

SUBSTITUTION D'ETHERS ALLYLIQUES PAR DES ORGANOMAGNESIENS
EN PRESENCE DE SELS CUIVREUX. SYNTHÈSE D'ALCÈNES.

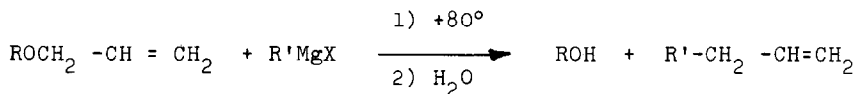
A. Commerçon, M. Eourgain, M. Delaumeny, J. F. Normant et J. Villieras.

Laboratoire 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)

La préparation d'alcène par réaction entre un organomagnésien et un halogénure allylique présente deux inconvénients: (i) La difficulté d'obtention de l'halogénure pur, (ii) la possibilité de transposition allylique. Le premier inconvénient a été contourné par l'emploi de tosylates ou d'acétates allyliques, à condition d'opérer une catalyse par Cu(I). L'influence du groupe partant bidentate (TosO, AcO) a été invoquée ¹.

L'attaque directe, non catalysée d'un éther allylique par un organomagnésien:



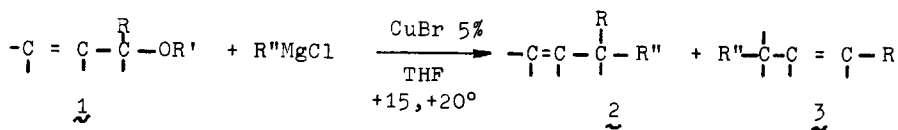
permet d'isoler un dérivé ROH, et dans quelques cas l'alcène de synthèse^{2,3,4}

KHARASH a montré que cette coupure était catalysée par des sels de Co(II), Fe(III), Ni(II), Cu(II), mais engendrait alors du propène par un mécanisme radicalaire ⁵.

Une récente publication ⁶ décrit la substitution par un organomagnésien en présence de Cu(I) d'un monoéther d'alcène-2 diol-1,4 et même d'un alcool allylique pyranylé (avec un faible rendement).

Nous décrivons ici nos résultats dans ce domaine: les éthers allyliques réagissent sur les organomagnésiens primaires en présence de CuBr(5%) et permettent d'accéder aux alcènes de façon simple (voir Tableau I).

TABLEAU I



Essai	1 (a)	Durée (h)	$\text{2} + \text{3}$ Rdt global %	2 proportion %	3 proportion %
1		5	83	97	3
2		5	90	9	91(b)
3		6	70	—	100
4		6	82	—	—
5		2	65	99	1
6		2	76	87	13
7		6	85	93(d)	7
8		3	83	99(e)	1
9		6	72	100(f)	—

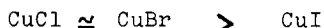
(a) $\text{R}''\text{MgCl}/\text{1} = 1,2/1$, $\text{R}'' = \text{nHept}$ (essais 1 à 7) et nBu (essais 8 et 9)

(b) 3 E/Z=60/40 (c) 1 E/Z=87,5/12,5 (d) 2 E/Z=92,5/7,5

(e) 2 E/Z=99/1 (f) 2 Z pur

La substitution doit être réalisée dans le THF, un solvant polaire (HMPT) n'est pas avantageux.

Les dérivés R^oMgCl sont très préférables à leurs analogues bromés (essai 1: respectivement 83% et 45%) et la nature du sel cuivreux est importante:



La température autorisée est située dans un domaine étroit (+10, +20°) au-dessus duquel le catalyseur est réduit en espèce métallique, Cu^o inactive. Cependant, l'emploi de phosphite d'éthyle (1 ou 2 équivalents par rapport à Cu(I)) permet de stabiliser le catalyseur à +20°C.

Les organomagnésiens R^oMgCl (R^o=iPr, tBu, Ph, vinyl, hexynyl-1) donnent de médiocres rendements avec Me₂C=CH-CH₂OEt (40, 15, 10, 0, 15% respectivement).

Les éthers allyliques secondaires et tertiaires réagissent avec transposition (essais 2-3), les primaires de type *trans* sans transposition; par contre, (essai 6), les primaires de type *cis* donnent une moindre sélectivité.

L'éventualité d'une double complexation de l'intermédiaire cupro-magnésien, par l'atome d'oxygène et la liaison C=C est en cours d'étude. L'intérêt majeur de cette synthèse réside dans l'inertie des éthers allyliques à l'égard des organomagnésiens (à l'encontre des acétates correspondants) en l'absence de catalyseur.

Mode opératoire général:

Au mélange de 30 mmole d'éther allylique, 0,22g de CuBr et 50ml de THF, on ajoute à -30° 1,2 équivalent de réactif de grignard (1,5M) dans le THF. La température du milieu est maintenue 30mn à -30° puis élevée à +10, +20° jusqu'à fin de réaction vérifiée par cpv (de 2 à 6 heures).

Le milieu est alors hydrolysé par une solution saturée de chlorure d'ammonium et extrait au pentane, et la phase organique séchée, concentrée et distillée.

Remerciements :

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

REFERENCES

- 1) G.FOUQUET,M.SCHLOSSER, Angewandte Chem.Intern.Ed.,13,82 (1974).
- 2) A.LÜTTRINGHAUS,G.V.SÄÄF,K.HAUSCHILD,Ber.,71,1673 (1938).
- 3) A.LÜTTRINGHAUS,G.WAGNER,G.V.SÄÄF,E.SUCKER,G.BORTH, Ann.557,46 (1945).
- 4) H.NORMANT,Bull.Soc.Chim.Fr.,7 (5), 371 (1940).
- 5) M.S.KHARASH, HUANG,J.Org.chem.17,669 (1952).
- 6) A.CLAESSON,I.TAMNEFORS,L.I.OLSSON, Tetrahedron Letters,1512(1975).