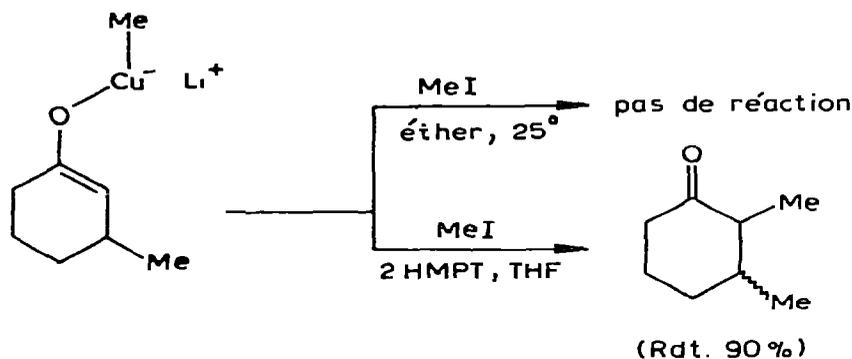
(a) Dans l'éther, les énolates de type Ia sont inertes vis à vis de tout agent alkylant en excès, à -60° . Dès -20° , Ia se décompose suivant la réaction 4 pour former l'énolate IIIa qui est méthylé à température ambiante. Toutefois, Ia est alkylé partiellement à $+20^\circ$, mais la réaction est lente et se trouve en compétition avec la décomposition (Tableau 2, essais 10-12).

(b) Au contraire, dans le THF, les réactifs Ia et Ib se condensent sur l'iodure de méthyle en excès (Tableau 2, essais 13-14). Il semble donc que le THF confère à Ia et Ib, une réactivité accrue tout à fait comparable à celle des énolates lithiens ou magnésiens correspondants. Un tel effet de solvant ne s'expliquerait guère si Ia était un simple énolate cuivreux. Par contre, s'il est dans l'éther, sous la forme d'un homocuprate dissymétrique comme nous l'avons déjà admis, le THF n'aurait pour rôle que de déplacer totalement ou partiellement l'équilibre de complexation vers l'énolate lithien et le méthylcuivre.



Un équilibre entre énolate cuivreux et énolate lithien a d'ailleurs été proposé récemment par Klein et Levène [23]. De même un tel effet de solvant polaire sur la vitesse d'alkylation d'un énolate de cétone cuivreux à l'état de cuprate a été signalé récemment [22].

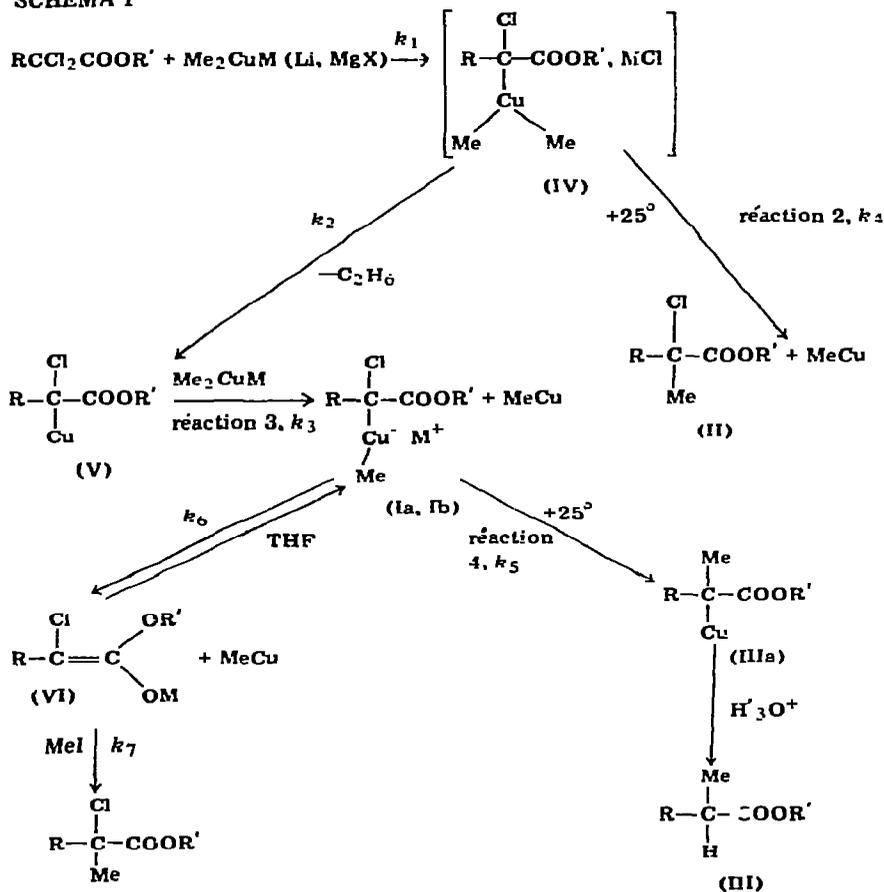
Par analogie, nous admettrons que l'énolate Ib, qui ne peut être formé que dans le THF, est totalement ou en grande partie sous forme d'énolate magnésien.



Conclusion

Le mécanisme général pour les réactions 2-5 que nous proposons, rend compte des faits observés: stoechiométrie des réactifs, formation d'alcane, précipitation de RCu , stabilité des divers énolates, possibilité d'alkylation en milieu THF. Il peut être résumé selon le Schéma 1.

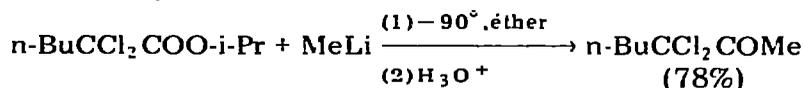
SCHEMA 1



avec $k_3 > k_1$ et k_2 à -60° , et $k_4 \approx k_2$ à $+25^\circ$

De plus, si les vitesses de réaction du dialkylcuprate k_1 , k_2 , k_3 et k_6 sont très supérieures à la vitesse de la réaction de l'organo-lithien (ou -magnésien) sur l'ester initial, on peut espérer que l'emploi de quantités catalytiques de Cu^{I} (CuX ou MeCu) entraîne la formation exclusive de l'énolate VI et rende son alkylation d'intérêt préparatif. Dans les réactions d'addition 1-4 sur des cétones α, β -éthyléniques, il est admis que le cuprate réagit 10^3 fois plus rapidement qu'un organomagnésien [17].

Nous avons testé cette hypothèse dans le cas des lithiens: MeLi réagit très rapidement dès -90° sur les esters α, α -dichlorés et mène à la cétone correspondante (Tableau 1, essai 7).



En présence de quantité catalytique (10%) de CuX la réaction évolue selon:

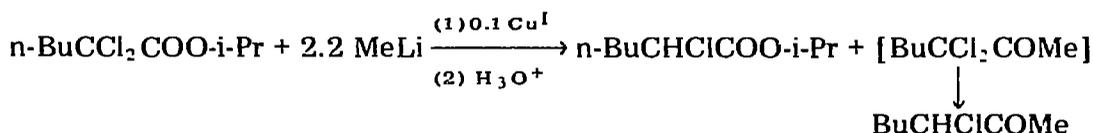


TABLEAU 1

ACTION DES REACTIFS ORGANOMETALLIQUES SUR $\text{BuCCl}_2\text{COO-i-Pr}$

Réactif RM	Essai n°	n	T° temps H ₃ O ⁺		Temps de contact (min)	Produits formés (Rdt. %)
			solvant	→		
Me_2CuLi	1	2	Et_2O	-60	10	BuCHClCOO-i-Pr (95) ^d
Me_2CuLi	2	1	Et_2O	-60	10	$\text{BuCCl}_2\text{COO-i-Pr}$ (50) ^d BuCHClCOO-i-Pr (50) ^a
Bu_2CuLi	3	2	Et_2O	-60	10	$\text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{CHClCOO-i-Pr}$ (84) ^b n-Octane (84)
Me_2CuMgX ($2\text{MeMgBr} + \text{Cu}^{\text{I}}$)	4	2	$1\text{Et}_2\text{O}$ - 3THF	-60	15	BuCHClCOO-i-Pr (91) ^d
Bu_2CuMgBr ($2\text{BuMgBr} + \text{CuBr}$)	5	2	$1\text{Et}_2\text{O}$ - 3THF	-60	15	BuCHClCOO-i-Pr (91) ^d n-Octane (quantité isolée 55)
2.2 MeMgBr , 0.1 CuBr	6		$1\text{Et}_2\text{O}$ - 3THF	-30	10	BuCHClCOO-i-Pr (91) ^c
MeLi	7	1	Et_2O	-90	30	$\text{BuCCl}_2\text{COMe}$ (78) ^e
MeMgI	8	2	THF Et_2O	-40		$\text{BuCCl}_2\text{CMe}_2\text{OH}$ (90) ^e
Me_2CuLi	9	2	Et_2O	-60	f	BuCHMeCOO-i-Pr (58) ^d

^a Proportions relatives CPV. ^b Réaction effectuée sur $\text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{COO-i-Pr}$. ^c Addition de 2.2 MeMgBr au mélange $\text{n-BuCCl}_2\text{COO-i-Pr}$, + 0.1 CuBr refroidi à -30° dans le THF (en 10 minutes suivie d'un réchauffement de 20 minutes à 0°). ^d Ester additionné à l'organométallique. ^e Organométallique additionné à l'ester. ^f Réaction effectuée à -60° suivie d'un réchauffement rapide à température ambiante.

TABLEAU 2
ALKYLATION DES ENOLATES INTERMEDIAIRES

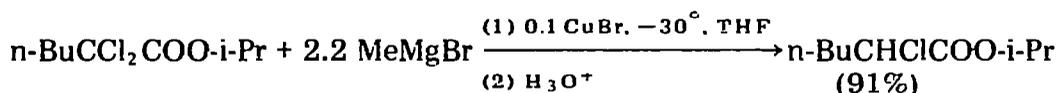
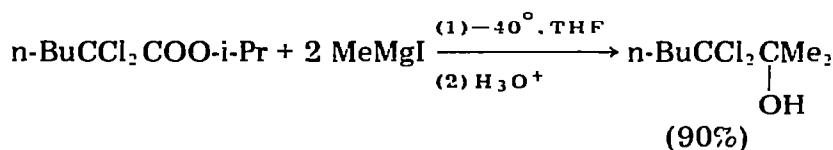
		$\text{CH}_3\text{I}, T^\circ$		H_3O^+		
		solvant				Produits
Essai	Condition de formation de l'énolate ^a	Solvant	T (°C)	Temps de contact avec MeI (heures)	Produits formés (Rdt. global %)	
10 ^b	1	pas d'addition supplémentaire de solvant	-60	2	Pas de réaction ^c	
11 ^b	1	pas d'addition supplémentaire de solvant	-20	1.5	BuCHMeCOO-i-Pr ^c	
12 ^b	1	pas d'addition supplémentaire de solvant	+20	0.5	BuCHMeCOO-i-Pr (19) BuCMe ₂ COO-i-Pr (60) (75) ^c BuCClMeCOO-i-Pr (21)	
13	1	addition de THF tel que le milieu renferme 1 THF/1 Et ₂ O	-60	2.5	BuC(Me)ClCOO-i-Pr (68) ^c	
14	4	conditions inchangées par rapport à l'essai 4, soit 4 THF/1 Et ₂ O	+20	0.5	BuCCl(Me)COO-i-Pr (85) ^c	
15	6	Conditions inchangées par rapport à l'essai 4, soit 4 THF/1 Et ₂ O	+20	1	BuCClMeCOO-i-Pr (85) ^b	

^a Voir Tableau 1. ^b Il s'agit de la même manipulation. L'évolution de la réaction est suivie par CPV.

^c 4 équivalents de MeI sont additionnés à l'énolate. ^d 1.2 équivalents de MeI sont additionnés à l'énolate.

La cétone méthylée monochlorée provient vraisemblablement de l'énolisation de la cétone α,α -dichlorée formée intermédiairement, en subissant la même attaque que l'ester α,α -dichloré par le cuprate.

Dans le cas des magnésiens, par contre, la compétition entre cet organo-métallique et le cuprate n'a plus lieu et notre hypothèse est pleinement confirmée. MeMgI, seul, réagit sur l'ester α,α -dichloré à -40° pour engendrer un alcool tertiaire α,α -dichloré. Dans des conditions semblables, mais en présence de 10% de Cu^I, on obtient l'énolate magnésien (Tableau 1, essais 8 et 6).



Avec cette stoechiométrie, n-BuMgBr conduit toujours à la formation de l'énolate VI (M = MgBr) et d'une quantité équivalente d'octane. Nous proposons ainsi une méthode de transformation des esters α,α -dichlorés en énolates magnésien.

siens α -halogénés stables et réactifs vis à vis d'un agent alkylant. Cette méthode a l'avantage de n'utiliser que deux moles d'organomagnésien par mole d'ester α, α -dichloré (au lieu de quatre dans le cas des cuprates) et une quantité catalytique de sels cuivreux. La facilité d'accès des produits de départ [19, 20] fait de cette réaction une méthode de choix pour la préparation d'esters α -chlorés variés que nous développerons dans le mémoire suivant.

Partie expérimentale

Toutes les manipulations sont effectuées en milieu anhydre et sous atmosphère d'azote. L'appareillage se compose d'un tétacol de 500 ml muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre pour basses températures, d'une ampoule à addition isobare surmontée d'une garde à silicagel, et d'une entrée de gaz pour le balayage d'azote. Les composés organolithiens et organomagnésiens employés ont été préparés dans l'éther et dosés avant l'emploi selon la méthode Watson [24]. Les produits obtenus ont été isolés par distillation et caractérisés par RMN, IR et par analyse élémentaire.

Les spectres RMN ont été enregistrés (CCl_4 , sol. à 20%) sur un spectromètre Jeol MH 100. Les déplacements chimiques sont mesurés par rapport au TMS pris comme référence interne.

Le spectromètre infrarouge est un appareil Perkin—Elmer 157 G.

La préparation des cuprates lithiens ayant été abondamment décrite, nous ne la rappellerons pas [3].

Essai 1. Réaction de diméthylcuprate de lithium et dichlorohexanoate d'isopropyle

La solution claire et homogène de diméthylcuprate de lithium préparée par addition de 100 mmol de méthyl lithium à 50 mmol d'iodure cuivreux est portée à -60° . A cette température, un précipité blanc de sels de lithium trouble le milieu éthéré.

On additionne en 5 min, avec une forte agitation, 25 mmol d' α, α -dichlorohexanoate d'isopropyle.

La réaction étant très exothermique, il faut refroidir énergiquement. Dès le début de l'addition apparaît un abondant précipité orange qui jaunit ensuite.

Au bout de 10 min de contact, on hydrolyse en ajoutant lentement 100 ml d'une solution d'acide sulfurique 2 N. Le milieu se décolore et l'iodure cuivreux précipite. On achève cette précipitation par addition de 100 ml de pentane.

On filtre sur büchner, décante et extrait 2 fois avec 50 ml de pentane. La phase organique obtenue est lavée avec une solution de sulfite de sodium pour éliminer l'iode, puis séchée sur sulfate de sodium. Les solvants sont éliminés à l'évaporateur rotatif. On obtient 4.57g de n-BuCHClCOO-i-Pr. Eb. $90^\circ/14\text{mm}$ Hg, n_D^{20} 1.4288; RMN: 1H, t à 4.07 ppm, (J 7 Hz) CHCl; IR: ν (cm^{-1}) 1735, 1172, 1102.

Essai 3. Réaction de dibutylcuprate de lithium et dichlorooctanoate d'isopropyle dans l'éther

Même mode opératoire et même stoechiométrie que dans l'essai 1 mais ici la solution de cuprate lithien est noire. Un précipité orangé jaunissant ultérieure-

ment apparaît aussi lors de l'addition de l'ester dichloré qui est cette fois l' α,α -dichlorooctanoate d'isopropyle.

La distillation des solvants sous pression normale permet d'isoler 2.4 g d'octane (Rdt. 84%) et la distillation sous vide fournit 4.62 g de n-C₆H₁₃CHClCOO-i-Pr (Rdt. 84%). Eb. 127°/22-23 mm Hg, n_D^{20} 1.4388; RMN: 1H, t à 4.07 ppm, (J 7 Hz) CHCl; IR: ν (cm⁻¹) 1745, 1180.

Essai 4. Diméthylcuprate de magnésium

On additionne rapidement, en agitant vivement, à -40°, 50 ml d'une solution 2N de bromure de méthylmagnésium (100 mmol) à 9.5 g d'iodure cuivreux (50 mmol) dans 150 ml de THF. On laisse ensuite remonter la température à 0°. Le milieu blanchit légèrement puis on voit apparaître un fin précipité jaune pâle. Après 45 min, on porte le milieu à -60° et on additionne rapidement 25 mmol de dichlorohexanoate d'isopropyle en refroidissant car la réaction est exothermique. Après 10 min de contact à -60°, on hydrolyse avec 100 ml d'acide sulfurique 2N. L'iodure cuivreux précipite. On ajoute 100 ml de pentane, décante, élimine les solvants. Cette opération permet d'éliminer le THF qui retient les sels cuivreux. Le résidu organique est alors repris par 100 ml de pentane.

Cette solution est filtrée sur büchner ainsi que la phase aqueuse décantée après hydrolyse.

On extrait ensuite 2 fois avec 50 ml de pentane. Par distillation, on obtient 4.4 g de n-BuCHClCOO-i-Pr (Rdt. 91%).

Essai 6. Bromure de méthyl magnésium et bromure cuivreux catalytique

On ajoute 25 mmol d' α,α -dichlorohexanoate d'isopropyle à 2.5 mmol de bromure cuivreux dans 150 ml de THF. On porte le milieu à -30° et on additionne en 10 min, en agitant énergiquement 55 mmol de bromure de méthyl magnésium.

Dans un premier temps, le milieu jaunit. Il blanchit ensuite. A la fin de l'addition, on laisse remonter la température à 0°, en 20 min. On refroidit ensuite à -60° et on hydrolyse avec 50 ml d'acide sulfurique 2N. On ajoute 100 ml de pentane, décante et extrait 2 fois avec 50 ml de pentane. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium. Les solvants sont éliminés à l'évaporateur rotatif. S'il reste du bromure cuivreux, on reprend le produit avec 100 ml de pentane, lave avec une solution de chlorure de sodium, décante, sèche la phase organique et élimine les solvants. Par distillation on obtient 4.4 g de n-BuCHClCOO-i-Pr (Rdt. 91%).

Essai 13. Méthylation de l'énolate Ia

Au milieu contenant l'énolate Ia porté à -80°, on ajoute lentement 100 ml de THF. La température est ensuite ramenée à -60° et on additionne 100 mmol d'iodure de méthyle. On laisse en contact 2h 30 min à -60°, puis on hydrolyse. Le traitement est le même que celui décrit pour l'essai 1. On obtient 3.52 g de n-BuCMeClCOO-i-Pr (Rdt. 68%). Eb. 91°/14mm Hg, n_D^{20} 1.4290; RMN: 3H, s, δ 1.66ppm, C(CH₃)Cl; IR: ν (cm⁻¹) 1737, 1107.

Essai 14. Méthylation de l'énolate Ib

Au milieu contenant l'énolate Ib porté à température ambiante, on addi-

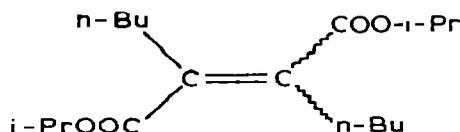
tionne 100 mmol d'iodure de méthyle. La réaction est exothermique. Après 20 min de contact à 20°, on refroidit à -60° et on hydrolyse. Les opérations suivantes sont celles décrites pour l'essai 4. On obtient 4.4 g de n-BuCMeClCOO-i-Pr (Rdt. 85%).

Essai 15. Méthylation de l'énolate magnésien

A l'énolate magnésien formé comme il est décrit à l'essai 6, on additionne à température ambiante 30 mmol d'iodure de méthyle. La réaction est exothermique. Après une heure à 20°, on refroidit à -60° pour hydrolyser. Le traitement est le même que celui décrit à l'essai 4. On obtient 4.40 g de n-BuCMeClCOO-i-Pr (Rdt. 85%).

Décomposition de l'énolate cuivreux α -chloré (V), dans le THF

A l'énolate magnésien α -chloré préparé selon l'essai 6, on ajoute rapidement à -30°, 27.5 mmol d'iodure cuivreux, puis on laisse la température du milieu remonter à 25° (en 30 min). Pendant cette opération, un précipité jaune apparaît. Après 3 h, à 25°C, le milieu est devenu successivement vert puis gris. On refroidit à -60° et hydrolyse. Le traitement est le même que celui décrit à l'essai 4. Par distillation, on obtient 1.5 g de dibutyl-2,3 fumarate et maléate d'isopropyle



Rdt. 35%, Eb: 163-165°/11 mm Hg, Mélange *Z/E* 50/50; RMN: δ (-O-CH=) 4.86, m, 2H; δ (n-PrCH₂) 2.20, m, 4H; δ (CH₃(CH₂)₃) 0.89, 6H, IR: ν (cm⁻¹) 1724, 1640, 1263, 1106.

Remerciements

Nous remercions le C.N.R.S. pour son aide financière (ERA n° 31).

Bibliographie

- 1 G.M. Whitesides, W.F. Fischer, Jr., J. San Filippo, R.W. Bashe et H.O. House, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4871.
- 2 E.J. Corey et G.H. Posner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3911; 90 (1968) 5615.
- 3 C.R. Johnson et G.A. Dutra, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7777.
- 4 C.R. Johnson et G.A. Dutra, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7783.
- 5 O.P. Vig, J.C. Kapur et S.D. Sharma, *J. Indian Chem. Soc.*, 45 (1968) 734.
- 6 J.E. Dubois, C. Lion et C. Moulneau, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 177;
J.E. Dubois et C. Lion, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C*, 272 (1971) 1377.
- 7 G.H. Posner et J.J. Sterling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 3076.
- 8 G.H. Posner, C.E. Whitten et J.J. Sterling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7788.
- 9 C. Wakselman et M. Mondon, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 4285.
- 10 J.R. Bull et A. Tuinman, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 4349.
- 11 J. Villieras, J.R. Disnar, D. Masure et J.F. Normant, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) C95.
- 12 N.T. Luong Thi et H. Rivière, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 587.
- 13 M. Tamura et J.K. Kochi, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 205.
- 14 G. Costa, A. Camus, L. Gatti et N. Marsich, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 568.
- 15 G.H. Posner et Jen-Shan Ting, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 684.

- 16 J. Villieras, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 1520;
G. Köbrich et coll., *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 6 (1967) 41.
- 17 H.O. House, W.L. Respess et G.M. Whitesides, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 3128.
- 18 H. Rivière et Ping-Wab Tang, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 2455.
- 19 J. Villieras et B. Castro, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 246;
B. Castro, J. Villieras et N. Ferracutti, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 3521;
J. Villieras, D. Payan, Y. Anguelova et J.F. Normant, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) C5.
- 20 J. Villieras, J.R. Disnar, D. Payan et J.F. Normant, à paraître.
- 21 J. Villieras, J.R. Disnar et J.F. Normant, *J. Organometal. Chem.*, 81 (1974) 295.
- 22 R.K. Bockman Jr., *J. Org. Chem.*, 38 (1973) 4450.
- 23 J. Klein et R. Levène, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 33 (1973) 1971.
- 24 S.C. Watson et J.F. Eastham, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 165.