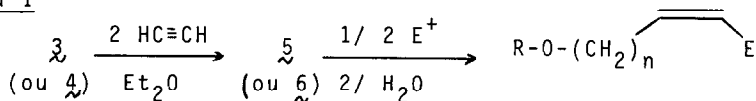
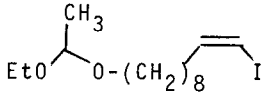
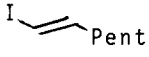


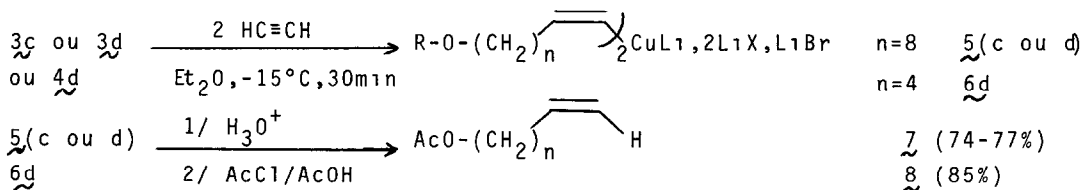
Tableau I



Cuprate	Electrophile	Conditions réactionnelles	Produit ⁴	Rdt isolé %
<u>3c</u>	MeI	1 HMPT/1,5 P(OEt) ₃ +20°, 5h (THF)	AcO-(CH ₂) ₈ ---Me	<u>9^c</u> 68
<u>3d</u>	BuI	1 HMPT/1,5 P(OEt) ₃ +20°, 5h (THF)	HO-(CH ₂) ₈ ---Bu	<u>10^d</u> 71
"	I ₂	-10°C, 1h (Et ₂ O)		<u>11</u> 70
"	PhS-CH ₂ -NEt ₂	+20°C, 5h (THF)	HO-(CH ₂) ₈ ---CH ₂ NEt ₂	<u>12^d</u> 78
<u>4d</u>	HC≡C-COOEt ^e	-20°, 30min (THF)	AcO-CH ₂ ---(CH ₂) ₄ ---COOEt	<u>13^c</u> 74
"		1/ MgCl ₂ , 2/ ZnBr ₂ 3/ 5% Pd(PPh ₃) ₄ +15°C, 1h	AcO(CH ₂) ₄ ---(CH=CH)---Pent	<u>14^c</u> 52

a voir réf 2
b voir réf. 5
c après déblocage de la fonction alcool et acétylation
d après déblocage de la fonction alcool
e : un équivalent seulement

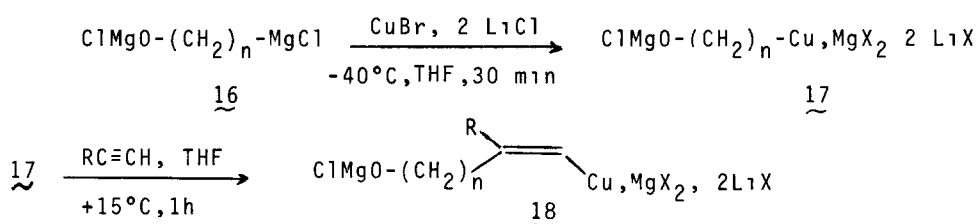
bons rendements



Les cuprates vinyliques 5 et 6 peuvent être opposés avec succès à divers électrophiles dans les mêmes conditions réactionnelles que leurs homologues non fonctionnels² Nos résultats sont rassemblés dans le tableau I Les

dérivés iodo-vinyls, tels que 11 sont particulièrement intéressants puisqu'ils peuvent être transformés en lithiens correspondants⁶ ou peuvent être utilisés dans un couplage avec un organométallique. L' amino-alcool 12 possède une fonction en position allylique qui pourrait servir à une élongation de la chaîne carbonée⁷ Quant au diène 14 il est le représentant type de très nombreuses phéromones sexuelles d'insectes⁸ dont nous entreprenons la synthèse

La carbocupration des alcynes autres que l'acétylène, tels que le propyne-1 ou l'hexyne-1 ne peut être effectuée avec les cuprates 3 ou 4 car l'on sait que la carbocupration de ces alcynes se fait mieux avec les organocuvreux magnésiens² Malheureusement les organocuvreux ou cuprates magnésiens possédant en ω une fonction alcool bloquée n'ont additionné le propyne qu'avec de faibles rendements. Par contre, les organocuvreux magnésiens 17, préparés à partir des organomagnésiens alcoolates⁹ 16 réagissent avec le propyne-1 ou l'hexyne-1 pour donner le dérivé vinyl-cuvreux 18



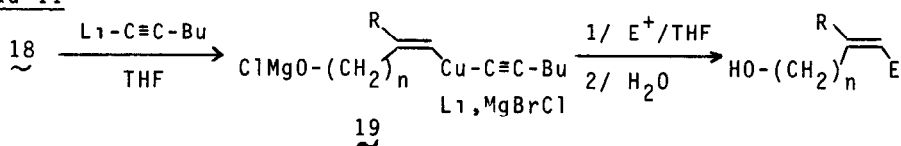
La réactivité des composés 18 est quelque peu différente de celle de leurs homologues non fonctionnels. La réaction avec un électrophile n'est réalisable correctement qu'après transformation de 18 en cuprate 19 par addition d'un équivalent d'hexynure de lithium. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II. Les oléfines trisubstituées ainsi obtenues possèdent une stéréochimie qu'il est difficile d'atteindre autrement.

La carbocupration des alcynes par des réactifs ω -fonctionnels est donc facilement réalisable soit via les organocuprates lithiens dans l'éther, dans le cas de l'acétylène, soit via les organocuvreux magnésiens dans le THF, dans le cas des autres alcynes. On a ainsi un accès direct à des synthèses éthyléniques bi-fonctionnelles ainsi qu'à des systèmes diéniques fonctionnels pouvant présenter un grand intérêt biologique.

Mode opératoire

On ajoute le magnésien alcoolate (30 mmol), $\approx 0,7$ M dans le THF, à une solution de CuBr (4,6g, 32 mmol) et de LiCl (2,7g, 64 mmol) dans 50ml de THF, à -40°C . Après 30 min d'agitation à cette température on introduit le propyne-1 (0,8 l, 35 mmol) ou l'hexyne-1 (2,5g, 30 mmol). La température est maintenue à $+15^\circ\text{C}$ pendant 1h et la solution verte de vinyl-cuvreux 18 est soit hydrolysée (50 ml HCl 3N) soit traitée par un électrophile. Pour cela on additionne à 0°C une solution de $\text{Li-C}\equiv\text{C-Bu}$ (préparé par addition de

Tableau II



n	R	Electrophile	Produit ⁴	Rdt isolé %
4	H	H ₃ O ⁺	HO-(CH ₂) ₄	55
"	CH ₃	H ₃ O ⁺	HO-(CH ₂) ₄	59
"	CH ₃	BuI	HO-(CH ₂) ₄	58
"	nBu	MeI	HO-(CH ₂) ₄	49
6	CH ₃	CO ₂	HO-(CH ₂) ₆	52

30 mmol de BuLi à 32 mmol de HC≡C-Bu dans 30 ml de THF à 0°C) à la solution de 18 afin de le transformer en cuprate 19 brun. Après 1h à +15°C on ajoute MeI ou BuI (30 mmol) ou CO₂ gazeux (excès) et on laisse à température ambiante 10 h. Après hydrolyse (HCl 3N) et traitements usuels on isole les produits par distillation.

Remerciements

Nous remercions le C.N.R.S. pour son aide financière (ERA 825).

Notes et Références

- 16° partie A. Alexakis, J.F. Normant soumis à Tetrahedron Lett. 23 5151 (1982)
- J.F. Normant, A. Alexakis Synthesis 841 (1981)
- A. Alexakis, Symposium International sur les médiateurs chimiques, Versailles 16-20 Novembre 1981; vol 7 p 33 des "Colloques de l'I.N.R.A." Paris 1981
- Toutes les données spectroscopiques (RMN, ¹H, ¹³C), I R ; CPV sont en accord avec les structures proposées
- N. Jabri, A. Alexakis, J.F. Normant Tetrahedron Lett 23 1589 (1982)
- G. Cahiez, D. Bernard, J.F. Normant Synthesis 245 (1976)
- M. Bourgain-Commerçon, J.F. Normant, J. Villieras C.R. Acad. Sc. Paris, Série C 285 211 (1977)
- a/ C.A. Henrick Tetrahedron 33 1845 (1977) b/ R. Rossi Synthesis 817 (1977)
- G. Cahiez, A. Alexakis, J.F. Normant Tetrahedron Lett. 3013 (1978) (Received in France 2 August 1982)