

CUPRATES ALLENIQUES I PREPARATIONS ET REACTIONS

SYNTHESE STEREOSELECTIVE DE LA PHEROMONE DE LA BRUCHE PARASITE DU HARICOT.

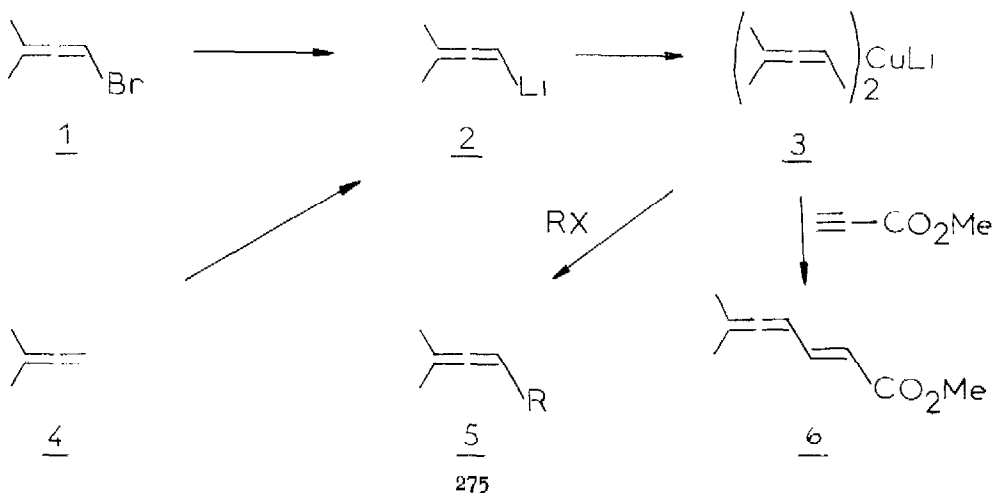
Didier Michelot et Gerard Linstrumelle

(Received in France 28 October 1975, received in UK for publication 9 December 1975)

E.R. 12 C.N.R.S., Laboratoire de Chimie, Ecole Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05

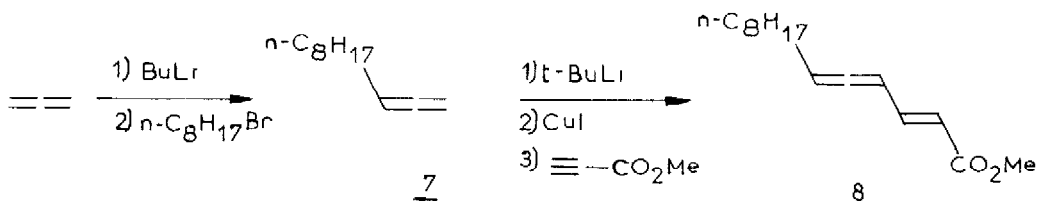
Dans une publication précédente¹, nous avons décrit deux nouvelles préparations de lithiens alléniques dont l'alkylation se fait sans réarrangement appréciable en isomères acétyléniques. Nous avons maintenant transformé ces lithiens en cuprates alléniques non encore signalés dans la littérature. Ceux-ci se sont montrés d'excellents réactifs pour la synthèse de composés alléniques.

Le méthyl-3 butadiène-1,2 4 (2 équiv.) traité par le t butyllithium dans l'éther [ou le bromo-1 méthyl-3 butadiène-1,2 1 (2 équiv.) traité par le n-butyllithium] est transformé en lithien allénique 2. Cette solution est ajoutée à -70° à une suspension d'iodure cuivreux^{2,3} (1 équiv.) dans l'éther. En laissant remonter la température à -40° et en la maintenant à -40° pendant 1 hr, une solution noire de cuprate 3 est obtenue. - Après addition d'un halogénure (1 équiv.) dans le tétrahydrofurane (45 mn à 0°) puis hydrolyse, un hydrocarbure allénique 5 (R = n-C₈H₁₇) est isolé par distillation (91%).



- Après addition de propynoate de méthyle (1 équiv , 30 mn à -10°) et hydrolyse, l'ester conjugué trans 6 est isolé par chromatographie sur plaque avec 91% de rendement. M^+ 152, ν 1950, 1725, 1630 cm^{-1} , δ (CCl_4) 1,75 (6H, d, $J=3$ Hz), 3,66 (3H, s), 5,54 à 5,97 (1H, m), 5,78 (1H, d, $J=15,8$ Hz), 7,12 ppm (1H, d, $J=15,8$ et $J=10,5$ Hz).

Une synthèse très courte d'une phéromone d'insecte^{4,5} utilise le même procédé. L'undécadiène-1,2 7 (2 équiv.), obtenu¹ à partir du propadiène-1,2, est traité comme ci-dessus [a t.butyllithium, b iodure cuivreux, c propynoate de méthyle (1 équiv.)]. Après hydrolyse, l'ester allénique pur 8 est isolé par chromatographie sur plaque à 0° ⁶ avec un rendement de 94%. $m/e = 236$ (M^+ , 4%), 138 (56%), 79 (100%), ν 1943, 1722, 1630 cm^{-1} , $\lambda_{\text{max}}^{\text{hexane}}$ 252,5 nm ($\epsilon = 22800$), δ (CCl_4) 3,67 (3H, s), 5,43 (1H, q, $J=6,5$ Hz), 5,79 (1H, m, $J=10,5$ $J=6,5$ $J=3$ Hz), 5,86 (1H, d, $J=16$), 7,13 ppm (1H, m, $J=16$ $J=10,5$ $J=1$ Hz)



Les auteurs remercient la Delegation Générale a la Recherche Scientifique et Technique (contrat n° 74-7-1417) et le Centre National de la Recherche Scientifique pour leur aide financière et le Dr Sylvestre Julia pour l'intérêt qu'il a porté a ce travail

References

- 1 G. Linstrumelle et D. Michelot, Chem Comm., 561 (1975).
- 2 G.B. Kauffman et L.A. Teter, Inorg Synth., 7, 9 (1963)
3. G. Linstrumelle, J.K. Krieger et G.M. Whitesides, Org Synth., 53, 165 (1973).
- 4 pour les études physiologiques, voir J.A. Hope, D.F. Horler et D.G. Rowlands, J stored Prod. Res., 3, 387 (1967), D.F. Horler, Chem Comm, 859 (1970), J. Pouzat, C R Acad. Sci., 279 (D), 339 (1974)
- 5 pour les synthèses de la phéromone, voir P.A. Landor, S.R. Landor et S. Musaka, Chem. Comm., 1638 (1971), C. Descoins, C.A. Henrick et J.B. Siddall, Tetrahedron Letters, 3777 (1972), R. Baudouy et J. Gore, Synthesis, 573 (1974).
6. Les auteurs remercient le Dr. Charles Descoins pour des informations concernant la purification et les constantes physiques de l'hormone.