

## REACTIVITE DES ORGANOMETALLIQUES VIS A VIS DES ENYNES CONJUGUES $\alpha, \alpha'$ -BIFONCTIONNELS

### II \*. ENYNES A GROUPEMENT ETHEROXYDE EN $\alpha$ DE LA TRIPLE LIAISON: SYNTHESE D'ALLENES $\beta$ -FONCTIONNELS PAR ACTION D'ORGANOLITHIENS ET D'ORGANOMAGNESIENS

DANIELLE MESNARD, JEAN-PAUL CHARPENTIER et LÉONE MIGINIAC \*

*Laboratoire de Synthèse Organique, Groupe de Recherches de Chimie Organique, Université de Poitiers, 86022 Poitiers (France)*

(Reçu le 24 novembre 1980)

#### Summary

Allylic or saturated organolithium and organomagnesium compounds readily react with  $\alpha, \alpha'$ -difunctional conjugated enynes:  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ). This reaction, which can be explained by 1,4 addition and substitution unequivocally leads to  $\beta$ -functional allenes.

#### Résumé

Les organolithiens et organomagnésiens, allyliques ou saturés, agissent aisément sur les énynes conjugués  $\alpha, \alpha'$ -bifonctionnels:  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ). Cette réaction, qui implique à la fois une addition 1,4 sur le système conjugué et la substitution du groupe methoxy en  $\alpha$  de la triple liaison, conduit de manière univoque à des allènes  $\beta$ -fonctionnels.

#### Introduction

Dans le mémoire précédent [1], nous avons montré que les lithiens et les magnésiens agissaient sur les énynes conjugués  $\alpha, \alpha'$ -bifonctionnels à groupement amine tertiaire en  $\alpha$  de la triple liaison, en donnant uniquement le composé allénique  $\alpha, \beta'$ -bifonctionnel résultant d'une addition 1,4 sur le système conjugué, conformément à la polarisation habituelle des énynes conjugués [2,3], et en accord avec les résultats observés avec les énynes conjugués simples ou monofonctionnels du type  $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{Y}$  [4–8].

\* Pour partie I voir réf. 1.

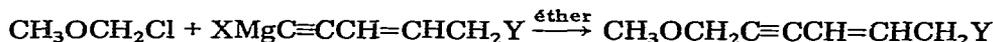
Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier, dans des conditions comparables à celles utilisées dans le précédent mémoire [1], le comportement des mêmes organométalliques vis à vis d'énynes conjugués  $\alpha, \alpha'$ -bifonctionnels à groupement éther-oxyde en  $\alpha$  de la triple liaison:  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{Y}$  (II).

### Préparation des énynes conjugués

La meilleure méthode de préparation de ces énynes consiste, comme dans le travail précédent [1], à faire agir sur l'épichlorhydrine du glycérol, selon réf. 9, le dérivé sodé ou lithié du composé propargylique fonctionnel adéquat, ici le méthylpropargyléther. L'alcool ainsi préparé (Rdt. 30–50%) est ensuite transformé en éther-oxyde selon réf. 10a (Rdt. 86%), ou en bromure (Rdt. 80%) puis en amine (Rdt. 60%) selon réf. 4, 11, 12.

Signalons que cette méthode conduit à des énynes conjugués de structure *E* lorsque le réactif utilisé dans la première réaction est l'amidure de sodium et à un mélange d'isomères *Z/E* = 50/50 dans le cas de l'amidure de lithium [9].

Comme dans le travail précédent [1], il est possible d'utiliser ici encore la méthode qui consiste à préparer les énynes conjugués  $\alpha$ -fonctionnels:  $\text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{Y}$  ( $\text{Y} = \text{OH}$  [10b],  $\text{Y} = \text{OCH}_3$  [10a],  $\text{Y} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$  [4,11,12]) puis à les transformer en magnésiens et à les traiter par l'éther chlorométhylique selon réf. 10c.

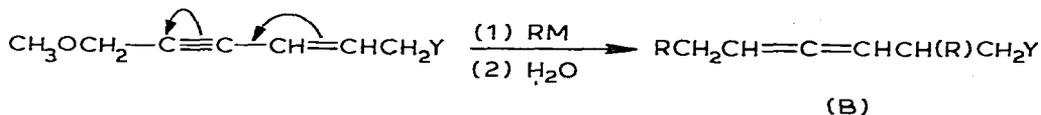


Cette méthode fournit les énynes attendus avec des rendements de 50 à 60% sauf dans le cas où  $\text{Y} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$  (Rdt. 20% seulement), mais elle est plus longue que la première méthode; enfin en pratique les énynes obtenus dans ce cas correspondent à la structure *E* uniquement [10b,11].

### Action des organométalliques

Cette étude a été effectuée dans des conditions expérimentales tout à fait semblables à celles utilisées dans le travail précédent [1]. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1 et permettent de faire les remarques suivantes:

(1) Dans tous les cas étudiés, la réaction est régiosélective et le seul produit obtenu est un allène  $\beta$ -fonctionnel correspondant à l'addition 1,4 d'une mole d'organométallique sur le système conjugué et à la substitution par le groupement R, du groupement méthoxy situé en  $\alpha$  de la triple liaison:



Nous avons constaté que la régiosélectivité reste la même lors de l'action du bromure d'allyl-magnésium sur l'ényne II, ( $\text{Y} = \text{OCH}_3$ ), que l'on parte de l'isomère *Z* (séparé par CPG préparative du mélange *Z-E*) ou de l'isomère *E* pur et les rendements sont comparables; dans les autres expériences, aucune différence n'est apparue en utilisant l'ényne *E* pur ou le mélange *Z-E*.

TABLEAU 1

SYNTHÈSE D'ALLÈNES  $\beta$ -FONCTIONNELS  $RCH_2CH=C=CHCH(R)CH_2Y$  (B) A PARTIR DES ÉNYNES CONJUGUÉS II

RM	Conditions expérimentales	Y = OH		Y = OCH <sub>3</sub>		Y = N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
		B (%)	II (%)	B (%)	II (%)	B (%)	II (%)
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> Li	THF, 15 h, 20°C	5	40	25	10	18	0
	THF, 24 h, 20°C	25 <sup>a</sup>	0	36	0	—	—
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li	Pentane, 24 h, 20°C	20 <sup>a</sup>	0	30 <sup>a</sup>	0	0 <sup>a</sup>	0
	Éther, 24 h, 20°C	0 <sup>a</sup>	0	—	—	0 <sup>a</sup>	0
CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> Li	THF, 15 h, 20°C	25 <sup>a</sup>	10	45	0	10 <sup>a</sup>	0
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> MgBr	Éther, 24 h, 20°C	27	59	50	10	20	48
	Éther, 36 h, 20°C	50	10	60	0	42	13
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> MgBr	Benzène, 4 h, 80°C	—	—	10 <sup>a</sup>	0	—	—
CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> MgBr	Éther, 24 h, 20°C	30	10	55	11	40	0
	Éther, 36 h, 20°C	55	0	65	0	50	0
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> ZnBr	THF, 24 h, 20°C	0	75	0	80	0	82
	THF, 8 h, 65°C	0	60	0	65	0	68

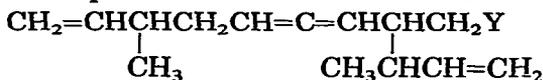
<sup>a</sup> Résidus importants.

(2) La réaction a lieu par contact des réactifs à température ambiante, pendant 15 à 36 h, avec les lithiens allyliques, le butyllithium et les magnésiens allyliques, les rendements étant généralement plus élevés avec ces derniers qu'avec les lithiens correspondants; le chauffage du milieu réactionnel, à reflux du solvant, conduit généralement à une résinification quasi-totale des produits de la réaction.

Dans le cas d'un magnésien saturé, la réaction n'a lieu qu'à reflux du benzène [13] et avec un faible rendement.

Enfin, le bromure d'allyl-zinc n'agit pas, même en opérant à reflux du THF, ce qui est en accord avec nos précédents résultats [1,4-8].

(3) Avec les organométalliques de la série crotyle, le produit de la réaction correspond dans tous les cas à la seule structure:

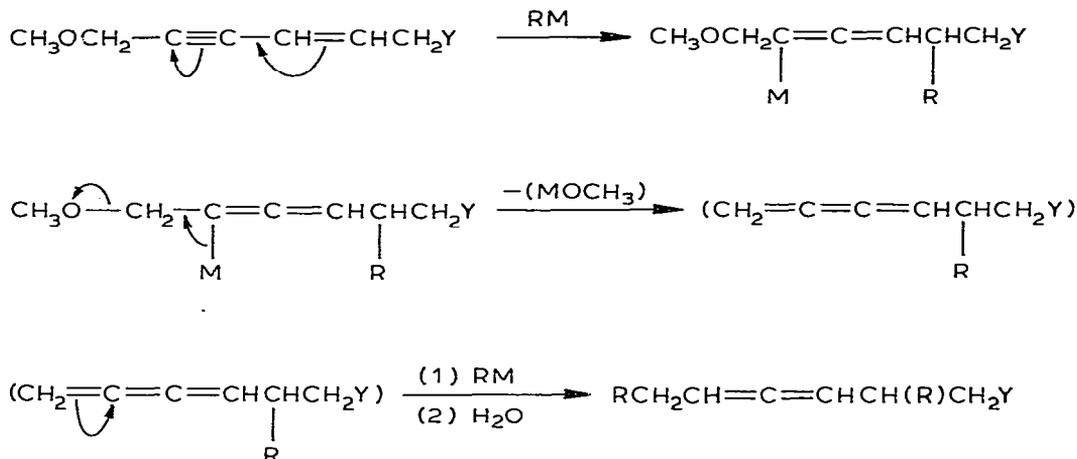


Compte tenu de la structure principalement primaire de ces organométalliques [14,15], la réaction a lieu avec transposition allylique totale.

### Interprétation théorique

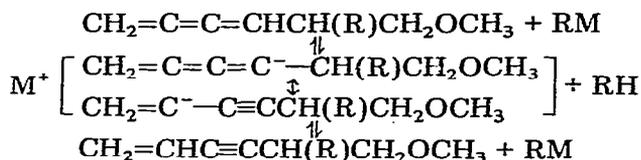
Par rapport au cas des énynes conjugués à fonction amine en  $\alpha$  de la triple liaison [1], nous observons ici une réaction supplémentaire conduisant au remplacement d'un groupe méthoxy en  $\alpha$  de la triple liaison par un groupe R, ce qui est en accord avec le fait qu'un alkoxy est un meilleur groupe partant qu'un

dialkylamino. Cependant, comme la substitution directe d'un alkoxy situé en  $\alpha$  d'une insaturation, à l'aide d'un organométallique allylique ou saturé, est très difficile à effectuer à température ambiante et en absence de catalyseur [15,16], la voie réactionnelle la plus plausible pour atteindre le résultat observé nous paraît être la suivante:

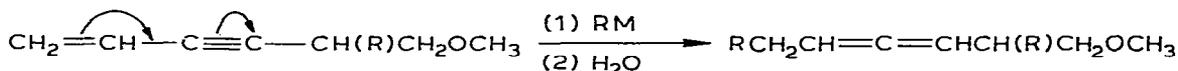


A l'appui de cette hypothèse, il a été récemment montré [17] que des organométalliques tels que les organocuprates magnésiens et organocuprates lithiens peuvent donner une réaction d'addition avec les cumulènes; toutefois, cette addition conduit à un mélange de quatre produits.

Dans notre cas, compte tenu de l'obtention d'un seul produit final, il faudrait donc supposer une orientation très préférentielle de l'addition de RM sur le cumulène ou bien envisager l'isomérisation in-situ du cumulène (entité connue pour s'isomériser aisément [18]), en une structure susceptible de conduire à un seul produit d'addition, telle que la suivante:



Nous savons en effet que l'addition d'un magnésien ou d'un lithien sur une telle structure est une réaction univoque [7,8]:



Il ne nous a pas été possible malgré plusieurs tentatives (addition inverse des réactifs pris mole à mole, réaction à basse température . . .) de mettre en évidence dans cette réaction un cumulène ou l'un de ses produits d'isomérisation.

## Conclusion

Les réactions étudiées dans ce travail nous ont permis de mettre en évidence un comportement caractéristique des organométalliques vis à vis des énynes con-

jugués  $\alpha, \alpha'$ -bifonctionnels possédant un groupement alkoxy en  $\alpha$  de la triple liaison; cette étude nous a conduit à la préparation, de manière univoque et dans de bonnes conditions expérimentales, d'allènes  $\beta$ -fonctionnels du type:  $RCH_2CH=C=CHCH(R)CH_2Y$  ( $Y = OH, OCH_3, N(CH_3)_2$ ).

## Partie expérimentale

### Enynes conjugués

$CH_3OCH_2C\equiv CCH=CHCH_2OH$ . Produit préparé selon réf. 9, Eb. 92–93°C/0.2 mmHg, Rdt. 50%.

$CH_3OCH_2C\equiv CCH=CHCH_2OCH_3$ . Produit préparé à partir de l'alcool selon réf. 10a, Eb. 94–95°C/13 mmHg, Rdt. 86%;

$CH_3OCH_2C\equiv CCH=CHCH_2N(CH_3)_2$ . Produit préparé par l'intermédiaire du bromure selon réf. 4, 11, 12, Eb. 105–106°C/17 mmHg, Rdt. 60%.

### Préparation des organométalliques

Pour la préparation des organométalliques, voir les références suivantes:

$CH_2=CH-CH_2Li$  [19],  $C_4H_9Li$ , pentane [20],  $C_4H_9Li$ , éther [21],  $CH_3CH=CHCH_2Li$  [19,22],  $CH_2=CHCH_2MgBr$  [23],  $C_4H_9MgBr$ , éther [24],  $C_4H_9MgBr$ , benzène [13],  $CH_3CH=CHCH_2MgBr$  [23] et  $CH_2=CHCH_2ZnBr$  [25].

### Mode opératoire général pour la réaction entre un ényne et un organométallique

Le mode opératoire utilisé est le même que celui employé dans le travail précédent [1]; les conditions d'analyse des produits obtenus sont également les mêmes [1].

### Produits obtenus

$CH_2=CHCH_2CH_2CH=C=CHCH(CH_2CH=CH_2)CH_2OH$ . Produit purifié par CPG préparative sur colonne de 3 m, remplissage SE 30. Eb. 86–87°C/0.05 mmHg;  $n_D^{20} = 1.4993$ . IR ( $cm^{-1}$ ): 3350F (OH); 3080m, 1640m, 990F, 910F ( $CH=CH_2$ ); 1960F, 870m ( $CH=C=CH$ ). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$ (ppm)): 2.0–2.30 (m, 6,  $CH_2-C=$ ); 2.40 (s, 1, OH); 2.65–2.95 (m, 1, CH); 3.45 (d, 2,  $CH_2O$ ); 4.80–6.15 (m, 8,  $CH=CH_2$ ,  $CH=C=CH$ ). Analyse. Trouvée: C, 80.81; H, 10.15.  $C_{12}H_{18}O$  calc.: C, 80.85; H, 10.18%.

$C_4H_9CH_2CH=C=CHCH(C_4H_9)CH_2OH$ . Eb. 99–100°C/0.05 mmHg. IR ( $cm^{-1}$ ): 3350F (OH); 1960F, 870m ( $CH=C=CH$ ). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$ (ppm)): 0.60–1.10 (m, 6,  $CH_3-(CH_2)_3$ ); 1.10–1.60 (m, 12,  $(CH_2)_3$ ); 1.65–2.45 (m, 3,  $CH_2-C=C$ , CH); 3.0–3.60 (m, 3,  $CH_2OH$ ); 4.75–5.20 (m, 2,  $CH=C=CH$ ). Analyse. Trouvée: C, 79.88; H, 12.49.  $C_{14}H_{26}O$  calc.: C, 79.93; H, 12.46%.

$CH_2=CHCH(CH_3)CH_2CH=C=CHCH(CH(CH_3)CH=CH_2)CH_2OH$ . Eb. 89–90°C/0.05 mmHg. IR ( $cm^{-1}$ ): 3350F (OH); 3080m, 1640m, 995F, 910F ( $CH=CH_2$ ); 1960F, 870m ( $CH=C=CH$ ). RMN ( $CCl_4$ ,  $\delta$ (ppm)): 1.0 (2d, 6,  $CH_3$ ); 1.75–2.50 (m, 5,  $CH-C=$ ,  $CH_2-C=$ ); 3.10 (s, 1, OH); 3.50 (d, 2,  $CH_2O$ ); 4.75–6.45 (m, 8,  $CH=CH_2$ ,  $CH=C=CH$ ). Analyse. Trouvée: C, 81.47; H, 10.78.  $C_{14}H_{22}O$  calc.: C, 81.50; H, 10.75%.

$CH_2=CHCH_2CH_2CH=C=CHCH(CH_2CH=CH_2)CH_2OCH_3$ . Eb. 128–129°C/22 mmHg;  $n_D^{20} 1.4789$ . IR ( $cm^{-1}$ ): 3080m, 1640m, 990F, 910F ( $CH=CH_2$ ); 1960F,

870m (CH=C=CH); 1120F (C—O—C). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ(ppm)): 2.00—2.55 (m, 7, CH<sub>2</sub>—C=C, CH); 3.20—3.50 (m, 5, CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>3</sub>); 4.80—6.20 (m, 8, CH=CH<sub>2</sub>, CH=C=CH). Analyse. Trouvée: C, 81.26; H, 10.47. C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O calc.: C, 81.20; H, 10.49%.

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CH=C=CHCH(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>. Produit isolé en CPG préparative sur colonne de 6 m, remplissage SE 30, de la fraction de distillation: Eb. 120—129°C/24 mmHg; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4535. IR (cm<sup>-1</sup>): 1960F, 870m (CH=C=CH); 1110F (C—O—C). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ(ppm)): 0.60—1.05 (m, 6, CH<sub>3</sub>—(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); 1.05—1.60 (m, 12, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); 1.65—2.45 (m, 3, CH<sub>2</sub>—C=C, CH); 3.05—3.40 (m, 5, CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>); 4.75—5.20 (m, 2, CH=C=CH). Analyse. Trouvée: C, 80.35; H, 12.54. C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O calc.: C, 80.29; H, 12.58%.

CH<sub>2</sub>=CHCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH=C=CHCH(CH(CH<sub>3</sub>)CH=CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>. Eb. 88°C/0.5 mmHg; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4782; d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0.872. IR (cm<sup>-1</sup>): 3090m, 1640m, 995F, 910F (CH=CH<sub>2</sub>); 1965F, 880m (CH=C=CH); 1100—1120F (C—O—C). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ(ppm)): 0.97 et 1.02 (2d, 6, CH<sub>3</sub>); 1.85—2.50 (m, 5, CH<sub>2</sub>—C=C, CH—C=C); 3.20 (s, 3, CH<sub>3</sub>O); 3.30 (d, 2, CH<sub>2</sub>O); 4.75—6.10 (m, 8, CH<sub>2</sub>=CH, CH=C=CH). Analyse. Trouvée: C, 81.73; H, 10.94. C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O calc.: C, 81.77; H, 10.98%.

CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=C=CHCH(CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Produit purifié par CPG préparative sur colonne de 3 m, remplissage SE 30. Eb. 50°C/0.05 mmHg; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4845. IR (cm<sup>-1</sup>): 3080m, 1640m, 990F, 910F (CH=CH<sub>2</sub>); 1960F, 870m (CH=C=CH). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ(ppm)): 1.90—2.40 (m, 14, CH<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>N, CH<sub>2</sub>—C=); 2.60—3.0 (m, 1, CH); 4.70—6.10 (m, 8, CH=C=CH, CH<sub>2</sub>=CH). Analyse. Trouvée: C, 81.13; H, 11.15; N, 7.69. C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>N calc.: C, 81.10; H, 11.18; N, 7.72%.

CH<sub>2</sub>=CHCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH=C=CHCH(CH(CH<sub>3</sub>)CH=CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Eb. 48°C/0.05 mmHg. IR (cm<sup>-1</sup>): 3080m, 1640m, 995F, 910F (CH=CH<sub>2</sub>); 1945F, 860m (CH=C=CH). RMN (CCl<sub>4</sub>, δ(ppm)): 1.10 (d, 6, CH<sub>3</sub>); 2.00—2.20 (m, 8, CH<sub>2</sub>—N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.70—3.10 (m, 5, CH<sub>2</sub>—C=C, CH—C=C); 4.80—6.00 (m, 8, CH=CH<sub>2</sub>, CH=C=CH). Analyse. Trouvée: C, 81.68; H, 11.53; N, 6.84. C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>N calc.: C, 81.64; H, 11.56; N, 6.80%.

## Bibliographie

- 1 D. Mesnard, J.P. Charpentier, et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 214 (1981) 15.
- 2 H. Neunhoeffer et W.K. Franke, Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Vol. V/1d, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1972, p. 615—696.
- 3 R. Carlier, G. Mouvier, D. Mesnard et L. Miginiac, *J. Electron Spectroscopy*, 16 (1979) 147.
- 4 B. Mauze, G. Courtois et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 72 (1974) 309.
- 5 D. Mesnard et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 117 (1976) 99.
- 6 G. Courtois et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 117 (1976) 201.
- 7 B. Mauze, *J. Organometal. Chem.*, 131 (1977) 321.
- 8 B. Mauze, *J. Organometal. Chem.*, 134 (1977) 1.
- 9 J.P. Charpentier, D. Mesnard et L. Miginiac, *Org. Preps. Procs. Int.*, (1980) 213.
- 10 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971, (a) p. 173; (b) p. 63; (c) p. 54.
- 11 L.J. Haynes, I. Heilbron, E.R.H. Jones et F. Sondheimer, *J. Chem. Soc.*, (1947) 1583 et 1586.
- 12 H.B. Henbest, E.R.H. Jones et I.M.S. Walls, *J. Chem. Soc.*, (1950) 3646.
- 13 R. Mornet et L. Gouin, *J. Organometal. Chem.*, 86 (1975) 57 et 297.
- 14 G. Courtois et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) 1—44.
- 15 R.H. DeWolfe et W.G. Young, *Chemical Rev.*, 56 (1956) 753—901.
- 16 A. Commercon, M. Bourgain, M. Delaumeny, J.F. Normant et J. Villieras, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 3837.

- 17 H. Kleijn, H. Westmijze, A. Schaap, H.J.T. Bos et P. Vermeer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **98** (1979) 209.
- 18 M. Murray, Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie.*, Vol. V/2a, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1977, p. 963—1076.
- 19 J.J. Eisch et A.M. Jacobs, *J. Org. Chem.*, **28** (1963) 2145.
- 20 H. Gilman, F.W. Moore et O. Baine, *J. Amer. Chem. Soc.*, **63** (1941) 2479.
- 21 A.C. Cope, K.H. Lee et H.E. Petree, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80** (1958) 2849.
- 22 Ph. Miginiac, *Bull. Soc. Chim. France*, (1968) 4156.
- 23 W.G. Young, J.F. Lane, A. Loshokoff et S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59** (1937) 2441.
- 24 M.S. Kharasch et O. Reinmuth, *The Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, Constable, London, 1964.
- 25 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. France*, (1962) 974.