

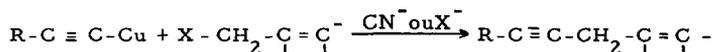
PREPARATION DE CETONES α ACÉTYLÉNIQUES
A PARTIR D'ACÉTYLURES CUIVREUX.

par Jean F. NORMANT et Monique BOURGAIN.

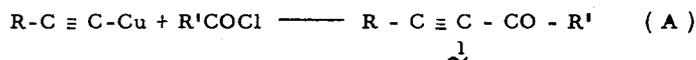
Laboratoire de Chimie des Organoéléments-Faculté des Sciences,
1 Rue Victor Cousin - Paris Ve (France).

(Received in France 25 May 1970; received in UK for publication 1 June 1970)

La réactivité des acétylures cuivreux est très fortement modifiée par la présence de sels. Nous avons montré¹ que les ions halogénures et cyanures accélèrent la formation d'enyne en milieu aprotique :



Nous proposons ici une synthèse de cétones α acétyléniques à partir du schéma :



Les composés $\underset{\underset{|}{C}}{C}$ sont généralement préparés par oxydation de l'alcool secondaire correspondant, ou par action des magnésiens sur les anhydrides d'acides^{2a} ou les amides³. Les organo zinciques, cadmiens⁴ ou argentiques^{2b} donnent d'assez bons rendements. Le schéma A a été décrit par Sladkov⁵ lorsque R = R' = Aryle (rdt 45%) dans un mélange de benzène, pyridine, triéthylamine. La réaction peut aussi avoir lieu sans solvant^{6,1}, avec des rendements variables. Nous avons signalé¹ que le benzonitrile (solvant) favorise cette réaction pour R = R' = Aryle et même R' = Aryle, R = Alcoyle (rdt 58%) ; toutefois la présence de cyanure alcalin inhibe la condensation. Au contraire, l'action catalytique d'halogénures alcalins permet cette synthèse dans de bonnes conditions en milieu neutre. Ce phénomène a été signalé récemment pour les alcoyl cuivres⁷.

Schéma A.

N°	RC≡C-Cu R	R'COCl R'	Sel (*)	R-C≡C-CO-R' Rdt %
1	C ₄ H ₉	CH ₃	<u>sans</u>	10
2	C ₅ H ₁₁	CH ₃	LiCl(3)	64,5
3	C ₅ H ₁₁	CH ₃	Li I(3)	81,5
4	C ₄ H ₉	CH ₃	Li I(1)	70
5	C ₆ H ₅	CH ₃	Li I (1)	82
6	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Li I (1)	90
7	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	Li I (1)	95,5
8	C ₄ H ₉	CH ₂ =CH	Li I (1)	80

(*) proportions par rapport à RC ≡ C - Cu (1) et R' COCl (1).

Ces réactions sont effectuées à température ambiante. Le chlorure d'acide (0,05 mole) est ajouté à une suspension de l'acétylure sec dans une solution étherée de LiX 1 M. L'évolution du milieu est rapide, mais ne traduit pas la condensation. Celle-ci est terminée en 20 heures dans l'éther. Isolement par distillation après hydrolyse acide (HCl5N) extraction (éther) et séchage (MgSO₄).

Si, par contre, après l'effet exothermique observé, on ajoute un solvant polaire aprotique (20 ml de HMPT), la réaction est très accélérée (durée maxima 3h.). Cependant, la présence de tels solvants avant l'introduction du chlorure d'acide, limite considérablement la condensation : La réaction N° 4 dans ces conditions, évolue selon:

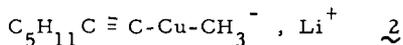
adjuvant (*)	HMPT	TMEDA	Et ₃ N
Rdt % en octynone	48	20	2
(*) introduit avant CH ₃ COCl			

Ce phénomène indique une influence du cation alcalin sur la formation de complexes intermédiaires : un solvant trop basique solvate trop fortement Li^+ dans une étape initiale.

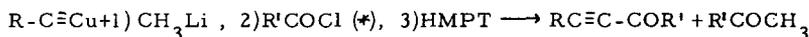
L'échange

$\text{RCOCl} + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{RCOI} + \text{Cl}^-$ est réalisable dans le HMPT mais on ne peut retenir l'influence unique de RCOI dans cette réaction qui s'effectue bien en présence de LiCl. NaI est peu efficace. La présence de fonctions protiques est très défavorable.

Nous avons vérifié que l'action de $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{C Li}$ sur un chlorure d'acide dans l'éther (puis HMPT) fournit moins de 5% en cétone. Par contre l'addition de CH_3Li à $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{C-Cu}$ (1 pour 1) dans l'éther engendre une solution , vraisemblablement de cuprate mixte :



L'addition ultérieure de deux équivalents de RCOCl puis de HMPT donne de bons rendements en cétone α acétylénique, alors qu'un seul équivalent n'en donne que des traces.



R	R'	R-C≡C-CO-R' Rdt % (**)	R'CO-CH ₃
C ₅ H ₁₁	CH ₃	58	-
C ₅ H ₁₁	C ₆ H ₅	71	30
C ₅ H ₁₁	CH ₃ -CH ^t =CH	78	2

(*) 2 équivalents.

(***) par rapport à l'acétylure.

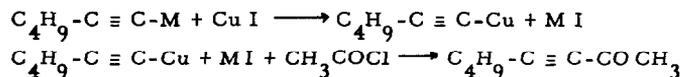
La cétone saturée R'COCH₃ n'est formée qu'en faible proportion.

L'utilisation des deux méthodes , soit à LiI, soit à CH₃Li, n'a pas donné de bons résultats avec COCl₂ , ClCOOEt, ClCONMe₂.

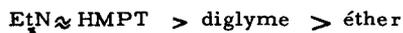
Les chlorures de diacides donnent une réaction complexe en cours d'étude.

Il serait intéressant de préparer $RC \equiv C-Cu$ in situ pour éviter son isolement. Nos essais dans ce sens donnent des rendements inférieurs.

Dans ce procédé, schématiquement :



$C_4H_9C \equiv CM$ est préparé par action de $NaNH_2$, ou de CH_3Li , ou de Li + benzène + HMPT, ou de CH_3MgI sur l'alcyne. Nous constatons que la première réaction est favorisée par un solvant plus basique.



alors que la deuxième est inhibée par la présence initiale d'un solvant trop polaire. Ainsi avec $C_4H_9C \equiv CLi$, les rendements en octyne 3 one 2 varient avec le solvant selon :

Solvant	éther	diglyme	HMPT	Et_3N
Rdt % octynone	53	10	2	0

REFERENCES.

- 1 - J. F. NORMANT, M. BOURGAIN, A. M. RONE, C. R. Acad. Sci. 270 , 354 (1970)
- 2 - W. ZIEGENBEIN. " Athinylierung". Verlag Chemie a) p.183, b) p. 36 (1963)
- 3 - I. N. SOMIN, E. A. GERMANGUZ, Zh. Org. Khim. 5 , 1780, (1969)
- 4 - O. G. YASHINA, L. I. VERESHCHAGIN, Zh. Org. Khim 4 , 2104 , (1968)
- 5 - A. M. SLADKOV, I. R. GOLDIN , Zh. Org. Khim. 3 , 1338 , (1967)
- 6 - C. E. CASTRO, R. HALVIN, U. K. HONWALD, A. MALTE, S. MOJE J. Amer. Chem. Soc. , 91 , 6464 , (1969)
- 7 - C. JALLABERT, N. T. LUONG THI, H. RIVIERE Bull. Soc. Chim. France 797 , (1970).