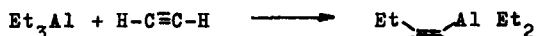


SYNTHÈSE STÉREOSPECIFIQUE ET REACTIVITÉ
D'ORGANOCUIVREUX VINyliQUES

J.F. Normant et M. Bourgain
(Laboratoire de Chimie des Organoelements, Faculté des
Sciences, 1 rue Victor Cousin, PARIS 5^e. France)

(Received in France 4 June 1971; received in UK for publication 10 June 1971)

L'addition d'organométalliques aux alcynes vrais a été décrite dans le cas des alanes et boranes. La réaction:



est exothermique après initiation à 40-60° (1), un des trois groupes Et est utilisé. Récemment (2) l'action de R_3Al sur $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CH}$ a été étudiée: à 70-100° on observe l'échange fonctionnel, mais à température ambiante, une addition non stéréosélective a lieu, et fournit, avant hydrolyse, le mélange

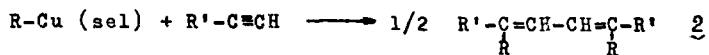


L'addition d'allyleboranes sur les alcynes est aisée (3) mais n'est pas généralisée au cas des alkylboranes.

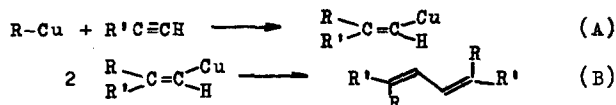
Lors de la préparation d'alcynylcuprates mixtes, $\text{RC}\equiv\text{CCu}, \text{R}'\text{Li}, \underline{1}$, solubles dans l'éther (4), nous avons observé que ces dérivés peuvent être obtenus indifféremment selon les trois voies:



par contre, RCu , préparé en présence de sels (MgX_2, LiX) réagit sur un alcyne vrai sans donner d'échange hydrogène-métal: Cu^0 se dépose et on isole un diène $\underline{2}$:



Nous montrons ici que $\underline{2}$ résulte de deux condensations stéréospécifiques successives:



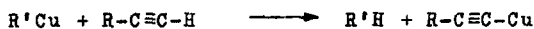
Cette réaction peut être limitée à la première étape(A).

Les meilleurs réactifs "RCu, MX" résultent de l'action de RMgBr sur CuBr dans l'éther à -40° . CuI peut être employé, mais lorsque le couplage (B) est désiré, l'oxydoréduction libre de l'iode qui provoque l'isomérisation du diène. CuCl est moins efficace. Les organolithiens donnent des résultats inférieurs. L'addition sur l'alcyne-1 est de type syn, elle n'a lieu rapidement qu'à une température plus élevée (-10° pour $\text{RC}\equiv\text{CH}$, -25° pour $\text{HC}\equiv\text{CH}$ et $\text{Ph-C}\equiv\text{CH}$); elle doit être contrôlée avec précision afin d'éviter la thermolyse de RCu, ou son couplage (B), toutefois, il est vraisemblable que dans une première étape un complexe π stabilise l'organocuvreux:



car il se forme très peu de carbures R'H et R'(-H).

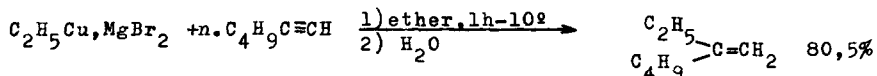
L'emploi de solvants polaires, THF, ou mieux HMPT, provoque l'échange fonctionnel défavorable:



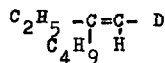
L'éther est un bon solvant pour l'addition de R'Cu sur $\text{RC}\equiv\text{CH}$, par contre, avec l'acétylène, ou le phénylacétylène, beaucoup plus acides, il est préférable d'ajouter à la suspension étherée de RCu, un demi volume de pentane: l'absorption d'acétylène est quantitative (1 mole/mole) et rapide (2,4 l en 20 mn) à -25° .

Nous avons caractérisé le vinylcuivre

1- par hydrolyse:

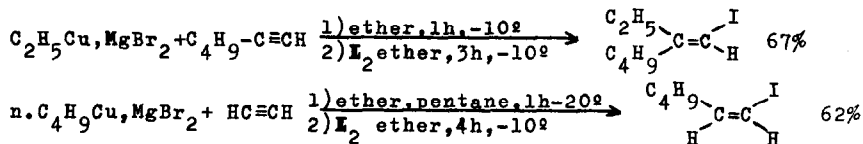


La destruction par D_2O engendre plus de 95% d'incorporation de deutérium en -1



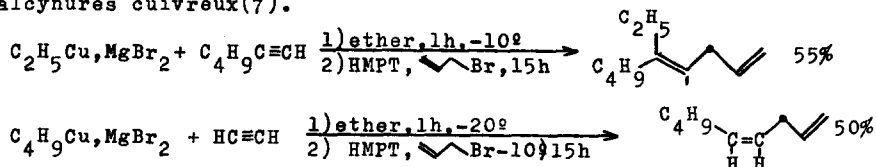
On a ainsi un nouvel accès stéréospécifique aux alcènes deutérés en -1, mono, ou bisubstitués en -2.

2- par iodolyse. On sait, depuis les travaux de Whitesides et Casey(5) que l'iodolyse des vinylcuivreux est stéréospécifique, les iodo-1 alcènes de géométrie voulue peuvent ainsi être préparés:

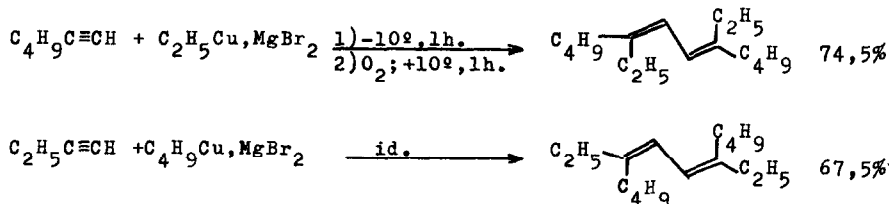


Les iodo-1 alcènes cis ont déjà été préparés par hydroboration des iodo-1 alcynes suivie d'hydrolyse(6). La bromolyse de nos dérivés ne fournit que 15% de bromoalcène, le brome jouant un rôle d'oxydant (réaction B).

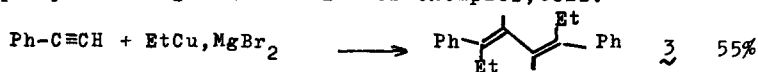
3- par alcoylation. La fragilité des vinylcuivreux interdit toute réaction à température élevée. Toutefois, en présence de sels de magnésium et de solvant très polaire (HMPT) on peut réaliser l'allylation dès -10° . Nous avons déjà décrit cette double influence dans le cas des alcynures cuivreux(7).

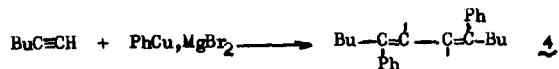


4- par couplage. Bien que le couplage(B) soit réalisable thermiquement (5)(8) il est avantageux de le provoquer par barbottage d'oxygène dans la solution verte ou violette de vinylcuivreux:

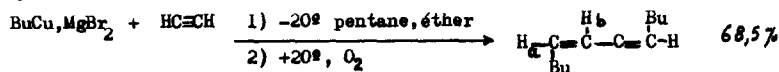


Ces deux diènes se distinguent en CPPV, on a là une preuve de la stéréospécificité; leur nature cis-cis n'est pour l'instant déterminée que par analogie avec d'autres exemples, tels:



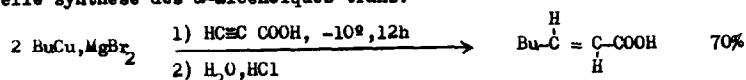


La présence du noyau phényle permet de distinguer aisément par RMN les dérivés 3 et 4; les protons vinyliques de 3 résonnent à champ plus faible que ceux de 4 (6,60 et 5,97ppm (TMS) respectivement), C_6H_5 apparaît en large singulet dans 3 et en massif complexe dans 4, selon (9). De même:

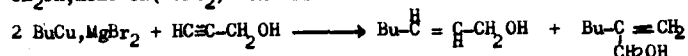


$J_{a,b} = 7,9$ Hz spectre I.R. $\text{CH}=\text{CH}$ 1596 et 720cm^{-1}

Le sens de l'addition est sensible aux effets électroniques: dans les exemples précédents, seule l'addition "Markovnikov" est observée. Au contraire, l'acide propiologique mène à une nouvelle synthèse des α -alcènes trans:



Lorsque l'alcyne présente un groupement électroattracteur intermédiaire: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}, \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{OEt}_2)$ on observe simultanément les deux additions:



Jusqu'ici, les vinyl et alcyne cuivreux n'ont pu être condensés sur les alcynes vrais, le phénylcuivre réagit, mais faiblement. Les structures proposées sont en accord avec les analyses, spectres de masse, de RMN et IR. Elles seront précisées dans un article au Bulletin de la Société Chimique de France. Nous décrirons prochainement l'action des chlorures d'acide sur les vinylcuivreux et vinylcuprates.

REFERENCES

- 1) G. WILKE et H. MULLER: Liebig's Ann. Chem. 629, 22 (1960)
- 2) R. RIENACKER et D. SCHWENGER, *ibid*, 737, 182 (1970)
- 3) B. M. MIKHAILOV, Yv. N. BUBNOV, SA. KOROBENIKOVA, S. I. FROLOV, J. Organometal. chem., 27, 165 (1971)
- 4) J. F. NORMANT et M. BOURGAIN, Tetrahedron Letters, 31, 2659 (1970)
- 5) G. M. WHITESIDES, C. P. CASEY, J. Amer. chem. Soc., 88, 4541 (1966)
- 6) G. ZWEIFEL et H. ARZUMANIAN, J. Amer. chem. Soc., 89, 5086 (1967)
- 7) J. F. NORMANT et M. BOURGAIN, A. N. RONE, C. R. acad. Sci., 270, 354 (1970)
- 8) Th. KAUFFMANN et W. SAHM, Angew. chem., 6, 85 (1967)
- 9) H. M. R. HOFFMANN, J. Amer. chem. Soc., 92, 6989 (1970).