

VINYLLALLENES

X* PREPARATION ET REACTIVITE DES VINYLLALLENYL-LITHIUM**

RENE BAUDOUY, FRANÇOISE DELBECQ et JACQUES GORE

Laboratoire de Chimie Organique ERA CNRS 611 Université Claude Bernard, 43 Bd du 11 Novembre 1918 69621 Villeurbanne (France)

(Reçu le 19 mars 1979)

Summary

Five substituted vinylallenes were metallated at -70°C with butyllithium in THF/ether (50/50). The resulting metal compounds react with alkyl halides under formation of vinylallenes, which are substituted at the terminal C atom of the allene. Functionalized vinylallenic compounds are also obtained by the reactions of the same metal compound with electrophiles (aldehydes, ketones, amides, CO_2 , etc.) The regio-selectivity of these reactions is dramatically increased if the metallation is rapid (2 to 6 min) and, in several cases, if one equivalent of HMPT is added to the solution of the metal compound. Some conclusions concerning the reactivity of vinylallenyllithium and of vinylallenyl anions are drawn from the results.

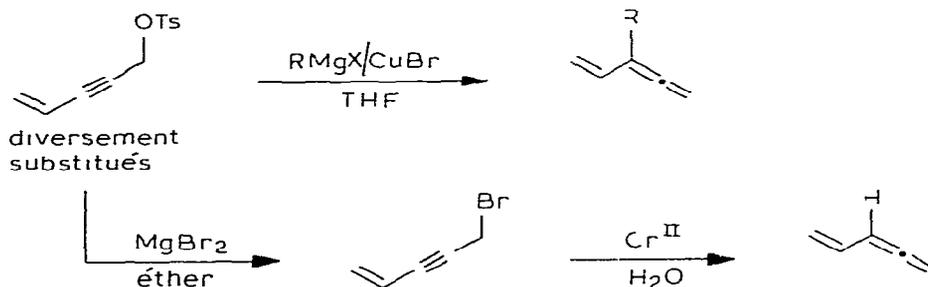
Résumé

Cinq vinylallènes diversement substitués ont été métallés par le butyllithium dans le mélange THF/éther. 50/50 à 70°C . Le métallique ainsi créé réagit sur les halogénures d'alkyle pour conduire très sélectivement à des vinylallènes alkylés sur le carbone allénique terminal. De même, des composés vinylalléniques fonctionnels sont obtenus lors des réactions de ce métallique avec divers électrophiles (aldéhydes, cétones, amides, CO_2 , etc.). La régiosélectivité de ces réactions est remarquablement accrue si les métallations sont rapidement effectuées (2 à 6 min suivant le vinylallène) et si l'on ajoute, dans certains cas, un équivalent molaire de HMPT à la solution de l'organométallique. Quelques conclusions concernant la réactivité des vinylallényl-lithium et des anions vinylalléniques seront tirées de ces divers résultats.

* Publication préliminaire [22] pour partie IX voir ref 23

** Dedicé au Professeur H. Normant à l'occasion de son 72ème anniversaire

Les travaux récents du laboratoire ont montré que divers hydrocarbures vinylalléniques pouvaient être obtenus avec de bons rendements à partir d'un même substrat aisément accessible le tosylate d'un éne-4 yne-2 ol-1. Le traitement de ces esters par un organocuprique ($\text{RMgX} + \text{CuBr}$, THF, -30°C) [1] conduit à des vinylallènes diversement substitués sur le carbone 3 [2] la réaction sur les bromures dérivés de ces esters, d'un sel de chrome(II) en présence d'eau permet d'atteindre les allènes non substitués sur ce même carbone [3]

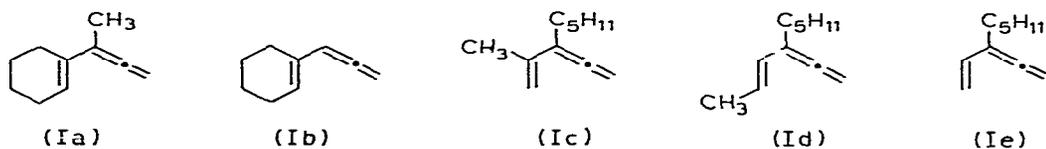


Il est connu depuis quelques années que les hydrocarbures alléniques peuvent être métallés à l'aide du butyllithium. L'allényllithium obtenu réagit avec les halogénures d'alkyle pour conduire majoritairement à des alkylallènes [4], sa réaction avec certains électrophiles donne naissance à des allènes fonctionnels [5-8].

Dans le but d'étendre le potentiel synthétique des méthodes de préparation de vinylallènes précédemment mises au point, nous avons étudié la métallation de ces hydrocarbures à l'aide de butyllithium et la réaction des métalliques obtenus avec certains halogénures saturés et insaturés ainsi qu'avec divers électrophiles. L'utilisation de conditions opératoires adéquates permet, dans pratiquement tous les cas, la conservation de l'enchaînement vinylallénique dans les produits de réaction. Les vinylallényllithium se révèlent en conséquence être des intermédiaires valables tant pour la synthèse d'hydrocarbures vinylalléniques substitués sur le carbone 1 que pour celle de composés fonctionnels (alcools, cétones, acides, etc.) possédant l'enchaînement triénique-1,2,4

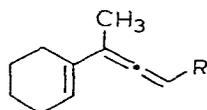
Résultats

Cette étude a été effectuée à partir des vinylallènes Ia—Ie obtenus par les deux méthodes précédemment citées [2,3].

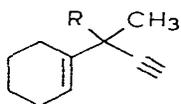


On verra ci-dessous que l'alkylation des lithiens dérivés de ces cinq hydrocarbures à l'aide de l'iodure de méthyle a conduit à des résultats identiques quant à la régiosélectivité de la réaction (alkylation sur le carbone allénique terminal). La substitution de l'enchaînement triénique n'exerçant qu'un rôle secondaire, la plupart des autres réactions ont été étudiées sur le seul hydrocarbure Ia

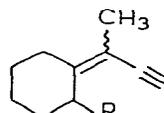
Une étude préliminaire a porté sur l'alkylation du lithien, obtenu par action du butyllithium sur Ia, à l'aide de l'iodure de méthyle d'une part, de l'iodure de pentyle d'autre part. Cette alkylation a conduit à trois hydrocarbures insaturés : le vinylallène IIa et les acétyléniques IIIa et IVa. La chromatographie sur colonne de silice permet d'isoler IIa et le mélange IIIa + IVa, les pourcentages relatifs de ces deux derniers hydrocarbures peuvent être déterminés à l'aide du spectre RMN du mélange (voir partie expérimentale)



(IIa)



(IIIa)



(IVa)

Cette étude préliminaire a montré que deux facteurs étaient prédominants dans l'orientation sélective de la réaction en faveur du vinylallène alkylé IIa (1) Le solvant, les réactions les plus régiosélectives sont celles effectuées dans le mélange 50/50 de THF et d'éther. Dans l'éther pur, la métallation s'avère lente, ce qui se traduit par la récupération de quantités importantes de vinylallène Ia. L'utilisation du THF pur favorise par contre notablement la formation des acétyléniques IIIa et IVa (2) Le temps de métallation, c'est à dire le temps qui sépare la fin de l'addition du butyllithium et le début de celle des halogénures. Dans le cas du vinylallène Ia, ce temps doit être, à -70°C , compris entre cinq et six minutes. Son allongement se traduit par un accroissement du pourcentage des hydrocarbures acétyléniques III et IV, sa diminution entraîne la présence de vinylallène Ia résiduel.

Le Tableau 1 donne, à titre d'exemple, les résultats de l'alkylation de Ia par l'iodure de pentyle dans trois conditions différentes et illustre nettement l'influence des deux facteurs précités. Il faut mentionner que l'utilisation du bromure de pentyle a conduit à des pourcentages plus importants des acétyléniques IIIa et IVa, celle du tosylate du n-pentanol donnant des résultats sensiblement identiques ceux obtenus avec l'iodure.

Dans le cas de la réaction sur l'iodure de méthyle, la régiospécificité a été obtenue en jouant uniquement sur les deux facteurs mentionnés ci-dessus et les vinylallènes Ia—Ie ont pu être convertis exclusivement en leurs homologues méthylés IIa—IIe ($\text{R} = \text{CH}_3$). Les résultats des diverses réactions sont contenus dans le Tableau 2, on peut constater que les rendements en vinylallènes alkylés sont excellents dans toutes les séries et que la substitution se fait uniquement au

TABLEAU 1

ALKYLATION DE Ia PAR L'IODURE DE n-PENTYLE (réactions effectuées sur des solutions 0,5 M de 2×10^{-3} mol de Ia à -70°C)

Solvant	temps de métallation (min)	Rendements ^a		
		IIa	IIIa	IVa
Ether/THF 50/50	6	50	6	19
Ether/THF 50/50	30	27	8	45
THF	6	20	10	48

^a Pourcentages estimés à partir du spectre de RMN du mélange

TABLEAU 2

ALKYLATION DES VINYLALLENES I PAR L'IODURE DE METHYLE (réactions effectuées à -70°C sur des solutions 0,5 M de 2×10^{-3} mol de I dans éther/THF 50/50)

Vinylallène de départ	Temps de métallation (min)	Rendement en allène méthyle II (%)
Ia	6	85
Ib	5	80
Ic	4	80
Id	0,5	72
Ie	0,3	77

niveau du carbone terminal, même dans le cas de Ib qui possède un hydrogène sur le carbone 2 de l'enchaînement allénique

L'alkylation par d'autres halogénures primaires a été effectuée sur Ia en respectant le temps de métallation précédemment déterminé (6 min). Les résultats consignés dans le Tableau 3 montrent que les réactions effectuées dans le mélange éther/THF ne sont jamais régiospécifiques. L'addition de HMPT au mélange de solvant permet toutefois de les orienter très sélectivement vers le vinylallène alkylé IIa. Le rendement en ce dernier croît au détriment des acétyléniques IIIa + IVa jusqu'à ce que la quantité de HMPT atteigne un équivalent molaire par rapport à Ia. L'introduction de quantités plus importantes de co-solvant se traduit par contre par l'apparition de sous-produits non identifiés qui fait notablement chuter le rendement en vinylallène IIa.

La grande sélectivité observée en faveur de IIa dans le cas des halogénures saturés donne à la méthode un intérêt synthétique certain mais cet intérêt est moindre dans le cas du bromure d'allyle et du bromo-1 octyne-2 qui conduisent à des pourcentages notables d'acétyléniques. Il faut noter toutefois que, dans ces deux cas, l'hydrocarbure vinylallénique IIa a pu être isolé pur par chromatographie sur colonne de silice.

Le métallique issu de Ia a été, de la même façon, mis en réaction avec d'autres

TABLEAU 3

ALKYLATION DE Ia PAR DIVERS HALOGENURES (réactions effectuées à -70°C sur des solutions 0,5 M de 2×10^{-3} mol de Ia dans éther/THF. 50/50).

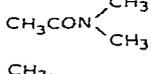
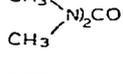
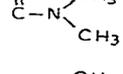
Halogénure	(éq. molaire) HMPT	Rendements (%)		
		IIa	IIIa	IVa
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$	0	44	5	20
	1	74	1	5
$n\text{-(C}_5\text{H}_{11}\text{I)}$	0	50	6	19
	1	72	2	6
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}$	0	22	34	14
	0,5	35	38	17
	1	52	16	7
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$	0	25	33 ^a	
	1	62	17 ^a	

^a Le spectre de RMN du mélange ne permet pas le dosage des deux isomères

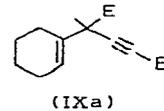
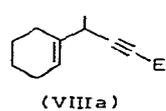
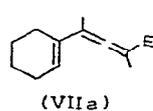
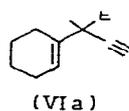
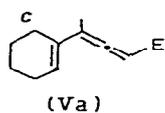
électrophiles aldéhydes, cétones, amides, CO₂, époxydes, etc connus pour réagir avec les allényllithium [6—8]. Les résultats de ces diverses réactions sont consignés dans le Tableau 4, ils montrent qu'un certain nombre de composés vinyl-alléniques fonctionnels (alcools, cétones, acide, amide, thio-éther, etc) peuvent être spécifiquement obtenus avec d'excellents rendements par cette méthode

TABLEAU 4

CONDENSATION DU LITHIEN ISSU DE Ia AVEC DIVERS ELECTROPHILES (réactions réalisées à partir de solutions 0.5 N de 2×10^{-3} mol de Ia dans ether/THF 50/50)

Réaction	Electrophile	E	Rendement ^a %		
			Va ^c	VIa ^c	Autres produits ^c
1 a	PhCHO		-	83	
1 b ^a	PhCHO		42	4	VIIIa (20%) IXa (13%)
2 a	n-C ₇ H ₁₅ CHO		11	45	
2 b ^a	n-C ₇ H ₁₅ CHO		35	9	VIIIa (15%) IXa (18%)
3	C ₂ H ₅ COC ₂ H ₅		90		
4	PhCO-i-C ₃ H ₇		92		
5			78		
6	CO ₂	CO ₂ H	65		
7	DMF		86		
8			75		
9			55		
10 a			12	<i>b</i>	
10 b ^a			81	<i>b</i>	
11	MeSiCl	SiMe ₃	72		VIIa (7%)
12	PhSPh	SPh	70		VIIa (20%)

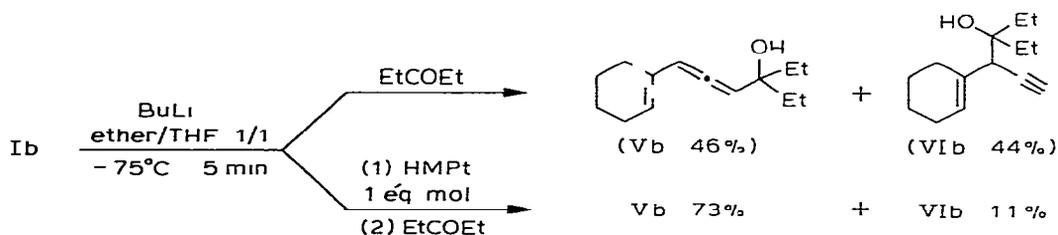
^a Réaction effectuée en présence de 1 équivalent molaire de HMPT ^b Mélange de composés acétyléniques inséparables



Dans le mélange éther/THF, en effet les cétones saturées et conjuguées sont transformées exclusivement en alcools α -alléniques (réactions 3, 4 et 5). De même l'acide α -allénique est le seul produit de la carbonatation du métallique (réaction 6) et les composés carbonylés conjugués à l'enchaînement diénique résultent seuls de la réaction de ce métallique avec les amides et le tétraméthyl urée (réactions 7, 8 et 9). De la même façon l'allénysilane (réaction 11) et le thioéther allénique (réaction 12) sont uniquement formés et ne sont accompagnés d'aucune trace d'un de leurs isomères acétyléniques. Les réactions sur les aldéhydes et sur l'oxyde d'éthylène conduisent par contre à des mélanges (réactions 1a, 2a et 10a) du composé vinylallénique correspondant et acétyléniques. Là-encore, l'introduction de HMPT dans le milieu réactionnel a un effet spectaculaire, notamment dans le cas de l'oxyde d'éthylène (réaction 10b) où l'alcool β -allénique est alors obtenu avec un rendement de 81%. Dans le cas des aldéhydes, la présence de ce co-solvant augmente nettement le pourcentage d'alcools alléniques (réactions 1b et 2b) mais sans permettre toutefois la disparition totale de l'acétylénique. Elle entraîne de plus la présence de produits de double substitution, ce qui complique quelque peu la purification de l'alcool recherché.

La même réaction a été tentée sur le chloroformiate et sur le carbonate d'éthyle ainsi que sur l'éther méthylé du chlorométhanol. Elle conduit à des mélanges complexes contenant de petites quantités des composés Va correspondants. L'analyse de ces mélanges n'a pas été entreprise.

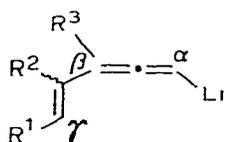
Enfin, l'influence de la substitution du carbone 3 de l'enchaînement allénique a été déterminée en faisant réagir le lithien issu de Ib sur la pentanone-3 dans les conditions qui avaient donné une alkylation régiospécifique avec l'iodure de méthyle (Tableau 2). L'absence de substituant sur le carbone 3 se traduit par la formation des alcools Vb et VIb en quantités pratiquement égales. Toutefois, la présence d'un équivalent molaire de HMPT rend, là-encore, la réaction beaucoup plus sélective en faveur de l'alcool vinylallénique Vb.



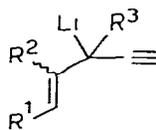
Discussion

Compte tenu des résultats de la littérature concernant la métallation des hydrocarbures alléniques par les alkyllithium [4,8], il apparaît hautement probable que le premier métallique formé possède la structure vinylallénique X. Comparée à celle des allènes, cette métallation s'avère rapide (entre 20 secondes et 6 minutes) et elle s'opère toujours avec arrachement d'un hydrogène porté par le carbone allénique terminal, quelle que soit la substitution au niveau des autres carbones de l'enchaînement triénique-1,2,4. En particulier, l'hydrogène porté par le carbone 3 de Ib n'apparaît pas, malgré la présence de la double liaison voisine, notablement plus acide que celui d'un allène monosubstitué [4]. On peut donc con-

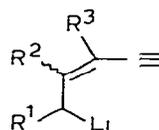
sidérer que la métallation d'un vinylallène est toujours régiospécifique et que X est le métallique cinétique



(X)



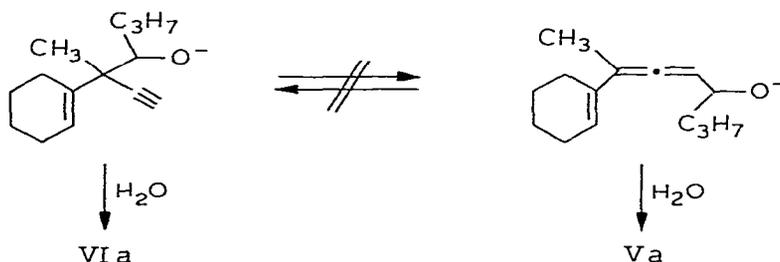
(XI)



(XII)

Ce métallique X possède trois sites nucléophiles α , β et γ et on pourrait admettre que la distribution des produits (II, III et IV d'une part, V et VI d'autre part) reflète la nucléophilie relative de chacun de ces trois pôles. L'influence du temps de métallation monte cependant qu'il n'en est rien, il apparaît beaucoup plus probable qu'avec le temps, X puisse s'isomériser en les métalliques XI et XII ou en l'un d'entre eux, la distribution des produits étant alors le reflet de la composition du mélange de métalliques au moment de l'introduction de l'électrophile.

Cette hypothèse apparaît confortée par le fait que les réactions ne sont pas réversibles. Les pourcentages des deux alcools Va et VIa issus de la réaction du métallique provenant de Ia sont pratiquement les mêmes (à temps de métallation identiques) que la réaction soit effectuée 3 min à -75°C (18% de Va + 40% de VIa) ou 20 min à $+20^{\circ}\text{C}$ (22% de Va + 38% de VIa). Ceci montre qu'il n'y a pas d'équilibration entre les deux alcoolates dans le milieu réactionnel comme cela a déjà été signalé lors de réactions de métalliques insaturés avec des aldéhydes et cétones [9].



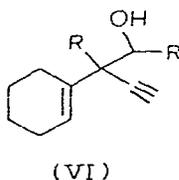
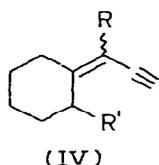
Une telle équilibration aurait pu en effet expliquer l'obtention exclusive des alcools vinylalléniques lors des réactions avec les cétones, l'alcoolate vinylallénique apparaissant stériquement moins encombré.

De même, la carbonatation de ce métallique conduit exclusivement à l'acide vinylallénique, que le carboxylate intermédiaire soit piégé après 3 min de réaction à -75°C ou qu'il soit hydrolysé après retour à température ambiante et agitation 2 heures à cette température. Cela prouve de nouveau que l'acide vinylallénique ne résulte pas d'une équilibration de deux carboxylates en faveur de celui à structure vinylallénique qui, compte tenu de sa conjugaison, devrait être notablement plus stable.



Il semble donc que les produits de réactions sont des produits cinétiques et que leur distribution reflète la structure du métallique mis en jeu

Un autre point apparaît frappant lorsque l'on examine les résultats obtenus lors de l'alkylation des vinylallènes d'une part et ceux de la condensation avec les dérivés carbonylés et l'oxyde d'éthylène d'autre part. L'alkylation par un halogénure saturé conduit à un mélange d'acétyléniques où le composé IV est nettement prédominant (Tableaux 1 et 3) alors que VI est le seul produit acétylénique identifiable lors des réactions avec les aldéhydes (Tableau 4)



Deux séries de résultats de la littérature peuvent servir de point de comparaison pour interpréter ces faits (1) Les allényllithiums réagissent avec des halogénures d'alkyle pour donner surtout des allènes alkylés. Lorsqu'ils sont monosubstitués, ils réagissent avec les aldéhydes et cétones pour conduire très majoritairement aux alcools homopropargyliques [4]. Le diméthylallényllithium a pour sa part un comportement identique à celui de Ia. Il réagit sur les cétones en donnant exclusivement des alcools α -alléniques mais sa réaction sur les aldéhydes produit des mélanges des deux types d'alcools [8] (2) Les magnésiens vinylalléniques sont hydrolysés en vinylallènes [10] mais ils réagissent sur les aldéhydes et cétones pour conduire exclusivement à des alcools β -éthyléniques β' -acétyléniques [11,12]; leur réaction sur les oxiranes conduit à des alcools γ -acétyléniques [13].

On peut déduire de ces faits que, en général, un métallique allénique réagit avec les aldéhydes, les cétones et les oxiranes avec transposition. Ce fait a déjà été démontré pour certains allénylmagnésiums par Chodkiewicz et coll. [14] qui, sur des bases de résultats stéréochimiques, concluaient à un processus S_E2' analogue à celui précédemment proposé pour les magnésiens allyliques [15]. Par contre, il semble que la réaction des mêmes métalliques sur d'autres agents électrophiles (eau, halogénures d'alkyle) s'effectue de préférence sans transposition.

Il apparaît donc anormal que Xa (issu de Ia) puisse réagir avec certains composés carbonylés en conduisant exclusivement à des produits vinylalléniques Va alors que, dans des conditions voisines, il réagirait avec certains halogénures d'alkyle pour donner majoritairement un hydrocarbure acétylénique IVa. Il apparaît plus vraisemblable que ces produits proviennent des métalliques XIa et XIIa s'alkylant sans transposition et réagissant sur les composés carbonylés par un processus S_E2' .

Cette hypothèse permettrait de justifier de la majorité des résultats observés en l'absence de HMPT. La réaction du butyllithium sur Ia (comme sur les autres vinylallènes) se traduirait par la formation rapide du vinylallényllithium (Xa) s'isomérisant en quelques minutes à -75°C en métallique XIIa vraisemblablement plus stable, accompagné de faibles quantités de XIa. L'iodure de méthyle, très réactif, réagirait avec Xa avant isomérisation, la réaction plus lente des iodures de propyle et de pentyle permettrait par contre une isomérisation par-

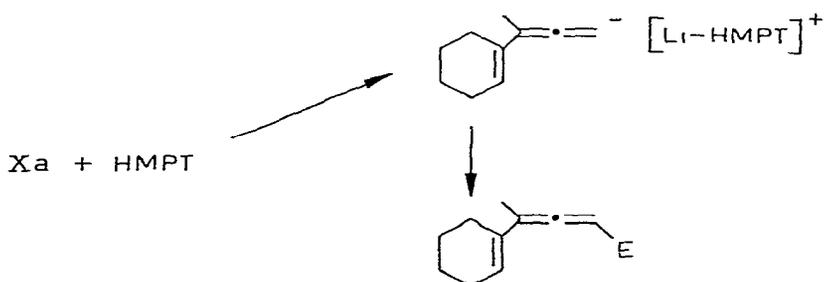
tielle de Xa qui est d'autant plus importante que le temps de métallation est plus long (Tableaux 1 et 3) Par ailleurs, la réaction de Xa avec les composés carbonylés devait se faire avec transposition pour conduire à des produits de type VIa Cette réaction ne peut être que lente compte tenu de l'encombrement du pôle β et de la faible électrophilie de certains composés (amides, urée, etc) et elle ne peut avoir lieu partiellement que dans le cas des aldéhydes d'une part, ou lorsque le pôle β est moins encombré (réaction du lithien issu de Ib avec la pentanone-3) Dans les autres cas, la réaction trop lente permettrait l'isomérisation totale de Xa en XIIa (+XIIa) qui réagirait avec transposition pour conduire aux alcools et cétones vinylalléniques, cette réaction étant cette fois rapide à cause du faible encombrement du pôle terminal L'obtention des composés vinylalléniques serait alors la conséquence de deux transpositions successives qui seraient totales dans deux cas faible réactivité du carbonyle de l'électrophile et encombrement du pôle β .

Il faut noter que la même interprétation peut justifier de certains résultats des allényllithium

(a) L'allényllithium lui-même et ses homologues mono-alkylés réagissent sur les aldéhydes et cétones pour conduire aux alcools homopropargyliques mais les cétones α -alléniques sont les seuls produits de leur réaction avec les amides (facteur électrophilie du carbonyle)

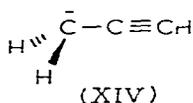
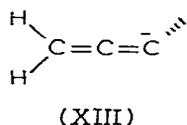
(b) Le diméthyl-3,3 allényllithium réagit sur les cétones en donnant exclusivement les alcools α -alléniques (facteur encombrement du pôle β)

Compte tenu des hypothèses précédentes, le rôle du HMPT pourrait être de deux sortes déplacement de l'équilibre des métalliques en faveur de XIIa ou bien modification de la structure du métallique Compte tenu des données de la littérature [16], ce second rôle apparaît vraisemblable le HMPT est en effet connu pour augmenter la réactivité des organométalliques en dissociant, au moins partiellement, la liaison carbone-métal On peut donc admettre qu'en sa présence le processus devient nettement plus carbanionique et que le vinylallényllithium s'apparente beaucoup plus à une paire d'ions dont l'anion réagirait sur les électrophiles en conservant la structure vinylallénique La rétention de cet enchaînement serait donc beaucoup plus marquée au niveau de l'anion qu'au

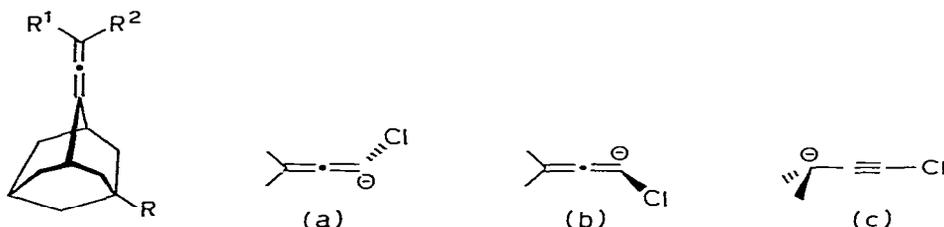


niveau de l'organométallique, ceci peut être justifié par deux études récemment publiées: Les calculs des énergies des deux anions XIII et XIV effectués avec optimisation des valeurs des angles et des liaisons montrent que l'anion allénique est plus stable que l'anion propargylique d'environ 6 kcal/mol Il apparaît de plus que l'anion allénique est plus stable sous sa structure non linéaire et que les

deux anions XIII et XIV sont en fait deux espèces distinctes [17]



Récemment, Le Noble et coll [18] ont montré que l'interconversion des deux composés alléniques chlorés isomères XVa et XVb ne s'effectuait pratiquement pas lorsque l'un et l'autre étaient traités par *t*-BuOK dans le *t*-butanol-*d*₁ à 30°C. Ils concluaient de leur étude que la barrière d'inversion entre les deux anions alléniques non linéaires a et b était au moins de 22 kcal/mole, ce qui peut être interprété par le fait qu'un éventuel anion mésomère (a \leftrightarrow c) ne possède que de façon négligeable le caractère d'anion propargylique c.



(XV a) $R^1 = \text{Cl}$ $R^2 = \text{H}$

(XV b) $R^1 = \text{H}$ $R^2 = \text{Cl}$

En fonction de ces deux résultats, on pourrait donc faire l'hypothèse que l'anion vinylallénique obtenu par dissociation du vinylallényllithium par le HMPT ne possède pratiquement pas de caractère tridenté et que l'essentiel de sa charge reste localisé au niveau du carbone allénique terminal. Cette hypothèse expliquerait parfaitement le rôle de ce co-solvant qui, comme montré précédemment par d'autres [19] et par nous-mêmes [3,20], oriente souvent vers les composés alléniques substitués la réaction des métalliques alléniques (magnésiens, lithiens, chromiques, etc.).

Par ailleurs, l'obtention exclusive du composé vinylallénique lors de la réaction du lithien de Ia avec le diphényl disulfure (Tableau 4, réaction 12) peut être expliquée par un effet analogue de dissociation. Ce disulfure qui doit être assez peu électrophile, ne devrait pas réagir avec Xa avant isomérisation on s'attendrait donc dans ce cas à obtenir l'acétylénique VIa ou pour le moins des mélanges Va + VIa. Le caractère fortement donneur des atomes de soufre doit par contre permettre au diphényl disulfure d'exercer un effet dissociant comparable à celui du HMPT. La même explication pourrait être envisagée pour certains composés carbonylés tels les amides ou le *N,N*-tétraméthylurée qui sont des électrophiles faibles fortement donneurs. Elle semble par contre difficile à retenir comme seule justification des résultats enregistrés avec les cétones dont la basicité n'est sans doute pas suffisante pour rendre la réaction nettement carbanionique.

Le résultat de la carbonatation de Xa paraît plus difficile à expliquer, CO_2 est en effet généralement considéré comme un électrophile fort et d'autre part, il réagit sur les magnésiens allyliques en provoquant une transposition [21] ce qui

laisse supposer un processus voisin de S_E2' . On s'attendrait donc à obtenir simultanément un acide homopropargylique de type VIa. L'obtention exclusive de l'acide vinylallénique Va (et celle des acides α -alléniques lors de la carbonatation des allényllithium [7,8]) paraît donc ne pouvoir s'expliquer que par l'intervention d'un "métallique dissocié" cela reviendrait à conférer à CO_2 , présent dans le milieu en gros excès, un effet complexant pour le cation lithium analogue à celui dénoncé ci-dessus pour un équivalent molaire de HMPT.

On peut donc dire en conclusion que ce travail a montré qu'il était possible d'introduire avec des rendements excellents des substituants divers sur le carbone allénique terminal d'un composé vinylallénique, que les conditions expérimentales étaient primordiales à cause de l'isomérisation facile du vinylallényllithium en ses isomères acétyléniques, que le HMPT par son effet dissociant sur le métallique exerçait un effet spectaculaire sur la régiosélectivité des réactions, et qu'il faut faire une distinction nette entre l'organométallique et l'anion correspondant et que la tendance de nombreux auteurs qui assimilent un organolithien à un anion peut rendre hasardeuse l'interprétation de leurs résultats.

Partie expérimentale

Chromatographie sur colonne gel de silice Merck No 7734 Chromatographie en phase vapeur "Aerograph 1700" à détecteur par catharomètre, gaz vecteur hydrogène. Colonne XE60-6 m Spectres IR spectrophotomètre Perkin-Elmer 337 en film sur pastilles KBr, position des bandes d'absorption en cm^{-1} . Spectres RMN du 1H spectrographe Varian A60, solvant CCl_4 , référence interne TMS, déplacements chimiques en ppm, constantes de couplage en Hz. Spectres de masse spectrographe Varian MAT CH5 énergie d'ionisation 70 eV.

Préparation des vinylallènes alkylés II

A une solution de 2×10^{-3} mol de vinylallène I dans 4 ml d'un mélange éther/THF 50/50 sous azote à $-70^\circ C$, on ajoute goutte à goutte 1,05 équivalent de butyllithium froid dans l'hexane, puis 0,3 à 6 min après l'addition de ce dernier (voir partie théorique, Tableau 2) éventuellement 0,5 ou 1 équivalent d'HMPT au goutte à goutte, enfin, rapidement, 1,5 équivalent d'halogénure en solution dans 1 ml d'éther. Le milieu réactionnel laisse alors déposer un précipité d'halogénure de lithium, il est hydrolysé à $0^\circ C$ par 2 ml d'une solution saturée de NaCl après avoir été agité 10 min à $-70^\circ C$ et 30 min à la température ambiante. Après les traitements usuels, le brut de réaction est purifié par chromatographie sur colonne de silice avec le pentane comme éluant ou sur colonne de CPV. On sépare ainsi le dérivé allénique II de ses isomères acétyléniques III et IV.

Etant donné le grand nombre de produits synthétisés, nous ne décrivons que les structures les plus caractéristiques.

Vinylallènes II (Cyclohexène-1 yle) 1 butadiène-1,2, Rdt. 82% IR. 3040, 1940, 1640, 920, 890, 810, 730 cm^{-1} . RMN. 1,6 (M, 4 H), 1,65 (dxd, J 6 et J 3, 3 H), 2 (M, 4 H), 5,25 (qt, J 6, 1 H), 5,65 (m, 2 H). Spectre de masse. 134 (78% M^+); 119 (42%); 105 (49%); 93 (35%), 91 (100%), 79 (46%).

Pentyl-4 heptatriène-2,3,5 E, Rdt. 72% IR. 3040, 1935, 970, 800 cm^{-1} . RMN. 0,9 (m, 5 H); 1,35 (M, 4 H); 1,65 (d, J 7, 3 H), 1,75 (dxd, J 6 et J 1,5, 3 H), 2,07 (M, 2 H); 5,15 (m, 1 H), 5,45 (dxq, J 6 et J 16, 1 H), 5,87 (m, 1 H).

Spectre de masse 164 (22%, M^+), 135 (15%), 108 (35%), 107 (30%), 93 (100%), 91 (32%)

(Cyclohexène-1 yle) 2 heptadiène-2,3 Rdt 74% IR 3040, 1945, 1640, 920, 850, 810 cm^{-1} . RMN 0.9 (t, J 6, 3 H), 1.4 (m, 2 H), 1.6 (M, 4 H), 1.75 (d, J 3, 3 H), 1.92 (m, 2 H), 2.05 (M, 4 H), 5.15 (m, 1 H), 5.6 (m, 1 H) Spectre de masse 176 (65%, M^+), 147 (75%), 133 (70%), 105 (100%), 91 (60%)

(Cyclohexène-1 yle) 2 dodéca-diène-2,3 yne-6. Rdt 62% IR 3040, 1945, 1240, 920, 840, 800 cm^{-1} RMN 0.9 (m, 5 H), 1.35 (m, 4 H), 1.6 (m, 4 H), 1.8 (d, J 3, 3 H); 2.1 (M, 4 H), 2.2 (m, 2 H), 2.83 (dxt, J 2 et J 6, 2 H), 5.2 (m, 1 H), 5.6 (m, 1 H) Spectre de masse 242 (45%, M^+), 213 (52%), 185 (80%), 171 (78%); 143 (70%), 133 (75%), 105 (100%), 91 (90%)

Enyne III (Cyclohexène-1 yle) 2 éthynyl-2 pentène-4, Rdt 38% IR 3300, 3080, 3010, 2120, 1640, 995, 920, 810 cm^{-1} RMN 1.25 (s, 3 H), 1.6 (M, 4 H), 2 (M, 4 H), 2.05 (s, 1 H), 2.22 (d, J 6, 2 H), 4.8–5.1 (m, 2 H), 5.8 (m, 2 H) Spectre de masse 174 (10%, M^+), 159 (15%), 133 (100%), 105 (75%), 91 (60%)

Enyne IV (Propyl-2 cyclohexylidène) 3 butyne-1, Rdt 20% IR 3300, 2090, 1625 cm^{-1} RMN 0.9 (m, 5 H), 1.4 (M, 4 H), 1.6 (M, 4 H), 1.82 (s, 3 H), 2 (M, 3 H), 2.85 (s, 1 H) Spectre de masse 176 (25%, M^+), 147 (25%), 133 (100%), 105 (53%), 91 (37%)

Préparation des vinylallènes fonctionnels (V)

A une solution de 2×10^{-3} mol de vinylallène Ia dans 4 ml d'un mélange éther/THF 50/50 sous azote à -75°C , on ajoute goutte à goutte 1.05 équivalent de butyllithium froid dans l'hexane, puis 6 min après, éventuellement 1 équivalent d'HMPT au goutte à goutte, enfin, une solution à 0°C de 1.1 équivalent d'électrophile (1.4 pour les amides, 2 pour CO_2 et l'époxyde) dans 1 ml d'éther. Le mélange réactionnel est agité à -75°C en général 3 min (60 min pour CO_2 et l'époxyde, 30 à 120 min pour les amides) puis 20 min à la température ambiante. Il est hydrolysé, en général, par 2 ml d'une solution saturée de NaCl à 0°C . Après les traitements usuels (l'acide vinylallénique est en particulier transformé en ester méthylique par le diazométhane), le brut de la réaction est purifié par chromatographie sur colonne de silice ou d'alumine (dérivés soufrés) ou par CPV (dérivés silylés). Pour les amides, après l'agitation à -75°C , le mélange réactionnel est dilué avec 10 ml d'éther à 0°C et hydrolysé lentement par 1.5 équivalent d'HCl 1 N à 0°C . La phase organique neutralisée est filtrée sur MgSO_4 , sec

Composés à structure vinylallénique (V)

Les déplacements chimiques observés en RMN pour les protons du cyclohexène et du méthyle allénique sont: 1.55–1.65 (M, 4 H), 1.75–1.95 (s, J 3, 3 H); 2 (M, 4 H); 5.5–5.85 (m, 1 H).

(Cyclohexène-1 yle) 4 phényl-1 pentadiène-2,3 ol-1; Rdt 42% IR: 3350, 3090, 3030, 1945, 1610, 1040, 850, 770, 710 cm^{-1} . RMN: 5.05 (d, J 6, 1 H); 5.4 (m, 1 H); 7.25 (m, 5 H). Spectre de masse: 240 (2%, M^+), 151 (25%); 149 (30%); 137 (100%); 135 (100%), 73 (50%); 69 (45%)

(Cyclohexène-1 yle) 2 éthyl-5 heptadiène-2,3 ol-5, Rdt 90% IR 3450, 3040, 1940, 1640, 1140, 850 cm^{-1} . RMN: 1.01 (t, J 6, 3 H); 1.4 (q, J 6, 2 H), 5.22 (m, 1 H). Spectre de masse: 220 (20%, M^+), 150 (25%); 134 (80%); 115 (100%); 87 (95%); 69 (90%).

(Cyclohexène-1 yle) 2 hexadiène-2,3 ol-6, Rdt 81% IR. 3350, 3040, 1945, 1640, 1050. 850. 800 cm^{-1} RMN 2 2 (m, 2 H), 3 6 (t, J 7, 2 H), 5 25 (m, 1 H) Spectre de masse 178 (5%, M^+) 124 (10%), 109 (12%), 79 (20%), 74 (95%), 59 (100%)

(Cyclohexène-1 yle) 4 pentadiène-2 3 oate de méthyl, Rdt 65% IR 3040, 1940, 1725, 1260, 1160, 840, 810 cm^{-1} RMN 3 65 (s, 3 H), 5 7 (m, 1 H) Spectre de masse 192 (15%, M^+) 137 (35%), 109 (55%), 107 (55%), 73 (50%), 59 (100%), 55 (80%)

(Cyclohexène-1 yle) 4 pentadiène-2,3 al, Rdt 86% IR. 3040, 2760, 1925, 1690, 1100, 850, 800 cm^{-1} RMN 5 86 (m, 1 H), 9 55 (d, J , 1 H) Spectre de masse 162 (12%, M^+); 119 (100%), 109 (20%), 107 (25%), 82 (20%)

(Cyclohexène-1 yle) 2 hexadiène-2,3 one-5. Rdt 75% IR 3040, 1930, 1680, 1360, 1230, 850, 800 cm^{-1} RMN 2 11 (s, 3 H), 5 80 (m, 1 H) Spectre de masse 176 (33%, M^+), 137 (35%) 135 (35%), 109 (80%) 107 (100%), 105 (30%), 59 (40%), 55 (45%)

(Cyclohexène-1 yle) 4 *N,N*-diméthyl-pentadiène-2 3 amide, Rdt 55% IR 3450, 3040, 1940, 1635, 1140, 850, 800 cm^{-1} RMN 3 (M, 6 H), 5 7 (m, 1 H) Spectre de masse 205 (100%, M^+), 105 (20%), 87 (45%), 72 (50%), 57 (30%)

(Cyclohexène-1 yle) 3 triméthylsilyl-1 butadiène-1,2, Rdt 72% IR 3040, 1920, 1250, 850, 770 cm^{-1} RMN 0 10 (s, 9 H), 5 1 (m, 1 H) Spectre de masse. 206 (35%, M^+), 191 (25%), 132 (25%); 73 (100%), 59 (30%)

(Cyclohexène-1 yle) 3 thiophénoxy-1 butadiène-1,2, Rdt 70%. IR 3080, 3020, 1925, 1580, 1480, 1440, 850, 740, 690 cm^{-1} RMN 6 (m, 1 H), 7 25 (m, 5 H) Spectre de masse 242 (5%, M^+), 166 (55%), 123 (30%), 110 (100%).

(Cyclohexène-1 yle) 1 éthyl-4 hexadiène-1,2 ol-4, Rdt 46% IR 3450, 3040, 1940, 1640, 1140, 890, 850 cm^{-1} RMN 0 85 (t, J 7, 6 H), 1 2 (q, J 7, 4 H), 5 35 (d, J 6, 1 H), 5 9 (d, J = 6, 1 H). Spectre de masse 206 (20%, M^+), 120 (100%), 105 (35%), 92 (60%); 91 (50%), 87 (75%), 81 (30%), 57 (70%)

Composés à structure ényne VI. (Cyclohexène-1 yle) 2 éthynyl-2 phényl-1 propanol-1, Rdt 83% IR 3450, 3300, 3090, 3030, 2120, 1610, 1050, 850, 710 cm^{-1} RMN 1.16 (s, 1 H); 2 17 (s, 1 H), 4 5 (s, 1 H), 7 25 (m, 5 H) Spectre de masse 240 (5%, M^+), 164 (25%), 135 (48%). 125 (32%), 107 (100%), 79 (52%).

(Cyclohexène-1 yle) 3 éthyl-4 hexyne-1 ol-4, Rdt 44% IR 3500, 3300, 3050, 2120, 1140 cm^{-1} RMN. 0 85 (t, J 7, 6 H), 1 2 (q, J 7, 4 H), 2 1 (d, J 2 5, 1 H), 3.05 (d, J 2 5, 1 H) Spectre de masse 206 (5%, M^+), 120 (100%), 105 (50%), 92 (95%); 91 (70%), 87 (70%), 81 (40%), 57 (75%)

Composés secondaires VII, VIII et IX (Cyclohexène-1 yle) 3 bis(triméthylsilyl-1,1) butadiène-1,2; Rdt 7% IR 3040, 1950, 1630, 1250, 900, 850, 770 cm^{-1} RMN 0 1 (s, 9 H), 1.73 (s, 3 H). Spectre de masse, 278 (15%, M^+), 206 (60%), 191 (50%); 73 (100%); 59 (25%)

(Cyclohexène-1 yle) 3 bis (thiophénoxy-1) butadiène-1,2, Rdt. 20% IR 3080, 3020, 1915, 1580, 1480, 1440, 850, 740, 690 cm^{-1} RMN 1 72 (s, 3 H), 7 25 (M, 10 H)

(Cyclohexène-1 yle) 2 dodécyne-3 ol-5, Rdt 15%. IR 3350, 3040, 2140, 1080, 1030, 810 cm^{-1} RMN 0 85—1 15 (M, 5 H), 1 3 (d, J 7, 3 H), 1 3 (M, 10 H); 1 80 (m, 1 H); 4 25 (t, J 7, 1 H) Spectre de masse 262 (5%, M^+), 180 (68%), 165 (70%), 149 (65%), 135 (75%), 121 (100%), 105 (55%); 57 (100%), 69 (80%)

Bibliographie

- 1 P Vermeer, J Meijer et L Brandsma *Rec Trav chim Pays Bas* 94 (1975) 112
- 2 R Baudouy, F Delbecq et J Gore *Tetrahedron* sous presse
- 3 F Delbecq, R Baudouy et J Gore *Nouv J Chim* 3 (1979) 321
- 4 G Linstrumelle et D Michelot *J Chem Soc Chem Commun* (1975) 561
- 5 D Michelot et G Linstrumelle *Tetrahedron Lett* (1976) 275
- 6 G Linstrumelle et J C Clinet *Nouv J Chim* 1 (1977) 373
- 7 J C Clinet *These Paris* 1978
- 8 X Creary *J Amer Chem Soc* 99 (1977) 7632
- 9 (a) R A Benkeser et W E Broxterman *J Amer Chem Soc* 91 (1969) 5162 (b) R A Benkeser, M Siklosi et E C Mozdzen *J Amer Chem Soc* 100 (1978) 2134
- 10 J P Dulcere, M L Roumestant et J Gore *Bull Soc chim France* (1974) 1119
- 11 M L Roumestant, P Place et J Gore, *Bull Soc chim France* (1974) 1124
- 12 P Place, M L Roumestant et J Gore *Tetrahedron* 33 (1977) 1283
- 13 A Doutheau et J Gore *C R Acad Sci (C)* 283 (1976) 355
- 14 M Karla, M L Capmau et W. Chodkiewicz *C R Acad Sci (C)* 269 (1969) 342 *Bull Soc Chim France* (1973) 3371
- 15 (a) H Felkin et G Roussi *Tetrahedron Lett* (1965) 4153 (b) H Felkin, Y Gault et G Roussi *Tetrahedron* 26 (1970) 3761
- 16 (a) H. Normant *Bull Soc chim France* (1968) 791 (b) Y Leroux et R Mantione, *Tetrahedron Lett* (1971) 591 (c) Y Leroux et C Roman *Tetrahedron Lett* (1973) 2585
- 17 A C Hopkinson, M H Lien, K Yates, P G Mezey et I G Csizmadia, *J Chem Phys* 67 (1977) 517
- 18 W J Le Noble, D M Chiou et Y Okaya, *J Amer Chem Soc* 100 (1978) 7743
- 19 J L Moreau et M. Gaudemar *Bull Soc chim France* (1970) 2175
- 20 G. Balme, A Doutheau, J Gore et M Malacra *Synthesis* sous presse
- 21 (a) J.F. Lane, J.D. Roberts, W G Young *J Amer Chem Soc* 56 (1944) 543 (b) H Kwart et R K Miller *J Amer Chem Soc*, 76 (1954) 5403
- 22 R Baudouy, F Delbecq et J Gore *Tetrahedron Lett* (1979) 937
- 23 G Balme, M. Malacra et J Gore *Tetrahedron Lett* (1979) 7