

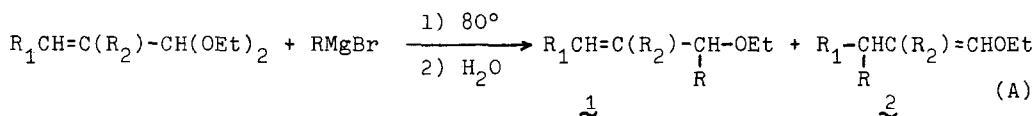
SYNTHÈSE D'ALDÉHYDES PAR ACTION D'ORGANOMAGNÉSIENS SUR DES ACÉTALS  $\alpha$ -ÉTHYLIQUES EN PRÉSENCE DE Cu (I).

J.F.NORMANT, A.COMMERCON, M.BOURGAIN et J.VILLIERAS

Laboratoires de Chimie des Organoéléments et de Synthèse Organique  
 Université Paris 6, Tour 44, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05  
 France

(Received in France 16 July 1975; received in UK for publication 23 September 1975)

L'action d'organomagnésiens sur divers acétals  $\alpha$ -éthyléniques au sein du xylène a été décrite: elle mène à un mélange d'éthers allyliques et vinyliques <sup>1,2,3</sup>:

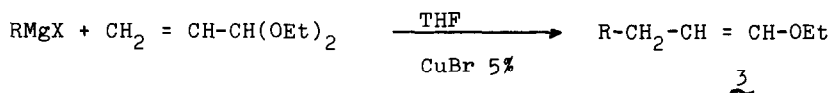


pour  $R_1=R_2=H$ ,  $R=nBu$ :  $\frac{2}{1}=33/67$  (Rdt global 71%,  $\frac{2}{1}:E/Z=4$ )

pour  $R_1=Me, R_2=H$ , seul 1 est obtenu.

La possibilité d'atteindre 2 pur aurait de nombreuses implications en synthèse, car on sait que les aldéhydes éthyléniques subissent une addition 1-2 très prépondérante (sur l'addition 1-4) lors de l'attaque des organomagnésiens et lithiens, comme des cuprates.

Nous avons montré <sup>4</sup> que les organomagnésiens primaires substituent les éthers d'allyle et d'alkyle en présence de sel cuivreux, avec transposition allylique lorsque le reste alkyle de l'éther est secondaire ou tertiaire. Nous décrivons ici l'influence d'une telle catalyse par Cu(I) sur la réaction suivante:



Essai	R	X	T°C	Durée (h)	$\tilde{3}$ Rdt %	$\tilde{3}$ Z/E	$\tilde{3}$ DNPH F°C
1	nBu	Br	-5°	2	75,5	1,85	107-108° (a)
2	nBu	Cl	-5°	2	82,5	2,45	—
3	nHept	Cl	-5°	2	89	1,15	105 (b)
4	(Me) <sub>2</sub> C=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	Br	-5°	2	91	2,15	96-97°
5	sec. Bu	Cl	-15°	15	53,5	3,15	77 (c)
6	ter. Bu	Cl	-15°	12	83	3,25	121 (d)
7	Ph	Cl	+30°	5	65	1,40	160 (e)

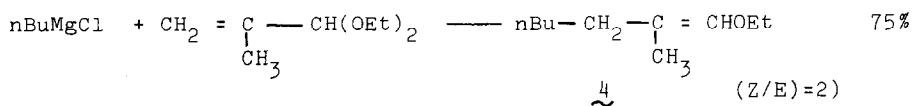
Litt.: (a)<sup>5</sup>:F=108°, (b)<sup>6</sup>:F=104°, (c)<sup>7</sup>:F=80°, (d)<sup>1</sup>:F=122°, (e)<sup>8</sup>:F=158-159°C

Cette réaction se différencie assez nettement de celle des éthers allyliques: elle a lieu à température inférieure à 0°, et avec transposition totale. L'emploi d'un organomagnésien bromé est permis, la présence d'éther en proportion comparable au THF donne des rendements identiques (l'essai 1 effectué dans l'éther seul ne donne que 45% de rendement cependant).

Les organomagnésiens saturés secondaires et tertiaires, ou phénylés, peuvent être condensés (mais non les allyliques ou acétyléniques).

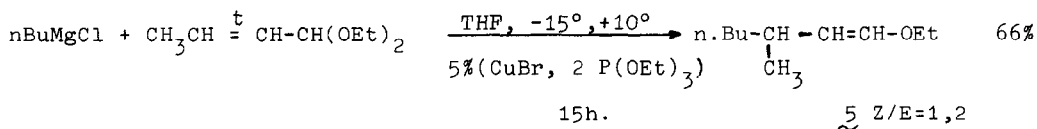
L'essai 4 représente une nouvelle synthèse d'aldéhydes  $\epsilon$ -éthyléniques.

Une substitution en  $\alpha$  de la fonction acétal ne gêne pas la condensation:



(DNPH de  $\tilde{4}$  F=103°C, litt.<sup>3</sup> F=104°C).

Cependant, une substitution en  $\beta$  ralentit fortement. Toutefois, l'addition de deux équivalents de  $P(OEt)_3$  par rapport à  $CuBr$ , permet d'élever la température à  $+10^\circ$  et d'obtenir alors la condensation:



(DNPH de 5 F=68°C, litt.<sup>9</sup> F=63°).

Les éthers d'énol obtenus (isomère Z majoritaire) conduisent après hydrolyse acide (acétone/eau=4/1 en présence de quelques gouttes d'HCl concentré, reflux 1h) aux aldéhydes correspondants (85-90%). Ils ont été caractérisés (RMN, IR) et transformés en les DNPH correspondantes. Cette réaction permet donc d'accéder, à partir d'un organomagnésien<sup>10</sup> à l'aldéhyde homologue supérieur de 3 carbones, éventuellement ramifié en  $\alpha$  ou  $\beta$ .

Mode opératoire général:

50mmole de l'organomagnésien 1,5 M dans l'éther ou le THF sont additionnés en 20 mn à 40 mmole d'acétal éthylénique en solution dans 50ml de THF et 0,2 g. de bromure cuivreux à la température indiquée. L'évolution de la coloration (violet clair) et des prélèvements pour CPV permettent de détecter la fin de la réaction (légèrement exothermique). Le milieu est hydrolysé (solution saturée de  $NH_4Cl$ ), extrait, ( $2 \times 40ml$  de pentane). La phase organique est séchée ( $MgSO_4$ ), les solvants distillés; le mélange E+Z d'éthers d'énols est isolé par distillation.

La RMN (100 MHz,  $CCl_4$ , TMS) permet de distinguer les deux isomères, par exemple:  $\underline{3}$ : R=nBu  $CH_3-(CH_2)_3-CH_2-CH=CH-O-CH_2-CH_3$

a      b                      c      d      e      f      g

$\delta$  (ppm): 0,88(t, 3Ha); 1,20(m, 3Hg); 1,29(m,  $C_6H_6$ ); 1,92(m, 2Hc); 3,64(m, 2Hf);  
 isomère E: 4,59 (d de t, 1 Hd); 6,12 (d, 1He)  $J_{cd}=7$  Hz,  $J_{de}=13$  Hz  
 isomère Z: 4,22 (d de t, 1 Hd); 5,80 (d, 1 He)  $J_{cd}=7$  Hz  $J_{de}=7$  Hz

En CPV, sur colonne SE 30, l'isomère Z est élué le premier.

Nous poursuivons l'étude de cette réaction et son application en série terpénique.

Remerciements:

Nous remercions le CNRS pour son aide financière et la bourse accordée à l'un d'entre nous (A.C.).

#### REFERENCES

1. R. QUELET, P. BERCOT, J. D'ANGELO, Bull. Soc. chim. Fr., 3258 (1966)
2. R. QUELET, C. BROQUET, J. D'ANGELO, C. R. Acad. Sc. Paris, 264, 1316 (1967)
3. R. QUELET, J. D'ANGELO, Bull. Soc. chim. Fr., 1503 (1967)
4. A. COMMERCON, M. BOURGAIN, M. DELAUMENY, J. NORMANT, J. VILLIERAS, Tetrahedron Letters, sous presse.
5. R. L. SHRINER et R. C. FUSON, Identification of organic compounds, Wiley 1948, p. 229
6. C. M. HILL, G. W. SENTER, L. HAYNES, M. E. HILL, J. Amer. chem. Soc., 76, 4538 (1954)
7. E. J. BADIN, J. Amer. chem. Soc., 65, 1809 (1943)
8. G. WITTIG, H. D. FROMMELD, Ber., 97, 3548 (1964)
9. H. C. BROWN, G. W. KABALKA, J. Amer. chem. Soc. 92, 714 (1970)
10. Il a été montré brièvement <sup>2</sup> que des organolithiens donnaient cette réaction.