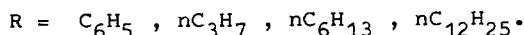
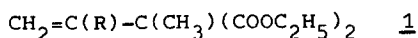


REACTION D'ADDITION DU ZINCIQUE DERIVANT DU METHYL-BROMO-MALONATE D'ETHYLE SUR LES COMPOSES PROPARGYLIQUES.

M.T. BERTRAND, G. COURTOIS et L. MIGINIAC

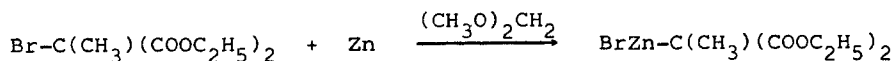
(Received in France 19 April 1974; received in UK for publication 26 April 1974)
Laboratoire de Synthèse Organique. Groupe de Recherches de Chimie Organique, Université de Poitiers, 86022 POITIERS, France.

Il a été récemment montré (1) que l'action sur du zinc, au sein du xylène, du mélange d'un carbure $R-C\equiv CH$ et de l' α -bromo-diester $Br-C(CH_3)(COOC_2H_5)_2$ permettait d'obtenir, après chauffage à $120^\circ C$, le diester 1 :



Nous avons constaté qu'il était possible d'effectuer la réaction dans des conditions plus douces ; à cet effet, au lieu d'opérer en une étape et à $120^\circ C$, nous procédons en deux étapes : préparation de l'organométallique, puis réaction avec le carbure acétylénique suivie d'un chauffage de quelques heures à $42^\circ C$.

Le dérivé zincique est préparé selon (2) :

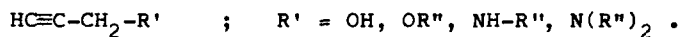


Le métal restant est décanté et le rendement en organométallique est déterminé (Rdt = 80-90 %). Le carbure acétylénique vrai est alors ajouté goutte à goutte, puis le milieu réactionnel est chauffé pendant 4h. à reflux du méthylal.

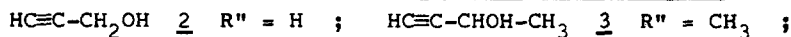
Des essais effectués avec le carbure $C_4H_9-C\equiv CH$ ont montré que le diester 1 ($R = C_4H_9$) est obtenu avec des rendements du même ordre (50 %), en opérant soit en un temps (avec chauffage pendant 4h. à $120^\circ C$), soit en deux temps (avec chauffage pendant 4h. à $42^\circ C$).

Nous avons ensuite constaté que cet organozincique donne également lieu à une réaction d'addition avec les composés acétyléniques fonctionnels

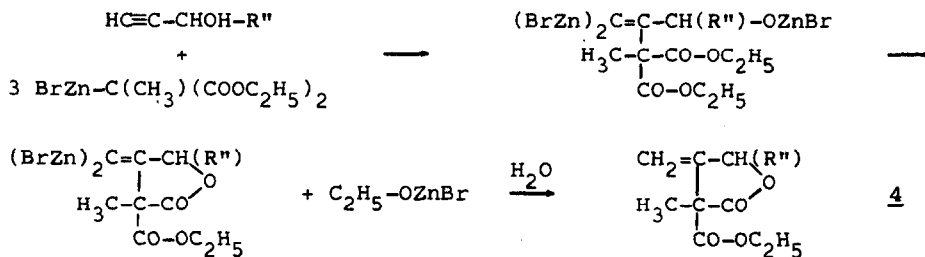
du type :



1) Action sur les alcools α -acétyléniques $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CHOH}-\text{R}''$



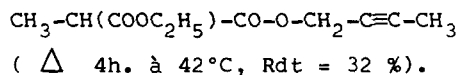
Les alcools 2 et 3 réagissent facilement avec cet organozincique et conduisent à la lactone 4, dont la formation peut se justifier par un schéma réactionnel tel que le suivant :



$\text{R}'' = \text{H}$, Δ 4h à 42°C , Rdt = 60 % ;

$\text{R}'' = \text{CH}_3$, Δ 4h à 42°C , Rdt = 22 % ; Δ 23h à 45°C , Rdt = 40 %.

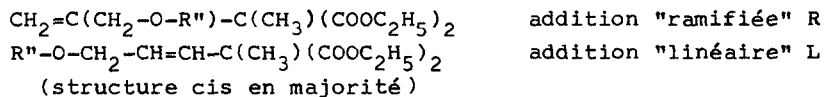
A noter que l'alcool acétylénique substitué 5 $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ ne donne pas lieu à la réaction d'addition sur la triple liaison, même en augmentant notablement le temps de chauffage des réactifs ; la seule réaction décelée est une réaction de trans-estérification puisqu'on isole après hydrolyse :



2) Action sur les éthers-oxydes α -acétyléniques $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}''$



Avec les éthers-oxydes 6 et 7, la réaction a lieu facilement et conduit à un mélange de deux composés :



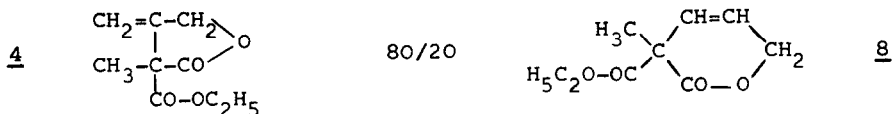
Dans le cas de 6 ($\text{R}'' = \text{C}_4\text{H}_9$), nous avons constaté que les proportions R/L ne varient pratiquement pas en fonction du temps de chauffage des réactifs :

- Δ 4h. à 42°C , Rdt = 42 % , R/L : 70/30 ;
 Δ 23h. à 42°C , Rdt = 59 % , R/L : 67/33 .

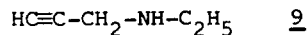
Les résultats obtenus avec 7 (R" = tétrahydropyranne) sont analogues :

- Δ 23h. à 42°C , Rdt = 43 % , R/L : 72/28 .

A partir de ce dernier mélange, nous avons essayé de régénérer la fonction alcool dans des conditions douces, en opérant à reflux de l'éthanol absolu, selon (3) ; cependant nous n'isolons pas les alcools correspondants mais les lactones 4 et 8 résultant de la cyclisation avec élimination de C_2H_5OH (Rdt = 75 %) :



3) Action sur les amines secondaires α -acétyléniques $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{R}''$



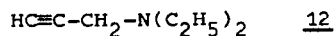
La réaction avec l'amine 9 conduit à un mélange des deux lactames 10 et 11 :



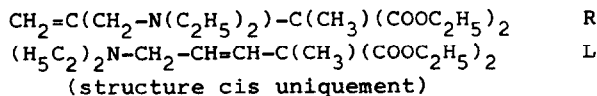
résultant de la cyclisation des produits d'addition "ramifiée" et "linéaire" :

- Δ 4h. à 42°C , Rdt = 30 % , 10/11 : 65/35 ;
 Δ 23h. à 42°C , Rdt = 60 % , 10/11 : 70/30 .

4) Action sur les amines tertiaires α -acétyléniques $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{R}'')_2$



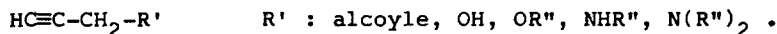
La réaction avec 12 conduit ici encore à un mélange de produits d'addition "ramifiée" et d'addition "linéaire" :



Les proportions R/L ne varient pratiquement pas en fonction du temps de chauffage des réactifs :

Δ 4h. à 42°C , Rdt = 20 % , R/L : 49/51 ;
 Δ 23h. à 42°C , Rdt = 50 % , R/L : 48/52 .

En conclusion, le zincique dérivant du méthyl-bromo-malonate d'éthyle, préparé au sein du méthylal, réagit facilement avec les composés propargyliques :



L'orientation de la réaction est celle observée généralement lors de l'action des organométalliques sur les composés acétyléniques vrais (4), puisqu'on obtient surtout le produit d'addition "ramifiée"; cependant, lorsque l'encombrement stérique augmente (éthers-oxydes et amines), il se forme une quantité notable de produit d'addition "linéaire".

Compte tenu de la structure cis au niveau du produit d'addition "linéaire", on peut envisager pour cette réaction un mécanisme de trans-addition.

L'élucidation des mécanismes réactionnels impliqués dans cette réaction, l'établissement de la structure des intermédiaires organozinciques et la mise au point de nouvelles applications en synthèse sont en cours d'étude.

La structure des composés obtenus est en accord avec leurs constantes physiques, analyse élémentaire, spectres Infra-Rouge et de R.M.N..

Bibliographie

- (1) K.E. SCHÜLTE, G. RÜCKER et J. FELDKAMP, Chem. Ber. 1972, 105, 24-33
- (2) M. GAUDEMAR, Bull. Soc. Chim., 1966, 3113
- (3) P.P. MONTIJN, L. BRANDSMA et J.F. ARENS,
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1967, 86, 137
- (4) C. NIVERT, B. MAUZÉ et L. MIGINIAC,
J. Organometal. Chem., 1972, 44, 69 et références
incluses.