

ORGANOCUIVREUX VINyliQUES

IV*. ETUDE DE LA REGIOSELECTIVITE DE L'ADDITION D'UN ALKYL-CUIVRE SUR DES ALCYNES β ET γ FONCTIONNELS

A. ALEXAKIS et J. NORMANT*

Laboratoire de Chimie des Organoéléments, Université Pierre et Marie Curie, Tour 44, 4, Place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05 (France)

J. VILLIERAS

Laboratoire de Synthèse Organique, Université Pierre et Marie Curie, Tour 44, 4, Place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05 (France)

(Reçu le 19 mars 1975)

Summary

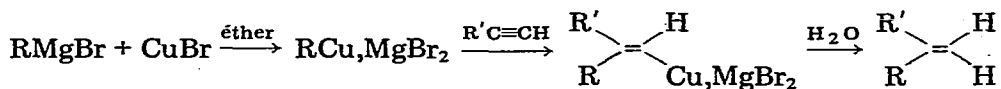
The *syn* addition of alkylcopper compounds to various alkynes $\text{HC}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_n\text{Z}$ ($n = 2, 3$, $\text{Z} = \text{X}, \text{NEt}_2, \text{SEt}, \text{OR}$) shows a regio-selectivity dependant on various factors, the major factors being the nature of the function and the solvent. The vinylcopper derivatives thus obtained have been carboxylated, iodinated and alkylated.

Résumé

La régiosélectivité de la *syn*-addition des alkyl-cuivres sur les alcynes du type $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{Z}$ ($n = 2$ et 3 , $\text{Z} = \text{X}, \text{NEt}_2, \text{SEt}, \text{OR}$) est variable selon divers facteurs dont la nature de la fonction et le solvant. Les vinyl-cuivres obtenus ont été stéréospécifiquement carbonatés, iodés ou alkylés.

Introduction

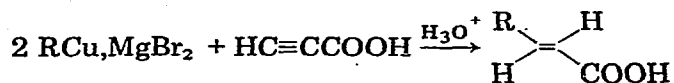
L'addition des dérivés organo-cuivreux RCu sur les alcynes vrais non fonctionnels $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CH}$ a été récemment développée dans notre laboratoire [1].



L'orientation de cette *syn*-addition est déterminée par l'effet inductif du

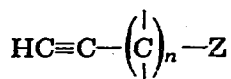
groupe alkyle R'. L'oléfine obtenue, après hydrolyse, sera appelée "Ramifiée" ("R").

Dans le cas de l'acide propiolique, où le groupe carboxyle est fortement électroattracteur, l'orientation de la *syn*-addition est inversée [2]:



L'acide obtenu, après hydrolyse, sera appelé "Linéaire" ("L").

Nous étudions, dans ce travail, le sens de l'addition sur des structures intermédiaires, où les effets inductifs sont moins marqués:



$n = 2$ et 3 , Z = fonctions halogénées, soufrées, azotées, oxygénées.

Dans les cas où la régiosélectivité est totale, nous appliquons aux vinyl-cuivres obtenus, les méthodes de synthèse mises au point sur les vinyl-cuivres non fonctionnels (iodolyse, alkylation [3], carbonatation [4]).

Résultats expérimentaux

Des travaux antérieurs ont montré la possibilité d'addition d'organométalliques sur des amines [5] et des alcools acétyléniques [6,7] avec une stéréo- et une régiosélectivité variable selon la fonction et les conditions opératoires:

Les résultats obtenus avec le butyl-cuivre obéissent au Schéma réactionnel 1 et nos résultats sont consignés dans le Tableau 1.

Nous observons que, en série $n = 3$, l'influence de la fonction Z sur le sens de la *syn*-addition est très faible ou nulle. En série $n = 2$, celle-ci est très variable. L'effet inductif ne semble pas être en cause car la fonction diéthyl-amino favorise plus le produit "Linéaire" que la fonction halogène.

D'autre part, la stabilité des vinyl-cuivres décroît selon la nature de l'hétéroatome: $\text{S} > \text{N} > \text{O} > \text{Br}$. Cette séquence, qui ne concerne pas le rapport

SCHEMA 1

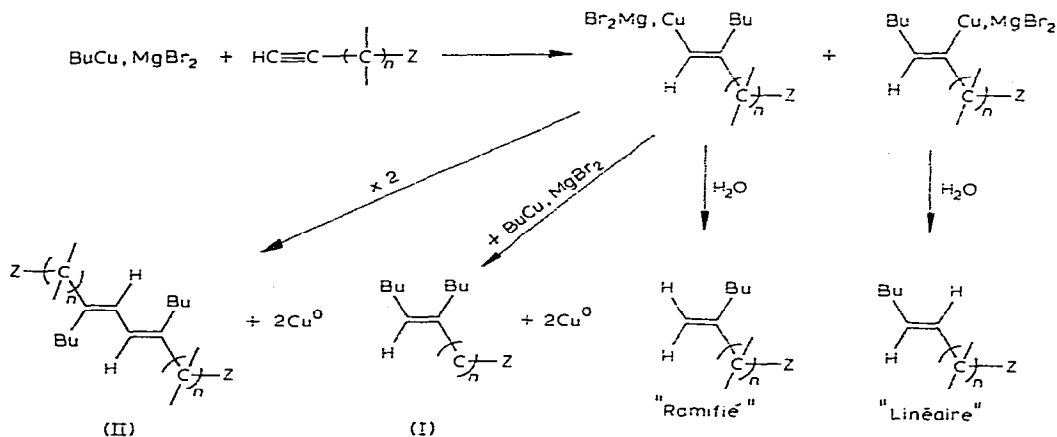
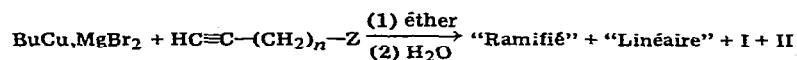


TABLEAU 1

ADDITION DU BUTYL-CUIVRE SUR DIVERS ALCYNES VRAIS FONCTIONNELS EN β OU γ 

n	Z	T(°C)	Durée (h)	Rdt. (%) "R" + "L"	Proportions (%)		Rdt. (%)	
					"R"	"L"	I	II
3	Br	-25	20	18	100		14	27
3	SEt	-15	2	78	95	5		
2	Br	-25	20	16	88	12	39	16
2	SEt	-20	20	89	60	40		
2	N(Et) ₂	-20	20	75	43	57	5	2
2	OMe	-25	20	67	89	11	8	7
2	OSi(Me) ₃	-25	20	72	100		5	2

"R"/"L" coïncide avec l'influence stabilisatrice des ligandes, présentant ces hétéroatomes, à l'égard des vinyl-cuivres [1].

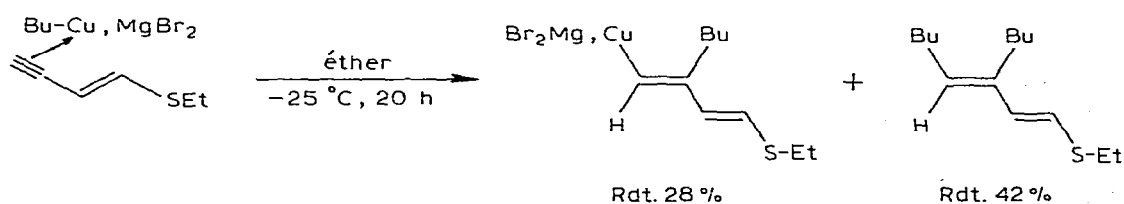
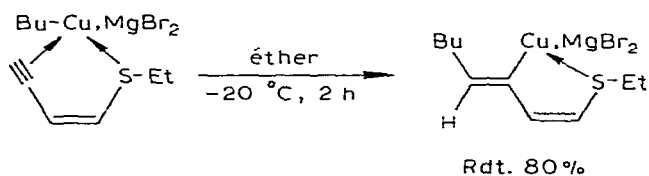
Interprétation des résultats

L'interprétation de ces résultats est possible si l'on admet une complexation hétéroatome-métal induisant le sens de l'addition:



Le vinyl-cuivre formé étant, de plus, stabilisé par l'hétéroatome.

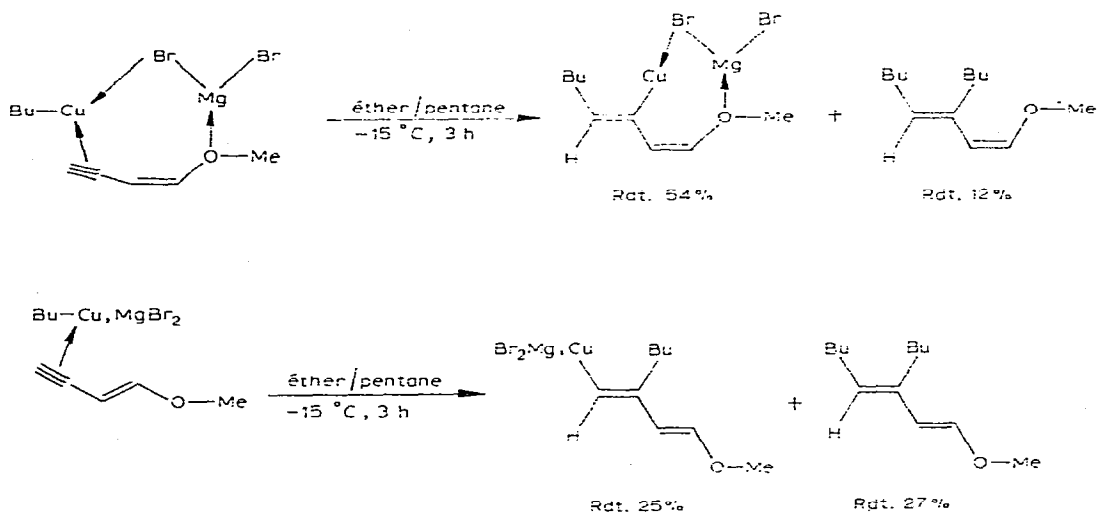
Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons utilisé les structures bloquées des éthylthio-1 butène-1 ynes-3 *cis* et *trans*. On observe, effectivement, une régiosélectivité de l'addition, inverse dans les deux cas:



Lorsque le vinyl-cuivre n'est pas stabilisé (deuxième cas), on observe une forte proportion du produit de couplage vinyle-alkyle (I).

Des résultats apparentés sont obtenus à partir des méthoxy-1 buten-1 ynes-3 *cis* et *trans* (Schéma 2).

SCHEMA 2



Il apparaît donc que la formation du produit "Linéaire" est due à une double complexation intramoléculaire de l'alkyl-cuivre (par la triple liaison et par l'hétéroatome). De plus, il semble que la nature des couples hétéroatome-métal engagés dans cette complexation est variable: dans le premier cas soufre-cuivre, dans le second: oxygène-magnésium. Cette différence sera précisée (v.i.) lors de l'étude de l'influence du solvant. Par opposition à ces structures figées, l'aspect entropique de la libre rotation C-C, défavorable à la complexation, est illustré par le Tableau 2, où la probabilité de double complexation est croissante de haut en bas.

TABLEAU 2

INFLUENCE DE LA STRUCTURE DU SUBSTRAT LORS DE L'ADDITION D'UN ALKYL-CUIVRE SUR UN ALCYNE VRAI METHOXYLE EN β

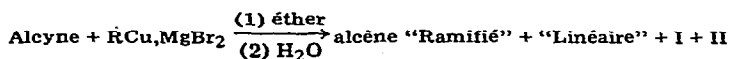
Alcyne + $\text{BuCu, MgBr}_2 \xrightarrow[\text{(2) H}_2\text{O}]{\text{(1) éther}}$ alcène "Ramifié" + "Linéaire" + I + II


Alcyne	T(°C)	Durée (h)	Rdt. (%) "R" + "L"	Proportions (%)		Rdt. (%)	
				"R"	"L"	I	II
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$	-25	20	67	89	11	8	7
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}(\text{OMe})_2$	-30	20	45	30	70	7	10
$\text{HC}\equiv\text{C} \begin{array}{c} \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \text{COMe}^a$	-15	3	54		100	12	indéterminé

^a Réaction effectuée dans un mélange éther/pentane.

TABLEAU 3

INFLUENCE DE L'ENCOMBREMENT STERIQUE LORS DE L'ADDITION D'UN ALKYL-CUIVRE SUR UN ACETAL β ACETYLENIQUE VRAI



Acétal	T(°C)	Durée (h)	Rdt. (%) "R" + "L"	Proportions (%)		Rdt. (%)	
				"R"	"L"	I	II
HC≡CCH ₂ CH(OEt) ₂	-30	20	59	73	27	12	15
HC≡CCH ₂ CH(OMe) ₂	-30	20	45	30	70	7	10
HC≡CCH ₂ CH 	-30	20	64	11	89		3

^a Réaction effectuée dans un mélange éther/pentane.

Un autre facteur influençant le sens de l'addition est l'encombrement stérique au niveau de l'hétéroatome qui peut gêner considérablement toute complexation. Cet effet est illustré par le comportement différent des méthoxy-1 butyne-3 et triméthylsiloxy-1 butyne-3 (voir Tableau 1) où ce dernier ne fournit qu'un seul isomère. Un autre exemple est fourni par les acétals (Tableau 3).

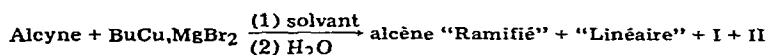
Influence du solvant

Nous avons montré [1] le rôle néfaste d'un solvant polaire sur la préparation des vinyl-cuivres non fonctionnels: les produits de couplage mixte (I) et symétrique (II) sont alors notablement favorisés. Nous observons les mêmes effets ici, outre une influence très marquée sur le sens de l'addition, dans le cas d'une fonction oxygénée en β . Nos résultats sont consignés dans le Tableau 4.

Il est probable qu'un solvant polaire, tel que le THF, provoque une dissociation du complexe alkyl-cuivre, halogénure de magnésium. Dès lors, la complexation entre la fonction oxygénée et le magnésium disparaît et ne peut plus

TABLEAU 4

INFLUENCE DU SOLVANT SUR L'ADDITION D'UN ALKYL-CUIVRE A UN ALCYNE VRAI FONCTIONNEL EN β



Alcyne	T(°C)	Durée (h)	Solvant	Rdt. (%) "R" + "L"	Proportions (%)		Rdt. (%)	
					"R"	"L"	I	II
HC≡CCH ₂ CH(OMe) ₂	-30	20	éther	45	30	70	7	10
	-30	20	THF	47	97	3	8	15
HC≡CCH ₂ CH ₂ SEt	-20	20	éther	89	60	40		
	-30	20	THF	58	58	42	8	5
HC≡CCH ₂ CH ₂ OAc	-25	20	éther	62	97	3	6	
	-30	20	THF	31	100		25	23

induire l'orientation de l'addition, d'où la prépondérance très nette de l'isomère "Ramifié".

Dans le cas d'un thioéther, la complexation du soufre s'exerçant vraisemblablement au niveau de l'atome de cuivre, l'orientation de l'addition n'est pas affectée par le solvant polaire: le rôle des sels de magnésium n'est plus prépondérant.

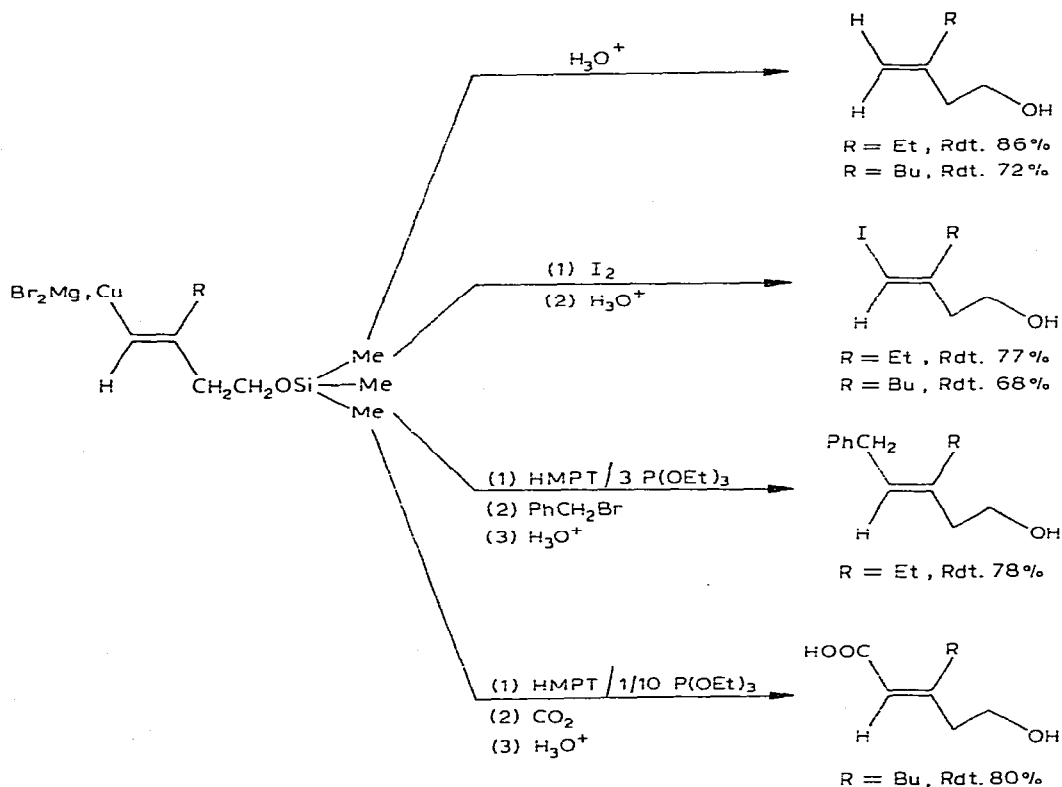
L'adjonction, dans le milieu, d'un solvant non polaire tel que le pentane, défavorise les couplages parasites (I, II) et permet dans certains cas d'améliorer notablement les rendements.

Utilisation des vinyl-cuivres en synthèse

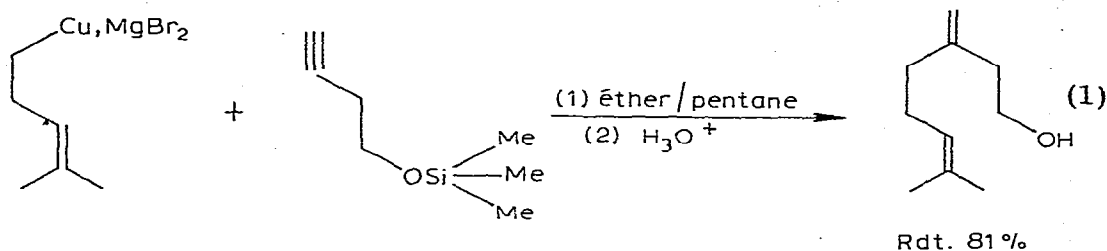
Seules les réactions fournissant un seul isomère ont été étudiées dans un but de synthèse.

Ainsi, à partir du triméthylsiloxy-1 butyne-3, dans un mélange éther/pentane, nous avons accès aux alcools homoallyliques diversement substitués (voir Schéma 3).

SCHEMA 3

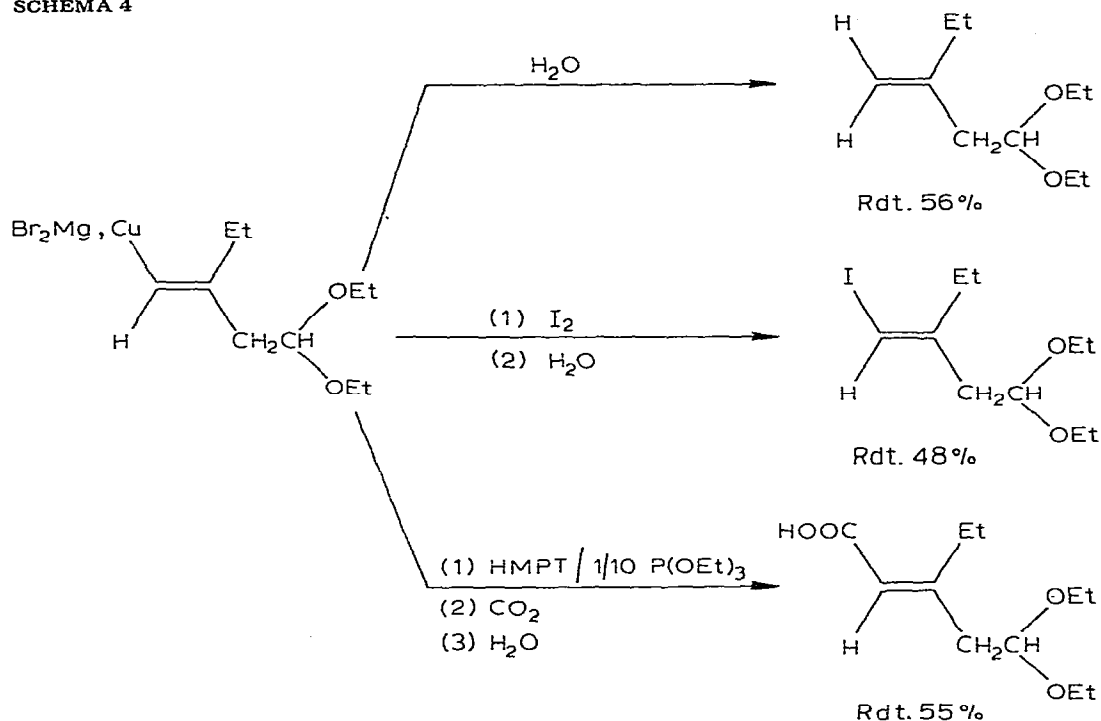


Nous avons ainsi réalisé la synthèse du myrcénol, précurseur du β myrcène selon l'équation 1.



A partir du diéthoxy-1,1 butyne-3, dans le THF, nous avons accès aux acétals β éthyléniques, de structure "Ramifiée" (Schéma 4).

SCHEMA 4



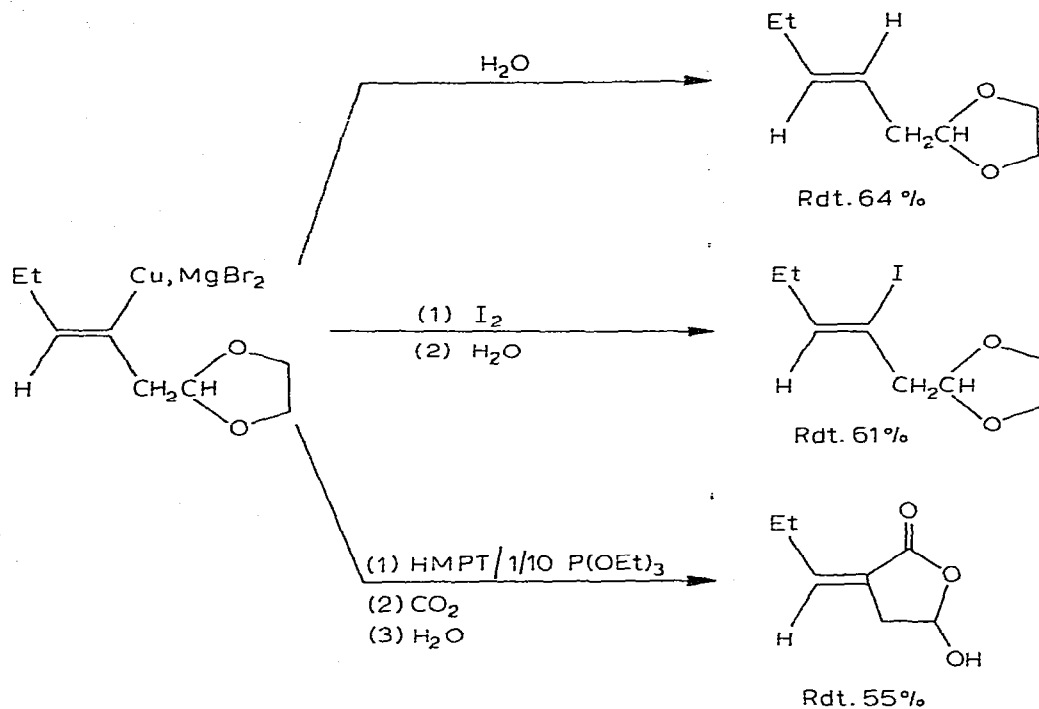
Tandis qu'à partir d'un acétal différent, le (propyne-2 yle)-2 dioxolane-1,3, dans un mélange éther/pentane, nous avons accès aux acétals β éthyléniques de structure "Linéaire", avec 90% de pureté (Schéma 5).

De même, l'éthylthio-1 buten-1 yne-3 *cis*, donne accès à des structures "Linéaires" dans l'éther (Schéma 6).

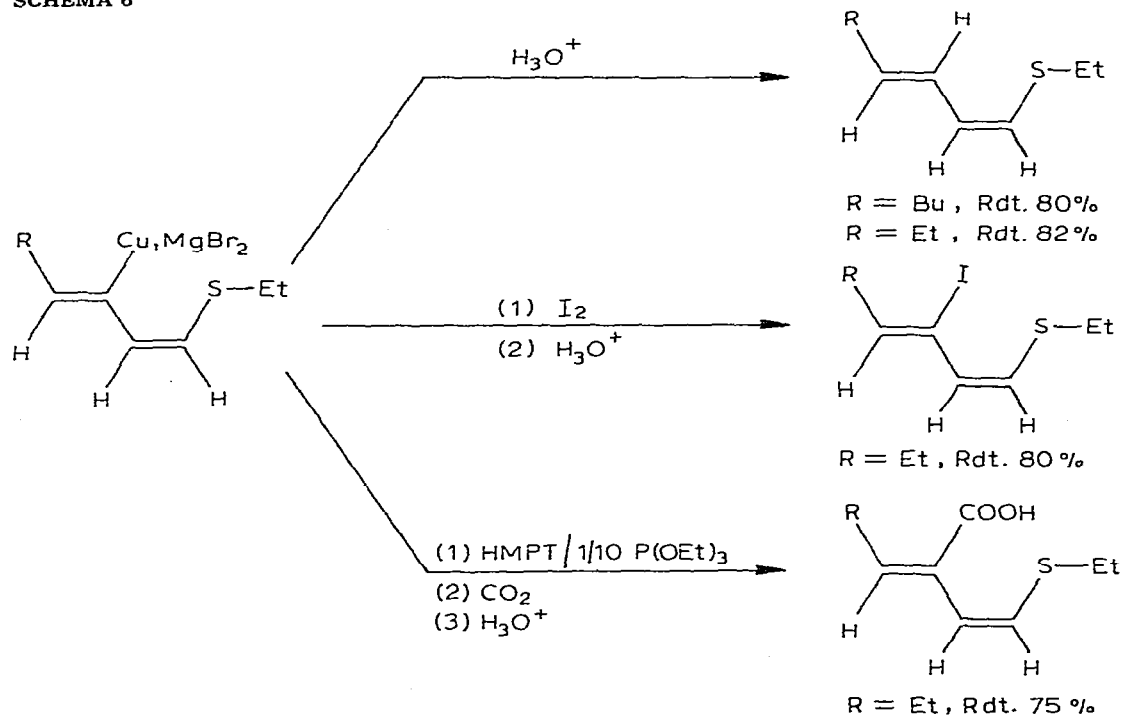
Conclusion

L'addition des alkyl-cuivres sur les alcynes β et γ fonctionnels, se rapproche du cas des alcynes $RC\equiv CH$. Le sens de l'addition est tributaire du type de fonction, de l'encombrement stérique au niveau de l'hétéroatome, et du solvant. Plus ce dernier est polaire, plus les couplages mixtes (I) et symétriques (II) sont favorisés.

SCHEMA 5



SCHEMA 6



L'exemple des acétals et des thioéthers nous a permis de distinguer la complexation soufre—cuivre et oxygène—magnésium.

Enfin, l'utilisation en synthèse des vinyl-cuivres fonctionnels, obtenus stéréospécifiquement dans certains cas, permet l'élaboration de structures d'alcènes β fonctionnels stéréospécifiquement substitués. Il faut noter que les conditions expérimentales sont alors impératives et se différencient parfois nettement de celles établies pour l'addition d'un alkyl-cuivre sur un alcyne vrai non fonctionnel.

Partie expérimentale

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées sur colonne SE 30 10% sur appareil Fractovap Carlo Erba. Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin—Elmer 157 G, les spectres de RMN sur un appareil Jeol MH 100 (les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, réf. TMS, solvant CCl_4 , sauf cas indiqué). Les spectres de masse ont été effectués sur un appareil Varian MAT CH 7.

La proportion des isomères a été déterminée sur le mélange brut, en RMN, par intégration de signaux caractéristiques.

Préparation des vinyl-cuivres

A 55 mmoles de bromure cuivreux dans 50 ml d'éther, sous atmosphère d'azote, on ajoute, à -35°C , 50 mmoles de bromure d'alkylmagnésium (environ 1.5 N). Après agitation pendant 30 min on ajoute, à -40°C , 150 ml de pentane ou de THF selon les cas, puis 50 mmoles d'alcyne dilué dans 50 ml de solvant. On ramène, en 3 h, la température à celle indiquée dans les tableaux et on l'y maintient le temps nécessaire (voir Tableaux 1-4). On hydrolyse à -30°C , filtre, extrait au pentane et sèche sur MgSO_4 .

On indique seulement dans chaque cas la nature du solvant et de l'agent d'hydrolyse.

(1). *Bromo-1 méthylène-4 octane*, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Bu})(\text{CH}_2)_3\text{Br}$. A partir du bromo-1 pentyne-4 (préparé dans le DMSO par action de LiBr sur le tosylate correspondant) dans l'éther. Hydrolyse par HCl 5 N.

Rdt. 18%; Eb. $91^\circ/15\text{mm}$; n_D^{20} 1.4713. (Trouvé: C, 52.85; H, 8.41; Br, 38.86. $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{Br}$ calc.: C, 52.69; H, 8.35; Br, 38.95%.) IR (NaCl) 890 cm^{-1} ($\text{CH}_2=\text{C}\text{<}$). RMN δ 4.74 ppm (s, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}\text{<}$).

(2). *Ethyl-thio-1 méthylène-4 octane (95%)*, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Bu})(\text{CH}_2)_3\text{SEt}$ ("R") et *ethylthio-1 nonène-4 E (5%)*, $\text{BuCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{SEt}$ ("L"). A partir de l'éthylthio-1 pentyne-4 (préparé dans le THF par action de EtSNa sur le bromo-1 pentyne-4) dans l'éther. Hydrolyse par HCl 5 N.

Rdt. 78%; Eb. $69-71^\circ/0.5\text{mm}$. (Trouvé: C, 71.03; H, 11.90; S, 17.14. $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{S}$ calc.: C, 70.89; H, 11.90; S, 17.20%.) IR (NaCl) 890 ("R", $\text{CH}_2=\text{C}\text{<}$), 970 cm^{-1} ("L", $\text{CH}=\text{CH}$). RMN δ 4.68 ("R", s, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}\text{<}$), δ 5.32 ppm ("L", m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$).

(3). *Bromo-1 méthylène-3 heptane (88%)*, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Bu})(\text{CH}_2)_2\text{Br}$ ("R") et *bromo-1 octène-3 E (12%)*, $\text{BuCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{Br}$ ("L"). A partir du bromo-1 butyne-3 (préparé selon [9]) dans l'éther. Hydrolyse par HCl 5 N.

Rdt. 16%; Eb. $74-75^\circ/15\text{mm}$. (Trouvé: C, 50.43; H, 8.01; Br, 41.67. $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Br}$

calc.: C, 50.28; H, 7.91; Br, 41.81%.) IR (NaCl) 890 ("R", $\text{CH}_2=\text{C}\text{<}$) 970 cm^{-1} ("L", $\text{CH}=\text{CH}$). RMN δ 4.82 ("R", s, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}\text{<}$), 5.47 ppm ("L", m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$).

(4). *Ethylthio-1 méthylène-3 heptane* (58%), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Bu})(\text{CH}_2)_2\text{SEt}$ ("R") et *ethylthio-1 octène-3 E* (42%), $\text{BuCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{SEt}$ ("L"). A partir de l'éthylthio-1 butyne-3 (préparé dans le THF par action de EtSNa sur le bromo-1 butyne-3) dans l'éther. Hydrolyse par HCl 5 N.

Rdt. 89%; Eb. 98-101°/15mm. (Trouvé: C, 69.85; H, 11.72; S, 18.51. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{S}$ calc.: C, 69.70; H, 11.70; S, 18.61%.) IR (NaCl) 890 ("R", $\text{CH}_2=\text{C}\text{<}$), 970 cm^{-1} ("L", $\text{CH}=\text{CH}$). RMN δ 4.59 ("R", s, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}\text{<}$), δ 5.25 ppm ("L", m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$).

(5). *N,N diéthylamino-1 méthylène-3 heptane* (43%), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Bu})(\text{CH}_2)_2\text{NEt}_2$ ("R") et *N,N diéthylamino-1 octène-3 E* (57%), $\text{BuCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{NEt}_2$ ("L"). A partir du *N,N*-diéthylamino-1 butyne-3 (préparé selon [9]) dans l'éther. Hydrolyse par NH_4OH dilué.

Rdt. 77%; Eb. 94-96°/15mm. (Trouvé: C, 78.73; H, 13.77; N, 7.58. $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}$ calc.: C, 78.61; H, 13.74; N, 7.64%.) IR (NaCl) 890, ("R", $\text{CH}_2=\text{C}\text{<}$), 970 cm^{-1} ("L", $\text{CH}=\text{CH}$). RMN δ 4.56 ("R", s, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}\text{<}$), δ 5.24 ppm ("L", m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$).

(6). *Acétoxy-1 méthylène-3 heptane* (97%), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Bu})(\text{CH}_2)_2\text{OAc}$ ("R") et *acétoxy-1 octène-3 E* (3%), $\text{BuCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OAc}$ ("L"). A partir de l'acétoxy-1 butyne-3 (préparé selon [10]) dans l'éther. Hydrolyse par NH_4Cl saturé.

Rdt. 63%; Eb. 85-87°/15mm; n_D^{20} 1.4329 ("R"). (Trouvé: C, 70.27; H, 10.63. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ calc.: C, 70.55; H, 10.65%.) IR (NaCl) 1740 (C(=O)O), 890 ("R", $\text{CH}_2=\text{C}\text{<}$) 970 cm^{-1} ("L", $\text{CH}=\text{CH}$). RMN δ 4.63 ("R", s, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}\text{<}$), δ 5.30 ppm ("L", m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$).

(7). *Méthoxy-1 méthylène-3 heptane* (89%), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Bu})(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$ ("R") et *méthoxy-1 octène-3 E* (11%), $\text{BuCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$ ("L"). A partir du méthoxy-1 butyne-3 (préparé selon [9]) dans l'éther. Hydrolyse par HCl 5 N.

Rdt. 67%; Eb. 55-57°/15mm. (Trouvé: C, 76.18; H, 12.75. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ calc.: C, 76.00; H, 12.75%.) IR (NaCl) 1100 (COC), 890 ("R", $\text{CH}_2=\text{C}\text{<}$), 970 cm^{-1} ("L", $\text{CH}=\text{CH}$). RMN δ 4.72 ("R", s, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}\text{<}$), δ 5.40 ppm ("L", m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$).

(8). *Méthylène-3 pentanol-1*, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Et})(\text{CH}_2)_2\text{OH}$. A partir du triméthylsiloxy-1 butyne-3 (préparé dans le THF par action de $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{ONa}$ sur le triméthylchlorosilane) dans un mélange éther/pentane. Hydrolyse par $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{HCl}$ 1 N.

Rdt. 86%; Eb. 50°/15mm; n_D^{20} 1.4414. (Trouvé: C, 72.10; H, 12.05. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ calc.: C, 71.95; H, 12.08%.) IR (NaCl) 1050 (CH_2OH), 3080, 1645, 890 cm^{-1} ($\text{CH}_2=\text{C}\text{<}$). RMN δ 4.75 ppm (s, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}\text{<}$).

(9). *Méthylène-3 heptanol*, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Bu})(\text{CH}_2)_2\text{OH}$. A partir du triméthylsiloxy-1 butyne-3 dans l'éther*. Hydrolyse par $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{HCl}$ 1 N.

Rdt. 72%; Eb. 81°/15mm; n_D^{20} 1.4465. (Trouvé: C, 74.97; H, 12.38. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ calc.: C, 74.94; H, 12.58%.) IR (NaCl) 1050 (CH_2OH), 3080, 1645, 890 cm^{-1} ($\text{CH}_2=\text{C}\text{<}$). RMN δ 4.76 ppm (s, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}\text{<}$).

(10). *Méthyl-7 méthylène-3 octèn-6 ol-1* (*Myrcène-8 ol*), $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}$ -

* Le rendement serait meilleur dans un mélange éther/pentane.

$(\text{CH}_2)_2\text{C} (= \text{CH}_2)(\text{CH}_2)_2\text{OH}$. A partir du triméthylsiloxy-1 butyne dans un mélange éther/pentane. Hydrolyse par $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{HCl}$ 1 N.

Rdt. 81%; Eb. $74^\circ/0.05\text{mm}$; $n_D^{20} = 1.4699$ (Lit. [8] Eb. $83-86^\circ/2-3\text{mm}$; $n_D^{20} = 1.4706$). (Trouvé: C, 77.93; H, 11.72. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ calc.: C, 77.87; H, 11.76%.) IR (NaCl) 1050 (CH_2OH) 3070, 1045, 890 cm^{-1} ($\text{CH}_2=\text{C}$). RMN δ 5.04 (t, 1H, $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}$), δ 4.72 ppm (s, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}$).

(11). *Ethylthio-1 hexadiène-1,3 Z, E*, $\text{CH}_3\overset{\text{a}}{\text{C}}\text{H}_2\overset{\text{b}}{\text{C}}\text{H}=\overset{\text{c}}{\text{C}}\text{H}\overset{\text{d}}{\text{C}}\text{H}=\overset{\text{e}}{\text{C}}\text{H}-\text{SEt}$. A partir de l'éthylthio-1 buten-1 yne-3 Z (préparé selon [9]) dans l'éther. Hydrolyse par HCl 5 N.

Rdt. 82%; Eb $87^\circ/15\text{mm}$; $n_D^{20} 1.5331$. (Trouvé C, 67.47; H, 9.79; S, 22.64. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{S}$ calc.: C, 67.54; H, 9.92; S, 22.54%.) IR (NaCl) 3010, 1640, 1570, 970 cm^{-1} . RMN δ_a 2.12 (q, 2H), δ_b 5.64 (d de t), δ_c 6.29 (d de d de t), δ_d 6.04 (t), δ_e 5.77 ppm (d); (J_{a-b} 6.5, J_{a-c} 1.5, J_{b-c} 14.5, J_{c-d} 10, J_{d-e} 8.5 Hz).

(12). *Ethylthio-1 octadiène-1,3 Z, E*, $n\text{-Pr}\overset{\text{a}}{\text{C}}\text{H}_2\overset{\text{b}}{\text{C}}\text{H}=\overset{\text{c}}{\text{C}}\text{H}\overset{\text{d}}{\text{C}}\text{H}=\overset{\text{e}}{\text{C}}\text{HSEt}$. A partir de l'éthylthio-1 buten-1 yne-3 Z dans l'éther. Hydrolyse par HCl 5N.

Rdt. 80%; Eb. $83^\circ/1.5\text{mm}$; $n_D^{20} 1.5218$. (Trouvé: C, 70.65; H, 10.59; S, 18.93. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S}$ calc.: C, 70.52; H, 10.65; S, 18.83%.) IR (NaCl) 3010, 1640, 1570, 970 cm^{-1} . RMN δ_a 2.08 (q, 2H), δ_b 5.57 (d de t), δ_c 6.26 (d de d de t), δ_d 6.00 (t), δ_e 5.72 ppm (d); (J_{a-b} 7, J_{a-c} 1, J_{b-c} 14, J_{c-d} 10, J_{d-e} 9 Hz).

(13). *Ethylthio-1 méthylène-3 heptène-1 E*, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Bu})\overset{\text{b}}{\text{C}}\text{H}=\overset{\text{c}}{\text{C}}\text{HSEt}$. A partir de l'éthylthio-1 buten-1 yne-3 E (voir à la fin de la partie expérimentale la préparation originale de ce produit) dans un mélange éther/pentane. Hydrolyse par HCl 5 N.

Rdt. 28%; Eb. $58^\circ/0.05\text{mm}$; $n_D^{20} 1.5195$. (Trouvé: C, 70.69; H, 10.70; S, 18.75. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S}$ calc.: C, 70.52; H, 10.65; S, 18.83%.) IR (NaCl) 3080, 3015, 1610, 1570, 935, 875 cm^{-1} . RMN δ_a 4.80 (s, 2H), δ_b 6.02 (d, 1H), δ_c 6.20 ppm (d, 1H); (J_{b-c} 16 Hz).

(14). *Méthoxy-1 octadiène-1,3 Z, E*, $n\text{-Pr}\overset{\text{a}}{\text{C}}\text{H}_2\overset{\text{b}}{\text{C}}\text{H}=\overset{\text{c}}{\text{C}}\text{H}\overset{\text{d}}{\text{C}}\text{H}=\overset{\text{e}}{\text{C}}\text{HOMe}$. A partir du méthoxy-1 buten-1 yne-3 Z (commercial) dans un mélange éther/pentane. Hydrolyse par NH_4Cl saturé.

Rdt. 54%; Eb. $70-73^\circ/15\text{mm}$; $n_D^{20} 1.4740$. (Trouvé: C, 77.25; H, 11.59. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ calc.: C, 77.09; H, 11.50%.) IR (NaCl) 1110 (COC) 1660, 1620, 970 cm^{-1} . RMN δ_a 2.09 (q, 2H) δ_b 5.36 (d de t, 1H), δ_c 6.18 (d de d, 1H), δ_d 4.84 (d de d, 1H), δ_e 5.64 ppm (d, 1H); (J_{a-b} 7, J_{b-c} 16, J_{c-d} 9, J_{d-e} 7 Hz).

(15). *Méthoxy-1 méthylène-3 heptène-1 E**, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Bu})\overset{\text{b}}{\text{C}}\text{H}=\overset{\text{c}}{\text{C}}\text{HOMe}$. A partir du méthoxy-1 buten-1 yne-3 E (préparé selon [9]) dans un mélange éther/pentane. Hydrolyse par NH_4Cl saturé.

Rdt. 25%; Eb. $67-68^\circ/15\text{mm}$. (Trouvé: C, 77.18; H, 11.52. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ calc.: C, 77.09; H, 11.50%.) IR (NaCl) 1110 (COC) 1640, 890 cm^{-1} . RMN δ_a 4.70, 4.62 (s et s, 2H), δ_b 5.40 (d, 1H), δ_c 6.56 ppm (d, 1H); (J_{b-c} 14 Hz).

(16). *Diéthoxy-1,1 méthylène-3 pentane*, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Et})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OEt})_2$. A partir du diéthoxy-1,1 butyne-3 (préparé selon [11]) dans le THF. Hydrolyse par $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{HCl}$ 1 N.

* Produit souillé de 15% de 14, le produit de départ étant lui-même souillé de 15% de méthoxy-1 buten-1 yne-3 Z.

Rdt. 56%; Eb. 65°/15mm; n_D^{20} 1.4229. (Trouvé: C, 70.02; H, 11.78.

$C_{10}H_{20}O_2$ calc.: C, 69.72; H, 11.70). IR (NaCl) 1060-1140 ($\text{CH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$) 3080, 1650, 890 cm^{-1} ($\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$). RMN δ 4.77 ppm (s, 2H, $\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$).

(17). (Méthylène-2' butyl)-2 dioxolane-1,3 (11%), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Et})\text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$] ("R") et (pentèn-2' yl E)-2 dioxolane-1,3 (89%), $\text{EtCH}=\text{CHCH}_2\text{CH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$] ("L").

A partir du (propyn-2' yl)-2 dioxolane (préparé à partir du diéthoxy-1,1 butyne-3 par transacétalisation) dans un mélange éther/pentane. Hydrolyse par $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{HCl}$ 1 N.

Rdt. 64%; Eb. 66-67°/15mm. (Trouvé: C, 67.71; H, 9.90. $C_8H_{14}O_2$ calc.:

C, 67.57; H, 9.92%.) IR (NaCl) 1150 ($\text{CH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$) 3040, 975 ("L", $\text{CH}=\text{CH}$), 890 cm^{-1} ("R", $\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$). RMN δ 4.78 ("R", s, 2H, $\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$), δ 5.45 ppm ("L", m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$).

Iodolyse des vinyl-cuivres

A 50 mmoles de vinyl-cuivre, on ajoute, à -40°C , 50 mmoles d'iode broyé. On laisse le milieu se réchauffer jusqu'à 0°C en 1 h. La décoloration est totale, sauf dans le cas 22. On hydrolyse à -10°C avec 100 ml d'une solution $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{HCl}$ 1 N, extrait au pentane et lave une fois avec une solution de bisulfite de sodium. On sèche sur MgSO_4 et distille.

(18). Ethyl-3 iodo-4 butèn-3 ol-1 E, $\text{ICH}=\text{C}(\text{Et})(\text{CH}_2)_2\text{OH}$. Préparé à partir du vinyl-cuivre 8. Rdt. 77%; Eb. 73°/0.4mm; n_D^{20} 1.5413. IR (NaCl) 1050 ($\text{CH}_2\text{-OH}$) 3060, 1610, 860 cm^{-1} ($\text{C}=\text{CH}$). RMN δ 5.90 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$). m/e 226.

(19). Butyl-3 iodo-4 butèn-3 ol-1 E, $\text{ICH}=\text{C}(\text{Bu})(\text{CH}_2)_2\text{OH}$. Préparé à partir du vinyl-cuivre 9. Rdt. 68%; Eb. 81°/0.01mm. n_D^{20} 1.5175; IR (NaCl) 1050 (CH_2OH) 3050, 1610, 860 cm^{-1} ($\text{CH}=\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$). RMN δ 5.94 (s, 1H, $\text{CH}=\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$). m/e 254.

(20). Diéthoxy-1,1 éthyl-3 iodo-4 butène-3 E, $\text{ICH}=\text{C}(\text{Et})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OEt})_2$. Préparé à partir du vinyl-cuivre 16. Rdt. 48%; Eb. 76°/0.1mm (décomposition partielle); n_D^{20} 1.4932. IR (NaCl) 1060-1130 ($\text{CH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$) 3060, 1615, 850 cm^{-1} ($\text{CH}=\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$). RMN δ 5.97 ppm (s, 1H, $\text{CH}=\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$). m/e 298.

(21). (Ethyl-2' iodo-3' propène-2' E)-2 dioxolane-1,3 (12%), $\text{CHI}=\text{C}(\text{Et})\text{-CH}_2\text{CH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$] ("R") et (iodo-2' pentène-2' E)-2 dioxolane-1,3 (88%), $\text{EtCH}=\text{CICH}_2\text{CH} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$] ("L"). Préparé à partir du vinyl-cuivre 17. Rdt. 61%; Eb. 69-72°/

0.05mm (décomposition partielle). IR (NaCl) 1645, 825 ("L", $\text{CH}=\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$) 1615, 850 cm^{-1} ("R", $\text{CH}=\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$). RMN δ 5.62 ("L", t, 1H, $\text{CH}=\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$) δ 5.99 ppm ("R", s, 1H, $\text{CH}=\text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array}$).

(22). *Ethylthio-1 iodo-3 hexadiène-1,3 Z,E*, $Et\overset{a}{CH}=C\overset{b}{I}CH=C\overset{c}{H}SEt$. Préparé à partir du vinyl-cuivre 11. Rdt. $\approx 80\%$; Eb. $62^\circ/0.05\text{mm}$. RMN δ_a 5.64 (t, 1H), δ_b ou c 5.86 (d, 1H), δ_c ou b 6.16 ppm (d, 1H) (Mesures effectuées sur le produit brut, la distillation entraînant une décomposition violente).

Alkylation des vinyl-cuivres

A 50 mmoles de vinyl-cuivre, on ajoute, à -40°C , 30 g de phosphite de triéthyle et 80 ml de HMPT, puis 50 mmoles de RX. On ramène la température à -10°C en 2 h et on l'y maintient 5 h. On laisse ensuite le milieu se réchauffer jusqu'à la température ambiante. 10 h après, on hydrolyse, à -10°C , avec 100 ml d'HCl 5 N, extrait au pentane, sèche sur $MgSO_4$ et distille.

(23). *Ethyl-3 phényl-5 pentèn-3 ol-1 E*: $PhCH_2CH=C(Et)(CH_2)_2OH$. Préparé à partir du vinyl-cuivre 8 et du bromure de benzyle. Rdt. 78%; Eb. $105^\circ/0.1\text{mm}$; n_D^{20} 1.5300. (Trouvé: C, 82.28; H, 9.58. $C_{13}H_{18}O$ calc.: C, 82.05; H, 9.53%). IR (NaCl) 1050 (CH_2OH) 3080, 3060, 3020, 1605, 840 cm^{-1} . RMN δ 5.30 ppm (t, 1H, $CH=C<$).

Carbonatation des vinyl-cuivres

A 50 mmoles de vinyl-cuivre, on ajoute, à -40°C , 80 ml de HMPT dilué dans 40 ml de THF, puis 5 mmoles de phosphite de triéthyle. On fait barboter CO_2 en excès et on ramène, en 1 h, la température à -15°C ; elle y est maintenue 3 h, puis 3 h à -10°C . On laisse ensuite réchauffer le milieu à la température ambiante pendant 3 h et on hydrolyse, à -10°C , par HCl 1 N. On extrait 5 à 10 fois avec 50 ml d'éther. La phase organique est traitée ensuite par 100 ml d'une solution saturée de Na_2S pendant 10 min. On filtre, recueille la phase aqueuse, et on l'acidifie par HCl 1 N. On extrait 5 fois à l'éther, sèche sur $MgSO_4$ et distille.

(24). *Acide hydroxy-5 butyl-3 pentèn-2 oïque E*: $HOOCCH=C(Bu)(CH_2)_2OH$. Obtenu à partir du vinyl-cuivre 9 préparé dans un mélange éther/pentane. Rdt. 80%; Eb. $145-150^\circ/0.01\text{mm}$; n_D^{20} 1.4887. (Trouvé: C, 62.86; H, 9.46. $C_9H_{16}O_3$ calc.: C, 62.77; H, 9.36%.) IR (NaCl) 1690 ($>C=CHCOOH$), 1640 ($CH=C<$) 1050 cm^{-1} (CH_2OH). RMN (CD_3COCD_3) δ 5.71 ppm (s, 1H, $CH=C<$).

(25). *Acide diéthoxy-5,5 éthyl-3 pentèn-2 oïque E*: $HOOCCH=C(Et)CH_2CH(OEt)_2$. Obtenu à partir du vinyl-cuivre 16. Rdt. 55%; Eb. $135-140^\circ/0.1\text{mm}$ (une décomposition partielle du produit, au cours de la distillation, entraîne la formation de 20% de $HOOCCH=C(Et)CH=CHOEt$ *E,E* et *E,Z*). IR (NaCl) 1690 ($COOH$), 1640 ($-CH=C<$) 1060-1130 cm^{-1} ($CH\begin{matrix} O- \\ | \\ O- \end{matrix}$). RMN δ 5.71 ppm (s, 1H, $CH=C<$).

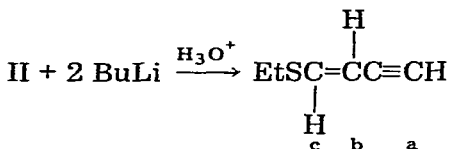
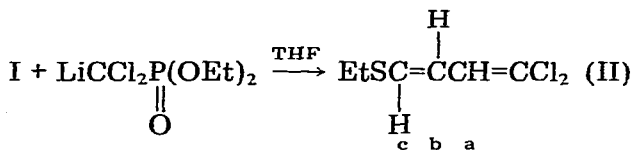
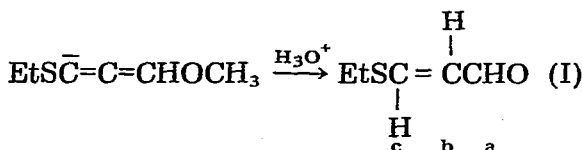
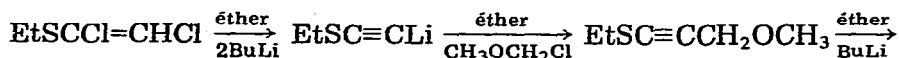
(26). *Hydroxy-5 propylidène-3 Z butyrolactone*: $CH_3\overset{a}{CH_2}\overset{b}{CH}=C\begin{matrix} O \\ || \\ C-O \\ | \\ CH_2-CHOH \\ c \quad d \end{matrix}$

Obtenu à partir du vinyl-cuivre 17. Rdt. 55%; Eb. $112-113^\circ/0.01\text{mm}$; n_D^{20} 1.4852. (Trouvé: C, 59.34; H, 7.15. $C_7H_{10}O_3$ calc.: C, 59.14; H, 7.09%.) IR (NaCl) 1750, 1675 cm^{-1} . RMN δ_a 2.66 (q, 2H), δ_b 6.24 (t de t, 1H), δ_c 3.10 (d de d, 2H), δ_d 5.84 ppm (t, 1H) (J_{a-b} 7.5; J_{b-c} 2; J_{c-d} 4.5 Hz).

(27). *Ethylthio-1 carboxy-3 hexadiène-1,3 Z,E*: $\text{Et}\overset{\text{a}}{\text{C}}\text{H}=\text{C}(\text{COOH})\overset{\text{b}}{\text{C}}\text{H}=\overset{\text{c}}{\text{C}}\text{H}-\text{SEt}$. Obtenu à partir du vinyl-cuivre 11. Rdt. 75%; Eb. 131-132°/0.1mm (au cours de la distillation, le produit s'isomérise; on retrouve 70% d'isomère Z,Z). (Trouvé: C, 58.18; H, 7.69; S, 17.12. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ calc.: C, 58.03; H, 7.58; S, 17.21%.) IR (NaCl) 1690 (COOH) 1640 cm^{-1} ($\text{CH}=\text{C}$). RMN δ_{a} 6.33* (t, 1H), δ_{b} ou δ_{c} 6.27 (d, 1H), δ_{c} ou δ_{b} 6.10 ppm (d, 1H).

Préparation de l'éthylthio-1 butèn-1 yne-3 E

Nous avons préparé ce produit par la séquence réactionnelle suivante.



A 100 mmoles d'éthylthio-dichloro-éthylène (préparé selon [12], avec 70% de rendement grâce à un excès de trichloroéthylène) dans 100 ml d'éther, on ajoute, à 0°C, 200 mmoles de butyllithium dans l'éther. On abandonne le mélange 3 h à la température ambiante, puis on ajoute, à la même température, 100 mmoles d'éther chlorométhylque. 1 h après cette addition, on ajoute, à -10°C, 100 mmoles de butyllithium et on agite 30 min à 0°C. On hydrolyse à -10°C avec 150 ml d'HCl 2 N. On extrait 2 fois à l'éther, sèche sur MgSO_4 et distille. On obtient l'éthylthio-3 acroléine (structure E pure) avec 75% de rendement (calculé à partir de l'éthylthio-dichloroéthylène). Eb. 50°/0.1mm; n_{D}^{20} 1.5593. (Trouvé: C, 51.75; H, 7.03; S, 27.49. $\text{C}_5\text{H}_8\text{OS}$ calc.: C, 51.69; H, 6.94; S, 27.60%.) IR (NaCl) 1665, 1560, 940 cm^{-1} . RMN δ_{a} 9.29 (d, 1H), δ_{b} 6.01 (d de d, 1H), δ_{c} 7.58 (d, 1H) ($J_{\text{a-b}}$ 7.5, $J_{\text{b-c}}$ 15 Hz).

Les 2 étapes suivantes ont été récemment mises au point au laboratoire [13] dans un cadre plus général:

A une solution de 100 mmoles de trichlorométhylphosphonate de diéthyle dans 90 ml d'éther et 70 ml de THF, on ajoute à -100°C, 100 mmoles de butyllithium. On ajoute ensuite 100 mmoles d'éthylthioacroléine à la même température, et on laisse le mélange revenir lentement jusqu'à la température ambiante. Après 1 h, on hydrolyse par H_2SO_4 2 N, à -50°C, on extrait 2 fois au pentane,

* δ_{a} 6.89 pour l'isomère Z,Z.

sèche sur MgSO_4 et distille. On obtient l'éthylthio-1 dichloro-4,4 butadiène-1,3 *E* avec 87% de rendement. Eb. $60^\circ/0.1\text{mm}$; n_D^{20} 1.5853. (Trouvé: C, 39.38; H, 4.27; Cl, 38.75. $\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_2\text{S}$ calc.: C, 39.35; H, 4.40; Cl, 38.72%.) IR (NaCl) 1600, 1550, 935, 905 cm^{-1} . RMN δ_a 6.30 (d, 1H), δ_b 6.02 (d de d, 1H), δ_c 6.34 ppm (d, 1H) (J_{a-b} 8, J_{b-c} 15 Hz).

A un mélange de 70 ml d'éther et de 70 ml de THF, refroidi à -40°C , on ajoute 110 mmoles de butyllithium dans l'éther. On ajoute alors, à -70°C , 50 mmoles d'éthylthio-1 dichloro-4,4 butadiène-1,3 et on laisse le mélange se réchauffer jusqu'à -45°C . On hydrolyse après 30 min par H_2SO_4 2 N, on extrait 2 fois au pentane, sèche sur MgSO_4 et distille. On obtient l'éthylthio-1 butène-1,3 *E*. Rdt. 78%; Eb. $57^\circ/15\text{mm}$; n_D^{20} 1.5476. (Trouvé: C, 64.24; H, 7.23; $\text{C}_6\text{H}_8\text{S}$ calc.: C, 64.23; H, 7.19%.) IR (NaCl) 3290, 2100 ($\text{C}\equiv\text{CH}$) 1565, 920 cm^{-1} ($\text{CH}=\text{CH}$). RMN δ_a 2.76 (d, 1H), δ_b 5.31 (d de d, 1H), δ_c 6.64 ppm (d, 1H) (J_{a-b} 2.5, J_{b-c} 15.5 Hz).

Bibliographie

- 1 J.F. Normant, G. Cahiez, M. Bourgain, C. Chuit et J. Villieras, Bull. Soc. Chim. Fr. (1974) 1656.
- 2 J.F. Normant et M. Bourgain, Tetrahedron Lett., (1971) 2583.
- 3 J.F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit et J. Villieras, J. Organomet. Chem., 77 (1974) 269.
- 4 J.F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit et J. Villieras, J. Organomet. Chem., 77 (1974) 281.
- 5 B. Mauze, C. Nivert et L. Miginiac, J. Organomet. Chem., 44 (1972) 69.
- 6 J.J. Eisch et J.H. Merkle, J. Organomet. Chem., 20 (1969) 27.
- 7 H.G. Richey Jr. et F.W. von Rein, J. Organomet. Chem., 20 (1969) 32.
- 8 H.C. Brown, K.P. Singh et B.J. Garner J. Organomet. Chem., 1 (1963) 2.
- 9 L. Brandsma, Preparative acetylenic Chemistry, Elsevier 1971.
- 10 J.F. Normant, J.P. Foulon et H. Deshayes, C.R. Acad. Sc. Paris, Sér. C, 269 (1969) 1325.
- 11 L. Miginiac, Ann. Chimie, 13 (1961) 1071.
- 12 J.F. Normant, Bull. Soc. Chim. Fr., (1963) 1876.
- 13 J.F. Normant, J. Villieras et P. Perriot, soumis pour publication.