

VINYLLALLENES IX. - PREPARATION DE QUELQUES TETRAENES-1,2,4,6

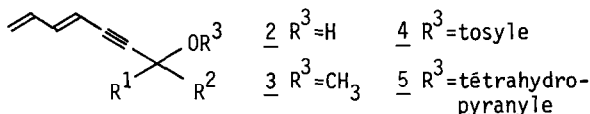
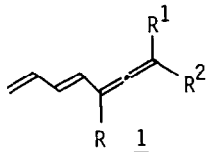
Geneviève BALME, Max MALACRIA et Jacques GORE

Laboratoire de Chimie Organique - ERA CNRS n° 611 - UNIVERSITE CLAUDE BERNARD
 43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69621 VILLEURBANNE (France).

Summary : The title hydrocarbons have been obtained by the reaction of Grignard reagents with derivatives of 4,6-diene-2-yne-1-ols in the presence of cuprous bromide.

La littérature récente a montré que la présence d'un halogénure cuivreux permet d'orienter sélectivement vers un composé allénique la réaction d'un organo-magnésien sur un dérivé d'alcool propargylique. C'est ainsi que des hydrocarbures alléniques ont été obtenus avec de bons rendements en traitant les éthers méthylés de ces alcools par des réactifs de Grignard saturés ou aromatiques en présence de 0,1 équivalent molaire de CuBr (1). Par ailleurs, des allènes sont aussi spécifiquement formés lors de la réaction, sur les tosylates de ces mêmes alcools, d'un organo-cuivreux en présence de bromure de magnésium (RMgX + 1 équivalent au moins de CuBr)(2) ; nous avons, au laboratoire, montré que ces dernières conditions s'avéraient efficaces pour préparer divers vinylallènes (3).

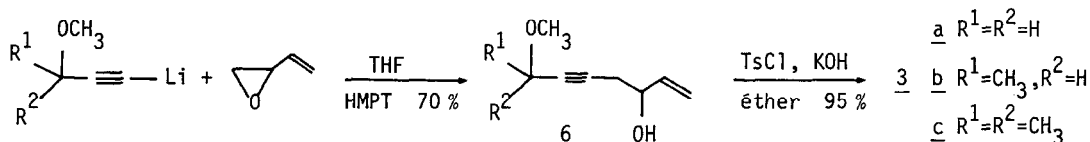
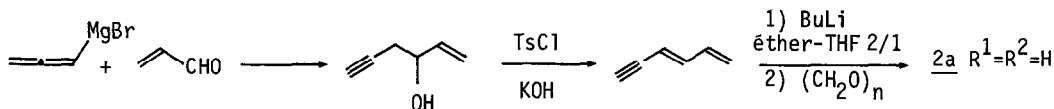
Aucun tétraène-1,2,4,6 1 n'a été, à notre connaissance, décrit à ce jour. Le but de cette note est de donner la préparation de quelques uns de ces composés à partir de dérivés de diène-4,6 yne-2 ols-1 2 en utilisant l'action d'organo-magnésiens en présence de bromure cuivreux.



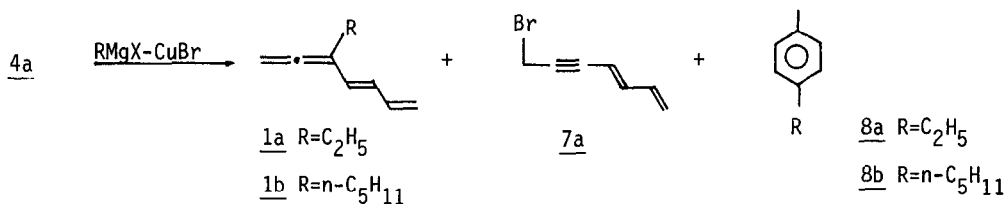
L'alcool 2a a été obtenu par la séquence décrite dans le schéma 1 à partir de l'hexadiène-1,3 yne-5 préparé selon (4). Cet hydrocarbure instable est métallé par le butyl-lithium et l'acétylure résultant condensé sur le polyoxyméthylène. L'alcool 2a (Rdt 40 %) est isolé par chromatographie sur colonne de silice puis converti en tosylate 4a (TsCl, Et₃N, éther). Ce dernier très instable est utilisé sans purification ; son spectre IR vérifie l'absence d'alcool 2a.

Une méthode beaucoup plus directe permet d'accéder aux éthers méthylés 3a, 3b et 3c (schéma 2). Les éthers de méthyle et de propargyle sont convertis en leurs acétylures par réaction du butyl-lithium dans le THF à -78°. Ces métalliques réagissent sur le monoépoxyde de butadiène pour conduire spécifiquement aux alcools 6 lorsque la réaction est effectuée en présence de HMPT ajouté à la solution d'acétylure à raison d'un volume de HMPT pour trois volumes de THF. Ces alcools 6 sont ensuite déshydratés en utilisant un mélange de chlorure de

tosyle et de potasse anhydre dans l'éther (4). L'éther tétrahydropyranylé 5a a été préparé par une méthode identique à partir de l'éther correspondant de l'alcool propargylique (Rdt global 67 %).



Les organo-cuivreux issus du bromure d'éthyle et du bromure de pentyle ont été préparés selon (2) par addition à -50° de bromure cuivreux aux solutions des magnésiens dans le THF. Ils réagissent sur le tosylate 4a en conduisant à un mélange de trois produits : le tétraène-1,2,4,6 1a ou 1b, le bromure 7a et un aromatique p-disubstitué 8a ou 8b.



Une étude systématique des divers paramètres de la réaction a montré que, d'une part 4a était totalement engagé et, d'autre part la quantité de bromure 7a était minimisée en utilisant 4 équivalents molaires de magnésien et 9 équivalents molaires de bromure cuivreux. Les rendements en tétraènes 1 peuvent alors atteindre 50 % ($\sim 10\%$ de 7a et $10-20\%$ de 8). Les pourcentages relatifs de 1 et 8 sont malgré tout peu reproductibles et 1b est toujours obtenu contaminé de quantités importantes de décane résultant de la duplication du magnésien. Cette réaction permet donc d'obtenir les tétraènes 1 recherchés mais elle s'avère trop aléatoire pour pouvoir être utilisée dans une synthèse systématique de ces composés.

La réaction des magnésiens sur les éthers 3 apparaît sur ce point préférable. Lorsque ces éthers sont traités par 3 équivalents molaires de magnésiens en présence de 10 % de bromure de cuivre (5), les seuls produits de réactions sont les tétraènes 1 accompagnés de faibles quantités d'hydrocarbures benzéniques 8. L'éther méthylé 3 n'est jamais totalement engagé mais l'isolement de 1 par chromatographie sur colonne de silice permet de purifier aisément les divers produits, ce qui autorise un recyclage de l'éther de départ. Les résultats des réactions effectuées sont donnés dans le tableau 1 : on peut constater que les magnésiens primaires conduisent aux tétraènes 1 avec d'excellents rendements lors des réactions avec les éthers primaire 3a et secondaire 3b mais que ces rendements restent moyens lors des réactions

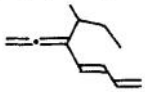
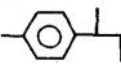
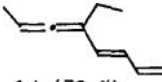
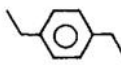
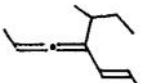
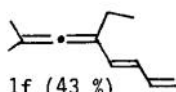
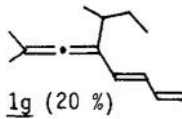
éther de départ	R	% d'éther engagé	Produits isolés*	
<u>3a</u>	C ₂ H ₅	70	<u>1a</u> (74 %)	<u>8a</u> (10 %)
	C ₅ H ₁₁	65	<u>1b</u> (77 %)	<u>8b</u> (10 %)
	iso-C ₄ H ₉	70	 <u>1c</u> (50 %)	+  <u>8c</u> (8 %)
<u>3b</u>	C ₂ H ₅	70	 <u>1d</u> (73 %)	+  <u>8d</u> (10 %)
	iso-C ₄ H ₉	70	 <u>1e</u> (50 %)	
<u>3c</u>	C ₂ H ₅	70	 <u>1f</u> (43 %)	
	iso-C ₄ H ₉	50	 <u>1g</u> (20 %)	

Tableau 1

*les pourcentages sont exprimés à partir de composés isolés par chromatographie. Ils sont basés sur la quantité d'éther engagé.

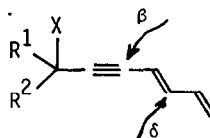
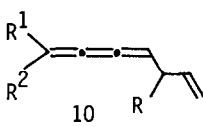
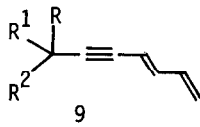
des magnésiens secondaires avec les mêmes substrats. L'éther tertiaire 3c donne pour sa part des résultats plus médiocres et la réaction s'accompagne de la formation de sous-produits qui n'ont pas été identifiés.

L'augmentation des quantités de magnésien mises en jeu et celle des temps de réaction ne permettent pas d'améliorer les rendements en tétraènes 1. Elles diminuent le pourcentage d'éther 3 résiduel mais elles augmentent notablement les quantités de produits de dégradation. D'autres modifications ont aussi été tentées sans succès : utilisation d'un magnésien chloré, addition au milieu de phosphite d'éthyle (6), addition d'acides de Lewis (FeCl₃ ou MgBr₂) pour augmenter le caractère nucléofuge du groupe méthoxy. Enfin, l'éther tétrahydropyranylé 5a a été mis en réaction, dans les mêmes conditions, avec le magnésien du bromure d'éthyle: le tétraène 1a est obtenu avec un rendement de 30 % à côté de l'heptanediol-1,5 et de produits lourds non identifiés.

Il ressort de cette étude que la réaction des magnésiens sur les éthers méthylés 3 constitue la meilleure voie pour atteindre les tétraènes-1,2,4,6. La séquence conduisant à ces éthers est très rapide et les rendements sont excellents. La substitution par le magnésien s'avère spécifique et les rendements en tétraène-1,2,4,6 sont convenables. Ces derniers composés se révèlent un peu moins stables que les vinylallènes et leur isolement par chromatographie

sur silice entraîne un certain pourcentage de polymérisation. Ils peuvent cependant après purification, être conservés en solution diluée dans l'éther à -20° sans subir de dégradations appréciables ; il sera donc possible dans un proche avenir d'étudier certaines de leurs propriétés.

Par ailleurs, ce travail vérifie sur des cas assez complexes la capacité déjà démontrée (1, 2) de l'association magnésien + sel cuivreux à provoquer la transformation propargyl-allénique. Aucune des réactions étudiées n'a conduit, même en pourcentages faibles, aux hydrocarbures 9 résultant d'une substitution directe. Il semble par contre vraisemblable que les composés benzéniques p-disubstitués 8 proviennent des cumulènes 10 par un réarrangement dont le mécanisme n'a pas été étudié. La structure de ces hydrocarbures 8 va dans le sens de cette hypothèse de même que le fait que les hydrocarbures 1 remis dans les conditions de leur préparation ne s'isomérisent pas en ces composés aromatiques. Il semble donc que, en présence de sels cuivreux, le magnésien attaque les composés 3 ou 4 préférentiellement sur le carbone β mais en partie aussi sur le carbone δ du groupe fonctionnel.



Les structures de tous les composés nouveaux ont été démontrées par l'ensemble de leurs données spectrales. En particulier, les tétraènes 1 sont caractérisés par leurs spectres IR qui présentent des bandes à 3090, 3040, 1940, 1630 et 1600 cm^{-1} , leurs spectres de RMN vérifiant les structures proposées.

Références et notes

- 1 - J.L. MOREAU et M. GAUDEMAR, *J. Organometallic Chem.*, 1976, 108, 159 ; voir aussi A. CLAEISSON, I. TÄMNEFORS et L.I. OLSSON, *Tetrahedron Letters*, 1975, 1509.
- 2 - P. VERMEER, J. MEIJER et L. BRANDSMA, *Rec. Trav. chim.*, 1975, 94, 112.
- 3 - R. BAUDOY, F. DELBECQ et J. GORE, *Tetrahedron*, sous presse.
- 4 - L. BRANDSMA "Preparative acetylenic chemistry", Elsevier Amsterdam, 1971, p. 131.
- 5 - La solution ($\sim 0,1\text{ N}$) du magnésien dans l'éther est ajoutée goutte-à-goutte en 30 mn à l'éther 3 + CuBr dans le même solvant en limitant la température à 10°C . L'hydrolyse est effectuée dès la fin de l'addition.
- 6 - J.F. NORMANT, A. ALEXAKIS et J. VILLIERAS, *J. Organometallic Chem.*, 1973, 57, C99.

(Received in France 29 September 1978)