

Preliminary communication

ADDITION D'ORGANOCUIVREUX SUR DES DIENES CONJUGUES

J. NORMANT, G. CAHIEZ et J. VILLIERAS

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

(Reçu le 24 avril 1975)

Summary

Tertiary and secondary alkylcopper reagents add to conjugated dienes to give allylic organocopper derivatives.

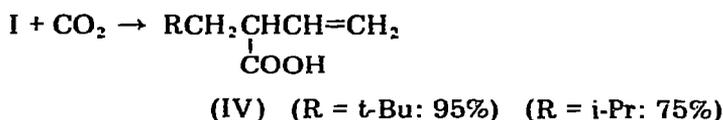
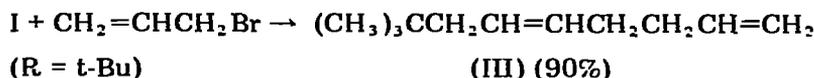
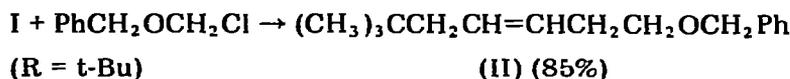
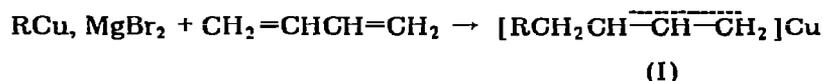
Seule l'addition d'organomagnésiens benzyliques [1] ou allyliques [2] sur le butadiène a été décrite: dans le premier cas elle est réalisée à 50°C et mène à un adduct 1-3; dans le deuxième, des cyclisations ultérieures peuvent avoir lieu. Les organolithiens tertiaires et secondaires [3-5] s'additionnent et sont à l'origine d'une polymérisation anionique; néanmoins, les produits de monoaddition du *ter*butyl- et de l'*isopropyl*-lithium sur le butadiène 1-3 ont été caractérisés, et leur structure allylique décrite [6-8]. Le bis(*neopentylallyl*magnésium) possède une structure dynamique [9].

Nous avons observé que le *ter*butyl- et l'*isopropyl*-cuivre (qui se décomposent respectivement vers -65 et -50°C) peuvent être portés à -15°C en présence de butadiène 1-3: à cette température une addition presque quantitative a lieu. Au contraire, les alkylcuivres primaires, plus stables, ne donnent pas la réaction.

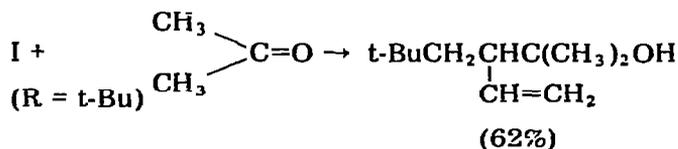
La nature du solvant est fondamentale: l'organocuivreux est préparé dans le THF et additionné de HMPT avant l'introduction du diène. Dans l'éther, le rendement est nul. L'organocuprate $R_2CuMgBr$ [9] formé par action d'un demi équivalent de bromure cuivreux sur l'organomagnésien puis opposé à un excès de diène permet d'additionner les deux restes alkyle engagés. Toutefois la réaction ne peut être réalisée avec une quantité catalytique de Cu^I . L'addition 1-4 d'organocuivreux ou cuprates lithiens sur des esters diéniques conjugués a été décrite [10] mais la présence d'un groupe électroattracteur ne permet pas de la comparer à la réaction que nous décrivons ici.

Il faut noter que l'allylcuivre formé ne s'additionne pas sur un excès (3/1) de diène et qu'aucune polymérisation n'a lieu dans nos conditions. Par ailleurs, nous n'avons pu détecter de produit résultant d'une addition de HCu formé éventuellement par β -élimination à partir du *ter*butylcuivre.

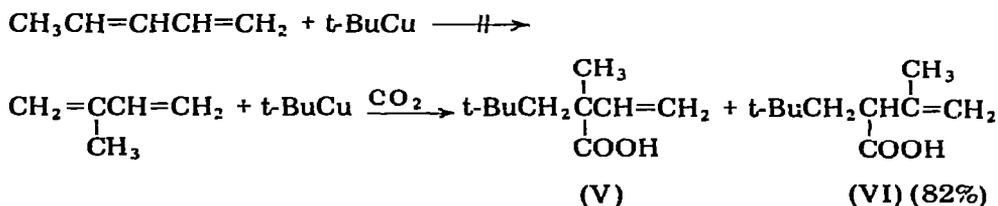
Avec ce dernier réactif, l'hydrolyse fournit un mélange d'hydrocarbures C_8H_{16} et la thermolyse ($0^\circ C$) un mélange (60%) de composés $C_{16}H_{30}$ correspondant respectivement à la protonation et au doublement de l'allylcuivre intermédiaire I sur les deux pôles 1 et 3. L'isolement des isomères correspondants présentant quelque difficulté, nous rapportons ici les résultats plus simples de l'alkylation et de la carbonatation:



II et III sont obtenus respectivement sous forme de mélanges *E+Z* en proportions 60/40 et 50/50 (CPV, colonne capillaire) mais seule l'alkylation du pôle primaire est observée. Au contraire, la carbonatation a lieu exclusivement sur le pôle secondaire. De plus, l'allylcuivre se condense sur un dérivé carbonylé contrairement aux organocuivreux saturés, vinyliques ou acétyléniques (un comportement analogue a été signalé pour les alkylthio-1 allylcuivres [11]). Nous avons vérifié que les allylcuivres préparés soit par addition, soit par échange entre un Grignard allylique et un sel cuivreux (cas du crotylcuivre) présentent le même aspect: solution verte (l'allylcuivre est par contre insoluble dans l'éther); par ailleurs, ils réagissent de façon analogue vis à vis de l'anhydride carbonique [12].



La substitution du substrat diénique a un effet très marqué: le terbutylcuivre ne s'additionne pas sur le pentadiène 1-3 (qu'il soit *E* ou *Z*) alors qu'un groupe méthyle en C_2 (isoprène) permet la réaction:



L'attaque a lieu en C_1 plutôt qu'en C_3 , et est suivie de la carbonatation du pôle le

plus substitué exclusivement ($V/VI = 2/1$). Il faut rappeler que des organomagnésiens allyliques ont pu être condensés sur l'isoprène en solvant non basique, et l'alkylent exclusivement en C_4 [13].

Nous poursuivons cette étude afin de préciser l'influence des solvants, la régiosélectivité de l'addition, l'influence de fonctions portées par le substrat diénique et la nature de l'organocuvreux allylique intermédiaire.

Nous remercions le Centre National de la Recherche Scientifique et la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique pour leur aide financière.

Bibliographie

- 1 H. Lehmkuhl, D. Reinehr, J. Brandt et G. Schroth, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) 39.
- 2 H. Lehmkuhl et D. Reinehr, *J. Organometal. Chem.*, 34 (1972) 1.
- 3 F. Schue, D.J. Worsfold et S. Bywater, *Polym. Lett.*, 7 (1969) 821.
- 4 F.E. Naylor, H.L. Hsieh et J.C. Randall, *Macromol.*, 3 (1970) 509.
- 5 M. Morton, R.D. Sanderson et R. Sakata, *Polym. Lett.*, 9 (1971) 61.
- 6 W.H. Glaze et P.C. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1969) 1434.
- 7 F. Schue et S. Bywater, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 271.
- 8 W.H. Glaze, J.E. Haninack, M.L. Moore et J. Chandhuri, *J. Organometal. Chem.*, 44 (1972) 39.
- 9 J. Villieras, J.R. Dismar et J.F. Normant, *J. Organometal. Chem.*, 81 (1974) 281.
- 10 E.J. Corey et R.H.K. Chen, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 1611.
- 11 K. Oshima, H. Yamamoto et H. Nozaki, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7928.
- 12 G. Cahiez, D. Bernard et J. Normant, *J. Organometal. Chem.*, sous presse.
- 13 H. Lehmkuhl, *Conf. Chem. Soc. Meet.*, York, Avril 1975.