

SUR L'UTILISATION DES METHYLMAGNESIOPRATES MIXTES
DANS LES REACTIONS D'ADDITION 1,4

par F. Leyendecker, J. Drouin, J.J. Debesse et J.M. Conia
Laboratoire des Carbocycles[✉], Université de Paris-Sud, Bâtiment 420
91405 ORSAY, France

(Received in France 19 February 1977; received in UK for publication 28 March 1977)

Les organocuprates lithiés $RR'CuLi$ occupent une place de choix en synthèse organique (1), vu notamment leur aptitude au couplage avec les composés halogénés (2) et surtout à l'addition 1,4 sur les cétones, acides, esters et nitriles éthyléniques conjugués (3). L'application de cette dernière en synthèse est néanmoins limitée :

a) Le lithiocuprate est peu ou pas accessible lorsque R et/ ou R' sont difficiles ou impropres à être convertis en dérivés lithiés. Cela peut être le cas de chaînes alcényles, alcynyles ou de chaînes à hétéroatomes, à métaller sur un carbone sp^3 .

b) L'addition 1,4 du lithiocuprate est d'autant plus difficile que la double liaison >C=C< du composé conjugué >C=C-C(=O) est plus substituée (4) ; elle devient apparemment impossible lorsque le potentiel de réduction polarographique de celui-ci est inférieur à $-2,4$ V (5).

Dans la présente communication, il est montré que :

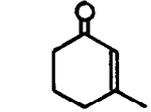
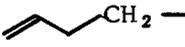
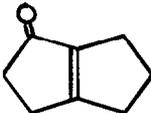
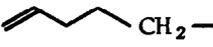
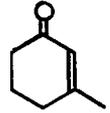
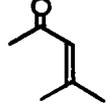
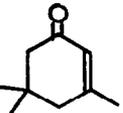
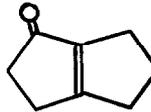
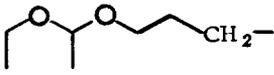
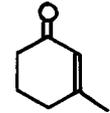
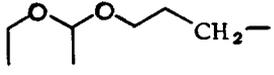
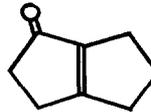
1) la limitation a) disparaît quand on utilise les méthylmagnésocuprates ($RMgX + MeCu$) au lieu et place des lithiocuprates ($RLi + R'Cu$), les organomagnésiens nécessaires aux premiers étant généralement plus accessibles et plus stables thermiquement que leurs homologues lithiés requis pour les seconds ;

2) ces magnésocuprates étendent le champ d'application de l'addition 1,4 à des systèmes conjugués fortement substitués.

Il apparaît d'abord (voir Tableau) que les divers méthylmagnésocuprates conduisent à l'addition 1,4 sur des énones réputées peu aptes à une telle addition :

[✉] Equipe de Recherche Associée au CNRS.

Tableau : Additions 1,4 de R(Me)CuMgBr sur quelques énones.

		Rendements % (a)		
		<u>Transfert de Me</u>	<u>Transfert de R</u>	
	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Cu}-\text{Mg Br} \\ \\ \text{R} \end{array} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{Me} \end{array} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{R} \end{array}$			
<u>1</u>	R = 		75%	0%
<u>2</u>	= 		8%	65%
<u>3</u>	= 		6%	76%
<u>4</u>	"		11%	79% (b)
<u>5</u>	"		12%	78% (b)
<u>6</u>	"		3%	80%
<u>7</u>	= 		18%	56%
<u>8</u>	= 		16%	60%

a) Rdt en produits isolés (sauf spécification contraire) ; calculés sur la base d'un seul groupe transférable. b) % déterminés par CPV.

l'oxyde de mésityle, les énones à double liaison tétrasubstituée. D'autre part diverses chaînes alcényles (cas 2 - 6) ou à hétéroatomes (cas 7, 8) ont pu être transférées. Tout particulièrement, la chaîne hydroxypropyle à -OH bloqué (cas 7, 8) est connue pour être transférée sur la cyclopenténone via le lithiocuprate (7) ; ce dernier s'est avéré inefficace pour le transfert de cette même chaîne sur la bicyclo [3,3,0] octène-7-one-1, mais le méthylmagnésiocuprate correspondant (6) y conduit avec un rendement de 60%.

Le transfert de la chaîne R est prépondérant dans tous les cas (sauf R = allyle) voire presque exclusif (cas 2, 3 et 6) ; d'où son intérêt en synthèse : est transféré majoritairement le ligand organique R de R(Me)CuMgBr provenant du magnésien. Des phénomènes analogues de sélectivité ont déjà été signalés dans la littérature (8).

Enfin le magnésiocuprate issu de la réaction du bromure d'allyle-magnésium sur le méthylcuivre conduit par contre au seul transfert de méthyle (cas 1). Ce renversement de comportement, lié au mécanisme de sélectivité du transfert, fait l'objet de travaux en cours (9).

REFERENCES

- 1) J.F. Normant, Synthesis, 63 (1972).
- 2) G.H. Posner, Org. React., 22, 253 (1975)
- 3) G.H. Posner, Org. React., 19, 1 (1972).
- 4) H.O. House et W.F. Fischer Jr., J. org. Chem., 34, 3615 (1969).
- 5) H. O. House et M.J. Umen, J. amer. chem. Soc., 94, 5495 (1972).
- 6) Le magnésien du bromo-3 propanol bloqué, nécessaire à la formation du magnésiocuprate, a été préparé selon A.A. Ponaras, Tetrahedron Letters, 3105 (1976).

- 7) Ph. E. Eaton, F.G. Cooper, R.C. Johnson et R.H. Mueller, J. org. Chem., 37, 1947 (1972).
- 8) W.H. Mandeville et G.M. Whitesides, J. org. Chem., 39, 400 (1974) ; H.O. House, C.Y. Chu, J.M. Wilkins et J. Umen, J. org. Chem., 40, 1460 (1975) ; G.H. Posner, J.J. Sterling, Ch. E. Whitten, C.M. Lentz et D.J. Brunelle, J. amer. chem. Soc., 97, 107 (1975) ; D.E. Bergbreiter et J.M. Killough, J. org. Chem., 41, 2750 (1976).
- 9) Les réactions ont été conduites dans un mélange éther - THF et le méthylcuivre n'a pas été débarrassé de l'iodure de lithium. Dans tous les exemples d'addition 1,4 ici présentés, les produits de réaction étaient exempts de cétone éthylénique de départ, de composés d'addition 1,2 ou (et) de réduction.