

REACTION DE L'IODURE DE METHYLENE ET DU COUPLE ZINC-CUIVRE  
SUR LES ALCOOLS SECONDAIRES  $\alpha$ -ACÉTYLÉNIQUES SUBSTITUÉS

Michel Vidal, Claude Dumont et Paul Arnaud  
Faculté des Sciences de Grenoble  
BP 22, 38-St. Martin d'Hères - France

(Received 27 July 1966)

La réaction de Simmons, action de l'iodure de méthylène et du couple zinc-cuivre sur un composé éthylénique, constitue souvent une bonne voie d'accès à la série cyclopropanique. Elle apparaît comme très générale : indépendamment des alcènes simples, elle a été appliquée à des allènes<sup>1</sup> (conduisant à des alkylidène-cyclopropanes et à des spiropentanes), à des diènes<sup>2</sup> (fournissant des alcénylcyclopropanes et des composés dicyclopropaniques) et à divers composés éthyléniques, alcools, cétones, esters<sup>3</sup>. On peut noter, en particulier, que la présence d'un groupe hydroxyle convenablement placé par rapport à la double liaison influe à la fois sur la vitesse de la réaction, qui se trouve facilitée, et sur son orientation géométrique.

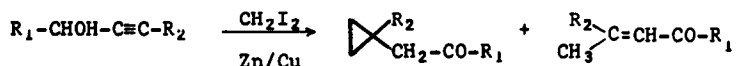
En série acétylénique, seule l'action du réactif de Simmons sur le groupe alcyne vrai a été étudiée extensivement<sup>4</sup> (monoacétyléniques, diynes conjugués, énynes conjugués,  $\omega$ -diynes). En règle générale, la réaction principale est le passage à un acétylénique substitué méthylé; on a noté également la formation secondaire de composés alléniques et, dans le cas des énynes, celle du composé d'addition sur la double liaison.

Les alcynes substitués ont, par contre, été beaucoup

moins étudiés. Un seul exemple est signalé dans la littérature, le pontage, avec un rendement très faible, de l'acide stéarolique en acide sterculique<sup>5</sup>. Mais on pouvait penser que l'hydroxyle d'un alcool  $\alpha$ -acétylénique favoriserait, de même qu'en série éthylénique, la réaction de pontage, et nous avons, dans cette perspective, soumis à la réaction de Simmons un certain nombre d'alcools secondaires acétyléniques substitués :

Pentyne-3 ol-2	(I)
Hexyne-2 ol-4	(II)
Hexyne-3 ol-2	(III)
Méthyl-2 hexyne-4 ol-3	(IV)

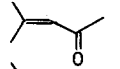
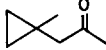
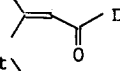
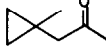
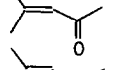
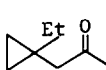
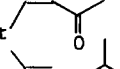
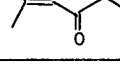
Dans tous les cas, la réaction conduit essentiellement à une cétone  $\alpha, \beta$ -éthylénique comportant un atome de carbone de plus que l'alcool de départ et à une cétone  $\beta$ -cyclopropanique en comportant deux de plus :



Les résultats obtenus dans l'éther comme solvant sont résumés dans le tableau I.

L'emploi comme solvant, à la place de l'éther, d'un mélange éther-diméthoxyéthane (1:1) augmente la vitesse de la réaction et favorise la formation de la cétone éthylénique. Ainsi, l'alcool IV, qui demeure pratiquement inchangé dans l'éther après huit jours de réaction, conduit en 24 heures, dans le mélange éther-diméthoxyéthane à un rendement de 40 % en cétone IVa, et l'alcool III, dans ces conditions, donne après 11 heures de réaction 15 % de cétone IIIa et 15 % de cétone IIIb.

TABLEAU I

Alcool traité	Cétone éthylénique	Rdt. † %	Cétone cyclopropan.	Rdt. † %
I	 (Ia)	10	 (Ib)	30
II	 Et (IIa)	15	 Et (IIb)	20
III	 Et (IIIa)	6 ††	 Et (IIIb)	20
	 Et (IIIa')			
IV	 (IVa)	=2		

† Les rendements sont calculés par rapport à l'alcool acétylénique et correspondent à un temps de réaction uniforme de 24 heures, au reflux de l'éther. La plus grande partie de l'alcool qui n'a pas réagi est récupérée.

†† On isole par chromatographie en phase gazeuse (CPV) préparative un mélange en proportions comparables des deux isomères IIIa et IIIa'. En fait, la CPV analytique du mélange réactionnel montre que IIIa' ne se forme qu'en très faible quantité dans la réaction.

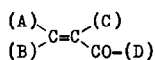
Les cétones éthyléniques ont été identifiées par leurs spectres UV, IR et de RMN (Tableaux II et III). Ia est identique à un échantillon d'oxyde de mésityle. Le mélange IIIa+IIIa' présente des spectres UV et IR identiques à celui de IIIa pur (échantillon authentique), et seule la RMN permet de mettre en évidence la présence de deux isomères. L'attribution à ces composés d'une conformation s-cis est fondée sur leurs spectres IR<sup>6</sup>.

Les cétones cyclopropaniques ont de même été identifiées par leurs spectres, après confirmation chimique de la structure de Ia (tableaux IV et V).

TABLEAU II

Cétone	IR ( $\nu_{cm^{-1}}$ )			RMN <sup>†</sup> ( $\delta_{ppm}$ , J cps, CCl <sub>4</sub> , Me <sub>4</sub> Si)					
	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	$\Delta\nu$	$\delta_A$	$\delta_B$	$\delta_C$	$\delta_D$	J <sub>AC</sub>	J <sub>BC</sub>
Ia	1689	1621	68	1,87	2,07	6,04	2,07	1,1 <sup>†</sup>	1,1
IIa	1692	1626	66	1,87	2,11	5,97	-	1,0	1;0
IIIa	1691	1622	69	-	2,06	5,97	2,08	-	-
IIIa'				1,85	-	5,97	2,08	1,2	-
IVa	1691	1625	66	1,89	2,15	5,98	-	1,0	1,0

† Les protons sont désignés par A, B, C, D conformément au schéma général suivant :



Les courbes intégrales sont, dans tous les cas, en accord avec les structures attribuées.

† Constante de couplage déterminée en utilisant C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> comme solvant.

TABLEAU III

Cétone	solvant cyclohexane				solvant éthanol			
	$\pi \rightarrow \pi^*$		$\pi \rightarrow \pi^*$		$\pi \rightarrow \pi^*$		$\pi \rightarrow \pi^*$	
	$\lambda_{max}$	$\epsilon_{max}$	$\lambda_{max}$	$\epsilon_{max}$	$\lambda_{max}$	$\epsilon_{max}$	$\lambda_{max}$	$\epsilon_{max}$
Ia	328	42	231,5	12000	312,5	60	237	12000
IIa	325	38	231,5	11000	313,5	55	236	10500
IIIa + IIIa'	320	36	232,5	10000	310	56	238	9000
IVa	330	50	232	11000	317	73	237,5	11000

Ib (identique au produit d'oxydation chromique du (méthyl-1 cyclopropyl)-1 propanol-2 :  $n_D^{20} = 1,4260$ ;

$E_{b760} = 140^\circ C$ .

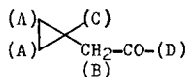
IIb :  $n_D^{20} = 1,4299$ ;  $E_{b760} = 155^\circ C$ .

IIIb :  $n_D^{20} = 1,4310$ ;  $E_{b760} = 160^\circ C$ .

TABLEAU IV

Cétone	IR ( cm <sup>-1</sup> )			RMN <sup>†</sup> ( ppm, CCl <sub>4</sub> , Me <sub>4</sub> Si )			
	ν <sub>C=O</sub>	ν <sub>C-H</sub>	Δ	δ <sub>A</sub>	δ <sub>B</sub>	δ <sub>C</sub>	δ <sub>D</sub>
Ib	1714	3075	1018	0,37	2,27	1,07	2,09
IIb	1713	3076	1018	0,37	2,23	1,03	-
IIIb	1712	3076	1016	0,37	2,26	-	2,08

<sup>†</sup> Les protons sont désignés par A, B, C, D conformément au schéma général suivant :

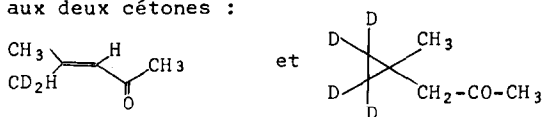


Les courbes intégrales sont, dans tous les cas, en accord avec les structures attribuées.

TABLEAU V

Cétone	solvant cyclohexane		solvant éthanol	
	λ <sub>max</sub> (mμ)	ε <sub>max</sub>	λ <sub>max</sub> (mμ)	ε <sub>max</sub>
Ib	289	41	283,5	41
IIb	288	33	285	41
IIIb	288,5	33	284	32

L'étude du mécanisme de la réaction observée est en cours, notamment par l'utilisation d'iodure de méthylène deutéré CD<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, qui, dans le cas de l'alcool I par exemple, conduit aux deux cétones :



Dans ces essais, le couple Zn/Cu a toujours été préparé selon la méthode de Shank et Schechter<sup>7</sup>, et la réaction effectuée, à l'ébullition du solvant, en utilisant 0,65 atome-gramme de zinc pour 0,60 mole d'iodure de méthylène et 0,25 mole d'alcool. Après 24 heures de réaction, les produits sont isolés par CFV.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) E.F. ULLMAN et W.J. FANSHAW, J. amer. chem. Soc.; 83, 2379 (1961).
  - (2) G.G. OVERBERGER et G.W. HALEK, J. org. Chem., 28, 867 (1963) - L.A. NAKHAPETYAN, I.L. SAFONOVA et B.A. KAZANSKII, Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel Khim. Nauk. 902 (1962).
  - (3) H.E. SIMMONS, E.P. BLANCHARD et R.D. SMITH, J. amer. chem. Soc. 84, 1347 (1964) (et références citées) - Y. ARMAND, R. PERRAUD, J.L. PIERRE et P. ARNAUD, Bull. Soc. chim. Fr., 1893 (1965). - J.M. CONIA et J.C. LIMASSET, Tetrahedron Letters, 35, 3151 (1965).
  - (4) G. EMPTOZ, L. VO-QUANG et Y. VO-QUANG, Bull. Soc. chim. Fr., 2653 (1965) - L. VO-QUANG et P. CADIOT, ibid., 1525 (1965).
  - (5) N.T. CASTELLUCCI et C.E. GRIFFIN, J. amer. chem. Soc., 82, 4107 (1960)
  - (6) E.A. BRAUDE et C.J. TIMMONS, J. chem. Soc., 3766 (1955) R. BARLET, M. MONTAGNE et P. ARNAUD, à paraître
  - (7) R.S. SHANK et H. SCHECHTER, J. org. Chem., 24, 1825 (1959).
-