

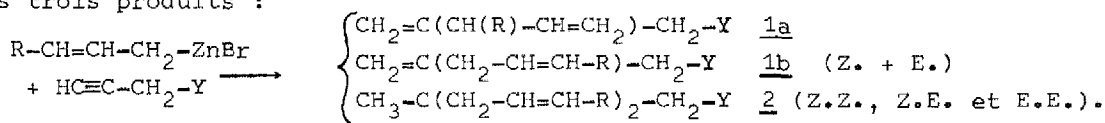
UN NOUVEL EXEMPLE DE REACTION REVERSIBLE EN SYNTHÈSE ORGANOMETALLIQUE : L'ADDITION DES ORGANOZINCINIQUES  $\alpha$ -ÉTHYLÉNIQUES AUX COMPOSÉS  $\alpha$ -ACÉTYLÉNIQUES VRAIS.

F. BERNADOU et L. MIGINIAC

Laboratoire de Synthèse Organique - Groupe de Recherches de Chimie Organique.  
Université de Poitiers - 86022 POITIERS, France.

(Received in France 9 June 1976; received in UK for publication 13 July 1976)

Plusieurs travaux récents ont montré que les organozinciques  $\alpha$ -éthyléniques étaient susceptibles de s'ajouter aux composés acétyléniques vrais, simples et fonctionnels (1-10). Ces réactions sont toujours régiospécifiques ; avec un organozincique  $R-CH=CH-CH_2-ZnBr$ , on observe généralement la formation des trois produits :



Les produits 1a et 1b correspondent à une réaction de mono-addition avec ou sans transposition allylique au niveau de l'organométallique. Dans les expériences décrites ici, nous avons utilisé deux moles d'organométallique par mole de composé acétylénique, afin de tenir compte en particulier de la possibilité de la réaction de bis-addition ; en pratique, les produits qui y correspondent se forment aisément lorsque  $R = H$  (Rdt = 25 %) mais n'apparaissent, pour  $R =$  alcoyle, qu'en faibles proportions ( $R = CH_3, C_2H_5$ , Rdt = 5 à 10 % ;  $R = CH=CH_2$  et  $C_6H_5$ , Rdt = 0) et, parmi les trois structures envisageables, on obtient principalement la structure bis-linéaire 2 pour laquelle l'encombrement stérique est le moins élevé.

En ce qui concerne la réaction de monoaddition, on constate, en opérant dans des conditions expérimentales aussi semblables que possible, que les pourcentages de 1a et de 1b dans le mélange dépendent de la nature de  $R$  ( $CH_3, C_2H_5, C_6H_5, CH=CH_2$ ) et de la nature de  $Y$  (alcoyle, OH, OR', NH-R', N(R')<sub>2</sub>).

Nous avons de plus constaté dans de nombreux cas, qu'à partir d'un même milieu réactionnel, le pourcentage de 1b dans le mélange augmente aux dépens de celui de 1a, lorsqu'on augmente le temps de contact des réactifs à température ambiante ou à reflux du solvant.

Un tel phénomène a été observé avec des carbures (tableau I), des alcools (tableau II), des éthers-oxydes et des amines tertiaires acétyléniques (tableau III). A noter qu'avec des amines secondaires, la réaction d'addition a lieu dans de bonnes conditions, mais on ne décèle pas de variations significatives des pourcentages de 1a et 1b.

Tableau I

R-CH=CH-CH <sub>2</sub> -ZnBr, THF (2 moles)		Carbure (1 mole)	Addition à 20°C puis,	Rdt	1a%	1b%
CH <sub>3</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -ZnBr	HC≡C-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3h 20°C	46 %	90	10	
		24h 20°C	56 %	86	14	
		3h 65°C	65 %	54	46	
		24h 65°C	65 %	51	49	
(solvants THF/toluène)		24h 100°C	50 %	40	60	
CH <sub>3</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -ZnBr	HC≡C-CH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	24h 20°C	10 %	95	5	
		3h 65°C	17 %	67	33	
		24h 65°C	30 %	62	38	
CH <sub>3</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -ZnBr	HC≡C-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	24h 20°C	6 %	87	13	
		3h 65°C	18 %	21	79	
		24h 65°C	26 %	20	80	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -ZnBr	HC≡C-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3h 20°C	43 %	85	15	
		24h 20°C	55 %	80	20	
		3h 65°C	52 %	57	43	
		24h 65°C	64 %	52	48	
CH <sub>2</sub> =CH-CH=CH-CH <sub>2</sub> -ZnBr	HC≡C-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	24h 20°C	12 %	28	72	
		24h 65°C	56 %	3	97	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -ZnBr	HC≡C-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	24h 20°C	10 %	0	100	
		8h 65°C	28 %	0	100	
		24h 65°C	57 %	0	100	

Tableau II

Organométallique, THF (3 moles)		Alcool (1 mole)	Addition à 20°C puis,	Rdt	1a%	1b%
CH <sub>3</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -ZnBr	HC≡C-CH <sub>2</sub> OH	3h 20°C	93 %	100	0	
		24h 20°C	70 %	99	< 1	
		3h 65°C	86 %	99	< 1	
		24h 65°C	69 %	99	< 1	
CH <sub>3</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -MgBr (éther)	HC≡C-CH <sub>2</sub> OH	3h 20°C	61 %	72	28	
		3h 35°C	68 %	70	30	
		24h 35°C	80 %	54	46	
CH <sub>2</sub> =CH-CH=CH-CH <sub>2</sub> -ZnBr	HC≡C-CH <sub>2</sub> OH	24h 20°C	77 %	72	28	
		24h 65°C	66 %	66	34	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -ZnBr	HC≡C-CH <sub>2</sub> OH	3h 20°C	26 %	93	7	
		3h 65°C	35 %	84	16	
		24h 20°C	92 %	82	18	
		24h 65°C	67 %	74	26	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -ZnBr	HC≡C-CHOH-CH <sub>3</sub>	24h 20°C	63 %	42	58	
		24h 65°C	57 %	37	63	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -ZnBr	HC≡C-C(OH)(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	24h 20°C	traces	-	-	
		24h 65°C	34 %	30	70	

Ces résultats permettent de faire les remarques suivantes :

- Pour un zincique donné, c'est avec les carbures que le phénomène apparaît le plus nettement ; en ce qui concerne les composés fonctionnels, l'évolution est généralement de plus en plus importante dans la série HC≡C-CH<sub>2</sub>OH < HC≡C-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub> < HC≡C-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, par suite de l'encombrement croissant du groupement Y, métallé dans le cas des alcools, ou complexé avec le zincique

dans les autres cas ;

- Pour un substrat donné, l'établissement d'une structure conjuguée pour 1b favorise la disparition de 1a au profit de 1b (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ou CH=CH<sub>2</sub>) par rapport au cas d'une structure 1b non conjuguée (R = CH<sub>3</sub>) ;

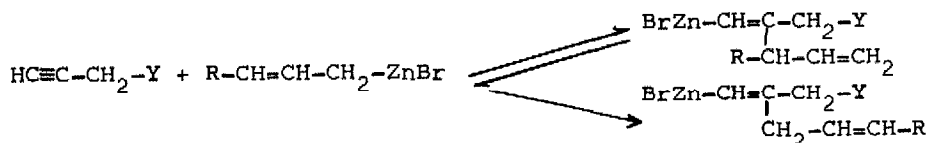
- Pour un substrat et un groupement R-CH=CH-CH<sub>2</sub> donnés, la facilité de la transformation 1a en 1b peut dépendre de façon notable de la nature de M (Zn, Mg).

Tableau III

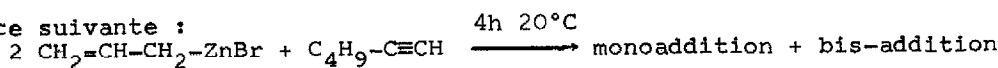
R-CH=CH-CH <sub>2</sub> -ZnBr (2 moles)	HC≡C-CH <sub>2</sub> -Y (1 mole)	Addition à 20°C puis,	Rdt	1a%	1b%
CH <sub>3</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -ZnBr	HC≡C-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	24h 20°C	82 %	97	3
		8h 65°C	46 %	92	8
		15h 65°C	52 %	85	15
CH <sub>2</sub> =CH-CH=CH-CH <sub>2</sub> -ZnBr	HC≡C-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	24h 20°C	89 %	65	35
		24h 65°C	81 %	53	47
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -ZnBr	HC≡C-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	24h 20°C	88 %	75	25
		24h 65°C	58 %	64	36
CH <sub>3</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -ZnBr	HC≡C-CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	24h 20°C	50 %	95	5
		8h 65°C	30 %	90	10
CH <sub>2</sub> =CH-CH=CH-CH <sub>2</sub> -ZnBr	HC≡C-CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	24h 20°C	22 %	66	34
		24h 65°C	36 %	14	86
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -ZnBr	HC≡C-CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	24h 20°C	69 %	81	19
		24h 65°C	34 %	22	78

- Enfin, signalons que le remplacement du T.H.F. par le D.M.E. n'apporte, à température ambiante, aucune modification à ces résultats. Par contre, dans quelques cas, le chauffage du milieu réactionnel à reflux d'un mélange THF/toluène (Eb = 100°C) a permis d'obtenir des pourcentages en 1b supérieurs à ceux observés à reflux du T.H.F. seul. C'est donc le facteur thermique et non un éventuel effet de solvant qui peut influencer cette transformation.

Ces résultats, analogues dans leur ensemble à ceux observés pour d'autres réactions d'addition des organométalliques α-éthyléniques (11-16), peuvent eux aussi s'expliquer par la réversibilité de la réaction de formation de la structure métallique correspondant à 1a (structure généralement mono-métallée dans le cas d'un carbure (2)(5)(17), mais qui peut être gem-bis-métallée dans le cas de composés acétyléniques fonctionnels (17)). La réversibilité de cette réaction permettrait ainsi une évolution vers la structure métallique correspondant à 1b, plus stable, car relativement moins encombrée :



Afin de confirmer cette interprétation, nous avons effectué l'expérience suivante :



Le milieu réactionnel est ensuite partagé en trois parts égales :

- la première part est traitée par l'eau (N° 1) ;
- la deuxième part est chauffée à reflux du solvant pendant 24h puis est traitée par l'eau (N° 2) ;
- A la troisième part, on ajoute une solution de  $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-ZnBr}$  dans le T.H.F. (4 moles/1 mole de carbure initial) et on chauffe à reflux du solvant pendant 24 h (N° 3), avant d'hydrolyser.

Tableau IV

	groupements Allyl.		Allyl, crotyl	Crotyl	
	monoadd.	bis-add.	bis-add.	monoadd.	bis-add.
n° 1	46 %	26 %			
n° 2	45 %	25 %			
n° 3	20 %	1 %	9 %*	15% $\left\{ \begin{array}{l} \underline{1a} \ 9 \\ \underline{1b} \ 91 \end{array} \right.$	25% ( <u>2</u> )

\* Ce composé mixte a pour structure :  $\text{C}_4\text{H}_9\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2)(\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3)$

Les rendements indiqués dans le tableau IV montrent qu'en présence d'un fort excès de bromure de crotyl-zinc, une grande partie des produits de mono et bis-addition obtenus avec le bromure d'allyl-zinc se transforme, par suite de la réversibilité de la réaction, en composés à substituants crotyle.

Une expérience similaire effectuée avec les produits d'addition du bromure d'allyl-zinc sur  $\text{C}_3\text{H}_7\text{-C}\equiv\text{CH}$  et un excès de bromure de cinnamyl-zinc a conduit à des résultats tout à fait comparables.

Après cette mise en évidence de la réversibilité de la réaction d'addition d'un organométallique  $\text{R-CH=CH-CH}_2\text{-M}$  aux composés  $\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{-Y}$ , nous nous proposons de poursuivre cette étude afin de déterminer la généralité de ce phénomène, d'étudier les mécanismes réactionnels mis en jeu et d'appliquer ces résultats à la synthèse univoque de structures difficilement accessibles par ailleurs. N.B. La structure des composés obtenus est en accord avec leurs constantes physiques, analyse élémentaire, spectres I.R. et de R.M.N..

- (1) C. NIVERT, B. MAUZÉ et L. MIGINIAC, C.R. Acad. Sci., 1970, 271C, 698.
- (2) M. GAUDEMAR, C.R. Acad. Sci., 1971, 273C, 1669.
- (3) G. COURTOIS, B. MAUZÉ et L. MIGINIAC, C.R. Acad. Sci., 1972, 274C, 658.
- (4) C. NIVERT, B. MAUZÉ et L. MIGINIAC, J. Organometal. Chem., 1972, 44, 69.
- (5) F. BERNADOU, B. MAUZÉ et L. MIGINIAC, C.R. Acad. Sci., 1973, 276C, 1645.
- (6) G. COURTOIS et L. MIGINIAC, J. Organometal. Chem., 1974, 69, 1-44.
- (7) G. COURTOIS, B. MAUZÉ et L. MIGINIAC, J. Organometal. Chem., 1974, 72, 309.
- (8) Y. FRANGIN et M. GAUDEMAR, C.R. Acad. Sci., 1974, 278C, 885.
- (9) Y. FRANGIN et M. GAUDEMAR, C.R. Acad. Sci., 1975, 280C, 1389.
- (10) F. BERNADOU et L. MIGINIAC, C.R. Acad. Sci., 1975, 280C, 1473.
- (11) Ph. MIGINIAC, Bull. Soc. Chim., 1968, 4675.
- (12) Ph. MIGINIAC, Bull. Soc. Chim., 1970, 1077.
- (13) F. GÉRARD et Ph. MIGINIAC, Bull. Soc. Chim., 1974, 1924 et 2527.
- (14) B. MAUZÉ et L. MIGINIAC, Bull. Soc. Chim., 1968, 4673.
- (15) B. MAUZÉ et L. MIGINIAC, Bull. Soc. Chim., 1973, 1832 et 1838.
- (16) F. BARBOT et Ph. MIGINIAC, C.R. Acad. Sci., 1971, 272C, 1682.
- (17) F. BERNADOU, Thèse de Docteur-Ingénieur A.O. C.N.R.S. 12 334, mars 1976, Poitiers.