

TRANSPOSITION DES ETHERS ALLYLIQUES SOUS L'ACTION DE L'ALLYL-LITHIUM

G. COURTOIS et L. MIGINIAC

Laboratoire de Synthèse Organique - Groupe de Recherches de Chimie Organique - Université de Poitiers, 86-Poitiers, France.

(Received in France 3 May 1972; received in UK for publication 5 May 1972)

L'action des bases fortes ($\text{NH}_2\text{Na}/\text{NH}_3$ l., R-Li) sur les éthers allyliques $\text{R-CH=CH-CH}_2\text{-O-R'}$ peut conduire à la transposition de Wittig (1) (2). On observe généralement (3) (4) la formation d'un alcool résultant d'une transposition 1,2 ; cependant il est possible d'envisager l'intervention d'une transposition 1,4 conduisant à un aldéhyde. En pratique, l'obtention d'un aldéhyde n'a été que récemment observée (5) (6) lors de l'action de propyl-lithium sur des éthers allyliques en présence de N,N,N,N'-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA).

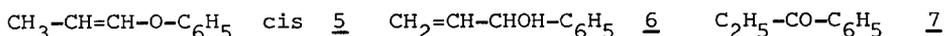
Une récente publication (7) concernant l'action du butyl-lithium sur l'allyl-phényl-éther au sein de mélanges hexane-tétrahydrofuranne (THF) et hexane-diméthoxyéthane (DME) nous incite à décrire dès maintenant nos premiers résultats relatifs à l'action de l'allyl-lithium sur les éthers allyliques 1, 2, 3 et 4, au sein du THF seul, du mélange THF/hexaméthylphosphotriamide (HMPT) et du mélange THF/TMEDA.



Les expériences ont été réalisées à partir de 0,2 mole d'allyl-lithium au sein du THF auquel on ajoute éventuellement 0,2 mole de TMEDA ou 0,4 mole de HMPT ; on ajoute ensuite 0,16 mole d'éther allylique puis on chauffe plusieurs heures à 60°C.

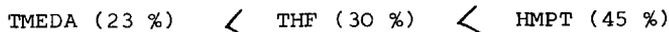
1) Action de l'allyl-lithium sur l'allyl-phényl-éther 1

Plusieurs expériences menées dans diverses conditions expérimentales (voir tableau suivant) nous ont conduit essentiellement à trois composés :



Les résultats obtenus permettent de faire les remarques suivantes :

a) Isomérisation de l'éther allylique en éther propénylique 5 : Elle a lieu de façon notable dans tous les cas mais, dans des conditions expérimentales semblables, la nature du solvant intervient :



Conditions	5 Rdt %	6 Rdt %	7 Rdt %
THF + TMEDA :			
- contact 2h. à 25°C	27	56	0
- contact 19h. à 25°C	33	33	18
- Δ 19h. à 60°C	23	16	44
- Δ 19h. à 60°C (2 RLi/ 1 mole)	9	23	53
THF + HMPT : Δ 19h. à 60°C	45	30	17
THF seul : Δ 19h. à 60°C	30	26	11

Le composé 5 obtenu correspond uniquement à la structure cis. Ce phénomène est tout à fait analogue à celui observé par (8) lors de l'action de t. C_4H_9OK au sein du diméthylsulfoxyde sur un éther allylique ou par (9) lors de l'action d'un organolithien saturé au sein de l'hexane.

b) Transposition 1,2 de Wittig : La transposition 1,2 de Wittig est également observée dans tous les cas, mais la transposition 1,4* (aldéhyde $C_6H_5-CH_2-CH-CHO$) n'a pas lieu ; par contre, on constate la présence de la cétone 7 $C_2H_5-CO-C_6H_5$.

Les expériences effectuées au sein du mélange THF-TMEDA montrent nettement que 7 apparaît au détriment de l'alcool 6 au fur et à mesure que l'on augmente le temps de contact ou le temps de chauffage des réactifs ; la quantité de 7 augmente aussi en utilisant un excès d'allyl-lithium : cette cétone paraît donc résulter de l'isomérisation de l'alcool de transposition 1,2 sous l'influence d'un excès d'allyl-lithium. D'ailleurs nous avons pu, en partant de 6, obtenir une transformation totale de cet alcool en cétone 7 par action d'allyl-lithium. Ce même phénomène a été observé (7) lors de l'action du butyl-lithium sur 1 en opérant au sein d'un mélange hexane-THF ou DME, la transformation alcool-cétone étant supposée avoir lieu par l'intermédiaire d'un dianion.

La nature du solvant joue un rôle important puisque, dans des conditions expérimentales analogues, on obtient pour la transposition 1,2 (alcool + cétone) le classement :

THF (37 %) < HMPT (47 %) < TMEDA (60 %)

De plus, on observe que l'obtention de 7 croît dans l'ordre :
 $\frac{\% \text{ cétone}}{\text{alcool} + \text{cétone}}$: THF (29 %) < HMPT (36 %) < TMEDA (73 %)

2) Action de l'allyl-lithium sur l'allyl-butyl-éther 2

Dans cette étude, on obtient ici encore les trois composés :

* Un essai effectué sur l'éther 1 avec nC_4H_9-Li au sein d'un mélange pentane-TMEDA n'a pas non plus conduit à la transposition 1,4.

$\text{CH}_3\text{-CH=CH-O-C}_4\text{H}_9$ cis 8 $\text{CH}_2\text{=CH-CHOH-C}_4\text{H}_9$ 9 $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-C}_4\text{H}_9$ 10
 mais avec des rendements généralement plus faibles que dans le cas précédent notamment en opérant au sein du T.H.F. seul.

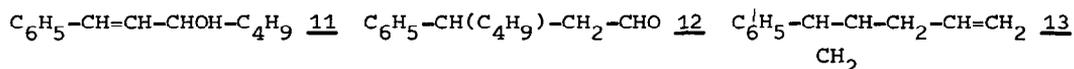
Conditions	: <u>8</u> Rdt %	: <u>9</u> Rdt %	: <u>10</u> Rdt %
THF/TMEDA : Δ 19h. à 60°C	: 46	: 13	: 7
THF/HMPT : Δ 19h. à 60°C	: 39	: 12	: 2
THF seul : Δ 19h. à 60°C	: 7	: 9	: 0

Comme dans le cas précédent l'éther propénylique 8 correspond à la structure cis et il s'obtient en quantités variables selon la nature du solvant : THF < HMPT \ll TMEDA .

De même que pour le cas précédent, on observe uniquement la transposition 1,2 de Wittig, avec formation plus ou moins importante de cétone 10 par isomérisation de l'alcool 9 et l'on retrouve le même classement pour les solvants.

3) Action de l'allyl-lithium sur le cinnamyl-butyl-éther 3

Les résultats obtenus pour l'éther 3 sont nettement différents de ceux obtenus pour les deux précédents : en effet cette étude a conduit à l'obtention des trois composés :



Conditions	: <u>11</u> Rdt %	: <u>12</u> Rdt %	: <u>13</u> Rdt %
THF/TMEDA : Δ 19h. à 60°C	: 21	: 16	: 3
THF/HMPT : Δ 19h. à 60°C	: 6	: 4	: 0
THF seul : Δ 19h. à 60°C	: 5	: 11	: 45

a) La transposition 1,2 a lieu dans tous les cas, mais on n'observe pas d'isomérisation alcool-cétone. Les rendements sont nettement plus élevés en présence de TMEDA.

b) La transposition 1,4 se manifeste dans tous les cas, et le rendement est meilleur en présence de TMEDA.

c) On observe la formation d'un cyclopropane (structure trans uniquement), surtout lorsque le solvant est peu basique (THF). Cette réaction est à rapprocher de celles observées par (10) (11)(12)(13)(14)(15) ; elle peut s'interpréter par une réaction d'addition (16) de l'allyl-lithium à la double liaison de l'éther 3, suivie d'une réaction d'élimination 1,3.

4) Action de l'allyl-lithium sur le cinnamyl-phényl-éther 4

Les expériences réalisées dans les mêmes conditions que pour le cinnamyl-butyl-éther n'ont pas permis de caractériser les produits de transposition 1,2 et 1,4. Il se forme principalement le cyclopropane 13, le rendement atteignant 80 % au sein du THF seul.

En résumé, cette étude nous a permis de montrer que l'allyl-lithium peut conduire à la transposition de Wittig par action sur les éthers allyliques, la nature du solvant jouant un rôle important. Les composés $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$ ($\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$) conduisent uniquement à une réaction de transposition 1,2, l'alcool obtenu pouvant s'isomériser en cétone au sein du milieu réactionnel. Un éther d'alcoyle et de cinnamyle peut conduire à la fois à la transposition 1,2 et à la transposition 1,4 ; de plus, avec ce type d'éther, il est possible d'observer la formation prépondérante d'un cyclopropane.

Nous poursuivons ce travail en vue d'une généralisation des phénomènes observés ici et de la mise au point de nouvelles applications.

Remarques : 1) Signalons que le benzyl-butyl-éther donne lieu à la transposition de Wittig sous l'action de l'allyl-lithium au sein du THF (Rdt = 27%) ou au sein d'un mélange THF/TMEDA (Rdt = 38 %) ; par contre le bromure d'allyl-zinc et le bromure d'allyl-magnésium ne conviennent ni pour les éthers allyliques ni ^{pour} les éthers benzyliques.

2) La structure des composés est en accord avec leurs constantes physiques, analyse élémentaire, spectres I.R. et de R.M.N..

- (1) G. WITTIG et L. LÖHMANN, Ann. 1942, 550, 260
- (2) Pour les mécanismes possibles voir S.H. PINE, J. Chem. Ed. 1971, 48, 99.
J.E. BALDWIN, J. DEBERNARDIS et J.E. PATRICK, Tetrahedron Letters 1970, 353
V. RAUTENSTRAUCH, Chem. Comm. 1970, 4
- (3) C.R. HAUSER et S.W. KANTOR, J. Amer. chem. Soc. 1951, 73, 1437
- (4) M. SCHLOSSER, J. organometal. Chem. 1967, 8, 9 (réf. 4)
- (5) H. FELKIN et A. TAMBUTE, Tetrahedron Letters 1969, 821
- (6) A. TAMBUTE, Thèse 3ème cycle, 17/04/1969, Paris
- (7) D.R. DIMMEL et S.B. GHARPURE, J. Amer. chem. Soc. 1971, 93, 3991
- (8) C.C. PRICE et W.H. SNYDER, J. Amer. chem. Soc. 1961, 83, 1773
- (9) C. BROADDUS, J. org. Chem. 1965, 30, 4131
- (10) L.I. ZAKHARKIN et A.A. SAVINA, Chem. Abstr. 1965, 63, 16231 h
- (11) R.M. MAGID et J.G. WELCH, J. Amer. chem. Soc. 1968, 90, 5211
- (12) S. WAWZONEK et B.J. STUDNICKA, J. org. Chem. 1969, 34, 1316
- (13) R.T. UYEDA et D.J. CRAM, J. org. Chem. 1965, 30, 2083
- (14) M.J. JORGENSON et A.W. FRIEND, J. Amer. chem. Soc. 1965, 87, 1815
- (15) G. COURTOIS et L. MIGINIAC, C.R. Acad. Sci. 1971, 273 C, 68
- (16) Pour l'addition de magnésiens allyliques et de lithiens saturés aux alcools et éthers éthyléniques, voir notamment :
J.J. EISCH et G.R. HUSK, J. Amer. chem. Soc. 1965, 87, 4194
M. CHEREST, H. FELKIN, C. FRAJERMAN, C. LION, G. ROUSSI et G. SWIERCZEWSKI, Tetrahedron Letters 1966, 875
H. FELKIN, G. SWIERCZEWSKI et A. TAMBUTE, Tetrahedron Letters 1969, 707
J.K. CRANDALL et A.C. CLARK, Tetrahedron Letters 1969, 325
A.H. VEEFKIND, F. BICKELHAUPT et G.W. KLUMPP,
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1969, 88, 1058