

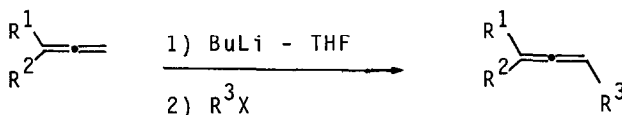
ALKYLATION DES VINYLALLÈNES PAR L'INTERMÉDIAIRE DE LEURS DÉRIVÉS LITHIÉS

René BAUDOY, Françoise DELBECQ et Jacques GORE

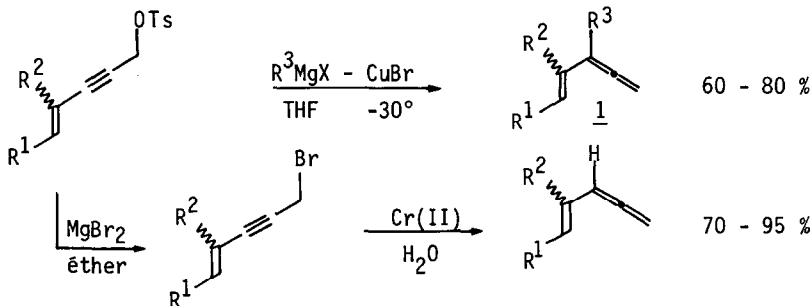
Laboratoire de Chimie Organique - ERA CNRS 611 - UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD
 43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69621 VILLEURBANNE (France)

Abstract : Vinylallenes are metallated on the terminal allenic carbon by butyl-lithium ; the resulting vinylallenyl-lithium can be regioselectively alkylated on the same carbon but the composition of the reaction product is very dependent on the experimental conditions.

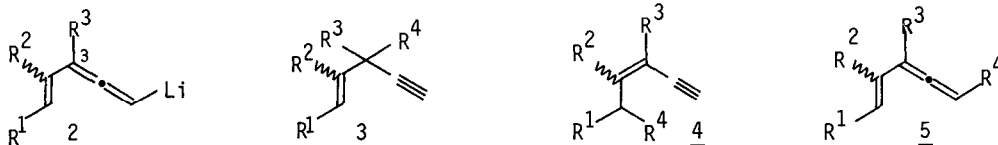
Des travaux récents ont montré que les allènes monosubstitués et disubstitués -1,1 peuvent être régiosélectivement alkylés sur le carbone-3 lorsque leur dérivé lithié, obtenu dans le THF par action du butyl-lithium, est traité à basse température par un halogénure d'alkyle (1) (2) (3).



Nous avons précédemment montré que des vinylallènes 1 de substitution variée au niveau du carbone-3 sont aisément accessibles à partir d'un même substrat, le tosylate d'un ène-4 yne-2 ol-1, soit par réaction d'un sel de Cr(II) en présence d'eau sur le bromure issu du tosylate (4), soit par action sur ce dernier d'un organo-cuivreux en présence de bromure de magnésium (5)



Afin d'augmenter encore le potentiel synthétique de ces méthodes, nous avons tenté d'alkyler quelques vinylallènes sur le carbone allénique terminal dans les conditions précédemment décrites pour les allènes. Il faut noter que le succès d'une telle entreprise paraissait problématique, un vinylallényl-lithium tel que 2 possédant trois pôles nucléophiles, avec, probablement, une assez forte densité de charge au niveau du carbone-3. Il était donc à craindre que les hydrocarbures acétyléniques 3 et 4 soient prépondérants dans le produit de



la réaction ou pour le moins qu'ils accompagnent le vinylallène recherché 5.

Une étude préliminaire portant sur le vinylallène 1a et sur l'iodure de pentyle a effectivement montré la présence de trois hydrocarbures 3a, 4a et 5a dans le produit de la réaction, les conditions décrites pour l'alkylation des allènes (1) conduisant très préférentiellement à l'hydrocarbure 4a. Cette étude a toutefois montré que trois facteurs s'avéraient prépondérants dans l'obtention sélective du vinylallène alkylé 5a. Ce sont :

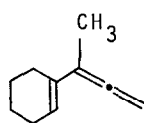
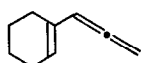
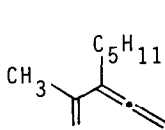
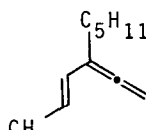
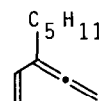
- la nature du solvant : l'utilisation d'un mélange 1/1 de THF et d'éther au lieu du THF pur augmente sensiblement le rendement en 5a. L'éther ne peut toutefois être totalement substitué au THF ; la métallation par le butyllithium et le t-butyl-lithium y est très lente, ce qui entraîne la récupération de quantités importantes de produit de départ ;

- le temps de métallation, c'est-à-dire l'intervalle de temps qui s'écoule entre d'une part l'addition de butyllithium à la solution du vinylallène 1a et, d'autre part, celle de l'iodure de pentyle à la solution du métallique. Il apparaît que 1a est très rapidement métallé (6 mn à -70°) et que le pourcentage de vinylallène 5 diminue au bénéfice des hydrocarbures acétyléniques 3 et 4 au fur et à mesure que l'on allonge l'intervalle de temps précité ;



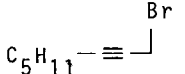
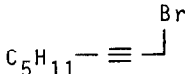
- l'addition de HMPT à la solution du métallique avant introduction de l'iodure de pentyle. Jusqu'à 1 équivalent molaire de HMPT, le pourcentage de vinylallène 5a croît en fonction de la concentration en HMPT ; l'introduction de quantités plus importantes de ce cosolvant se traduit par contre par la formation de sous-produits non identifiés qui font décroître le rendement global de l'alkylation.

L'influence de ces trois paramètres ressort nettement des résultats des expériences 1 à 4 mentionnées dans le tableau. Leur combinaison permet d'atteindre très sélectivement le vinylallène alkylé 5a obtenu avec un rendement de 72 % à côté de 8 % du mélange des acétyléniques (exp. 4).

La présence du HMPT ne s'avère pas indispensable dans tous les cas. Lorsque l'agent alkylant est l'iodure de méthyle, le vinylallène 1a est régiospécifiquement alkylé sur son carbone terminal (exp. 5) lorsque la réaction est effectuée à -70° dans le mélange THF-éther en respectant le temps de métallation de 6 mn précédemment déterminé. Ce temps de métallation est d'ailleurs différent d'un vinylallène à un autre comme le montrent les résultats des expériences 6 à 9 qui font ressortir que la métallation régiospécifique des vinylallènes sur leur carbone terminal est possible quelle que soit la substitution de l'enchaînement insaturé sur les carbones -3, 4 et 5 ; ce point est un peu surprenant pour l'allène 1b pour lequel on pouvait, à priori, escompter une acidité plus grande de l'hydrogène porté par le carbone-3 compte tenu de son caractère al-

1a1b1c1d1e

Tableau

exp. a)	<u>1</u>	RX	temps de métaillat. b)	quantité de HMPT ^{c)}	rendements ^{d)} en		
					<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
1	<u>1a</u>	$nC_5H_{11}I$	30	-	8	45	27
2 ^{e)}	<u>1a</u>	$nC_5H_{11}I$	6	-	10	48	20
3	<u>1a</u>	$nC_5H_{11}I$	6	-	6	19	50
4	<u>1a</u>	$nC_5H_{11}I$	6	1	2	6	72
5	<u>1a</u>	CH_3I	6	-	-	-	85
6	<u>1b</u>	CH_3I	5	-	-	-	80
7	<u>1c</u>	CH_3I	4	-	-	-	80
8	<u>1d</u>	CH_3I	0,5	-	-	-	72
9	<u>1e</u>	CH_3I	0,3	-	-	-	77
10	<u>1a</u>	nC_3H_7I	6	-	5	20	44
11	<u>1a</u>	nC_3H_7I	6	1	1	5	74
12	<u>1a</u>		6	-	34	14	22
13	<u>1a</u>		6	1	16	7	52
14	<u>1a</u>		6	-		33	25
15	<u>1a</u>		6	1		17	62

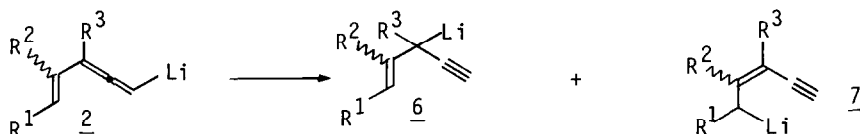
- a) Toutes les réactions ont été effectuées sur des solutions 0,5 M de $2 \cdot 10^{-3}$ mole de 1 dans le mélange éther-THF 1/1 à -70° . La métaillation est effectuée par 1 équivalent molaire de butyl-lithium.
- b) Voir texte.
- c) En équivalents molaires par rapport à 1.
- d) Le % de 5 est basé sur des quantités de produits isolés par chromatographie. 3 et 4 sont inséparables et leurs % sont basés sur le spectre de RMN du mélange. Ce dosage n'est pas possible pour les exp. 14 et 15.
- e) Réaction effectuée dans le THF pur.

lylique. Il faut noter que le temps de métallation affiché pour chacun des vinylallènes étudiés résulte d'une série d'essais préliminaires et que son allongement se traduit par la formation progressive des acétyléniques 3 et 4 correspondants.

L'effet de la présence du HMPT est par contre à nouveau très net lors de l'alkylation par d'autres hétérogénures (exp. 10 à 15), les réactions avec le bromure d'allyle et le bromo-1 octyne-2 s'avérant malgré tout moins régiosélectives que celles mettant en jeu des halogénures d'alkyle primaires. Ces résultats appellent deux commentaires :

- ils montrent que l'alkylation d'un vinylallène sur son carbone allénique terminal est valable sur le plan de la synthèse. Les rendements sont excellents et le vinylallène alkylé 5 est le produit très majoritaire sinon unique de la réaction. De plus, il s'est avéré possible dans tous les cas étudiés de séparer ce vinylallène 5 du mélange des acétyléniques 3 et 4 par chromatographie sur colonne de silice, ce qui accroît notablement l'intérêt synthétique de la séquence décrite.

- sur le plan des mécanismes, ils montrent qu'il y a isomérisation lente du métallique primitivement formé. En effet, les résultats enregistrés, et en particulier l'influence du facteur temps, ne peuvent être justifiés par l'existence d'un métallique unique s'alkylant avec ou sans transposition. Ils peuvent par contre s'interpréter par une métallation exclusive sur le carbone allénique terminal pour conduire dans un premier temps au vinylallényl-lithium 2 qui s'isomériserait progressivement en les métalliques acétyléniques 6 et 7 (6). L'utilisation de temps courts et d'un halogénure très réactif comme l'iodure de méthyle permet d'éviter cette isomérisation ; dans le cas d'halogénures moins réactifs, la présence de HMPT la minimise en accélérant vraisemblablement l'alkylation (7).



La réaction de ces métalliques sur d'autres électrophiles est actuellement en cours d'étude. Elle devrait permettre d'obtenir des vinylallènes α -fonctionnalisés et de mieux comprendre les mécanismes de la métallation des vinylallènes (et des allènes) et des réactions des vinylallényl-lithium (et des allényl-lithium)(8).

Références et Notes

- 1 - G. LINSTRUMELLE et D. MICHELOT, Chem. Comm., 1975, 561.
- 2 - S. ARSENIYADIS, J. GORE, A. LAURENT et M.L. ROUMESTANT, J. Chem. Res., 1978-S 416,M-4616
- 3 - X. CREARY, J. Amer. Chem. Soc., 1977, 99, 7632.
- 4 - F. DELBECQ, R. BAUDOY et J. GORE, Nouv. J. Chim., sous presse ; voir P.PLACE, F. DELBECQ et J. GORE, Tetrahedron Letters, 1978, 3801.
- 5 - R. BAUDOY, F. DELBECQ et J. GORE, Tetrahedron, sous presse.
- 6 - Pour une isomérisation similaire, voir G. ZWEIFEL, S.J. BACKLUND et T. LEUNG, J. Amer. Chem. Soc., 1978, 100, 5561.
- 7 - Pour un rôle similaire du HMPT, voir entre autres Y. LEROUX et C. ROMAN, Tetrahedron Letters, 1973, 2585.
- 8 - Pour des essais d'interprétation de la réactivité du diméthylallényl-lithium, voir réf.2.