

ADDITION AUX TRIPLES LIAISONS DES ORGANOZINCIQUES ISSUS DE BROMURES α -ACÉTYLÉNIQUES: SYNTHÈSES DE β -ENYNES ET DE β -ENYNOLS

MONCEF BELLAOUED, YVES FRANGIN et MARCEL GAUDEMAR

Laboratoire de Synthèse Organométallique, Université Pierre et Marie Curie, Bâtiment F, 4, Place Jussieu, 75230 - Paris Cédex 05 (France)

(Reçu le 12 juillet 1978)

Summary

Organozinc compounds issued from disubstituted α -acetylenic bromides are added at the triple bond of monosubstituted alkynes and α - or β -acetylenic alcohols. This reaction leads to the corresponding β -enyne and β -enynol derivatives.

Résumé

La triple liaison des alcynes et des alcools α - ou β -acétyléniques vrais est susceptible d'additionner les organozinciques issus de bromures α -acétyléniques disubstitués. Cette réaction permet d'accéder, de manière univoque, à des β -énynes et des β -énynols.

Introduction

Les méthodes directes de préparation des β -énynes et des β -énynols reposent, pour la plupart, sur la réaction des organométalliques d'alcynes vrais avec des dérivés α -éthyléniques appropriés. Elles s'inspirent, en général, des travaux de V. Grignard et al. [1], R. Lespieau et al. [2,3], R. Truchet [4], J. Cologne et al. [5] et P. Kurtz [6]. Des procédés indirects de synthèse ont également été proposés; ils font intervenir, le plus souvent, des réactions d'élimination [7,8]. Ces méthodes ont permis de réaliser la synthèse d'un grand nombre de composés β -ényniques, mais aucune ne peut être considérée comme un procédé général de préparation. C'est pourquoi il nous a paru intéressant de proposer une voie nouvelle permettant d'élargir le domaine de synthèse directe des β -énynes et β -énynols. Celle-ci a déjà fait l'objet d'une publication dans laquelle, nous avons montré, sur quelques exemples, que l'organozincique issu du bromo-1 pentyne-2 était susceptible de s'additionner à la triple liaison des composés

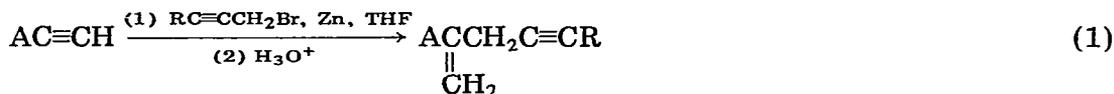
acétyléniques vrais pour conduire à des composés β -ényniques [9]. Il s'avère que cette réaction n'a pas lieu avec le bromure d'allénylzinc, ni avec d'autres organozinciques préparés à partir de bromures propargyliques présentant un hydrogène acétylénique. Aussi, dans ce travail, nous bornons notre étude à des organozinciques issus de bromures du type $RC\equiv CCH_2Br$ ($R = CH_3, CH_2=CHCH_2, C_6H_5$). Ces organométalliques sont opposés respectivement à des alcynes vrais et à des alcools α - ou β -acétyléniques vrais. La monoaddition est chaque fois observée et elle permet la formation du composé β -énynique attendu.

Schéma réactionnel de l'addition des organozinciques aux composés acétyléniques vrais

Les résultats mettent en évidence les caractères généraux suivants:

- la monoaddition de l'organométallique à la triple liaison est la réaction principale, sinon exclusive;
- elle est régiospécifique;
- elle conduit toujours à des structures β -ényniques.

Ces remarques recourent ce que nous avons déjà constaté avec l'organozincique de $C_2H_5C\equiv CCH_2Br$ [9]. Elles permettent de proposer le schéma réactionnel 1.



($R = CH_3, CH_2=CHCH_2$ ou C_6H_5) (I)

Notons que dans certains cas il peut se former une petite quantité du composé $AC(CH_2C\equiv CR)_2$ (II) à côté du terme de monoaddition I.

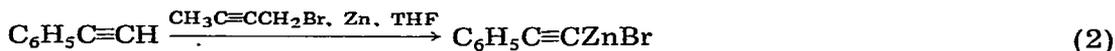


D'une façon générale aucun isomère de structure allénique n'a été décelé.

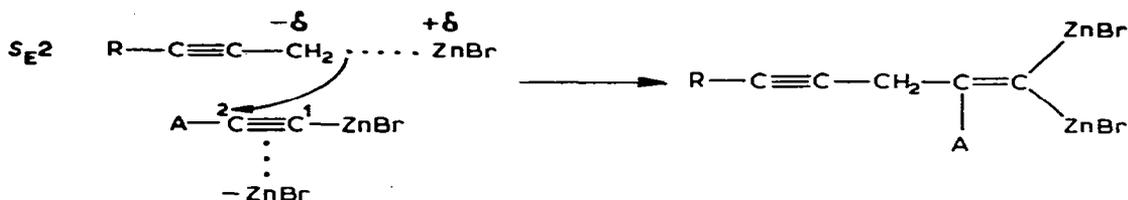
Résultats expérimentaux

Les résultats du Tableau 1 montrent que le terme de monoaddition I est le produit unique de la réaction à une exception près. Les conditions opératoires décrites dans le Tableau 1 ont été déterminées à partir des considérations suivantes:

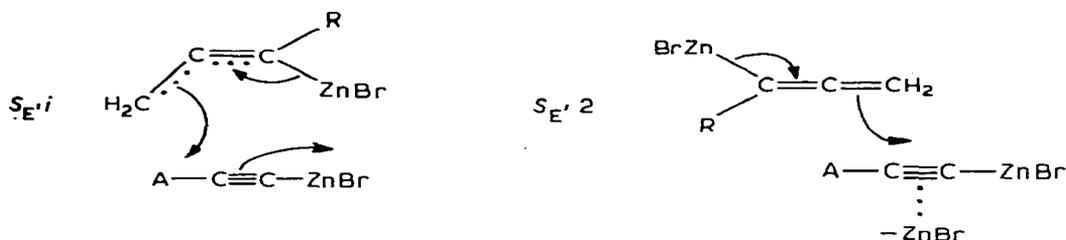
Rapport molaire organozincique sur acétylénique vrai. Dans le cas des alcynes vrais, la réaction consomme deux équivalents d'organozincique par mole d'alcyne, comme l'illustre l'exemple suivant (eq. 2) (essai 4), puis une



que sur le carbone métallé de l'organozincique V:



Cependant, la parenté que présente cette réaction avec l'addition des organozinciques α -éthyléniques aux dérivés acétyléniques vrais [11] suppose, de préférence, l'intervention de mécanismes du type $S_{E'i}$ ou $S_{E'2}$ dans lesquels interviendrait seulement l'isomère allénique VI:



Notons que pour l'addition des allylboranes aux acétyléniques vrais Mikhailov et al. préconisent un mécanisme de type $S_{E'i}$ [14]. Néanmoins ce processus paraît devoir être rejeté car la géométrie moléculaire de l'organométallique (allénique ou propargylique) semble peu favorable à une réaction passant par l'état de transition à six centres.

Les considérations sur l'assistance électrophile du métal lors de l'addition, développées à propos des organozinciques α -éthyléniques [11], paraissent également devoir s'appliquer dans le cas des organozinciques propargyliques.

Conclusion

Nous proposons une nouvelle méthode de synthèse directe de β -énynes et de β -énynols. Cette méthode est intéressante dans la mesure où elle permet la préparation de produits difficiles à obtenir par les voies classiques.

Partie expérimentale

(a) Préparation des bromures α -acétyléniques

Bromo-1 butyne-2: $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$, il est obtenu selon [15]. Bromo-3 phényl-1 propyne-1: $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$, il est préparé selon [16]. Bromo-6 hexène-1 yne-4.

Préparation du méthoxy-6 hexène-1 yne-4: $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_3$. A une solution de bromure d'éthylmagnésium préparée à partir de 48 g (2 at.g) de magnésium, 218 g (2 mol) de bromure d'éthyle et 1 l de tétrahydrofurane, sont ajoutées à 15°C, 140 g (2 mol) d'oxyde de méthyle et de propargyle dilués dans un égal volume de solvant. Le mélange réactionnel est chauffé à 60°C pendant 4 h, L'organomagnésien acétylénique est introduit, tiède, dans

un mélange de 120 g (1 mol) de bromure d'allyle, 10 g de chlorure cuivreux sec et 100 cm³ de THF en maintenant la température autour de 25°C. La masse réactionnelle est ensuite chauffée durant 6 h à 60°C, puis elle est versée sur la glace pilée additionnée d'acide chlorhydrique en léger excès. Après plusieurs extractions à l'éther, la phase organique est neutralisée par une solution de carbonate de sodium à 5%, et lavée quatre fois à l'eau. Agent desséchant: sulfate de magnésium. Après les traitements usuels, le méthoxy-6 hexène-1 yne-4 est isolé par distillation fractionnée (Eb. 76–78°C/70 mmHg; rdt. 73%).

Préparation du bromure $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$. L'éther-oxyde précédent est traité par le bromure d'acétyle en présence de bromure de zinc selon les conditions opératoires décrites dans la réf. [15]. Nous isolons après rectification le bromo-6 hexène-1 yne-4 (Eb. 98–100°C/70 mmHg; rdt. 40%).

(b) Préparation des organozinciques

Ils sont préparés selon [13].

Les organozinciques issus de $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$ et $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$ sont obtenus à –15°C, dans 80 cm³ de THF, à partir de 0.1 mol de bromure.

L'organozincique de $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$ est formé à –25°C dans 100 cm³ de solvant à partir de 0.1 mol de bromure.

Dans tous les cas l'introduction de la solution bromure/THF est effectuée lentement (environ 3 h, pour 0.1 mol) de manière à empêcher la réaction de doublement. Le temps de contact est ensuite prolongé de 2 h, après introduction, en maintenant la même température.

(c) Préparation des alcools β-acétyléniques

Ils sont obtenus selon [16] à partir de l'organoaluminique du bromure de propargyle.

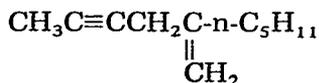
(d) Addition des organozinciques aux composés acétyléniques vrais

0.05 mol d'alcyne ou d'alcool acétylénique vrai, diluée dans un égal volume de tétrahydrofuranne est introduite rapidement, à basse température, dans l'organozincique; le mélange réactionnel est alors soumis aux conditions décrites dans le tableau. La masse réactionnelle est ensuite versée sur de la glace pilée additionnée d'acide chlorhydrique en faible excès. Les composés organiques sont extraits plusieurs fois à l'éther. La phase étherée est neutralisée par une solution de carbonate de sodium à 1%, puis lavée trois fois à l'eau et séchée sur sulfate de magnésium. Après élimination du solvant les composés d'addition sont isolés par distillation fractionnée et identifiés par spectrographie de RMN.

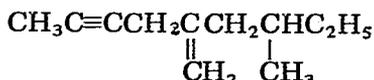
(e) Purification des composés d'addition

La pureté des produits est testée par chromatographie sur couche mince. La purification est réalisée par chromatographie liquide préparatif. La phase est composée de 200 g de lichroprep 15/25 μ.

Pour les produits Ia et Ib l'éluant est de l'éther de pétrole. Pour le terme



(Ia)



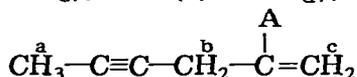
(Ib)

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$ (Ii), l'éluant est constitué d'un mélange d'éther de pétrole et d'éther éthylique dans le rapport 70/30.

(f) *Description des composés*

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton ont été enregistrés à 60 MHz sur un appareil Perkin—Elmer R12 (solvant CCl_4 ; référence interne TMS. Déplacement chimique δ en ppm et couplage J en Hz). Pour chaque série nous décrivons le spectre d'un composé type.

$\overset{\text{a}}{\text{CH}_2}=\overset{\text{b}}{\text{CH}}-\overset{\text{c}}{\text{CH}_2}-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{d}}{\text{CH}_2}\text{Br}$. RMN: 4.95—6.15 (m, 3H: H_a, H_b); 3.25 (m, 2H: H_c); 3.91 (t, 2H: H_d); $J(\text{H}_c\text{H}_d)$ 2.5.



Ia: A = $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, Eb. 82—84°C/12 mmHg. RMN: 1.76 (t, 3H: H_a); 2.78 (m, 2H: H_b); 4.75 et 4.95 (m, 2H: H_c); $J(\text{H}_a\text{H}_b)$ 2.5.

Ib: A = $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$, Eb. 76—78°C/12 mmHg.

Ic: A = $n\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}(\text{CH}_3)$, Eb. 75—77°C/11 mmHg.

Id: A = C_6H_5 , Eb. 115—117°C/11 mmHg. RMN: 1.77 (t, 3H: H_a); 3.22 (m, 2H: H_b); 5.38 (m, 2H: H_c); 7.26 (m, 5H: cycle aromatique); $J(\text{H}_a\text{H}_b)$ 2.5.

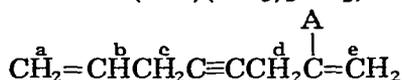
IVd: $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)=\text{CD}_2$, Eb. 115—116°C/10 mmHg, disparition de la bande $=\text{CH}_2$.

Ig: A = CH_2OH , Eb. 86—88°C/11 mmHg. RMN: 1.80 (t, 3H: H_a); 2.89 (m, 2H: H_b); 5.06 (m, 2H: H_c); $J(\text{H}_a\text{H}_b)$ 2.5.

Ih: A = CH_3CHOH , Eb. 93—95°C/16 mmHg.

Ik: A = $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2$, Eb. 93—95°C/10 mmHg. RMN: 1.80 (t, 3H: H_a); 2.84 (m, 2H: H_b); 4.87 et 5.12 (m, 2H: H_c); $J(\text{H}_a\text{H}_b)$ 2.5.

Il: A = $\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$, Eb. 92—94°C/10 mmHg.



Ie: A = $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, Eb. 104—106°C/11 mmHg. RMN: 4.6—6.3 (m, 5H: $\text{H}_a, \text{H}_b, \text{H}_e$); 2.89 (m, 4H: H_c, H_d).

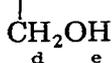
If: A = C_6H_5 , Eb. 76—78°C/0.2 mmHg. RMN: 4.9—6.0 (m, 5H: $\text{H}_a, \text{H}_b, \text{H}_e$); 2.93 et 3.33 (m, 4H: H_c, H_d); 7.30 (m, 5H: cycle aromatique).

Ii: A = CH_2OH , Eb. 115—117°C/13 mmHg. RMN: 4.85—6.15 (m, 5H: $\text{H}_a, \text{H}_b, \text{H}_e$); 2.94 (m, 4H: H_c, H_d).

Im: A = $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2$, Eb. 116—118°C/11 mmHg. RMN: 4.8—6.15 (m, 5H: $\text{H}_a\text{H}_b, \text{H}_e$); 2.91 (m, 4H: H_c, H_d).

In: A = $\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$, Eb. 116—118°C/10 mmHg;

Ij $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{a}}{\text{C}}\equiv\text{C}-\overset{\text{b}}{\text{CH}_2}-\overset{\text{c}}{\text{C}}=\overset{\text{d}}{\text{CH}_2}$: Eb. 99—101°C/0.05 mmHg. RMN: 7.28 (m, 5H: H_a);



3.18 (s, 2H: H_b); 5.10—5.35 (m, 2H: H_c); 4.14 (s, 2H: H_d); 3.85 (s, 1H: H_e).

IIe $(\overset{\text{a}}{\text{CH}_2}=\overset{\text{b}}{\text{CH}}-\overset{\text{c}}{\text{CH}_2}-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{d}}{\text{CH}_2})_2\text{C} \begin{array}{l} \text{---CH}_3 \\ \text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---CH}_3 \\ \text{f} \quad \text{g} \end{array}$; Eb. 110—112°C/0.2 mmHg.

RMN: 4.6–6.2 (m, 6H: H_a, H_b); 2.99 (m, 4H: H_c); 2.13 (m, 4H: H_d); 0.7–1.1 (m, 6H: H_e, H_g); 1.29 (m, 8H: H_f).

Bibliographie

- 1 V. Grignard et L. Lapayre, *Bull. Soc. Chim. Fr., Sér. 4* (1928) 141.
- 2 R. Lespieau, *Bull. Soc. Chim. Fr., Sér. 4*, (1926) 991.
- 3 R. Lespieau et Journaud, *Bull. Soc. Chim. Fr., Sér. 4*, (1931) 423.
- 4 R. Truchet, *C.R. Acad. Sci.*, 191 (1930) 854.
- 5 J. Cologne et R. Falcotet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1957) 786.
- 6 P. Kurtz, *Ann. Chem.*, 658 (1962) 6.
- 7 R. Paul et S. Tchelitcheff, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1953) 417.
- 8 M. Bertrand, *C.R. Acad. Sci.*, 244 (1957) 619.
- 9 Y. Frangin, E. Favre et M. Gaudemar, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 282 (1976) 277.
- 10 Y. Frangin et M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1976) 1173.
- 11 Y. Frangin et M. Gaudemar, *J. Organometal. Chem.*, 142 (1977) 9.
- 12 F. Bernadou, B. Mauze et L. Miginisc, *C.R. Acad. Sci. Sér. C*, 276 (1973) 1645.
- 13 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 974.
- 14 B.M. Mikhailov, Yu.N. Bubnov, S.A. Korobeinikova et S.I. Frolov, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 165.
- 15 R. Couffignal, M. Gaudemar et P. Perriot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 3909.
- 16 M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, 1 (1956) 161.