

## Addition en 1,8 d'organocuprates lithiens saturés sur la cétone $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_3\text{COCH}_3$ et sur l'ester $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

F. Barbot, A. Kadib-Elban et Ph. Miginiac

*Laboratoire de Chimie des Organométalliques, UA CNRS 574, Université de Poitiers,  
 86022 Poitiers Cedex (France)*

(Reçu le 29 octobre 1987)

### Abstract

The reaction of saturated lithium organocuprates with the trienic ketone  $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_3\text{COCH}_3$  and with the trienic ester  $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  proceeds by a 1,8 conjugate addition to give a  $\beta,\delta$ -diethylenic carbonyl compound.

### Résumé

Lors de l'action d'un organocuprate lithien saturé sur la cétone triénique **A** et sur l'ester triénique **B**, il y a addition en 1,8 avec formation d'un composé carbonylé  $\beta,\delta$ -diéthylénique.

---

Nous avons précédemment montré qu'un cuprate lithien  $\text{R}_2\text{CuLi}$  agit sur une cétone  $\alpha,\gamma$ -diéthylénique en conduisant à la cétone  $\beta$ -éthylénique dérivant d'une addition en 1,6 [1–3]:



Nous rapportons ici les résultats que nous avons obtenus lors de l'action de cuprates lithiens saturés sur une cétone et sur un ester triéniques conjugués.

A notre connaissance, la littérature ne fait état que d'un seul exemple de réaction entre un organométallique et un composé triénique conjugué [4,5 \*]: le magnésien  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$  agit sur l'octatriène-2,4,6 oate de *s*-butyle en conduisant, lorsqu'on opère en présence de chlorure cuivreux, essentiellement au produit d'addition en 1,8

---

\* Les numéros de référence pourvus d'un astérisque réfèrent aux notes explicatives dans la liste bibliographique.

Tableau 1

Action de cuprates lithiens saturés sur la cétone **A** et sur l'ester **B**  $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_3\text{COR}' + \text{R}_2\text{CuLi} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{R})(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CH}_2\text{COR}'$

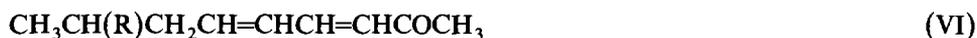
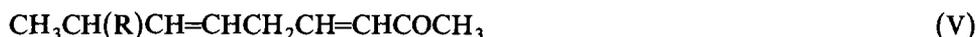
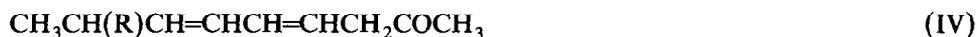
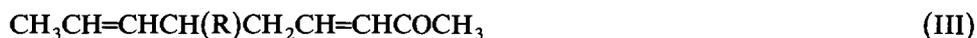
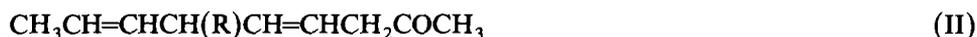
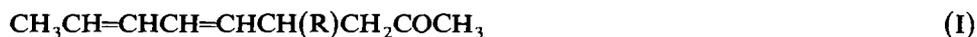
Essai	R	R'	Rdt. (%)	Eb (° C/torr)	$n_D^{20}$
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	59	58/0.05	1.4820
2	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	52	90/0.1	1.4850
3	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	70	110/0.2	1.4475
4	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	55	102/0.2	1.4800
5	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	43	105/0.1	1.4854
6	CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80	70/0.05	1.4770
7	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	61	90/0.1	1.4700
8	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60	107/0.1	1.4710
9	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	72	99/0.1	1.4690
10	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	50	115/0.1	1.4655

(Rdt. 25%); la place des deux doubles liaisons présentes dans le produit obtenu n'a pas été précisée.

Dans notre travail nous avons successivement mis en oeuvre la cétone  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CHCOCH}_3$  (**A**) et l'ester  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$  (**B**).

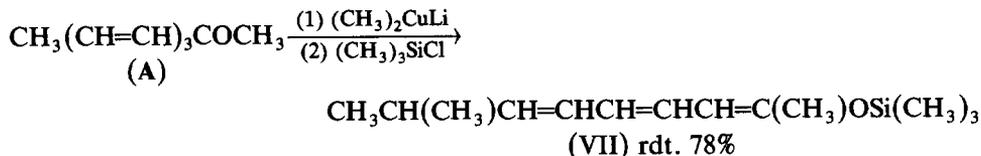
#### Action de cuprates lithiens saturés sur la cétone **A**

Sans tenir compte des stéréoisomères, six produits sont susceptibles de se former lors de l'action d'un cuprate  $\text{R}_2\text{CuLi}$  sur la cétone **A**: un produit d'addition en 1,4 (**I**), deux produits d'addition en 1,6 (**II** et **III**) et trois produits d'addition en 1,8 (**IV**, **V** et **VI**).



A partir de chacun des cuprates  $\text{R}_2\text{CuLi}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{n-C}_3\text{H}_7, \text{n-C}_4\text{H}_9, \text{i-C}_4\text{H}_9, \text{n-C}_5\text{H}_{11}$ ) nous avons obtenu (Tableau 1, essais 1-5) un produit dont le spectre de RMN montre qu'il ne s'agit pas de l'un des composés **I**, **II** ou **III** (absence du doublet à 1.6-1.7 ppm caractéristique d'un groupement  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$ ): il y a donc eu addition en 1,8. On observe par contre dans le spectre de RMN un massif à 2.9-3.2 ppm caractéristique d'une cétone  $\beta$ -éthylénique [1] en accord avec la présence d'une bande intense à 1710-1715  $\text{cm}^{-1}$  dans le spectre infra-rouge. Il s'agit donc de l'isomère  $\beta, \delta$ -diéthylénique (**IV**).

En faisant agir sur la cétone **A** successivement le cuprate  $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$  puis le silane  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  nous avons obtenu le composé **VII** qui provient d'une addition en 1,8 suivie d'une *O*-silylation de l'énolate initialement formé:



### Action de cuprates lithiens saturés sur l'ester **B**

Comme dans le cas de la cétone **A**, six produits peuvent théoriquement prendre naissance lors de l'action d'un cuprate  $\text{R}_2\text{CuLi}$  sur l'ester **B**. A partir des cuprates  $\text{R}_2\text{CuLi}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, i\text{-C}_4\text{H}_9, n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ ) nous avons obtenu avec un rendement moyen un ester résultant d'une addition en 1,8 (absence dans le spectre de RMN du doublet à 1.6–1.7 ppm caractéristique d'un groupement  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$ ). Par contre, on note dans le spectre de RMN un massif à 2.8–3.15 ppm caractéristique du groupement  $\text{CH}_2\text{CO}$  d'un ester  $\beta, \delta$ -diéthylénique [8,9]. Enfin, le spectre infra-rouge présente une bande intense à  $1730 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à un ester non conjugué. L'ester formé a donc la structure  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{R})\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$  (VIII), (Tableau, essais 6–10).

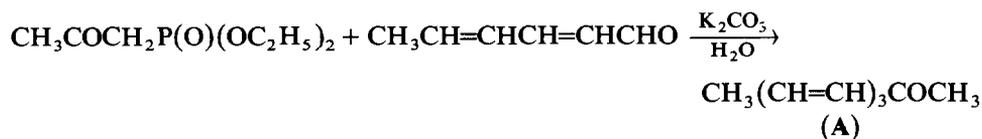
*Remarque.* La chromatographie en phase gazeuse des cétones et des esters  $\beta, \delta$ -diéthyléniques que nous avons obtenus semble indiquer (pic principal présentant un ou deux épaulements) que dans chaque cas nous avons obtenu un mélange de stéréoisomères.

*Conclusion.* Les résultats que nous avons décrits montrent que les organocuprates lithiens saturés peuvent donner lieu non seulement à des réactions d'addition conjuguée en 1,4 et en 1,6 mais également à des réactions d'addition conjuguée en 1,8.

### Partie expérimentale

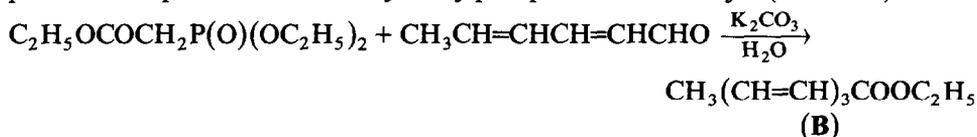
Spectres IR: spectrographe Beckman IR-8, film liquide entre lames de NaCl. Spectres de RMN (exprimés en  $\delta$ , ppm, référence interne: tétraméthylsilane): spectrographe Perkin-Elmer R24A, 60 MHz, solvant  $\text{CCl}_4$ . Toutes les manipulations sont réalisées sous courant d'azote.

*Nonatriène-3,5,7 one-2 (A).* Nous avons tout d'abord essayé de préparer cette cétone en réalisant une réaction de crotonisation entre l'hexadiène-2,4 al et l'acétone en présence de baryte, réaction analogue à celle qui permet d'obtenir l'heptadiène-3,5 one-2 à partir de butène-2 al et d'acétone [10]. Compte tenu de l'échec que nous avons rencontré, nous avons alors réalisé une réaction de Wittig-Horner entre l'hexadiène-2,4 al et l'acétonylphosphonate de diéthyle en opérant dans les conditions douces préconisées par Villieras et Rambaud [11]: nous avons ainsi obtenu la cétone **A** avec un rendement de 50%:



Dans un mélange refroidi par un bain glace/eau d'hexadiène-2,4 al (4.8 g, 0.05 mol) et de phosphonate  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  [12-15] (9.7 g, 0.05 mol) on introduit de l'eau (10 ml) puis du carbonate de potassium (13.8 g, 0.1 mol). Après avoir maintenu durant 30 min à  $5^\circ\text{C}$ , on laisse revenir à température ambiante puis on poursuit l'agitation durant 15 h. On ajoute alors de l'eau (16 ml) puis extrait par de l'hexane ( $4 \times 50$  ml), sèche sur  $\text{MgSO}_4$ , évapore le solvant et enfin distille la cétone. Eb. ( $^\circ\text{C}/\text{torr}$ ): 85/0.1. Rdt. 50%;  $n_{\text{D}}^{20} = 1.4830$ . RMN: 5.5-7.4 (m, 6H,  $(\text{CH}=\text{CH})_3$ ); 2.1 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ); 1.8 (d, 3H,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$ ,  $J$  6 Hz).

*Octatriène-2,4,6 oate d'éthyle (B)*. Nous avons réalisé une réaction analogue à la précédente à partir de carbéthoxyméthylphosphonate de diéthyle (Rdt. 60%):



Le mode opératoire est le même que celui décrit ci-dessus en remplaçant  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  par  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  [16] (11.2 g, 0.05 mol). Eb. ( $^\circ\text{C}/\text{torr}$ ): 105/1; le produit se solidifie à température ambiante. RMN: 5.5-7.5 (m, 6H,  $(\text{CH}=\text{CH})_3$ ); 4.1 (q, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J$  7 Hz); 1.8 (d, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$ ,  $J$  6 Hz); 1.2 (t, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $J$  7 Hz).

#### Dérivés lithiens

$\text{CH}_3\text{Li}$ . On introduit 1 ml de  $\text{CH}_3\text{I}$  dans une suspension de lithium (2.8 g, 0.4 mol) dans de l'éther (60 ml). Quand la réaction démarre (le milieu se trouble, le lithium devient brillant), on refroidit par un bain glace/eau puis on introduit le reste de  $\text{CH}_3\text{I}$  (en tout 28.4 g, 0.2 mol) dissous dans de l'éther (60 ml). On poursuit l'agitation durant 1 h puis le lithien est transféré à travers une grille métallique dans une ampoule à brôme.

$\text{RLi}$  ( $R = n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $i\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ ). A une suspension de lithium (2.8 g, 0.4 mol) dans du pentane (200 ml) on ajoute 2 à 3 ml de chlorure  $\text{RCl}$  pur. On chauffe doucement, tout en agitant, jusqu'à ce que la réaction démarre (le milieu se trouble et une couleur rose violacée apparait). On introduit alors le reste du chlorure (en tout 0.2 mol) en solution dans du pentane (130 ml) tout en continuant à chauffer à reflux. On poursuit le chauffage à reflux, tout en agitant, durant 14 h (une nuit). Après refroidissement, le lithien (y compris le dépôt de  $\text{LiCl}$ ) est transféré à travers une grille métallique dans une ampoule à brôme.

$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ . On place dans une ampoule à brôme 130 ml d'une solution commerciale de  $n\text{-butyllithium}$  1.6  $M$  dans l'hexane.

*Passage au cuprate lithien et condensation*. Dans une suspension maintenue à  $-30^\circ\text{C}$  d'iodure cuivreux (21 g, 0.11 mol) dans de l'éther (180 ml) on introduit goutte à goutte les lithiens préparés ci-dessus. On agite encore 30 min à  $-30^\circ\text{C}$  puis, après avoir refroidi à  $-60^\circ\text{C}$ , on introduit goutte à goutte la cétone A (4.1 g, 0.03 mol) ou l'ester B (5 g, 0.03 mol) dilué de son volume d'éther. On laisse revenir à température ambiante puis on jette sur un mélange solution saturée de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ /ammoniaque/glace. Après extraction à l'éther et séchage ( $\text{MgSO}_4$ ) le produit est distillé.

*Réactions avec la cétone A*: RMN: 4.9-6.5 (m, 4H,  $(\text{CH}=\text{CH})_2$ ); 2.9-3.2 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CO}$ ); 2.0 à 2.05 (s, 3H,  $\text{COCH}_3$ ); 1.9-2.5 (m, 1H,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ). Pour  $\text{R} \neq \text{CH}_3$ : 1.0 (d, 6H,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ,  $J$  6 Hz). IR: 1710 à 1715  $\text{cm}^{-1}$ .

*Réactions avec l'ester B*: RMN: 4.8–6.4 (m, 4H, (CH=CH)<sub>2</sub>); 2.8–3.15 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CO); 1.7–2.4 (m, 1H, CH<sub>3</sub>CH pour R ≠ CH<sub>3</sub>); 1.85–2.6 (m, 1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH quand R = CH<sub>3</sub>); 4.05 (q, 2H, OCH<sub>2</sub>, *J* 7 Hz). IR: 1730 cm<sup>-1</sup>.

CH<sub>3</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH=CHCH=CHCH=C(CH<sub>3</sub>)OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (VII). A l'énolate résultant de l'action de la cétone A sur le cuprate lithien dérivant de CH<sub>3</sub>I (0.2 mol), Li (0.4 mol) et CuI (0.11 mol), on ajoute rapidement et successivement du triméthylchlorosilane (10.8 g, 0.1 mol), de la triéthylamine (17.5 ml) et de l'hexaméthylphosphotriamide (7.5 ml). Après 2 h à température ambiante, on ajoute du pentane (150 ml) puis on lave par une solution 0.5 *M* d'acide chlorhydrique (2 × 100 ml) et enfin avec une solution de NaHCO<sub>3</sub> à 5% (100 ml). Après séchage, le produit est distillé. Eb. (°C/torr): 82/0.05. *n*<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.5052. RMN: 4.9–6.2 (m, 5H, CH=CHCH=CHCH=); 1.8–2.5 (m, 1H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH); 1.75 (s, 3H, CH<sub>3</sub>C=); 0.95 (d, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C, *J* 6 Hz): 0.15 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). IR: 1250, 835 et 750 cm<sup>-1</sup> (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

### Bibliographie

- 1 F. Barbot, A. Kadib-Elban et Ph. Miginiac, *J. Organomet., Chem.*, 255 (1983) 1.
- 2 A. Kadib-Elban, Thèse d'Etat, Poitiers, 1986.
- 3 E.J. Corey, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1985) 6019.
- 4 S. Jacobsen, A. Jart, T. Kindt-Larsen, I.G.K. Andersen et J. Munch-Petersen, *Acta Chem. Scand.*, 17 (1963) 2423.
- 5 Dans un domaine voisin, signalons une étude de l'action, en milieu basique, du malonate de diméthyle sur l'octatriène-2,4,6 oate de méthyle [6] et du malonate de diéthyle sur l'heptatriène-2,4,6 oate de méthyle [7].
- 6 E.H. Farmer et S.R.W. Martin, *J. Chem. Soc.*, (1933) 960.
- 7 D.S. Acker et B.C. Andersen, *J. Org. Chem.*, 24 (1959) 1162.
- 8 E. Ucciani, M. Cossu et P. Ranguis, *C.R. Acad. Sci., Sér. C*, 280 (1975) 843.
- 9 R.V. Stevens, R.C. Cherpeck, B.L. Harrison, J. Lai et R. Lapalme, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 6314.
- 10 J. Attenburov, 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.
- 11 J. Villieras et M. Rambaud, *Synthesis*, (1983) 300.
- 12 H.I. Jacobson, M.J. Griffin, S. Preis et E.V. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2608.
- 13 G. Buchi et J.E. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3126.
- 14 E.E. Aboujaoude, N. Collignon et P. Savignac, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) 9.
- 15 P. Savignac et F. Mathey, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 2829.
- 16 K.E. Harding, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 929.