

METALLATION D'ETHERS- β,β' BI-INSATURES.
ACCES AUX ALCOOLS YNE-ALLENIQUES.

Michel HUCHÉ et Pierre CRESSON

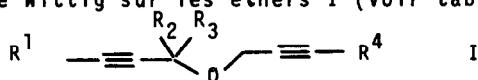
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris.

11, rue P. et M. Curie 75231 - Paris Cedex 05 FRANCE.

(Received in France 2 October 1974; received in UK for publication 30 December 1974)

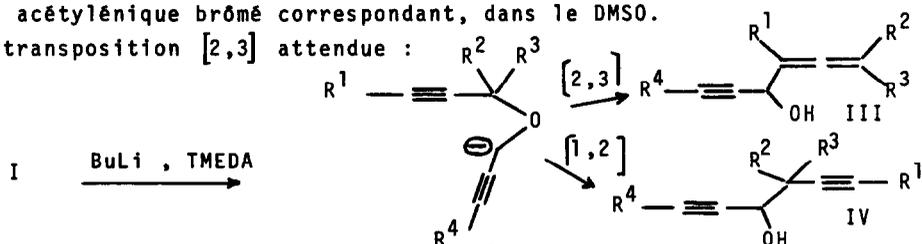
La métallation d'éthers- β,β' bi-insaturés (biéthyléniques et acétyléniques) a été décrite par Rautenstrauch sur quelques exemples ^{1,2}. L'anion formé se réarrange suivant une transposition [2,3], très majoritaire, et [1,2].

Notre but était de préparer des alcools yne alléniques. Ceux-ci ne sont pas accessibles par action des magnésiens acétyléniques sur les cétones alléniques ³, ceux-ci ne donnant que l'addition 1-4; l'emploi d'un lithien ne nous a conduit apparemment qu'à un échec. D'autre part, la méthode de Landor ⁸ ne peut être étendue à ce type d'alcool. Nous avons donc envisagé un réarrangement de Wittig sur les éthers I (voir tableau).



Ces éthers sont facilement obtenus par action de l'alcoolate de lithium sur le composé acétylénique bromé correspondant, dans le DMSO.

La transposition [2,3] attendue :



semble être favorisée, si elle est concertée ⁹, par son état de transition plan, isoconjugué d'un anion cyclopentadiényle ⁴.

La métallation se fait à -80°C afin de réduire la transposition [1,2] signalée par Rautenstrauch ¹, favorisée par une élévation de température. Deux essais de lithiation par le butyl lithium seul et par le di isopropyl-amidure de lithium n'ont pas abouti.

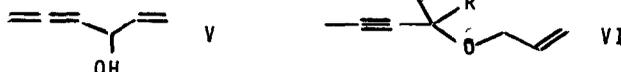
I_e et I_f ne réagissent pas dans les mêmes conditions, vraisemblablement à cause d'une approche du réactif rendue difficile par les deux méthyles (voir à ce sujet la réf. 5). Nous n'avons jamais détecté de produits provenant du réarrangement de l'anion mésomère ^{1, 7}.

Alcools de transposition.

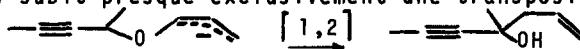
III(+ IV)	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Rdt III	Rdt IV	°C/torr
a	H	H	H	H	10	0	76/22
b	CH ₃	H	H	CH ₃	64	0	62/0,2
c	(CH ₃) ₃ Si	H	H	(CH ₃) ₃ Si	52	0	80/0,02
d	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	9	31	62/0,01
e	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	0	0	-
f	H	CH ₃	CH ₃	H	0	0	-

Métallation des éthers éthyléniques acétyléniques

Les ène-allenylols du type V sont facilement accessibles ⁶, cependant la méthode ne peut conduire aux alcools du même type substitués en α sur l'allène. Aussi avons-nous essayé l'action de BuLi, TMEDA sur les éthers VI



Dans les mêmes conditions que précédemment, le carbanion de l'éther VI_a (R=H) subit presque exclusivement une transposition [1,2].



On obtient en outre une très faible proportion d'aldéhyde provenant de la transposition de l'anion mésomère.

L'éther VI_b (R = Me) (tout comme I_e et I_f) ne donne aucune réaction. L'accès aux yne allenols III, par transposition [2,3] d'anions propargyliques, semble donc convenir particulièrement aux éthers symétriques du type I.

Bibliographie

- 1) V. Rautenstrauch - Chem. Comm., 1970, 4.
- 2) K.H. Schulte Elte, V. Rautenstrauch et G. Ohloff - Helv. Chim. Acta, 54, 1971, 1805.
- 3) R. Couffignal et M. Gaudemar - Bull. Soc. Chim. Fr., 1970, 3157.
- 4) M.J.S. Dewar - Angew. Chem. Int. Ed., 8, 1969, 781.
- 5) V. Rautenstrauch, G. Büchi et H. Wüest - J. Amer. Chem. Soc., 96, 1974, 2576.
- 6) M. Huché et P. Cresson - C.R. Acad. Sciences, 275 C, 1972, 383.
- 7) Y. Leroux et C. Roman - Tetrahedron Letters, 1973, 2585.
- 8) J.S. Cowie, P. Landor et S.R. Landor - J. Chem. Soc. Perk. I, 1973, 720.
- 9) U. Schöllkopf - Angew. chem. Int. Ed., 9, 1970, 763.