

DERIVES ORGANOCUIVREUX VINyliQUES.VII¹. ADDITION DE L'ACETYLENE SUR
DES CUPRATES LITHIENS: SYNTHÈSE D'HOMO ET HETERO-VINYL-CUPRATES(Z).

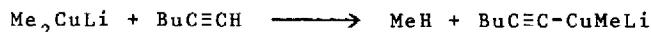
A.Alexakis, J.Normant, J.Villiéras

Laboratoires de Chimie des Organoéléments et de Synthèse Organique,
Université Pierre et Marie Curie, Tour 44, 4 Place Jussieu,
75230 PARIS Cedex 05, FRANCE.

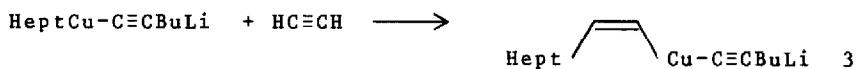
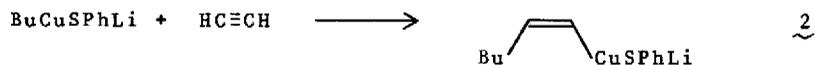
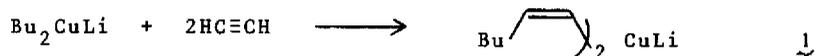
(Received in France 19 July 1976; received in UK for publication 9 August 1976)

Nous avons montré précédemment que les dérivés organocuivreux
issus de la réaction entre un organomagnésien et le bromure ou l'iodure cui-
vreux s'additionnent à un grand nombre de structures acétyléniques².

Lorsque l'alcyne considéré est terminal, l'échange hydrogène-métal
n'est pas observé, même avec l'acétylène ou l'acide propiolique. Au contraire,
les dialkylcuprates lithiens métallent les alcynes-1:

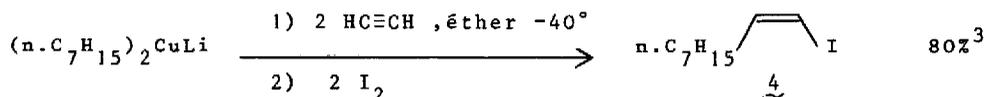


L'acidité thermodynamique d'un alcyne-1 étant inférieure à celle de l'acétylène,
on pouvait prévoir qu'un tel échange serait favorisé par ce dernier. En fait,
nous avons observé que la réaction cinétique est l'insertion de l'acétylène
dans la liaison C-Cu tant avec des hétéro- que des homocuprates symétriques et
dissymétriques:

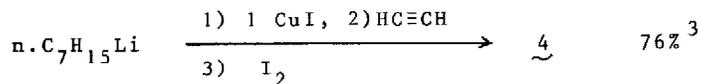


on dispose ainsi d'un accès simple aux alcényl cuprates cis (Z) en évitant la
préparation du dérivé lithié vinylique correspondant.

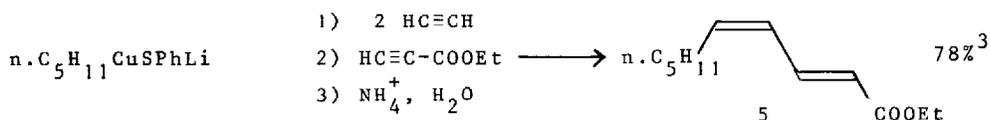
L'iodolyse des dérivés de type 1 permet la synthèse d'iodo-1 alcènes-1 (Z) avec
d'excellents rendements:



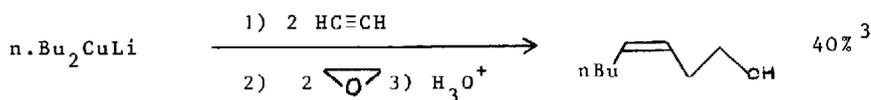
Signalons que les organocuvreux issus d'organolithiens additionnent aussi l'acétylène:



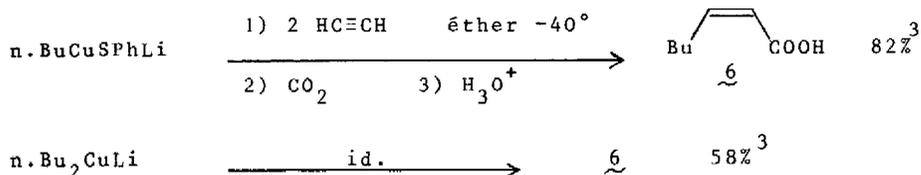
L'addition conjuguée de divinylcuprates a déjà permis ⁴ une synthèse du déca-dien 2E,4Z, -oate d'éthyle (ester poire) 5 que nous simplifions maintenant en créant en une étape l'enchaînement diénique E-Z:



La condensation d'époxyde permet d'atteindre les alcools β-éthyléniques Z :



La carbonatation des cuprates n'a jamais été décrite à notre connaissance. Les vinyl-hétérocuprates sont carbonatés avec un bon rendement, alors que les divinyl-cuprates cèdent aisément un groupe vinyle et difficilement le deuxième:



Remerciements

Nous remercions le C.N.R.S. ainsi que la D.G.R.S.T. (Contrat 76-70348) pour leur aide financière. Nous remercions également Monsieur HARIEL de la Société ORIL pour les échantillons d'isomères authentiques du composé 5.

Références et Notes

- Partie VI. Tetrahedron Lett., (1976), 2373
- J.F.NORMANT, J.Organomet.chem.Library, 1, (1976), 219 et références citées.
- Tous les rendements sont calculés par rapport au groupe alkyle mis en réaction.
- F.NÄF, P.DEGEN, Helv.chim.Acta, 54 (1971), 1939: dans ce cas les auteurs transfèrent la moitié du reste vinylique engagé dans la réaction. Toutefois dans notre cas 5 est obtenu pur mais évolue en quelques jours en isomère 2E, 4E. Nous préciserons ultérieurement les causes de cette évolution et les moyens de l'inhiber.