

Preliminary communication

REACTIONS D'ADDITION D'ORGANOMAGNESIENS AUX ALCOOLS α -ACÉTYLENIQUES

BERNARD JOUSSEAUME et JEAN-GEORGES DUBOUDIN

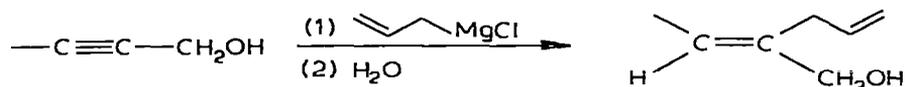
*Laboratoire de Chimie Organique, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération,
 33405 - Talence (France)*

(Reçu le 1 mars 1975)

Summary

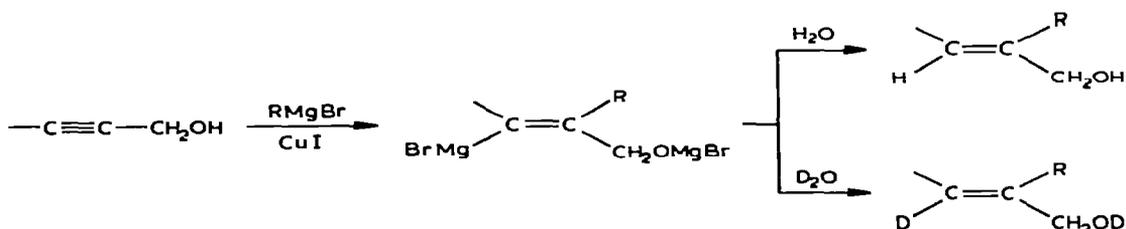
Trans addition of several Grignard reagents to primary α -acetylenic alcohols with catalytic amount of CuI is reported. These reactions represent a new example of stereospecific synthesis of allylic alcohols.

Les organomagnésiens [1, 2, 3] ainsi que les organolithiens [4] peuvent s'additionner aux alcools α -acétyléniques. Cependant, seule l'addition d'organomagnésiens très réactifs, principalement allyliques, a été réalisée. En général, la formation de produits résultant d'une *trans*-addition régiospécifique est observée:



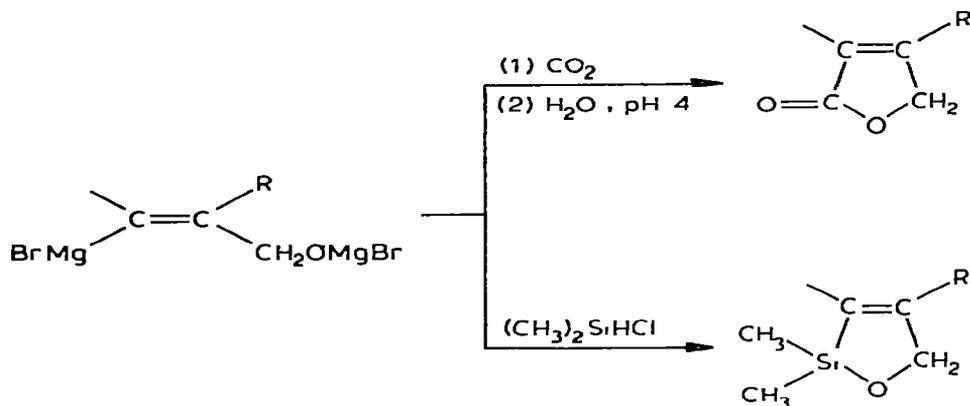
Nous avons recherché une extension de cette réaction, en activant les réactifs de Grignard à l'aide de métaux de transition, cette méthode ayant apporté de nouvelles possibilités en synthèse organique [5 à 11].

L'utilisation de quantités catalytiques d'iodure cuivreux nous a donné les meilleurs résultats lors de l'addition d'organomagnésiens aux alcools primaires α -acétyléniques. Les réactions, effectuées en solution dans l'éther, sont pratiquement totales après quelques heures. L'alcool allylique, issu d'une *trans*-addition de l'organomagnésien sur l'alcool α -acétylénique, est isolé après hydrolyse:



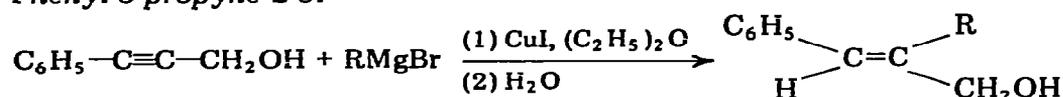
La deutériolyse conduit à l'obtention d'alcools dont le taux de deutérioration est supérieur à 97%, confirmant la formation d'intermédiaires organomagnésiens vinyliques fonctionnels.

La carbonatation de ces espèces, ainsi que leur silylation par le diméthylchlorosilane [9], qui conduisent respectivement à la formation de lactones et d'oxa-1 sila-2 cyclopentènes-3, permettent d'en établir la configuration:



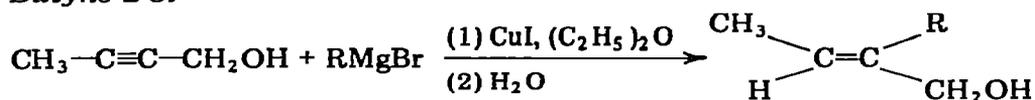
Les exemples suivants sont particulièrement significatifs:

Phényl-3 propyne-2 ol



R* = C₆H₅ (55); C₆H₅CH₂ (77), CH₃ (58), C₂H₅ (70); i-C₃H₇ (60); t-C₄H₉ (55); CH₂=CHCH₂ (77).

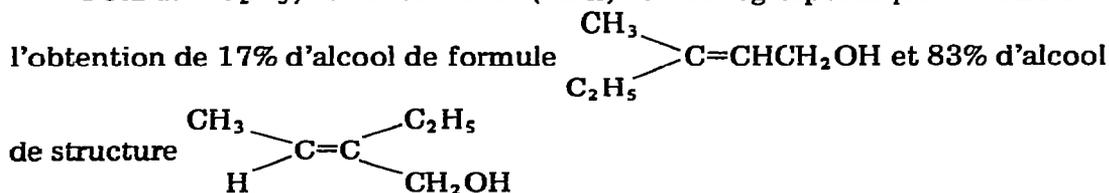
Butyne-2 ol



R = C₆H₅ (40); C₂H₅ (55); i-C₃H₇ (45); t-C₄H₉ (20); CH₂=CHCH₂ (80).

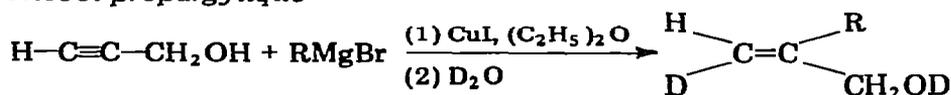
Lorsque R = C₆H₅, en plus du produit d'addition, nous avons noté la formation de 30% de phényl-3 butadiène-1,2.

Pour R = C₂H₅, l'addition lente (72 h) et non régiospécifique conduit à l'obtention de 17% d'alcool de formule



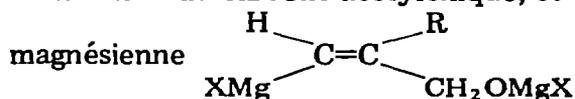
* Entre parenthèses, Rdt. (%) en produits distillés.

Alcool propargylique



R = C₆H₅ (73); C₆H₅CH₂ (80); CH₃ (53), C₂H₅ (60); t-C₄H₉ (45); CH₂=CHCH₂ (60).

Nous avons noté, dans les conditions opératoires utilisées, qu'il n'y a pas métallation du carbone acétylénique, et observé la formation exclusive de l'espèce



L'addition est de type *trans*, alors que celle des organocuireux [12] sur les alcoolates propargyliques HC≡CCH₂OM (M = Cu, Li, Na, K) est de type *cis*.

Cette réaction constitue une nouvelle voie de synthèse d'alcools allyliques de configuration déterminée.

Mode opératoire

L'organomagnésien (0.6 mol) en solution dans l'éther est additionné au mélange iodure cuivreux (0.02 mol) alcool acétylénique (0.2 mol) en solution dans l'éther, à 0 °C, et sous atmosphère d'azote. Le mélange est ensuite agité à température ambiante durant quelques heures.

Bibliographie

- 1 H.G. Richey Jr. et F.W. von Rein, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 32.
- 2 J.J. Eisch et J.H. Merkle, *J. Organometal. Chem.*, 20 (1969) 27.
- 3 F.W. von Rein et H.G. Richey, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 3377.
- 4 L.I. Olsson et A. Claesson, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 2161.
- 5 M.S. Kharasch et E.K. Fields, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2316.
- 6 H. Feldin et G. Swiercowski, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 1433.
- 7 K. Tamao, M. Zembayashi, Y. Kiso et M. Kumada, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) C91.
- 8 R.J.P. Corriu, J.P.R. Massé et B. Meunier, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) 73.
- 9 E. Colomer et R.J.P. Corriu, *J. Organometal. Chem.*, 82 (1974) 367.
- 10 J.G. Duboudin et B. Jousseau, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 276 (1973) 1421.
- 11 J.G. Duboudin et B. Jousseau, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) C1.
- 12 J.F. Normant, A. Alexakis et J. Villieras, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) C99.