

ACTION D'ORGANOCUPRATES DERIVANT DE LITHIENS ALLYLIQUES SUR QUELQUES DERIVES CARBONYLES α -ETHYLENIQUES.

G. DAVIAUD et Ph. MIGINIAC*

Laboratoire de Chimie des Organométalliques - Groupe de Recherches de Chimie Organique - Université de Poitiers, 86022 POITIERS, France.

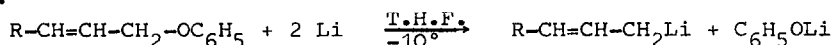
(Received in France 13 July 1973; received in UK for publication 17 July 1973)

Les organométalliques allyliques ne donnent pas d'addition 1-4 lors de leur action sur les composés carbonylés α -éthyléniques (aldéhydes, cétones ou esters), même en présence de sels cuivreux (1); cependant, l'addition conjuguée se fait très facilement sur les alcoylidène-malonates diéthyliques (2, 3), les alcoylidène-cyanacétates d'éthyle (4) et les amides α -éthyléniques N,N-disubstitués (5).

Les complexes du type R_2CuLi donnent essentiellement les produits d'addition 1-4 lors de leur action sur les cétones α -insaturées (6, 7), même lorsque R est un groupe allylique (8, 9).

Dans ce travail, nous avons étudié l'action de cuprates lithiens allyliques sur le crotonate et le sorbate de sec-butyle ainsi que sur la N,N-diéthylsorbamide.

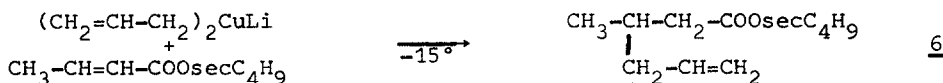
Préparation du cuprate lithien : HOUSE et alii (8, 10) ont préparé le complexe $(CH_2=CH-CH_2)_2CuLi$ par action à -78° , de deux équivalents d'allyl-lithium (préparé par action de phényl-lithium sur le tétraallylétain (11)) sur un équivalent de $[(nC_4H_9)_2S]CuI$. Nous avons modifié cette méthode de la façon suivante : l'allyl-lithium est préparé par coupure de l'éther-oxyde d'allyle et de phényle à l'aide de lithium au sein du T.H.F. (12). Cette préparation peut d'ailleurs être étendue aux lithiens allyliques substitués (13) :



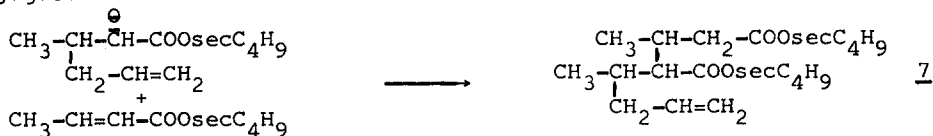
L'addition de deux équivalents d'un lithien allylique ainsi préparé (et donc en mélange avec du phénate de lithium) à un équivalent d'iodure cuivreux en suspension dans de l'éther maintenu à -15° conduit à un cuprate lithien allylique.

Action sur le crotonate de sec-butyle : MUNCH-PETERSEN a montré que cet ester agissait sur le magnésien du bromure d'allyle ou du bromure de crotyle pour donner uniquement l'alcool tertiaire d'addition 1-2 (1). L'action à -10° de ce même ester sur le cuprate $(CH_2=CH-CH_2)_2CuLi$ préparé en milieu

Ether/THF nous a conduit au seul produit d'addition 1-4 (Rdt = 60 %) :

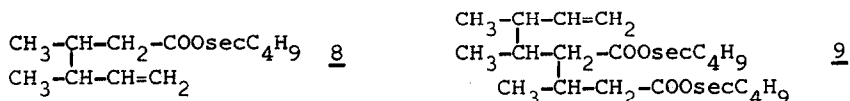


En opérant dans le THF pur, l'ester 6 ne se forme plus qu'avec un rendement d'environ 10 % ; on obtient principalement le glutarate 7 (rendement 40 % par rapport au crotonate) qui provient très vraisemblablement de l'addition 1-4 sur l'ester α -éthylénique du carbanion résultant de l'addition conjuguée initiale :



Une réaction parasite analogue intervient d'ailleurs lors de l'action du bromure de butyl-magnésium sur le crotonate de sec-butyle (14) et des cuprates lithiens vinyliques sur l'acrylate d'éthyle (15).

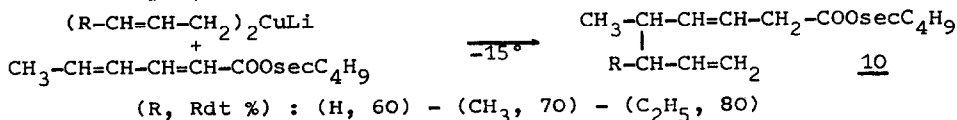
Le cuprate $(\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{CuLi}$ préparé en milieu Ether/THF réagit sur le crotonate de sec-butyle pour donner un mélange d'ester 8 (Rdt = 15 %) et de glutarate 9 (Rdt (par rapport au crotonate) = 40 %) :



Le cuprate a donc réagi par son seul pôle secondaire.

Action sur le sorbate de sec-butyle : Avec un ester α,γ -diéthylénique, on peut prévoir, lors de l'action d'un organocuprate lithien, une addition 1-4 et/ou une addition 1-6. Les résultats de la littérature indiquent que l'addition 1-6 se fait avec les complexes R_2CuLi [R = alcoyle (17), vinyle (16, 17)] , les dérivés cuivreux RCu [R = alcoyle, vinyle (17, 18)] et le magnésien du bromure de butyle en présence de sels cuivreux (20), alors que le magnésien du bromure de butyle donne un mélange de produits d'addition 1-2, 1-6 et surtout 1-4 (20).

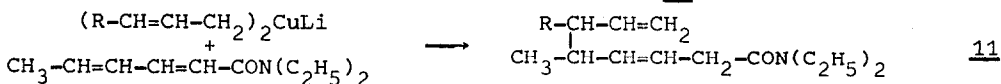
Opérant avec des cuprates lithiens allyliques préparés en milieu Ether/THF, nous avons obtenu avec un assez bon rendement, dans le cas du sorbate de sec-butyle, le seul ester d'addition 1-6 (isomère β -insaturé) 10 (19) :



Ici encore le cuprate allylique réagit, lorsqu'il est substitué, par son seul pôle secondaire. De plus l'obtention d'un ester β -éthylénique montre que la réaction d'hydrolyse finale est sous contrôle cinétique.

Action sur le N,N-diéthylsorbamide : CUVIGNY et NORMANT ont montré que ce composé agissait sur le magnésien du bromure d'éthyle pour donner le produit d'addition 1-4 (21). Le magnésien du bromure d'allyle conduit à des mélanges complexes tandis que les magnésiens du bromure de crotyle et du bromo-1 pentène-2 conduisent avec un bon rendement au seul produit d'addition 1-4 (attaque du métallique par son pôle secondaire (22)).

A partir des cuprates $(R-CH=CH-CH_2)_2CuLi$, nous avons obtenu le seul produit d'addition 1-6 (isomère β -éthylénique) 11 (19) :



(R, Rdt %) : (H, 50) - (CH₃, 50)

Comme précédemment le dicrotylcuprate de lithium a réagi par son pôle secondaire.

Signalons également que pour R = CH₃, le produit obtenu renferme environ 5 % d'un composé ayant, en chromatographie en phase gazeuse, un temps de rétention identique à celui du produit d'addition 1-4 qui se forme lorsqu'on utilise le magnésien du bromure de crotyle. On ne saurait donc exclure la participation, certes limitée, d'une addition 1-4 concurrente.

Ainsi, les cuprates lithiens allyliques sont assez facilement accessibles et donnent lieu à des réactions d'addition conjuguée sur des systèmes carbonyles conjugués.

Remarque : la structure des produits obtenus est en accord avec leurs constantes physiques, analyse élémentaire, spectres infra-rouge et de résonance magnétique nucléaire.

Bibliographie

- (1) J. MUNCH-PETERSEN, Bull. Soc. Chim. Fr., p. 471, (1966)
- (2) G. DAVIAUD et Ph. MIGINIAC, Bull. Soc. Chim. Fr., p. 1617, (1970)
- (3) G.A. HOLMBERG et R. SJOHOLM, Acta Chem. Scand., 3490, 24, (1970)
- (4) G. DAVIAUD, M. MASSY-BARBOT et Ph. MIGINIAC, C.R. Acad. Sci. Paris, 969, C, 272, (1971)
- (5) G. DAVIAUD et Ph. MIGINIAC, Tetrahedron Letters, p. 3251, (1971)
- (6) J.F. NORMANT, Synthesis, p. 63, (1972)
- (7) G.H. POSNER, Organic Reactions, 1, 19, John Wiley Ed. New-York (1972)
- (8) H.O. HOUSE et W.F. FISCHER, J. org. Chem., 3615, 34, (1969)
- (9) R.E. IRELAND et D.R. MARSHALL, Travaux non publiés cités dans (7), p.107
- (10) G.M. WHITESIDES, W.F. FISCHER, J.S. FILIPPO, R.W. BASHE et H.O. HOUSE, J. amer. chem. Soc., 4871, 91, (1969)
- (11) D. SEYFERTH et M.A. WEINER, J. org. Chem., 4797, 26, (1961)
- (12) J.J. EISCH et A.M. JACOBS, J. org. Chem., 2145, 28, (1963)

- (13) Ph. MIGINIAC, Bull. Soc. Chim. Fr., p. 4156, (1968)
- (14) V. BITSCH, J. JACOBSEN, I.G.K. ANDERSEN et J. MUNCH-PETERSEN,
Acta Chem. Scand., 1433, 17, (1963)
- (15) F. NÄF et P. DEGEN, Helv. Chim. Acta, 1939, 54, (1971)
- (16) F. NÄF, P. DEGEN et G. OHLOFF, Helv. Chim. Acta, 82, 55, (1972)
- (17) E.J. COREY et R.H.K. CHEN, Tetrahedron Letters, p. 1611, (1973)
- (18) E.J. COREY, C.U. KIM, R.H.K. CHEN et M. TADEKA,
J. amer. chem. Soc., 4395, 94, (1972)
- (19) L'étude (R.M.N.) de la stéréochimie de la liaison $-CH=CH-$ est fort complexe, compte tenu de la présence d'un groupement $-CH=CH_2$. En I.R. on observe une raie à 960 cm^{-1} ce qui correspond à la présence d'une certaine quantité de produit trans.
- (20) J. MUNCH-PETERSEN, C. BRETTING, P.M. JØRGENSEN, S. REFN, V.G. ANDERSEN,
Acta Chem. Scand., 277, 15, (1961)
- (21) Th. CUVIGNY et H. NORMANT, Bull. Soc. Chim. Fr., p. 2423, (1961)
- (22) G. DAVIAUD et Ph. MIGINIAC, Travaux non publiés