

ADDITION DE DERIVES ORGANOCUIVREUX SUR DES ENYNES CONJUGUES

F. SCOTT, G. CAHIEZ, J.F. NORMANT et J. VILLIERAS

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

(Reçu le 9 juillet 1977)

Summary

A comparative study of the reactivity of various organocopper(I) reagents towards vinylacetylene is described and regioselective *syn*-addition is observed. This regioselectivity is modified when the substrate contains an alkoxy group.

Résumé

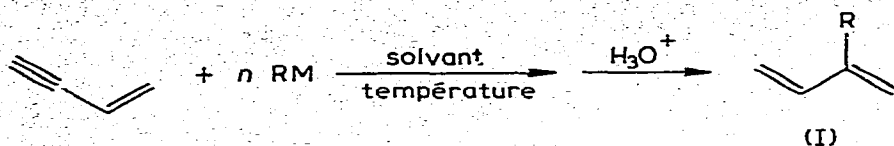
Une étude comparée de la réactivité de composés organocuvireux à l'égard du vinylacétylène est décrite. Une *syn* addition régiosélective sur la triple liaison est observée. La présence de fonction étheroxyde sur le substrat modifie la régiosélectivité.

Une récente publication relative à l'addition de dérivés du cuivre(I) aux énynes conjugués nous amène à faire part de nos résultats dans ce domaine [1].

Nous avons utilisé comme substrat le vinylacétylène préparé selon réf. 2 et comparé l'addition de dérivés organocuvireux, homo- et hétérocuprates. Nous avons déjà montré que les organocuvireux et homocuprates s'additionnent sur des diènes conjugués [3]; les organocuvireux issus d'organomagnésiens s'additionnant par ailleurs dans l'éther aux alcynes vrais [4], et les homocuprates magnésiens de même dans le THF [5]. Nos résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

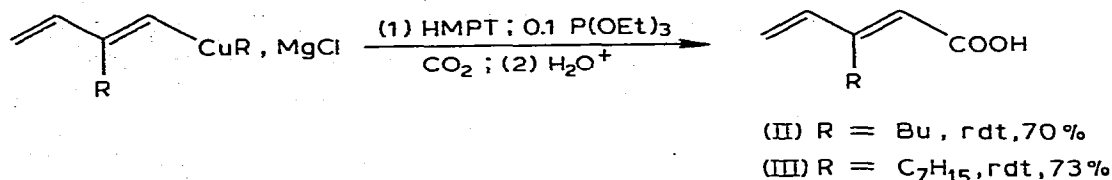
Les meilleures conditions correspondent à l'emploi de l'homocuprate symétrique dans le THF comme l'ont signalé Westmije et coll. [1], les adjuvants phosphite, thioéther, apportent peu d'amélioration. Il faut noter qu'un seul des deux groupes alkyle est alors introduit et l'emploi d'alkylhétérocuprate (RCuO-t-Bu, RCuSPhMgCl) n'améliore pas le rendement. Les produits obtenus correspondent dans tous les cas à une *syn* addition régiosélective sur la triple liaison à l'exclusion d'une addition 1,4. Le cuprate vinylique obtenu peut être hydrolysé ou carbonaté facilement selon [6]:

TABLEAU I



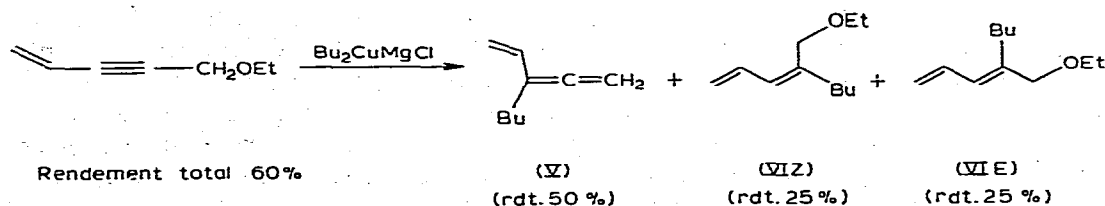
Essai	RM	n	Solvant	T(°C)	Temps (h)	I (Rdt (%))
1	C ₇ H ₁₅ CuMgBr ₂	1	éther	-35, -10	1.25	42 ^a
2	C ₇ H ₁₅ CuMgBrCl	1	THF	-35, -20	2.5	40
3	(C ₇ H ₁₅) ₂ CuLi, LiI	1	éther	-70, -10	2.5	29 ^b
4	(C ₇ H ₁₅) ₂ CuMgCl, MgClBr	1	THF	-80	3.5	40
5	(C ₇ H ₁₅) ₂ CuMgCl, MgClBr	0.5	THF	-40	2.5	45 ^c
6	(C ₇ H ₁₅) ₂ CuMgCl, MgClBr	1	THF	-40, -30	2.25	65
7	(C ₇ H ₁₅) ₂ CuMgCl, MgClBr	1	THF ^d	-50	2	70
8	(C ₇ H ₁₅) ₂ CuMgCl, MgClBr	1	THF ^e	-50	2	52

^a Il se forme en outre de l'heptyl-3 undecadiène-1,3. ^b Formation importante de tétradécane. ^c Dans les mêmes conditions en présence de THF/HMPT 3/1, les rendements sont comparables. ^d En présence de 2 équivalents de Me₂S. ^e En présence de 2 équivalents de P(OEt)₃.

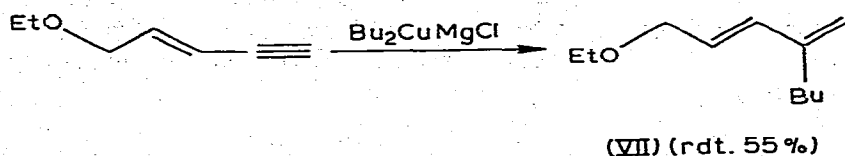


L'acide diénique est obtenu brut, et caractérisé par spectroscopie ¹H RMN mais se polymérise très rapidement.

Dans le cas d'un homologue supérieur EtCH=CHC≡CH (*Z* + *E*) l'addition a encore lieu selon les mêmes critères et conduit à EtCH=CHC(R)=CH₂ (IV, 60%). Par contre, la fonctionnalisation de la chaîne ényne entraîne d'importantes variations: ainsi, l'éthoxy-1 penten-4 yne-2 réagit le dibutylcuprate de magnésium dans les conditions de l'essai 6 pour engendrer un mélange de trois produits:



V provient d'une élimination ultérieure à l'addition normale, par contre VI (*E* + *Z*) correspondent à une régiosélectivité inverse à V et à une *syn* et *anti* addition respectivement. L'éthoxy-1 penten-2 yne-4 (*E*) engendre l'addition normale:



Partie expérimentale

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin—Elmer 457, les spectres de RMN (CCl_4 , TMS) sur un appareil Jeol MH 100. Les micro-analyses sont en accord avec les structures proposées (C , $\pm 0.27\%$; H , $\pm 0.39\%$).

Mode opératoire général

A 25 mmol de bromure cuivreux en suspension dans 50 ml de THF anhydre à -50°C , on ajoute, sous atmosphère d'azote et en agitant, 50 mmol d'organomagnésien (RMgCl) dans 25 ml de THF. Après 2 h le milieu réactionnel est additionné de 25 mmol d'ényne-1,3 dans 25 ml de THF et agité 2.5 h à -50° — -40°C . On hydrolyse ensuite, à -50°C , avec 100 ml d' HCl 6 N, décante et extrait la phase aqueuse au pentane (2×50 ml). La phase organique est ensuite lavée avec 100 ml d'eau puis séchée sur MgSO_4 , les produits sont isolés par distillation.

Méthylène-3 décène-1 (I): $\begin{array}{c} \text{H}_b \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_c \end{array} \begin{array}{c} \text{H}_d \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}(\text{=CH}_2)_n\text{-C}_7\text{H}_{15} \end{array}$ Rdt. 65%; Eb. $74^\circ\text{C}/14$

mmHg; n_D^{20} 1.4510; IR(NaCl): 1600, 1470, 992 ($\text{CH}_2 = \text{CH}$), 892 ($\text{CH}_2 = \text{C}$) cm^{-1} . RMN: δ_a 4.80 (s, 2H), δ_b 5.04 (d, 1H, J_{b-d} 11 Hz), δ_c 5.24 (d, 1H, J_{c-d} 17.5 Hz), δ_d 6.39 (d de d, 1H) ppm:

Acide vinyl-3 heptène-2 oïque (II Z): $\begin{array}{c} \text{H}^a \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_b \end{array} \begin{array}{c} \text{H}_d \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}(\text{=CHCOOH}) \\ | \\ \text{PrCH}_2^f \end{array}$ Rdt. 70%; Eb.

$104^\circ\text{C}/0.5$ mmHg; RMN δ_a 5.26 (d, 1H, J_{a-d} 11 Hz); δ_b 5.50 (d, 1H, J_{b-d} 16 Hz), δ_c 5.66 (s, 1H), δ_d 6.21 (d de d, 1H), δ_e 12.07 (s, 1H), δ_f 2.75 (t, 2H) ppm.

Acide vinyl-3 décène-2 oïque (IV Z): $\begin{array}{c} \text{H}^a \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_b \end{array} \begin{array}{c} \text{H}^d \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}(\text{=CHCOOH}) \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}_2^f \end{array}$ Rdt. 73%; RMN:

δ_a 5.35 (d, 1H, J_{a-d} 11 Hz), δ_b 5.61 (d, 1H, J_{b-d} 17 Hz), δ_c 5.84 (s, 1H), δ_d 6.33 (d de d, 1H), δ_e 9.74 (s, 1H), δ_f 2.78 (t, 2H) ppm.

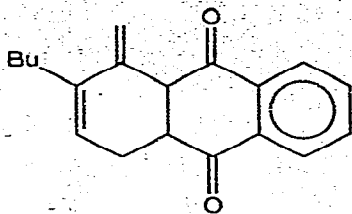
Méthylène-5-dodécène-3 (IV Z et IV E, 3/7): $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}^b=\text{CH}^a(\text{=CH}_2)_n\text{-C}_7\text{H}_{15}$. A partir de l'hexène-3 yne-1 ($Z/E = 1/1$), préparé selon réf. 2. Rst. 60%; Eb. $48\text{--}51^\circ\text{C}/0.5$ mmHg, n_D^{21} 1.4501; IR(NaCl): 1610, 1465, 970, 885 ($\text{CH}_2 = \text{C}$) cm^{-1} . RMN: δ_a 4.87 (s, 2H), δ_b 5.52—5.88 (m, 1H Z et E), δ_c 6.07 (d, 1H, Z et E) ppm, J_{b-c} E 16 Hz).

Vinyl-3 heptadiène-1,2 (V, 50%): $\begin{array}{c} \text{H}^b \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_c \end{array} \begin{array}{c} \text{H}_d \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}(\text{=CH}_2) \\ | \\ \text{Bu} \end{array}$ et éthoxyméthyle-4 octa-

diène-1,3 (VI Z et VI E, 1/1, 50%): $\begin{array}{c} \text{H}_b \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_c \end{array} \begin{array}{c} \text{H}_e \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}=\text{C} \\ | \\ \text{Bu} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-OEt} \\ \text{a} \end{array}$

Rdt: 60%. Le carbure allénique V, IR(NaCl): 1943, ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} ; RMN:

δ_a 4.86 (m, 2H), δ_d 6.30 (d de d, 1H, J_{a-b} 10, J_{d-c} : 17 Hz) ppm est isolé sous forme d'adduct VIII (Diels-Alder selon ref. 7) avec la naphtoquinone-1,4. VIII:



(VIII)

F. 79°C; IR (KBr): 1670, 1590, 890 ($\text{CH}_2=\text{C}<$) cm^{-1} . VI Z et VI E: Eb. 40°C/0.5 mmHg; n_D^{20} 1.4620; IR (NaCl): 1650 et 1600 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$), 1100 (COC), 990, 900 cm^{-1} . RMN: δ_a (E) 3.91 s; (Z) 4.07 s (2H), δ_{bc} 4.90–5.35 (m, 2H); δ_d (E) 5.98 d; (Z) 6.11 d (J_{d-e} 7 Hz, 1H), δ_e 6.44–6.96 (m; 1H) ppm.

Ethoxy-1 méthylène-4 octène-2 (VII E): $\text{EtOCH}_2^a\text{CH}=\text{CHC}^b(=\text{CH}_2)_d\text{-n-Bu}$

Rdt. 55%; Eb. 42°C/0.5 mmHg; n_D^{20} 1.4607; IR (NaCl): 1610, 1105 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), 970, 890 ($\text{CH}_2=\text{C}$). RMN: δ_a 3.9 t(d, 2H), J_{a-c} 6 Hz), δ_b 4.94 (s, 2H), δ_c 5.71 (t de d, 1H, J_{c-d} 16 Hz), δ_d 6.20 (d, 1H) ppm.

Remerciements

Nous remercions le CNRS et la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (Contrat 76-7-0348) pour leur aide financière ainsi que le South African Council for Scientific and Industrial Research pour une bourse accordée à l'un d'entre nous (F.S.).

Bibliographie

- 1 H. Westmije, H. Kleijn, J. Meyer et P. Vermeer, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 869.
- 2 L. Brandsma, *Preparative acetylenic chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971, p. 122.
- 3 J.F. Normant, G. Cahiez et J. Villieras, *J. Organometal. Chem.*, 92 (1975) C28.
- 4 J.F. Normant, G. Cahiez, M. Bourgain, C. Chuit et J. Villieras, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 1656; J.F. Normant, In D. Seyferth (Réd), *Applications of Organometallics in Organic Synthesis*, *Journal of Organometallic Library* 1, Elsevier, 1976, p. 219.
- 5 H. Westmije, J. Meyer, H.J.T. Boss et P. Vermeer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 95 (1976) 299.
- 6 J.F. Normant, G. Cahiez, C. Chuit et J. Villieras, *J. Organometal. Chem.*, 77 (1974) 287.
- 7 E.R.H. Jones, H.H. Lee et M.C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, (1960) 341.