

OUVERTURE D'ETHERS CYCLIQUES PAR LES ORGANOLITHIENS EN
PRESENCE DE SELS DE CUIVRE

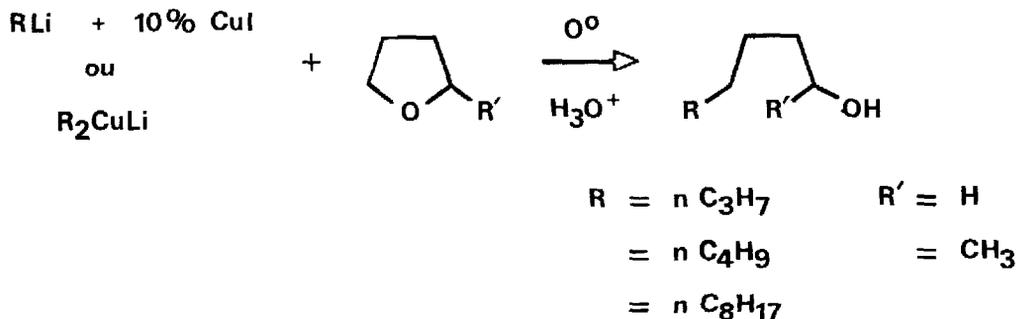
Joël Millon et Gérard Linstrumelle

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

(Received in France 17 February 1976; received in UK for publication 24 February 1976)

Le tétrahydrofuranne est un solvant souvent utilisé en chimie organo-métallique, en particulier pour les réactions de magnésiens^{1,2)}, de lithiens et de cuprates^{3,4,5)}. Ce solvant peut cependant être décomposé par certains lithiens, tel le butyl lithium, avec formation d'éthylène et d'énolate lithié de l'acétaldéhyde⁶⁾.

Nous avons trouvé que des cuprates, ou des lithiens en présence de petites quantités de sels de cuivre, peuvent ouvrir le tétrahydrofuranne, à froid, avec de bons rendements. Ainsi le di n-butyl cuprate de lithium réagit sur ce solvant en 26h à 0° pour donner 66%⁷⁾ (rendement calculé par rapport au cuprate Bu₂CuLi) d'octanol-1⁸⁾ pur.



Il n'est cependant pas nécessaire de former le cuprate pour obtenir cette ouverture. Le n-butyl lithium en présence de 10% d'iodure ou de bromure cuivreux⁹⁾, donne 68%⁷⁾ (rendement calculé par rapport au lithien BuLi) d'octanol-1 pur. La différence de rendement par rapport au lithien BuLi utilisé rend cette dernière réaction particulièrement intéressante. Dans les mêmes conditions, le propyl lithium et l'octyl lithium donnent (60 et 67% respectivement) l'heptanol-1 et le dodécanol-1.

Le méthyl-2 tétrahydrofuranne subit une attaque régiosélective et conduit au nonanol-2 (41%).

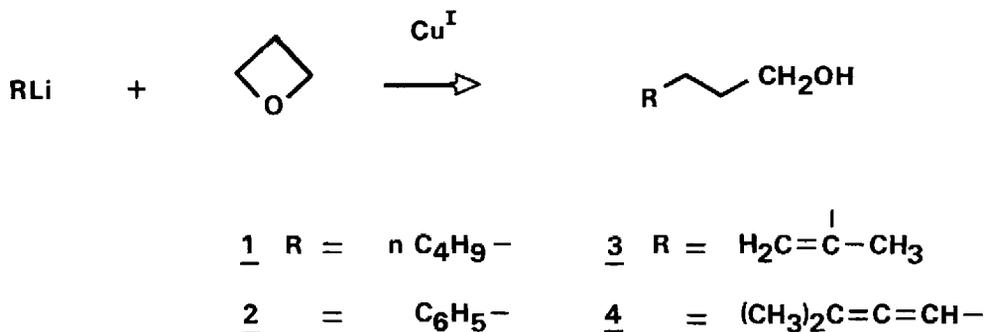
La facilité de l'ouverture des éthers cycliques est fonction de la taille du cycle :

-Le tétrahydropyranne¹⁰⁾ donne, dans les mêmes conditions, par action du butyl lithium à 0°, 8% de nonanol-1.

-La littérature signale que l'ouverture de l'oxétanne par les organolithiens demande un chauffage à reflux du benzène pendant plusieurs heures¹¹⁾. Mais en opérant en présence d'iodure cuivreux dans l'éther, nous avons obtenu l'heptanol-1 avec 78% de rendement à 0° en une nuit par action du butyl lithium sur l'oxétanne. De même, d'autres lithiens, tels le phényl lithium, le propèn-2 yl lithium¹²⁾, le méthyl-3 butadièn-1,2-yl lithium¹³⁾ nous ont donné respectivement 55, 50 et 41% d'alcools 2, 3¹⁴⁾, et 4 purs.

Alcool 3 : ν_{\max} : 3340, 3080, 1650, 1065, 890 cm^{-1} ; m/e : 100 (M^+), 82, 67, 57, 56, 41, 29; RMN(CDCl_3) δ : 1,72 (3H), 1,51 à 2,31 (4H, m), 3,60 (t, 2H, J=6,5Hz), 4,70 ppm (2H).

Alcool 4 : ν_{\max} : 3320, 1965 cm^{-1} ; m/e : 126 (M^+), 111, 95, 82, 67, 55, 41; RMN(CDCl_3) δ : 1,67 (6H, d, J=3Hz), 1,54 à 2,21 (4H, m), 3,64 (2H, t, J=6,75Hz), 4,96 ppm (1H, m).



L'ouverture d'éthers cycliques par les organolithiens catalysée par les sels de cuivre peut ainsi constituer une bonne méthode de synthèse d'alcools variés.

Les auteurs remercient le Centre National de la Recherche Scientifique pour son aide financière et le Dr. Sylvestre Julia pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Références

- 1)- H. Normant, Advances in Organic Chemistry, 2,1 (1960).
- 2)- B.A. Trofimov et S.E. Korostova, Russian Chemical Reviews, 44, 41 (1975)
- 3)- G.M. Whitesides, W.F. Fischer, Jr., J. San Filippo, Jr., R.W. Basche et H.O. House, J. Amer. Chem. Soc., 91, 4871 (1969)
- 4)- J.F. Normant, Synthesis, 63 (1972).
- 5)- G.H. Posner, Organic Reactions, 19, 1 (1972); ibid., 22, 253 (1975).
- 6)- P. Tombouliau, D. Amick, S. Beare, K. Dumke, D. Hart, R. Hites, A. Metzger et R. Nowak, J. Org. Ch., 38, 322 (1973); R.B. Bates, L.M. Kroposki et D.E. Potter, ibid., 37, 560 (1972); et références citées.
- 7)- Les rendements indiqués dans ce mémoire sont des rendements en produits purs distillés.
- 8)- Les produits obtenus ont été identifiés, soit par comparaison avec des échantillons authentiques, soit par examen de leurs propriétés physiques et spectrales.
- 9)- L'action des organomagnésiens sur des éthers allyliques en présence de sels cuivreux a été décrite récemment : A. Commerçon, M. Bourgain,

M.Delaumeny, J.F. Normant et J. Villieras, Tetrahedron Letters, 3837 (1975).

- 10)- Le nonèn-4 ol trans est préparé par action de butyl lithium sur le dihydropyranne à reflux pendant 3h (F.L.M. Pattison et R.E.A. Dear, Can. J. Chemistry, 41, 2600 (1963). Dans nos conditions, en présence de sel de cuivre dans l'éther, le nonèn-4 ol trans est obtenu (20%) à 0° en 3 jours.
- 11)- S. Searles, J. Amer. Chem. Soc., 73, 124 (1951); M.F. Ansell et B. Gadsby, J. Chem. Soc., 3388 (1958).
- 12)- E.A. Braude et E.A. Evans, J. Chem. Soc., 3333 (1956); J. Millon, R. Lorne et G. Linstrumelle, Synthesis, 434 (1975).
- 13)- G. Linstrumelle et D. Michelot, Chem. Comm., 561 (1975); D. Michelot et G. Linstrumelle, Tetrahedron Letters, 275 (1976).
- 14)- R. Criegee, G. Bolz et R. Askani, Chem. Ber., 102, 275 (1969).