

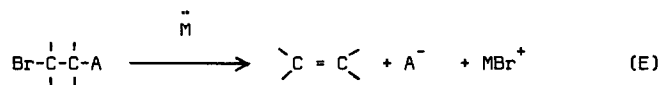
FORMATION, STABILITE ET UTILISATION EN SYNTHÈSE D'ORGANOVINYLLITHIENS D'ETHERS β BROMES ET CHLORÉS.

Jacqueline Ficini et Jean-Claude Depezay

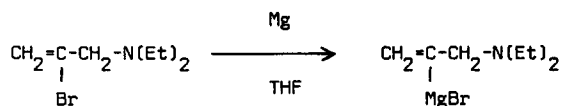
Laboratoire de Chimie Organique C.P.E.M., 8, rue Cuvier Paris (5e)

(Received in France 4 November 1967)

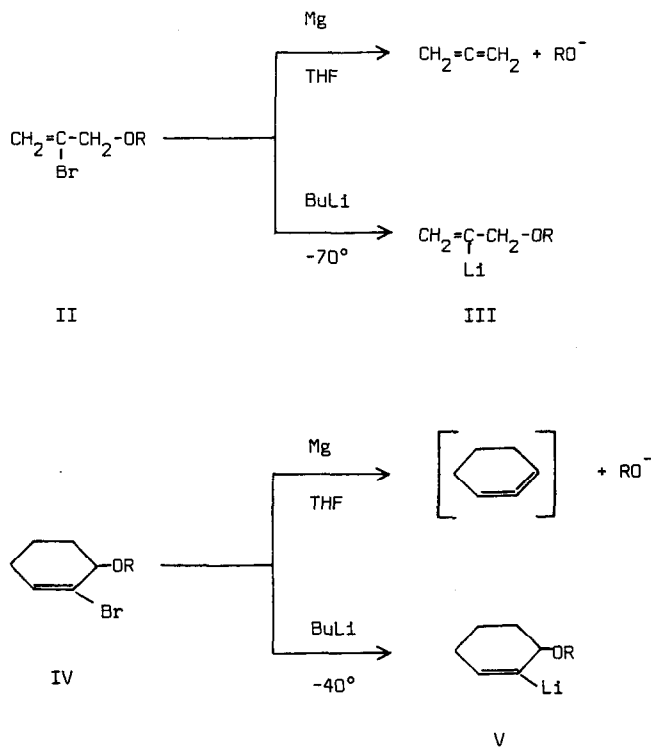
Il est bien connu que l'action des métaux sur les halogènes porteurs en β d'un groupe électronégatif A (halogène, oxygène, soufre, azote), ne conduit pas à un organométallique stable, mais à une réaction d'élimination telle que (E) :



L'un de nous a cependant montré il y a quelques années (1) qu'il était possible d'obtenir des organomagnésiens normaux si l'on défavorise suffisamment la réaction d'élimination (E) en choisissant A le moins électronégatif possible ($\text{A} = (\text{R})_2\text{N}-$) et en augmentant l'énergie de la double liaison engendrée lors de cette élimination. C'est ainsi que le NN-diéthylamino-1 bromo-2 propène donne avec d'excellents rendements un magnésien normal dans le THF :



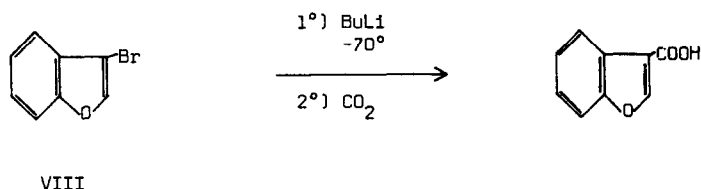
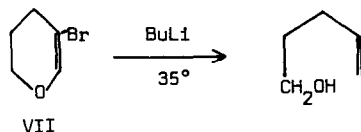
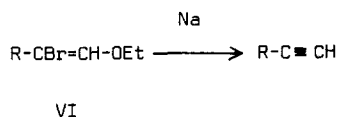
Par contre, l'énergie requise pour la formation d'un allène ne suffit plus à supprimer la réaction d'élimination si A est un oxygène comme dans les substrats II et IV (2) (R = EtO- ou tBuO-) bien que la formation de l'allène soit particulièrement défavorisée dans les dérivés IV :



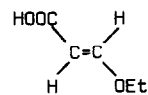
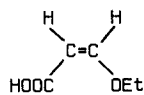
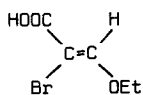
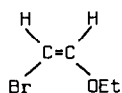
L'échange halogène-métal à basse température, nous a cependant permis (2) de préparer les lithiens III et V, dans de bonnes conditions.

Nous décrivons maintenant les résultats obtenus en utilisant cette même technique, dans le cas où la structure du β bromo-éther devait engendrer par β élimination non plus un allène mais un acétylène (par exemple VI).

Cette β élimination est effectivement observée à partir des éthers VI et VII lors de l'attaque des métaux (3) ou du butyllithium à l'ébullition de l'éther (4) ; même en opérant à basse température (-70°), Gilman (5) n'a pu isoler à partir de VIII, qu'environ 10 % de l'acide benzofuranne-3 carboxylique :



Nous avons étudié, tout d'abord, l'action du butyllithium à -100° (mélange hexane - THF) sur le *cis* éthoxy-2 bromo-1 éthylène IX (6) ($E_{21}=58^\circ$, RMN* (CCl_4) $\delta_{\text{C}}^{\text{H}}$ 6,5 ppm, $\delta_{\text{C}}^{\text{Br}}$ 5 ppm, J : 4,5 cps), et avons pu isoler après carbonatation des lithiens formés, 22 % d'acide X ($F = 144^\circ$, RMN* : $\delta_{\text{C}}^{\text{H}}$ 7,9 ppm (CDCl_3)) et 10 % d'acide XI (RMN : $\delta_{\text{C}}^{\text{H}}$ 4,9 ppm, $\delta_{\text{C}}^{\text{COOH}}$ 6,7 ppm, J : 7 cps). Cet acide s'isomérisé pendant la recristallisation en son isomère *trans* XII, (RMN : $\delta_{\text{C}}^{\text{COOH}}$ 5,2 ppm, $\delta_{\text{C}}^{\text{H}}$ 7,7 ppm, J : 12,5 cps).



L'acide XII a été comparé avec un échantillon authentique, $F = 108^\circ$ (Litt (7), $F = 109^\circ$ 110°).

Ces acides sont accompagnés d'un acide acétylénique instable (8) correspondant à l'éthoxy-acétylène (I.R. 2250 cm^{-1})**.

* Varian A 60 - 60 mc. Référence interne TMS.

** En effet, si, au lieu de carbonater le mélange réactionnel, on fait réagir la cyclohexanone, on obtient l'éthoxyéthynyl-carbinol correspondant au dérivé lithien de l'éthoxyacétylène (8).

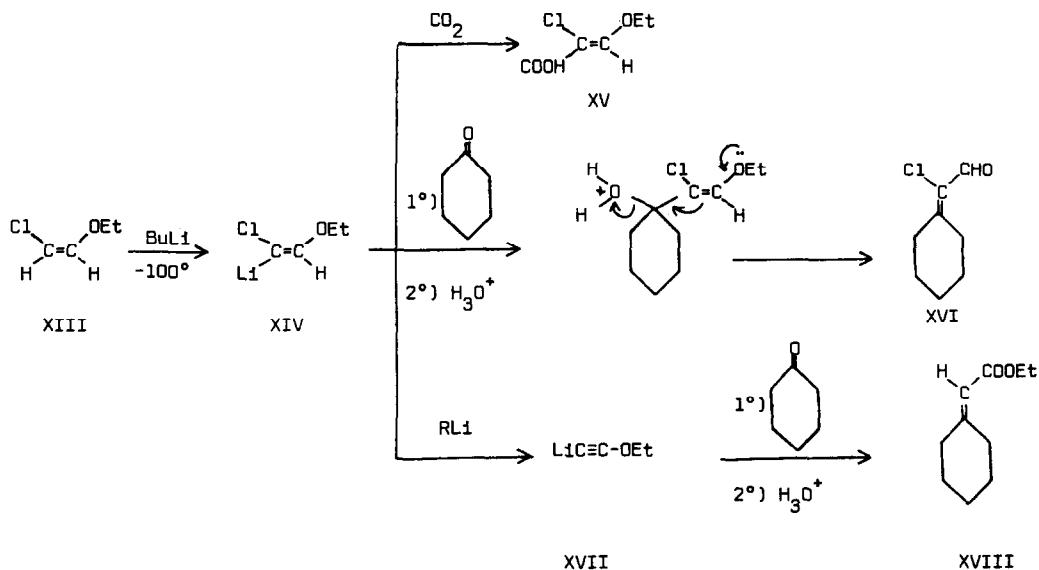
L'attaque du butyllithium est complexe dans ce cas, et l'on se trouve en présence de 4 réactions possibles :

- un échange brome-métal qui donne lieu à l'acide XI ,
- un échange de l'hydrogène mobile en α du brome qui engendre l'acide X ,
- une élimination des éléments de HBr conduisant à l'éthoxy-acétylène et donc à l'acide instable correspondant,
- une β élimination du groupe éthoxyle qui donnerait l'acétylène ou le bromé-acétylène.

Seule la réaction (d) n'a pas été décelée, et l'on remarque que l'échange de l'hydrogène en α du brome (réaction b) entre en compétition avec l'échange du brome (réaction a). Or, l'on sait qu'il est possible d'augmenter l'acidité de l'hydrogène en α d'un halogène en s'adressant non pas aux dérivés bromés, mais aux dérivés chlorés qui présentent également l'avantage de ne pas subir la réaction compétitive (a) (9).

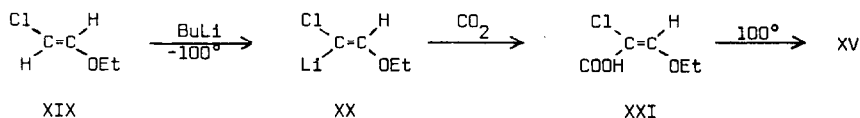
Nous avons donc opposé le butyllithium à l'éthoxy-2 chloro-1 éthylène cis (XIII) et trans (XIX).

L'éthoxy-2 chloro-1 éthylène cis ($E_{80} = 61^\circ$, RMN (CCl_4) $\delta_{=C-H}$ 5 ppm, $\delta_{=C-OEt}$ 6,2 ppm, $J : 4$ cps, Litt (10)), donne un lithien conduisant après carbonatation à 40 % d'acide XV ($F = 131^\circ$, RMN : $\delta_{=C-H}$ 7,9 ppm) et après addition de cyclohexanone, suivie d'hydrolyse acide, à 40 % d'aldéhyde éthylénique α chloré XVI ($E_{0,1} = 65^\circ$, I.R. $\nu_{C=O}$ 1685 cm^{-1} , 2.4 DNPH $F = 190^\circ$) accompagné de 20 % d'ester éthylénique XVIII (I.R. $\nu_{C=O}$ 1715 cm^{-1} , $\nu_{C=C}$ 1650 cm^{-1}) caractérisé par passage à l'acide correspondant ($F = 89^\circ$, Litt (11) $F = 91^\circ$).



L'éthoxy-acétylure de lithium XVII provient vraisemblablement* d'une β élimination trans des éléments de HCl, initiée par le butyllithium ou par une autre molécule de lithien XIV sur le lithien XIV dont le chlore doit être plus mobile que celui du produit de départ XIII.

Le lithien XX correspondant à l'isomère trans XIX ($E_{80} = 45^\circ$, RMN (CCl_4) $\delta_{\text{C}}^{\text{H}}$ 5,4 ppm, $\delta_{\text{C}}^{\text{H}}$ 6,6 ppm, J : 11 cps, Litt (10)), devait être moins favorable à une β élimination que le lithien XIV et en fait nous observons dans ce cas la seule réaction (b) : la carbonatation du lithien XX donne, en effet, un rendement quantitatif en acide XXI ($F = 93^\circ$, RMN ($CDCl_3$) : $\delta_{\text{C}}^{\text{H}}$ 7,2 ppm). Cet acide correspond bien à la stéréochimie de l'anion de départ, mais peut se transformer à 100° en 25 heures en son isomère XV

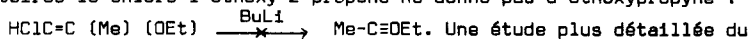


La réaction avec le benzaldéhyde donne l'aldéhyde α chlorocinnamique avec 50 % de rendement.

Nous avons donc montré qu'il est possible d'engendrer des anions vinyliques β alcoylés dans des conditions bien définies et de les employer en synthèse, par exemple, celle des aldéhydes éthyléniques α chlorés, composés peu étudiés jusqu'alors.

*

Une α élimination du lithien XIV accompagnée de migration, d'un ion hydrure ou du groupe éthoxyle est également possible a priori mais paraît moins conforme à nos résultats. Ce mécanisme est en général peu sélectif (12), or ce n'est pas notre cas ou l'isomère trans donne un lithien sans élimination. D'autre part, si l'éventualité de migration d'un ion hydrure ne peut être définitivement écartée, nous avons montré que le groupement éthoxy ne migre pas, contrairement au groupe diéthylamino des β chloro-aminals de cétane (13). En effet, dans les mêmes conditions opératoires le chloro-1 éthoxy-2 propène ne donne pas d'éthoxypropyne :



Une étude plus détaillée du mécanisme de cette élimination est en cours.

Bibliographie

- 1) J. Ficini, G. Serrade-Loucheur et H. Normant. Bull. Soc. Chim. 1219 (1962)
- 2) J. Ficini, J.C. Depezay . Bull. Soc. Chim. 3878 (1966)
- 3) J. Ficini, H. Normant . C.R. Acad. Sci. 237 . 731 (1953)
- 4) R. Paul, S. Tchelitcheff . Bull. Soc. Chim. 808 (1952)
- 5) H. Gilman, D.S. Melstrom . J. Am. Chem. Soc. 70 . 1655 (1948)
- 6) Y.R. Naves, P. Ardizio . Bull. Soc. Chim. 375 (1951)
- 7) A.E. Tschischibabine . J. Prakt. Chem. 73 . 335 (1906)
L.N. Owen, H.M. Babatunde Somade . J. Chem. Soc. 1030 (1947)
- 8) J.F. Arens . Revue d'ensemble . Advances in organic chemistry . Vol. II P. 155
Interscience Publishers Inc. (1960)
- 9) G. Köbrich, K. Flory . Chem. Ber. 99 . 1773 (1966) (avec bibliographie des travaux antérieurs.)
- 10) J.F. Arens, J. Vegter, T. de Boer . Rec. trav. chim. 77 . 753 (1958)
- 11) O. Wallach . Ann 353 . 288 (1907)
- 12) S.J. Cristol, R.S. Bly Jr. J. Am. Chem. Soc. 83 . 4027 (1961)
- 13) H.G. Viehe . Ang Chem. Int. Ed. 6 . 770 (1967)