

Preliminary communication

Nouvelle méthode d'obtention sélective d'alcènes trisubstitués

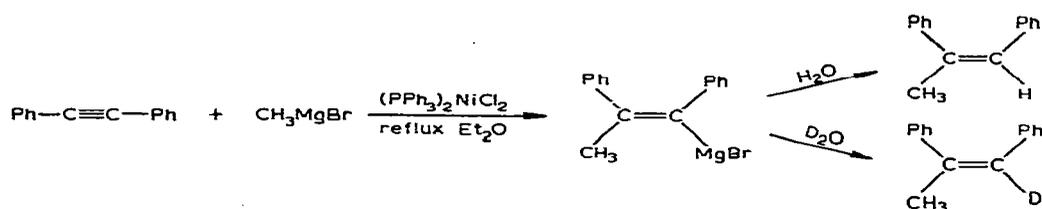
JEAN-GEORGES DUBOUDIN et BERNARD JOUSSEAUME

Laboratoire de Chimie Organique, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33 Talence (France)

(Reçu le 25 juillet 1972)

Les organomagnésiens ne s'additionnent pas en général sur les alcynes disubstitués. Cependant, il a été récemment montré que l'utilisation de catalyseurs complexes des métaux de transition^{1,2} favorise ce type d'addition. Ainsi, l'action du bromure de méthylmagnésium sur le diphenylacétylène, en présence de bromo tris(triphénylphosphine)-rhodium (I), conduit, parmi d'autres composés, à l'obtention de *cis* et *trans* α -méthylstilbènes. Mais, par contre, en présence de complexes du palladium (II) (L_2PdCl_2 , $L =$ benzonitrile ou norbornadiène), l' α,α' -diméthylstilbène, (*cis* et *trans*) est principalement obtenu.

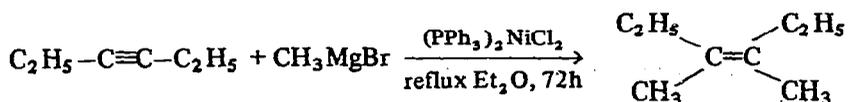
Nous avons, pour notre part, constaté qu'en présence de dichloro bis(triphénylphosphine)nickel, le bromure de méthylmagnésium en solution étherée, réagit suivant une *cis* addition avec le diphenylacétylène pour conduire, après hydrolyse, avec un très bon rendement, au *cis* α -méthylstilbène:



La réaction est effectuée au reflux de l'éther durant 30 heures, en utilisant les concentrations molaires alcyne/magnésien/catalyseur: 0.1M/0.2M/0.01M.

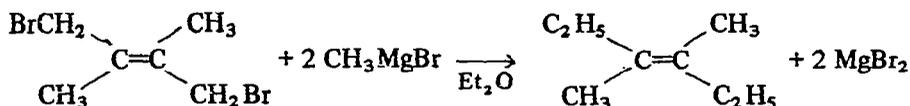
Les organomagnésiens réducteurs (type $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$) s'additionnent également au diphenylacétylène (Rdt. \approx 30%) mais conduisent également à une fraction importante de produits de réduction: *cis* et *trans* stilbènes.

Le bromure de méthylmagnésium réagit différemment avec l'hexyne-3:



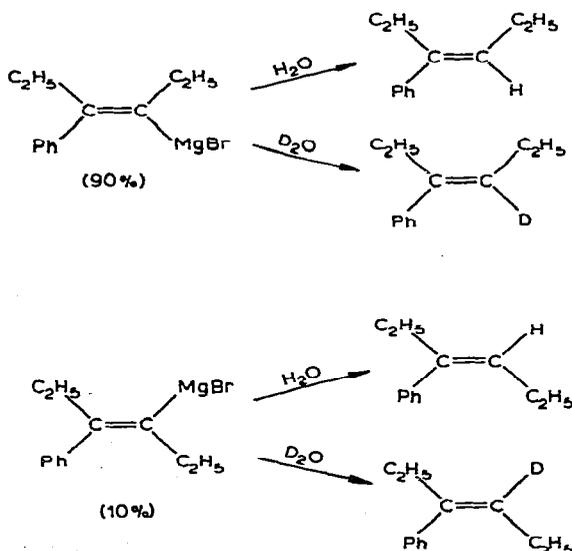
En utilisant un rapport molaire alcyne/magnésien/catalyseur identique au précédent, le diméthyl-3,4 hexène-3 est obtenu avec un rendement de 10% par rapport à l'alcyne.

La configuration de composé a été établie en spectrographie Raman par comparaison avec le spectre de l'isomère (E)^{*}, obtenu par la réaction suivante:



Le dibromo-1,4 diméthyl-2,3 butène-2 est obtenu par action du brome sur le diméthyl-2,3 butadiène⁴. On observe en spectrographie Raman la vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ à 1665 cm^{-1} pour le diméthyl-3,4 hexène-3 (Z) et 1672 cm^{-1} pour l'isomère (E).

L'alkylation de l'hexyne-3 avec le bromure de phénylmagnésium en présence de dichloro bis(triphénylphosphine)nickel, intervient avec un rendement de 30% par rapport à l'alcyne après 100 h au reflux de l'éther, en donnant les composés suivants:



* (E) et (Z), symboles utilisés pour désigner la configuration des alcènes³.

Les phényl-3 hexènes-3 (Z) et (E) ont été isolés, et caractérisés par spectrométrie RMN, en solution dans CCl_4 (isomère (E), $\delta(\text{H})$ 5.56 ppm; isomère (Z), $\delta(\text{H})$ 5.38 ppm) et chromatographie en phase vapeur (colonne Apiezon L à 10% sur Chromosorb W; temps de rétention de l'isomère (E) supérieur à celui de l'isomère (Z)).

Dans tous les cas, nous observons des réactions sélectives d'addition sur l'acétylénique (principalement *cis* addition), ce qui montre l'intérêt de ces réactions pour les préparations d'alcènes, tri- et tétrasubstitués.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Michman et M. Balog, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) 395.
- 2 N. Garty et M. Michman, *J. Organometal. Chem.*, 36 (1972) 391.
- 3 E.L. Eliel, *Elements of Stereochemistry*, Wiley, New-York, 1969.
- 4 O.J. Sweeting et J.R. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68 (1946) 1057.

J. Organometal. Chem., 44 (1972)