

## ACTION DES ORGANOMAGNESIENS SUR LES ETHERS-OXYDES PROPARGYLIQUES EN PRESENCE DE BROMURE CUIVREUX: SYNTHÈSE DE CARBURES ALLENIQUES

JEAN-LOUIS MOREAU et MARCEL GAUDEMAR

Université P. et M. Curie, Laboratoire de Synthèse Organométallique, 11, Quai Saint-Bernard, Bâtiment F, 75230-Paris Cedex 05 (France)

(Reçu le 28 septembre 1975)

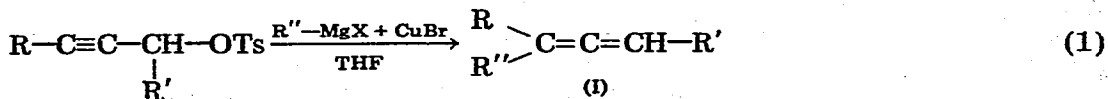
### Summary

Grignard reagents react, in ether and at room temperature, with propargylic ethers, to give allenic hydrocarbons with reasonable yields. The reactions require catalytic amounts of copper(I) bromide.

### Résumé

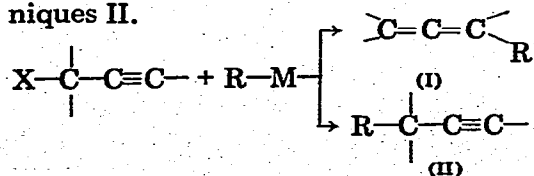
Les réactifs de Grignard réagissent, dans l'éther et à température ambiante, avec les éthers-oxydes propargyliques, en présence de quantités catalytiques de bromure cuivreux, pour donner des carbures alléniques avec des rendements convenables.

La publication récente [1] d'une méthode de synthèse des carbures alléniques I suivant l'équation 1 nous incite à publier, dès maintenant, nos résultats relatifs



à la préparation des composés I, selon un procédé voisin.

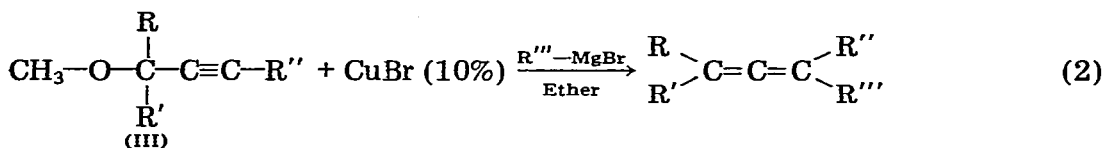
Il est bien connu que l'action des réactifs organométalliques R—M sur les composés propargyliques, possédant un groupement X adéquat, constitue une méthode usuelle de préparation des composés alléniques I (réaction  $S_N2'$ ), Malheureusement, ces derniers sont souvent accompagnés de leurs isomères acétyléniques II.



Il en est ainsi de l'action des réactifs de Grignard sur le bromure de propargyle [2-4] et des cuprolithiens sur les chlorures propargyliques tertiaires [5]; dans ce dernier cas, les composés alléniques sont obtenus purs. Il en est de même de l'action des organomagnésiens [6] ou des cuprolithiens [7-9] sur les alcools ou les acétates propargyliques.

Nous pouvons également rappeler que les réactifs de Grignard, opposés aux dérivés du butyne-2 diol-1,4, conduisent à des composés alléniques fonctionnels: c'est le cas du dibromo-1,4 butyne-2 [10], du chloro-4 butyne-2 ol-1 [11], des dialcoxy-1,4 butyne-2 [12], des alcoxy-1 amino-4 butyne-2 [13,14] et des diamino-1,4 butyne-2 [15]; mais, le plus souvent, ces réactions ne sont pas univoques et des mélanges sont obtenus. Enfin, récemment, Claesson et coll. [16] ont fait réagir l'iodure de méthylmagnésium en présence de quantités catalytiques d'iodure cuivreux sur quelques dérivés mono *O*-alcoylés du butyne-2 diol-1,4 et du butyne-3 diol-1,5, diversement substitués; ils obtiennent ainsi respectivement des alcools  $\alpha$ -alléniques et  $\beta$ -alléniques mais généralement, ces composés ne sont pas isolés purs.

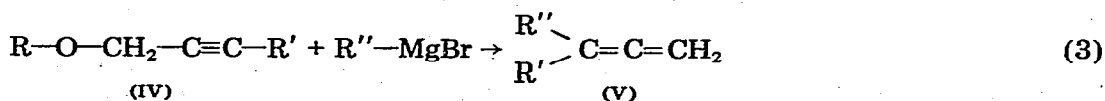
La méthode de synthèse que nous décrivons ici réside dans le choix du groupement partant X; elle permet d'obtenir, avec de bons rendements, les carbures alléniques les plus variés. Cette méthode (éq. 2) consiste à opposer, dans l'éther à température ambiante, les organomagnésiens aux éthers-oxydes III en présence d'une quantité catalytique (10%) de bromure cuivreux.



Ce résultat illustre bien l'importance qu'ont récemment pris les métaux de transition en synthèse organique [16-22].

Nous isolons, dans tous les cas, uniquement le carbure allénique, alors que la méthode de Brandsma et coll. [1] nécessite l'emploi d'une quantité équimolaire de bromure cuivreux (sauf si  $\text{R}''' = t\text{-C}_4\text{H}_9$ ), pour le même résultat. De plus, nous utilisons l'éther à la place du THF.

Les éthers-oxydes que nous avons employés ont déjà été soumis à l'action d'organométalliques: alors que le butyllithium permet la métallation des composés IV [23-26], que les organozinciques issus des méthylbromomalonate d'éthyle et méthylbromocyanacétate d'éthyle s'additionnent sur la triple liaison [27,28], les réactifs de Grignard conduisent aux carbures alléniques- $\gamma,\gamma$  disubstitués V [29,30] (l'éq. 3); cette réaction est donc analogue à la nôtre. Cependant,



elle est effectuée en l'absence des sels cuivreux et elle nécessite 7 h de chauffage à 100, 105°C; les rendements sont compris entre 40 et 60%. Enfin, plus récemment, J.F. Normant et coll. [31] ont obtenu le butylallène en faisant réagir le butylcuivre sur l'oxyde de méthyle et de propargyle.

## Résultats expérimentaux

Ils sont rassemblés dans le Tableau 1. A ce sujet, nous ferons quelques remarques:

Le rendement peut être parfois sensiblement amélioré si le milieu réactionnel est maintenu pendant 3 h au reflux de l'éther (conditions *a* du Tableau 1, voir composés XIV et XXVII); par contre, la prolongation du reflux ne semble pas avoir une grande incidence.

Les rendements sont particulièrement bons lorsque  $R'' = H$  ou  $CH_3$ , un peu moins bons lorsque  $R'' = C_2H_5$ , et dans les autres cas ils sont moyens; ceci résulte vraisemblablement de l'encombrement stérique créé par ce groupe  $R''$ . La possibilité de permuter l'ordre d'introduction des groupes alcoyles  $R''$  et  $R'''$  permet de remédier, dans une certaine mesure, à cet inconvénient (voir notamment le composé XV).

En ce qui concerne le mécanisme de cette réaction, il ne nous est pas possible, pour le moment, d'opter entre la *syn* addition suivie d'une élimination démon-

TABLEAU 1  
RESULTATS EXPERIMENTAUX SUIVANT L'EQUATION 2

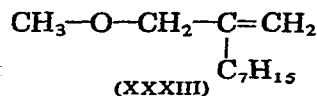
Conditions opératoires: 1 à 2 h à 20–25°C

No	R	R'	R''	R'''	Rdt. (%)
VI	H	H	H	iso-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	80
VII	H	H	H	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	70
VIII	H	H	H	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	78
IX	H	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	65
X	H	H	CH <sub>3</sub>	iso-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	85
XI	H	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	81
XII	H	H	CH <sub>3</sub>	cyclo-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	23
XIII	H	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	82
XIV	H	H	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	10, 39 <sup>a</sup> , 45 <sup>b</sup> , 56 <sup>c</sup>
XVa	H	H	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	44 <sup>a</sup>
XVb	H	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	84, 52 <sup>d</sup> , 26 <sup>e</sup>
XVI	H	H	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	48, 60 <sup>a</sup>
XVII	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	54, 50 <sup>a</sup>
XVIII	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	81
	H	H	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70
XIX	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	78
XX	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	88
XXI	H	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	83
XXII	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	85
XXIII	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	75
XXIV	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	73
XXV	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	iso-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	45
XXVI	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	43
XXVII	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	20, 46 <sup>a</sup>
XXVIII	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	63
XXIX	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	iso-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	73
XXX	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	47
XXXI	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	52
XXXII	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	94

<sup>a</sup> 0.1 équivalent CuBr et 3 h au reflux de l'éther. <sup>b</sup> 0.5 équivalent CuBr et 3 h au reflux de l'éther. <sup>c</sup> 0.1 équivalent CuBr et 24 h au reflux de l'éther. <sup>d</sup> 0.1 équivalent CuBr et 20 h entre -30 et -40°C. <sup>e</sup> 0.1 équivalent CuBr et 18 h entre -50 et -60°C.

trée par J.F. Normant [31], le passage par un "intermédiaire du cuivre III", mis en évidence par Brandsma et coll. [1] et, enfin, une substitution directe avec transposition.

Notons, enfin, que le remplacement de l'éther par le THF dans la synthèse du composé, VII fournit, à côté de ce dernier (rdt. 35%), l'éther-oxyde XXXIII en quantités non négligeables (rdt. 10%); ce dernier résulte de l'addition de l'organo-métallique sur la triple liaison.



En conclusion, par sa facilité de mise en oeuvre, notre synthèse constitue un procédé de choix pour obtenir les carbures alléniques les plus variés avec des rendements convenables.

### Partie expérimentale

#### Préparation des éthers propargyliques

La préparation se fait en deux étapes selon le procédé utilisé dans notre laboratoire [34].

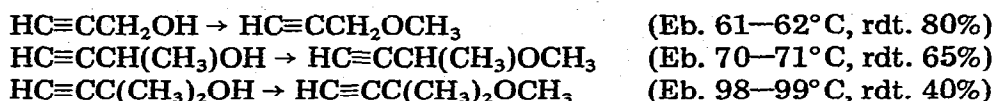
TABLEAU 2

CONSTANTES PHYSIQUES DES CARBURES ALLENIQUES

No	Eb. (°C/mmHg)	$d_4^{22}$	$n_D^{22}$	IR $\alpha$ (cm $^{-1}$ )
VI	52/61	0.774	1.4325	3056, 1957, 862, 842
VII	67-68/12	0.771	1.4388	3055, 1957, 863, 842
VIII	84-85/13	0.773	1.4443	3054, 1957, 864, 842
IX	70/14	0.962	1.5778	1943, 866, 853
X	38/10	0.760	1.4377	3045, 1961, 846
XI	73-74/11	0.789	1.4418	3045, 1961, 845
XII	63/11	0.824	1.4830	3043, 1957, 843
XIII	76-78/11	0.969	1.5728	1943, 853
XIV	43/10	0.758	1.4430	3044, 1962, 845
XV	94-95/12	0.785	1.4503	3045, 1961, 845
XVI	56/11	0.773	1.4454	3043, 1957, 844
XVII	92/10	0.782	1.4512	3044, 1957, 845
XVIII	108/12	0.787	1.4530	3045, 1958, 846
XIX	95-96/11	0.934	1.5615	1941, 852
XX	80/11	0.772	1.4560	1964, 870
XXI	94/11	0.779	1.4528	1965, 872
XXII	88/11	0.776	1.4517	1966
XXIII	105-106/12	0.781	1.4532	1966
XXIV	90-92/11	0.941	1.5633	1953
XXV	65/12	0.767	1.4460	1962
XXVI	104-105/10	0.784	1.4515	1961
XXVII	115-116/11	0.787	1.4534	1962
XXVIII	108-109/12	0.930	1.5581	1944
XXIX	59-60/12	0.769	1.4463	1970 <sup>b</sup>
XXX	98-99/11	0.777	1.4520	1970 <sup>b</sup>
XXXI	113/11	0.782	1.4537	1970 <sup>b</sup>
XXXII	104-105/11	0.910	1.5582	1954

<sup>a</sup> Absorptions IR caractéristique de l'enchaînement allénique [32,33]. Lorsque le carbure possède un =CH<sub>2</sub> terminah, on observe une légère absorption vers 1690 cm $^{-1}$  dû à 2 $\nu$ (=CH<sub>2</sub>) [32].

<sup>b</sup> Absorption très faible.

(1) Alcoylation des alcools  $\alpha$ -acétyléniques vrais:

## (2) Alcoylation dans l'ammoniac liquide des produits obtenus.

*Synthèse des carbures alléniques*

L'organomagnésien (0.12 mol) en solution dans l'éther (100 ml) est ajouté en 5 min environ, sous atmosphère d'azote, à un mélange de 0.1 mol d'éther-oxyde propargylique et 0.01 mol de bromure cuivreux dans 100 ml d'éther anhydre; la température est maintenue vers 20, 25°C et le milieu réactionnel est ensuite agité durant 1 à 2 h à température ambiante. L'hydrolyse est effectuée à l'aide de 100 ml d'une solution glacée saturée en  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; l'extraction est faite à l'éther. Les phases éthérées sont réunies et séchées sur carbonate de potassium. Après élimination du solvant, la distillation fournit le carbure allénique.

L'identité des produits isolés est confirmée par analyse carbone—hydrogène et par les spectrographies IR et de RMN. De plus, la spectrographie Raman ne laisse apparaître aucun pic dans les régions acétyléniques. Le Tableau 2 rassemble quelques constantes physiques relatives aux carbures alléniques.

**Bibliographie**

- 1 P. Vermeer, J. Meijer et L. Brandsma, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 94 (1975) 112.
- 2 M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, 1 (1956) 161.
- 3 F. Serratosa, *Tetrahedron Lett.*, (1964) 895.
- 4 L. Brandsma et J.F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 86 (1967) 734.
- 5 M. Kalli, P.D. Landor et S.R. Landor, *J. Chem. Soc., Perkin I*, (1973) 1347.
- 6 M.L. Roumestant et J. Gore, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 591.
- 7 P. Roña et P. Crabbe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 4733.
- 8 P. Rona et P. Crabbe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3289.
- 9 L.A. van Dijk, B.J. Lankwerden, J.G.C.M. Vermeer et A.J.M. Weber, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 90 (1971) 801.
- 10 N. Lumbroso-Bader, E. Michel et C. Troyanowsky, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 189.
- 11 S. Gelin, R. Gelin et M. Albrand, *C.R. Acad. Sci., Sér. C*, 264 (1967) 1183.
- 12 G.M. Mkryan, S.M. Gasparyan, E.A. Avetisyan et Sh.L. Mndzhoyan, *Zh. Org. Khim.*, 3 (1967) 808.
- 13 G.W. Mkryan, S.M. Gasparyan et N.K. Melkonyan, *Zh. Org. Khim.*, 7 (1971) 27.
- 14 R. Mornet et L. Gouin, *J. Organometal. Chem.*, 86 (1975) 57.
- 15 R. Mornet et L. Gouin, *J. Organometal. Chem.*, 86 (1975) 297.
- 16 A. Claesson, I. Tämnefors et L.I. Olsson, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 1509.
- 17 H. Felkin et G. Swiercewski, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 1433.
- 18 R.J.P. Corriu, J.P.R. Massé et B. Meunier, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) 73.
- 19 E. Colomer et R.J.P. Corriu, *J. Organometal. Chem.*, 82 (1974) 367.
- 20 J.G. Duboudin et B. Jousseume, *C.R. Acad. Sci., Sér. C*, 276 (1973) 1421.
- 21 B. Jousseume et J.G. Duboudin, *J. Organometal. Chem.*, 91 (1975) C1.
- 22 J. Meijer et P. Vermeer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 93 (1974) 183.
- 23 R. Mantione et A. Alves, *C.R. Acad. Sci., Sér. C*, 268 (1969) 997.
- 24 Y. Leroux et R. Mantione, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) 295.
- 25 F. Mercier, R. Epsztein et S. Holand, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1972) 690.
- 26 E.J. Corey et S. Terashima, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 1815.
- 27 M.T. Bertrand, G. Courtois et L. Miginiac, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 1945.
- 28 M.T. Bertrand, G. Courtois et L. Miginiac, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 3147.
- 29 G.M. Mkryan, Sh. L. Mndzhoyan et S.M. Gasparyan, *Arm. Khim. Zh.*, 19 (1966) 37.
- 30 G.M. Mkryan, S.M. Gasparyan, E.A. Avetisyan et Sh.L. Mndzhoyan, *Arm. Khim. Zh.*, 21 (1968) 124.
- 31 J.F. Normant, A. Alexakis et J. Villieras, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) C99.
- 32 J.H. Wotiz et D.E. Mancuso, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 207.

- 33 J. Chouteau, G. Davidovics, M. Bertrand, J. Legras, J. Figarella et M. Santelli, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 2562.
- 34 R. Couffignal, M. Gaudemar et P. Perriot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 3909.