

ETUDE DE L'ACTION D'ORGANOMETALLIQUES SUR LA CETONE $\text{CH}_3\text{-CO-CH=CHCH=CHCH}_3$, APPLICATION A LA PREPARATION DE CETONES β -ETHYLENIQUES A PARTIR D'ORGANOCUPRATES LITHIENS

F. BARBOT, A. KADIB-ELBAN et PH. MIGINIAC*

Laboratoire de Chimie des Organométalliques. Groupe de Recherches de Chimie Organique. Université de Poitiers, 40, Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)

(Reçu le 9 mai 1983)

Summary

Lithium organocuprates, R_2CuLi , react with the ketone $\text{CH}_3\text{-CO-CH=CHCH=CHCH}_3$ to give the β -ethylenic ketones $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{CH=CHCH(R)CH}_3$ corresponding to an 1-6 addition reaction.

Résumé

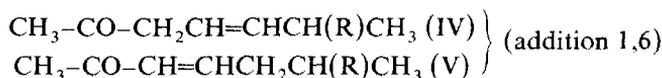
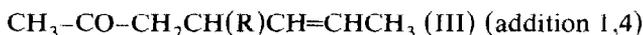
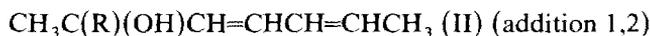
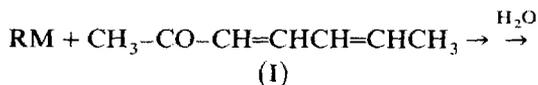
Les organocuprates lithiens R_2CuLi s'additionnent en 1-6 sur la cétone du titre pour donner aisément des cétones β -éthyléniques de type $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{CH=CHCH(R)CH}_3$.

La réaction d'addition conjuguée susceptible d'intervenir lors de l'action d'un organométallique sur un composé carbonylé α -éthylénique a donné lieu à de nombreux travaux [1,2].

Dans le cas d'un composé monocarbonylé α,γ -diéthylénique, la réaction d'addition conjuguée peut théoriquement se faire en 1,4 et/ou en 1,6. En pratique, on ne trouve dans la littérature qu'un nombre limité de réactions conduisant, en tout ou en partie, au produit d'addition 1,6. On peut citer l'action sur un ester α,γ -diéthylénique, d'un magnésien en présence d'un sel cuivreux [3], d'un organocuiivreux [4-6], d'un organocuprate lithien [5,7-9] et du complexe $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cu,BF}_3$ [7,8]. En ce qui concerne les cétones α,γ -diéthyléniques, les principaux exemples connus d'addition en 1,6 concernent tous des diénones cycliques mises en présence soit d'un magnésien additionné d'un sel de cuivre [10-16], soit d'un organocuprate lithien [17]. Signalons enfin l'intervention prépondérante d'une réaction d'addition 1,6 lors de l'action du complexe $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cu,BF}_3$ sur l'acide sorbique [7,8].

Dans le cadre d'une étude de l'action des organométalliques sur les composés carbonylés polyinsaturés, nous rapportons ici les résultats que nous avons obtenus à partir de l'heptadiène-3,5 one-2 (I).

Sous l'action d'un organométallique RM, cette cétone peut théoriquement conduire à quatre produits:



(A) Organométalliques de type CH_3M (Tableau 1)

Le méthyllithium conduit au seul alcool II. Le magnésien de l'iodure de méthyle conduit à une majorité d'alcool II et à une faible proportion des cétones III et IV. Le méthylcuivre (préparé à partir de l'iodure de méthylmagnésium) conduit à un mélange des cétones III et IV, tandis que l'organocuprate magnésien (préparé à partir de l'iodure de méthylmagnésium) et l'organocuprate lithien conduisent à la seule cétone IV d'addition 1,6.

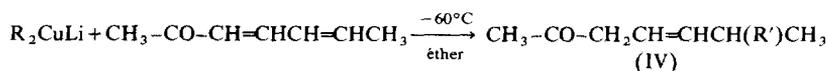
TABLEAU 1

ACTION DE MÉTALLIQUES CH_3M SUR LA CÉTONE $\text{CH}_3\text{-CO-CH=CHCH=CHCH}_3$

CH_3M	Température (°C)	II (%) ^a	III (%) ^a	IV (%) ^a	Rdt. (%)	Eb. (°C/torr)	n_D^{20}
CH_3Li	-15	100	-	-	70	73/12 ^b	1.4850 ^b
CH_3MgI	-15	90	4	6	60		
$\text{CH}_3\text{Cu, MgI}_2$	-60	-	25	75	45		
$(\text{CH}_3)_2\text{CuMgI}$	-60	-	-	100	50	51-52/12 ^{b,c}	1.4300 ^c
$(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$	-60	-	-	100	55		

^a R = CH_3 . ^b Pour l'alcool II (R = CH_3); Litt. 39,40. ^c Pour la cétone IV (R = CH_3).

TABLEAU 2



Essai	R	Rdt. ^a (%)	Eb. (°C/torr)	n_D^{20}
1	n-C ₃ H ₇	50	54-55/0.1	1.4393
2	n-C ₄ H ₉	60	100/12	1.4420
3	n-C ₅ H ₁₁	55	78-79/0.05	1.4480
4	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	50	85-86/12	1.4550
5	$\text{CH}_3\text{CH=CHCH}_2$	60 ^b	96-97/14	1.4612
6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH=CHCH}_2$	65 ^c	72/0.1	1.4630
7	$\text{CH}_3\text{CH=CH}$	30; 50 ^d	85/13	1.4588
8	C_6H_5	60 ^e		1.5195 ^f

^a R' = R, sauf indication contraire. ^b R' = $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)$. ^c R' = $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{C}_2\text{H}_5)$. ^d En utilisant le complexe $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2\text{CuBr}$. ^e Fraction Eb.(°C/torr): 115-117/0.1 renfermant, à côté d'une majorité de la cétone IV (R = C_6H_5), un peu de biphenyle et de cétone V (R = C_6H_5). ^f Correspondant à la cétone IV (R = C_6H_5) isolée par chromatographie préparative en phase gazeuse.

(B) *Organocuprates lithiens (Tableau 2)*

L'obtention dans d'assez bonnes conditions de la cétone β -éthylénique IV à partir des cuprates $(\text{CH}_3)_2\text{CuMgI}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$ nous a incité à réaliser la même réaction à partir de métalliques analogues.

A partir du cuprate magnésien $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{CuMgBr}$, nous avons certes obtenu une majorité de la cétone IV ($\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$) mais avec un mauvais rendement et un faible degré de pureté. Par contre, les cuprates lithiens R_2CuLi se sont avérés des réactifs de choix pour obtenir dans de bonnes conditions plusieurs cétones β -éthyléniques IV (Tableau 2). On notera que dans le cas d'un cuprate allylique substitué (essais 5 et 6), la réaction se fait avec transposition allylique. A partir du cuprate dérivant du propényllithium (essai 7), le rendement, qui n'est que de 30% lorsqu'on utilise ICu commercial, a pu être porté à 50% en utilisant le complexe $(\text{CH}_3)_2\text{S,CuBr}$.

Enfin, dans le cas du diphénylcuprate de lithium (essai 8), une analyse par chromatographie en phase gazeuse du produit brut de la réaction montre la présence de la seule cétone β -éthylénique IV ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) en mélange avec 15% de biphényle. Une distillation ultérieure ne permet pas d'éliminer le biphényle, mais entraîne une isomérisation partielle de la cétone β -éthylénique: on obtient un mélange de biphényle et des cétones IV ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) et V ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$).

(C) *Autres organométalliques (Tableau 3)*

Le lithien $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ conduit à l'alcool d'addition 1,2 (essai 9). Il en est de même avec les magnésiens du bromure d'allyle et du bromo-1 butène-2 (essais 10 et 11) avec, dans ce dernier cas, transposition allylique; rappelons [18] que les magnésiens allyliques sont connus pour ne donner que très rarement un produit d'addition 1,4 lors de leur action sur les cétones α -éthyléniques. A partir du magnésien du

TABLEAU 3

ACTION DE MÉTALLIQUES RM SUR LA CÉTONE $\text{CH}_3\text{-CO-CH=CHCH=CHCH}_3$

Essai	RM	Température (°C)	II (%)	III (%)	IV (%)	Rdt. Eb. (%) (°C/torr)	n_D^{20}
9	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$	-15	100	-	-	73 61/0,1 ^f	1.4799 ^f
10	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MgBr}$	0	100	-	-	80 94/13 ^f	1.4960 ^f
11	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{MgBr}$	0	100 ^a	-	-	75 69-70/0,05 ^f	1.4962 ^f
12	$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$	0	100 ^b	-	-	63 ^b	
13	$\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$	0	48 ^c	52 ^c	-	- ^d	
14	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$	0	15 ^c	85 ^c	-	- ^c	
15	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$	0	65 ^c	35 ^c	-	58 ^g	
16	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr/CuBr}$ (trace)	0	-	100	-	20 50/0,05 ^h	1.4410 ^h
17	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{MgCl/CuBr}$ (trace)	0	-	-	100	40 78/0,2 ⁱ	1.4470 ⁱ
18	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{MgCl}$	0	-	45 ^c	55 ^c	30 ^g	
19	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{MgCl/CuBr}$ (trace)	0	-	25 ^c	75 ^c	37 ^g	
20	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cu/BF}_3$	-78	-	60 ^c	40 ^c	40 ^g	

^a Dans l'alcool II obtenu, $\text{R} = \text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)$. ^b L'alcool II obtenu après distillation, (Eb(°C/torr) 125/0.1) renferme 12% de biphényle. ^c Proportions évaluées par RMN. ^d Par distillation, on obtient (Rdt. 32%) la seule cétone III (Eb.(°C/torr) 38/0.1, n_D^{20} 1.4373). ^e Par distillation on obtient (Rdt. 20%) la seule cétone III (Eb.(°C/torr) 79/12, n_D^{20} 1.4350). ^f Pour l'alcool II. ^g Pour le mélange obtenu. ^h Pour la cétone III. ⁱ Pour la cétone IV.

bromobenzène (essai 12), nous n'avons également obtenu que le seul alcool II, en mélange cependant avec un peu de biphényle.

Les trois magnésiens RMgBr (R = C₂H₅, i-C₃H₇ et n-C₄H₉) (essais 13-15) conduisent essentiellement à un mélange de l'alcool II et de la cétone γ-éthylénique III. En renouvelant l'action du magnésien du bromure de butyle en présence d'une trace de bromure cuivreux (essai 16) seul se forme, avec un faible rendement, la cétone III correspondant à une addition 1,4.

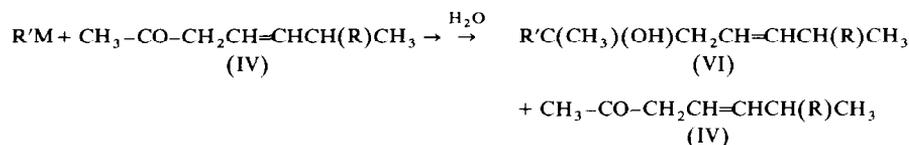
Il a été récemment montré [19] qu'en opérant en présence d'une quantité catalytique de bromure cuivreux, le magnésien du triméthylchlorométhylsilane s'additionne uniquement en 1,4 sur une cétone α-éthylénique; nous avons constaté (essai 17) que ce même réactif agissait sur l'heptadiène-3,5 one-2 en conduisant à la seule cétone β-éthylénique IV (R = (CH₃)₃SiCH₂). A titre de comparaison, nous avons réalisé l'action du magnésien du diméthyl-2,2 chloro-1 propane qui, du point de vue de l'encombrement stérique, est à rapprocher du magnésien du triméthylchlorométhylsilane: que ce soit sans ou avec addition d'une quantité catalytique de bromure cuivreux, nous avons obtenu (essais 18 et 19) un mélange des deux cétones III et IV (addition 1,4 et addition 1,6). La différence de comportement entre les deux magnésiens utilisés est très vraisemblablement liée à la présence d'un atome de silicium capable de stabiliser une entité anionique.

Il a été montré [7,8] que le complexe n-C₄H₉Cu, BF₃ agissait sur l'acide sorbique en donnant majoritairement le produit d'addition 1,6 et sur le sorbate de méthyle en donnant essentiellement le produit d'addition 1,4. Nous avons constaté (essai 20) que l'action de ce même complexe sur l'heptadiène-3,5 one-2 conduisait à un mélange des deux cétones III et IV.

Remarque: Afin de confirmer la formation de la seule cétone β-éthylénique IV (R = C₆H₅) lors de l'action du diphenylcuprate de lithium sur la cétone I, nous avons traité le produit brut de la réaction par un excès (3 équivalents) de magnésien du bromure d'allyle; nous avons effectivement obtenu, après distillation, le seul alcool R'C(CH₃)(OH)CH₂CH=CHCH(R)CH₃ (VI) (R' = CH₂=CHCH₂, R = C₆H₅) (Rendement 35% par rapport à la cétone I).

Une analyse par chromatographie en phase gazeuse du produit brut de la réaction

TABLEAU 4

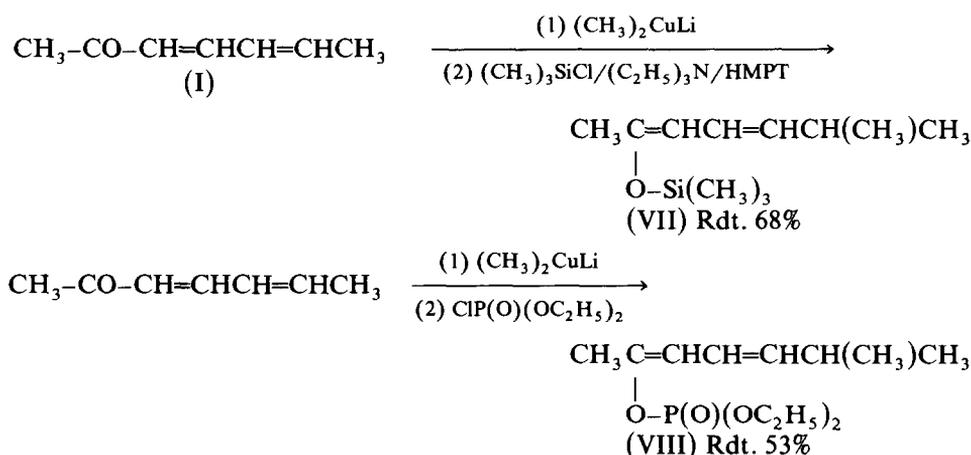


R'M	R	IV ^a (%)	Rdt. ^b (%)	Eb. (°C/torr) ^b	n _D ²⁰ ^b
CH ₂ =CHCH ₂ MgBr	C ₆ H ₅	2-3	35 ^c	129/0.5	1.5235
CH ₂ =CHCH ₂ MgBr	CH ₃	2-3	67	89/12	1.4552
CH ₂ =CHCH ₂ MgBr	n-C ₄ H ₉	2-3	73	98/0.1	1.4610
C ₂ H ₅ MgBr	CH ₃ CH=CH	7	60	106/12	1.4640
n-C ₄ H ₉ Li	CH ₂ =CHCH(C ₂ H ₅)	20			1.4654 ^d

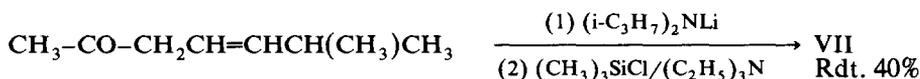
^a Proportion évaluée au niveau du produit brut de la réaction. ^b Pour l'alcool VI isolé après fractionnement. ^c Rendement par rapport à la cétone I dont dérive la cétone IV (R = C₆H₅) utilisée à l'état brut. ^d Alcool VI isolé par chromatographie préparative en phase gazeuse à partir d'une fraction Eb.(°C/torr) 95-110/0.1.

révèle la présence à côté de l'alcool VI et du biphényle initialement présent, d'une petite proportion (2-3%) de la cétone β -éthylénique IV ($R = C_6H_5$). Compte tenu de l'excès de magnésien utilisé, la présence de cette cétone est sans doute due à une énolisation concurrente de la cétone β -éthylénique de départ, suivie, lors de l'hydrolyse, d'une protonation sous contrôle cinétique. Afin de confirmer cette interprétation, nous avons traité quelques autres cétones β -éthyléniques IV par un excès d'un magnésien ou d'un lithien. Dans tous les cas (Tableau 4), nous avons effectivement observé, au niveau du produit brut de la réaction, la présence d'une proportion parfois importante de la cétone de départ. Un fractionnement ultérieur permet généralement d'obtenir le seul alcool VI.

Remarque: On sait que l'action du triméthylchlorosilane [20-27] et du chlorophosphate de diéthyle [28,29] sur l'énolate dérivant de l'addition en 1,4 d'un cuprate lithien sur une cétone α -éthylénique conduit au produit correspondant à une réaction au niveau de l'atome d'oxygène de l'énolate. Nous avons constaté qu'il en est de même avec l'énolate dérivant de l'addition en 1,6 du cuprate $(CH_3)_2CuLi$ sur la cétone I:



Signalons que nous avons obtenu le même composé VII en traitant par du triméthylchlorosilane l'énolate lithien correspondant à la cétone IV ($R = CH_3$):



L'obtention du même composé VII à partir à la fois de l'énolate résultant de l'addition en 1,6 du diméthylcuprate de lithium et de l'énolate lithien correspondant à la cétone IV ($R = CH_3$) est en accord avec les travaux de House [30] qui considère que l'addition en 1,4 d'un dialkyle cuprate de lithium sur un composé α -éthylénique conduit en fait à un énolate lithien.

Partie expérimentale

Matières premières

L'heptadiène-3,5 one-2 a été préparée par action de la propanone sur le butène-2 al en présence de baryte [31]; Rdt. 35%; Eb. ($^{\circ}C$ /torr) 71-72/12. Les lithiens CH_3Li /éther [32], RLi ($R = n-C_3H_7$, $n-C_5H_{11}$)/pentane [33], $RCH=CHCH_2Li$

(R = H, CH₃, C₂H₅)/THF [34], C₆H₅Li/éther [35], les magnésiens RCH=CHCH₂MgBr (R = H, CH₃)/éther [36], (CH₃)₃CCH₂MgCl/éther [37], (CH₃)₃SiCH₂MgCl/éther [38] ont été préparés selon des méthodes décrites dans la littérature. Le lithien n-C₄H₉Li/hexane utilisé est un produit commercial. Les magnésiens CH₃MgI et RMgBr (R = C₂H₅, i-C₃H₇, n-C₄H₉ et C₆H₅) ont été préparés au sein de l'éther. Les composés CH₃Cu et (CH₃)₂CuMgI ont été obtenus en introduisant un équivalent de CH₃MgI/éther dans une suspension, maintenue à -15°C, de respectivement 1.1 et 0.55 équivalent d'iodure cuivreux dans de l'éther.

Afin de faciliter l'identification des produits dérivant d'organométalliques CH₃M, nous avons préparé un échantillon de la cétone III (R = CH₃) en traitant selon ref. 41 du chloro-2 pentène-3 par de la pentanedione-2,4 en présence de carbonate de potassium. Rdt. 20%. Eb. (°C/torr) 57/16; RMN (δ(ppm), CCl₄): 5.1-5.5 (m, 2H, CH=CH); 2.1-2.8 (m, 3H, =CCHCH₂); 2 (s, 3H, CH₃-CO); 1.65 (d, 3H, CH₃-C=, J 5 Hz).

Action des organocuprates lithiens: préparation de cétones β-éthyléniques IV

A une suspension maintenue à -30°C de 21 g (0.11 mole) d'iodure cuivreux dans 180 ml d'éther, on ajoute goutte à goutte 0.2 mole d'organolithien (ou, dans le cas d'un lithien α-éthylénique, le réactif obtenu par action du lithium sur 0.2 mole d'éther C₆H₅OCH₂CH=CHR) [34]. On maintient durant 1 h à -20°C puis, après avoir refroidi à -60°C, on ajoute une solution de 4.4 g (0.04 mole) d'heptadiène-3,5 one-2 dilué de son volume d'éther. On laisse revenir à température ambiante, puis jette sur un mélange ammoniacal/chlorure d'ammonium. Après décantation, extraction et séchage, la cétone est distillée. CH₃-CO-CH₂CH=CHCH(R)CH₃: RMN (δ(ppm), CCl₄): 5.3-5.6 (m, 2H, CH=CH); 2.9-3.2 (m, 2H, CH₂-CO); 1.9-2.6 (m, 1H, CH₃-CH); 2 (s ou 2s, 3H, CH₃-CO); 0,95 (d ou 2d, 3H, CH₃-CH).

Dans le cas du diphénylcuprate de lithium, une distillation ne permet pas de séparer le diphenyle présent mais entraîne l'apparition (détectée par chromatographie en phase gazeuse) d'une petite proportion de cétone α-éthylénique V (R = C₆H₅) à côté d'une majorité de cétone β-éthylénique IV (R = C₆H₅). Ces deux cétones ont été isolées par chromatographie préparative en phase gazeuse puis identifiées par leur spectre RMN. IV (R = C₆H₅). RMN (δ (ppm), CCl₄): 7-7.4 (m, 5H, C₆H₅); 5.4-6.1 (m, 2H, CH=CH); 3.1-3.8 (m, 1H, CH₃-CH); 2.9-3.2 (m, 2H, CH₂-CO); 2 et 2.05 (2s, 3H, CH₃-CO); 1.35 et 1.3 (2d, 3H, CH₃-CH, J 6 Hz). V (R = C₆H₅). RMN (δ (ppm), CCl₄): 6.9-7.4 (m, 5H, C₆H₅); 5.7-6.9 (m, 2H, CH=CH); 2.2-3.2 (m, 3H, CH₃CHCH₂); 2.05 (s, 3H, CH₃-CO); 1,3 (d, 3H, CH₃-CH).

Méthyl-6 nonadiène-4,7 one-2, IV (R = CH₃CH=CH)

Dans un ballon renfermant une suspension de 3.5 g (0.5 mole) de lithium (fraichement martelé) dans 100 ml d'éther, on introduit sous courant d'azote 1 ml de bromo-1 propène. Au bout de quelques minutes, le milieu se trouble et la température s'élève de 10-15°C. L'addition du reste de l'halogénure, en tout 30.2 g, (0.25 mole), dilué de 80 ml d'éther est faite en 4 h, tout en maintenant le milieu réactionnel à -10°C. On agite ensuite durant 2 h à température ambiante. Le mélange obtenu est décanté à travers un petit filtre métallique dans une ampoule à brôme à pression égalisée (élimination de l'excès de lithium). Le lithien ainsi obtenu est introduit goutte à goutte dans un ballon refroidi à -50°C refermant un mélange de 100 ml d'éther, 100 ml de diméthylsulfure et 20.5 g (0.1 mole) du complexe

$(\text{CH}_3)_2\text{S}, \text{CuBr}$. On maintient à -50°C durant 1 h puis, après avoir refroidi à -60°C , on introduit une solution de 4.4 g (0.04 mole) d'heptadiène-3,5 one-2 dilué de son volume d'éther. On laisse revenir à température ambiante puis traite comme plus haut. RMN ($\delta(\text{ppm}), \text{CCl}_4$): 5–5.7 (m, 4H, $\text{CH}=\text{CHCCH}=\text{CH}$); 2.9–3.7 (m, 3H, $\text{CHC}=\text{CCH}_2$); 2 (s, 3H, CH_3-CO); 1.6 (d, 3H, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$, J 6 Hz); 0.95 et 1 (2d, 3H, CH_3-CH , J 6 Hz)

Action de divers organométalliques sur la cétone I

On introduit 4.4 g d'heptadiène-3,5 one-2 dilué de son volume d'éther dans 0.1 mole d'organométallique maintenu à 0°C .

Dans le cas du complexe $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cu}, \text{BF}_3$, on introduit goutte à goutte 0.06 mole de *n*-butyllithium dans une suspension maintenue à -30°C de 11.5 g (0.06 mole) d'iodure cuivreux dans 120 ml d'éther. Après 30 min d'agitation à -30°C , on ramène à -78°C puis on introduit lentement, à l'aide d'une seringue, 8.5 g (7.5 ml, 0.06 mole) de $\text{BF}_3, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ fraîchement distillé. Après 15 min d'agitation à -78°C , on introduit goutte à goutte 3.3 g (0.03 mole) d'heptadiène-3,5 one-2 dilué de son volume d'éther. On laisse revenir à 0°C puis jette sur un mélange glace/chlorure d'ammonium/ammoniaque. Après traitements usuels, le mélange de cétones est distillé. Eb. ($^\circ\text{C}/\text{torr}$) 100–105/19.

$\text{CH}_3\text{C}(\text{R})(\text{OH})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$. RMN ($\delta(\text{ppm}), \text{CCl}_4$): 5.1–6.5 (m, 4H, $\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}$); 1.7 (d, 3H, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$, J 6Hz); 1.2 (s, 3H, CH_3-C); pour $\text{R} = \text{CH}_3$: 1.2 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{C}$); $\text{R} = \text{CH}_2=\text{CHCH}_2$: 2.25 (d, 2H, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$, J 7 Hz); $\text{R} = \text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)$: 0.95 (d, 3H, CH_3-CH , J 7 Hz).

Dans le cas des magnésiens RMgBr ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7$ et $n\text{-C}_4\text{H}_9$), la proportion d'alcool d'addition 1,2, décelé par spectrographie infra-rouge, a été évaluée par RMN. Pour $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ et $i\text{-C}_3\text{H}_7$, une distillation ultérieure a permis d'obtenir la seule cétone III tandis que pour $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$, la cétone III a été identifiée par chromatographie en phase gazeuse grâce à un échantillon obtenu pur à partir du même magnésien, mais en présence de bromure cuivreux.

$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{R})\text{CH}=\text{CHCH}_3$. RMN ($\delta(\text{ppm}), \text{CCl}_4$): 5.1–5.8 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$); 2.1–2.8 (m, 3H, $=\text{CCHCH}_2$); 2.0 (s, 3H, CH_3-CO); 1.65 (d, 3H, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{}$, J 5 Hz).

Triméthylsilyl-1 méthyl-2 heptène-3 one-6, IV ($\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$)

A 3.6 g (0.15 mole) de magnésium juste recouvert d'éther, on ajoute un cristal d'iode puis 2 ml de chlorométhyltriméthylsilane. On porte à léger reflux puis, quand la couleur de l'iode disparaît, on introduit goutte à goutte et sans chauffer une solution du restant du chlorométhyltriméthylsilane, en tout 15.4 g (0.125 mole), dans 60 ml d'éther à une vitesse telle qu'on observe un léger reflux. On chauffe ensuite 2 h à reflux. Après une nuit à température ambiante, la magnésien est décanté (élimination de l'excès de magnésium) dans un autre ballon. Après introduction de 0.7 g de bromure cuivreux et refroidissement à 0°C , on ajoute goutte à goutte une solution de 4.4 g (0.04 mole) d'heptadiène-3,5 one-2 dilué de son volume d'éther. On agite ensuite 1 h à température ambiante puis jette sur une solution de chlorure d'ammonium. La cétone est isolée par distillation après décantation, extraction et séchage. RMN ($\delta(\text{ppm}), \text{CCl}_4$): 5.1–5.6 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$); 3–3.4 (m, 2H, CH_2-CO); 2.1–3 (m, 1H, CH_3-CH); 2.15 (s, 3H, CH_3-CO); 1.1 et 1.07 (2d, 3H, CH_3-CH , J 6

Hz); 0.7 (d, 2H, Si-CH₂, *J* 7 Hz); 0.1 (s, 9H, Si(CH₃)₃). IR: 1720 (C=O); 1250 cm⁻¹ (Si(CH₃)₃).

Action de métalliques sur quelques cétones IV

A 0.12 mole d'organométallique maintenu à 0°C, on ajoute 0.04 mole de cétone β-éthylénique IV. Après traitements usuels, une analyse chromatographique en phase gazeuse du produit brut de la réaction révèle la présence d'une certaine proportion de la cétone de départ (Tableau 4). L'alcool VI a pu être obtenu pur après distillation, sauf lorsque R = CH₂=CHCH(C₂H₅) et R' = n-C₄H₉; dans ce dernier cas, l'alcool attendu a été isolé par chromatographie préparative en phase gazeuse. RMN (δ(ppm), CCl₄): R = C₆H₅, R' = C₃H₅: 7.15 (m, 5H, C₆H₅); 4.8-6.3 (m, 5H, CH=CH et CH=CH₂); 3.1-4.1 (m, 1H, CH₃-CH); 2-2.4 (m, 4H, CH₂-C=); 1.35 et 1.3 (2d, 3H, CH₃-CH, *J* 6 Hz); 1.05 (s, 3, CH₃-C). R = CH₃, R' = C₃H₅: 4.8-6.2 (m, 5H, CH=CH et CH=CH₂); 2-2.8 (m, 5H, CH₂-C= et CH-C=); 0.8-1.2 (m, 9H, CH₃). R = n-C₄H₉, R' = C₃H₅: 4.8-6.2 (m, 5H, CH=CH et CH=CH₂); 2-2.7 (m, 5H, CH₂-C= et CH-C=). R = CH₃CH=CH, R' = C₂H₅: 5.1-5.6 (m, 4H, CH=CH); 3-3.8 (m, 1H, CH₃-CH); 2.15 (d, 2H, CH₂-C=, *J* 6 Hz). R = CH₂=CHCH(C₂H₅), R' = n-C₄H₉: 4.7-5.9 (m, 5H, CH=CH et CH=CH₂); 2-2.2 (m, 2H, CH₂-C=).

Triméthylsiloxy-2 méthyl-6 heptadiène-2,4 (VII)

A l'énolate dérivant de l'addition de 4.4 g (0.04 mole) d'heptadiène-3,5 one-2 au cuprate lithien préparé à partir de 0.2 mole de méthyllithium et 0.11 mole d'iodure cuivreux, on ajoute rapidement et successivement un excès de triméthylchlorosilane (15.2 g, 0.14 mole), 23 ml de triéthylamine et 10 ml de HMPT. Après 2 h d'agitation à température ambiante, on ajoute 200 ml de pentane, puis lave l'ensemble avec deux fois 100 ml d'acide chlorhydrique 0.5 N, puis avec 100 ml d'une solution de NaHCO₃ à 5%. Après séchage (K₂CO₃), l'éther d'énol est isolé par distillation. Eb. (°C/torr): 94/17; *n*_D²⁰ 1.4570. RMN (δ(ppm), CCl₄) 4.6-6.2 (m, 3H, CH=CHCH=); 1.7 (s, 3H, CH₃-C=); 0.87 (d, 6H, C(CH₃)₂, *J* 7 Hz); 0.1 (s, 9H, Si(CH₃)₃). IR: 1620 et 1655 (CH=CHCH=C); 1250 cm⁻¹ (Si(CH₃)₃).

Phosphate de diéthyle et de diméthyl-1,5 hexadiène-1,3 yle (VIII)

A l'énolate préparé comme ci-dessus à partir de diméthylcuprate de lithium et d'heptadiène-3,5 one-2, on ajoute à 0°C un mélange de 44.9 g (0.26 mole) de chlorophosphate de diéthyle et de 100 ml de triéthylamine. Après une heure d'agitation à température ambiante, on jette sur 500 ml d'une solution de NaHCO₃ à 5%; la phase organique est ensuite lavée avec 100 ml d'ammoniaque 1 M puis avec 100 ml d'eau. Après séchage, le phosphate d'énol est isolé par distillation. Eb. (°C/torr): 107-108/0.05; *n*_D²⁰ 1.4600. RMN (δ(ppm), CCl₄): 5-6.3 (m, 3H, CH=CHCH=); 3.8-4.5 (m, 4H, (O-CH₂)₂); 1.95 (s, 3H, CH₃-CH=); 1.35 (t, 6H, (CH₂-CH₃)₂); 1.0 (d, 6H, C(CH₃)₂, *J* 7 Hz).

Bibliographie

- 1 M.S. Kharasch et O. Reinmuth, Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1954.
- 2 G.H. Posner dans W.G. Dauben (Ed.), Organic Reactions, Vol. 19, John Wiley, New York, 1972. p. 1.

- 3 J. Munch-Petersen, C. Bretting, P.M. Jørgensen, S. Refn, et. V.K. Andersen, *Acta Chem. Scand.*, 15 (1961) 277.
- 4 E.J. Corey, C.U. Kim, R.H.K. Chen et M. Takeda, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 4395.
- 5 E.J. Corey et R.H.K. Chen, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 1611.
- 6 B. Ganem, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 4467.
- 7 Y. Yamamoto, S. Yamamoto, H. Yatagai, Y. Ishihara et K. Maruyama, *J. Org. Chem.*, 47 (1982) 119.
- 8 Y. Yamamoto et K. Maruyama, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3240.
- 9 F. Näf, P. Degen et G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta*, 55 (1972) 82.
- 10 A.J. Birch et M. Smith, *Proc. Chem. Soc.*, (1962) 356.
- 11 J.A. Marshall et H. Roebke, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 3109.
- 12 A. Alexakis, M.J. Chapdelaine, G.H. Posner et A.W. Runquist, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 4205.
- 13 J.A. Campbell et J.C. Babcock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 4069.
- 14 N.W. Atwater, R.H. Bible, E.A. Brown, R.R. Burtner, J.S. Mihina, L.N. Nysted et P.B. Sollman, *J. Org. Chem.*, 26 (1961) 3077.
- 15 B.R. Davis et S.J. Johnson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 614.
- 16 P. Wieland et G. Anner, *Helv. Chim. Acta*, 50 (1967) 289.
- 17 J.A. Marshall, R.A. Ruden, L.K. Hirsch et M. Phillippe, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 3795.
- 18 G. Courtois et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 69 (1974) 1.
- 19 R.T. Taylor et J.G. Galloway, *J. Organomet. Chem.*, 220 (1981) 295.
- 20 R.D. Clark et C.H. Heathcock, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 1713.
- 21 R.D. Clark et C.H. Heathcock, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 1396.
- 22 J.W. Patterson et J.H. Fried, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 2506.
- 23 R.K. Boeckman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 6179.
- 24 A.F. Kluge, K.G. Untch et J.H. Fried, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 7827.
- 25 T. Tanaka, S. Kurozumi, T. Toru, M. Kobayashi, S. Miura et S. Ishimoto, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 1535.
- 26 E.S. Binkley et C.H. Heathcock, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 2156.
- 27 I. Fleming et D.A. Perry, *Tetrahedron*, 37 (1981) 4027.
- 28 R.E. Ireland et G. Pfister, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 2145.
- 29 D.C. Muchmore dans H.O. House (Ed.), *Organic Syntheses*, Vol. 52, John Wiley, New York, 1972, p. 109.
- 30 H.O. House et J.M. Wilkins, *J. Org. Chem.*, 41 (1976) 4031.
- 31 J. Attenburow, A.F.B. Cameron, J.H. Chapman, R.M. Evans, B.A. Hems, A.B.A. Jansen et T. Walker, *J. Chem. Soc.*, (1952) 1094.
- 32 S. Julia, M. Julia et G. Linstrumelle, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1966) 3499.
- 33 H. Gilman, F.W. Moore et O. Baine, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 2479.
- 34 Ph. Miginiac et C. Bouchoule, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968) 4156.
- 35 H. Gilman et J.W. Morton, *Organic Reactions*, Vol. 8, John Wiley, New York, 1954, 258.
- 36 R.A. Benkeser, *Synthesis*, (1971) 347.
- 37 R.E. Ireland (Ed.), *Organic Syntheses*, Vol. 54, John Wiley, New York, 1974, p. 97.
- 38 F.C. Whitmore et L.H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 481.
- 39 E.A. Braude et C.J. Timmons, *J. Chem. Soc.*, (1950) 2007.
- 40 Th. Herbertz, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 541.
- 41 F. Barbot, D. Mesnard et L. Miginiac, *Org. Prep. and Proc. Int.*, 10 (1978) 261.