

OUVERTURE ACIDE D'ALCOOLS  $\alpha$  CYCLOPROPANIQUES  $\alpha'$  ACÉTYLÉNIQUES  
COMPLEXES PAR LE DICOBALT-OCTACARBONYLE. OBTENTION STÉRÉOSÉLECTIVE  
D'ÉNYNES CONJUGUÉS E, Z, PRÉCURSEURS DE DIÈNES CONJUGUÉS E, Z.

Charles DESCOINS et Daniel SAMAIN

Ecole Normale Supérieure, laboratoire de Chimie,  
24, rue Lhomond, 75231-Paris cedex 05 France

(Received in France... 8 January, 1976, received in U.K. for publication... 27 January 1976.)

Plusieurs phéromones sexuelles d'insectes possèdent dans leur molécule un enchaînement diénique conjugué E, Z (1). Si on veut utiliser ces phéromones en avertissement agricole (2), il est nécessaire de disposer de méthodes de synthèses stéréosélectives de ces systèmes conjugués E, Z ou de leurs précurseurs immédiats les énynes conjugués E.

Les énynes conjugués E ont été essentiellement préparés par addition d'alcynyl-lithium sur les alcényl-boranes (3) ou par couplage entre des organo-cuivreux vinyliques, substitués stéréospécifiquement, et des halogéno-1 alcynes-1 (4). Le bombykol, attractif sexuel de la femelle du ver à soie : Bombyx mori(L) a été récemment préparé par ces deux dernières méthodes.

L'ouverture acide des alcools  $\alpha$  cyclopropaniques  $\alpha'$  acétyléniques (1) - figurel - conduit directement à l'enchaînement ényne. Mais cette ouverture n'est stéréosélective que pour des alcools tertiaires (R=R'=Alkyl) qui conduisent aux énynes Z à plus de 97% de pureté stéréochimique. (Tableau 1 et réf. 5). Pour les alcools secondaires (R=Alkyl, R'=H), on obtient au contraire un mélange d'énynes Z et E où l'ényne Z prédomine toujours. (Tableau 1).

Ces faits s'expliquent en considérant la différence d'encombrement entre les groupes R et R' présents dans la molécule (alcools tertiaires)(6), à laquelle s'ajoute (alcools secondaires) l'équilibration dans le milieu acide d'ouverture des énynes disubstitués E en énynes disubstitués Z.

Dans certains cas, on a cependant pu rendre stéréosélective la réaction d'ouverture, en augmentant temporairement la différence d'encombrement entre les groupes R et R'. Des diènes E, E, trisubstitués, ont ainsi été obtenus à partir d'alcools tertiaires  $\alpha$  cyclopropaniques  $\alpha'$  éthyléniques dont la double liaison avait, au préalable, été engagée dans un adduit de Diels et Alder (7). Une synthèse stéréosélective de doubles

liaisons E a été récemment décrite à partir d'alcools  $\alpha$  cyclopropaniques tertiaires dont une des chaînes alkyles portait intermédiairement le groupe phényl-sulfonyle (8).

Nous avons alors développé une synthèse stéréosélective d'énynes E à partir d'alcools  $\alpha$  cyclopropaniques  $\alpha'$ acétyléniques en engageant leur triple liaison dans un complexe avec le dicobalt-octacarbonyle (9) pour en augmenter temporairement l'encombrement.

Ces complexes, facilement préparables quantitativement (10) présentent deux avantages supplémentaires : stabilité en milieu acide (11) et régénération aisée de la triple liaison initiale par oxydation au nitrate ferrique.

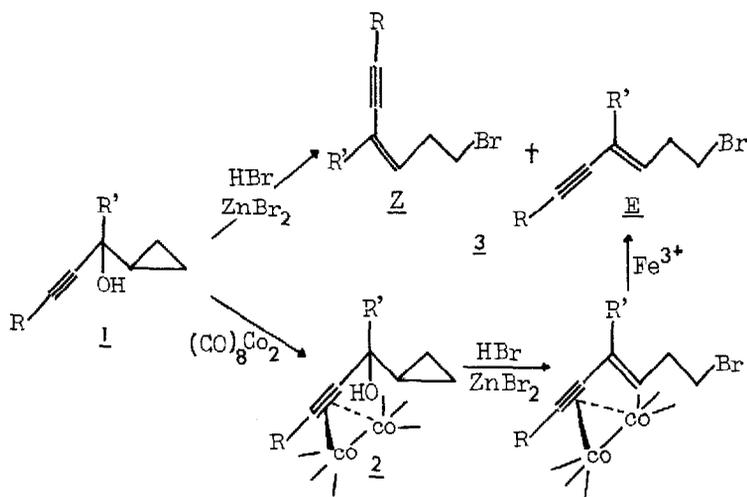


figure 1

Après avoir préparé les complexes des alcools cyclopropaniques (12) mentionnés dans le tableau I, nous les avons traités directement, sans purification préalable, par le mélange HBr/ZnBr<sub>2</sub> à -20° et à 0° selon (13). Les bromures d'ouverture, toujours complexés par le cobalt, sont extraits du milieu réactionnel et traités immédiatement par le nitrate ferrique dans l'alcool, ce qui conduit (65% par rapport à l'alcool de départ) aux bromo-énynes (3) attendus.

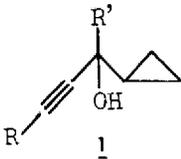
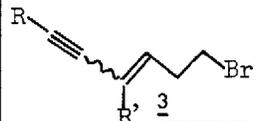
L'examen du tableau I montre que, conformément à nos prévisions, l'ouverture acide des alcools secondaires ou tertiaires  $\alpha$  cyclopropaniques  $\alpha'$ acétyléniques complexés au préalable par le dicobalt-octacarbonyle, est stéréosélective et conduit aux Enynes E à plus de 97% de pureté stéréochimique. Pour les alcools tertiaires, on observe une inversion complète de la stéréochimie, comparativement à celle obtenue par

ouverture acide sans complexation.

Les diènes E, Z étant facilement accessibles par hydroboration des ényne E (14), la séquence réactionnelle développée ici constitue une synthèse générale et stéréosélective de systèmes conjugués E, Z. Elle a été utilisée dans la synthèse stéréosélective de l'acétoxy-1 dodécadiène-7E, 9Z, attractif sexuel de l'Eudémis de la vigne Lobesia botrana (Schiff.) (15).

L'utilisation des complexes acétylène-dicobalt-octacarbonyle pour modifier la stéréochimie de la transposition de Claisen des énynoles (16) secondaires est en cours.

TABLEAU I

 1	Conditions d'ouverture HBr/ZnBr <sub>2</sub> -20° et 0°	 3		Rendement global d'ouverture %
		isomère E <sup>(xx)</sup>	isomère Z	
a) R=CH <sub>3</sub> , R'=H	sans complexe	48	52	80
	avec complexe	97	3	63
b) R=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , R'=H	sans complexe	33	67	80
	avec complexe	99	1	65
c) R=CH <sub>3</sub> , R'=CH <sub>3</sub>	sans complexe	3	97	80
	avec complexe	91	9	53
d) R=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , R'=CH <sub>3</sub>	sans complexe	2	98	80
	avec complexe	98	2	60

(<sup>x</sup>): Déterminé par C. P. V (F. F. A. P 5% sur Gas chrom Q 80/100 mesh à 130°).

(<sup>xx</sup>): Déterminé par R. M. N (CDCl<sub>3</sub> - 90mhz): R'=H doublet à 5, 53 ppm, J= 16Hz

R' = CH<sub>3</sub>, singulet à 1, 73 ppm.

Mode opératoire type : Préparation du bromo-1 octène-3 (E) yne-5 (3b).

A  $2 \cdot 10^{-2}$  mole (2, 48g) d'alcool cyclopropanique (1b) dissous dans 20 cm<sup>3</sup> de pentane et rigoureusement maintenu à l'abri de l'air, on ajoute à température ambiante, une solution de  $2,2 \cdot 10^{-2}$  mole (7, 5g) de dicobalt-octacarbonyle dans 20cm<sup>3</sup> de pentane. On observe un abondant dégagement d'oxyde de carbone qui cesse complètement au bout de 3 heures. La solution brun rouge ainsi obtenue est évaporée à sec sous courant d'argon reprise par 20 cm<sup>3</sup> d'éther et traitée à -20° par 16g d'un mélange HBr/ZnBr<sub>2</sub> préparé

selon(13). On laisse 1h à 0°, décante la phase organique et extrait plusieurs fois au pentane la phase aqueuse. Après les traitements habituels, les extraits organiques sont de nouveau évaporés à sec sous courant d'argon et immédiatement repris par une solution de  $10^{-1}$  mole(40g) de nitrate ferrique, 9 H<sub>2</sub>O dans 50cm<sup>3</sup> d'éthanol à 95°. Il se produit un violent dégagement d'oxyde de carbone qui cesse 2h après. On dilue alors à l'eau et extrait au pentane. L'extrait pentanique, jaune clair, donne après distillation : 2, 4g (65%) de bromo-énynes incolores, Eb<sub>0,1</sub> - 60-62° (isomère E :98,8%, isomère Z :1,2%).

Ce travail a été effectué avec l'aide financière de la D.G.R. S. T. contrat n°73-7-1863.

#### Références

- (1) W. L. Roelofs, J. Kochansky, R. Carde, H. Arn et R. Rauscher  
Bull. Soc. Entomol. Suisse, 46, 71 (1973)  
Y. Tamaki et Y. Takeshi, J. Insect Physiology, 20, 1005 (1974)
- (2) J. Touzeau, Phytoma, 16 (1975)
- (3) Ei-Ichi Negishi, G. Lew, et Y. Yoshida, J. chem. Soc. Chem. Comm., 874(1973)
- (4) J. F. Normant, A. Commerçon et J. Villieras, Tetrahedron Letters, 1465(1975)
- (5) M. Julia, S. Julia, B. Stalla-Bourdillon et C. Descoins, Bull. Soc. chim. Fr 2533 (1964)
- (6) M. Julia, C. Descoins et Cl. Risse, Tetrahedron Suppl 8, part 11, 443 (1966).
- (7) M. Julia, M. Caput et C. Descoins, Bull. Soc. Chim. Fr., 2135 (1965).
- (8) M. Julia et J. M. Paris, Tetrahedron Letters, 3445 (1974)
- (9) Pressure Chemical Compagny, distribué en France par Interchim, Quai Stalingrad 03 - Montluçon.
- (10) H. Greenfield, D. W. Sternberg, R. A. Friedel, J. H. Wotiz, Z. R. Markby et I. Wender. J. Amer. chem. Soc., 78, 120 (1956).
- (11) K. M. Nicholas et R. Pettit, Tetrahedron Letters, 3475 (1971)
- (12) Les alcools secondaires ont été préparés par action du bromocyclopropyl magnésium sur les aldéhydes  $\alpha$  acétyléniques correspondants (Rdt 70%) ; les alcools tertiaires par action des magnésiens acétyléniques sur la méthyl cyclopropyl cétone (Rdt 80% )
- (13) S. F. Brady, M. A. Ilton et W. S. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2882, (1968)
- (14) G. Zweifel et N. L. Polston, J. Amer. Chem. Soc., 92, 4068 (1970)
- (15) C. Descoins, D. Samain et B. Lalanne-Cassou, Pli cacheté déposé à la Société Chimique de France le 24 juillet 1974.
- (16) P. Cresson, C. R. Acad. Sci., (C), 273, 1382 (1971)