

ORGANOCUIVREUX VINyliQUES (23<sup>1</sup>) :

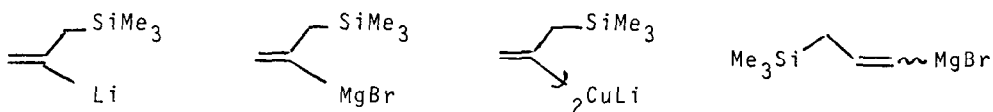
Accès à des organocuivreux vinyliques portant un groupe silicié en position allylique

M. BOURGAIN-COMMERÇON, J.P. FOULON, J.F. NORMANT

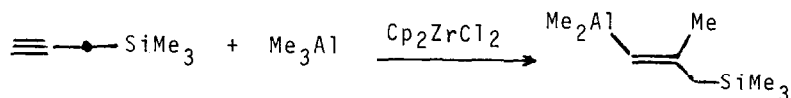
Laboratoire de Chimie des Organoéléments  
 Université P. & M. Curie, 4 place Jussieu 75230 Paris Cédex 05 France

*Vinyl copper reagents bearing a trimethyl silyl moiety in allylic position are prepared by carbometallation of various alkynes.*

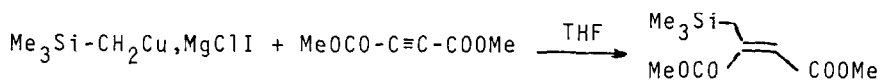
Les allylsilanes sont des agents courants de synthèse <sup>2-5</sup>. Afin d'accroître leurs potentialités, divers allylsilanes, métallés par ailleurs en position vinylique, ont été préparés récemment à partir des dérivés bromés correspondants <sup>6-8</sup> :



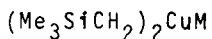
Une autre approche consiste en la carboalumination du propargylsilane <sup>9</sup>.



et un article récent décrit la carbocupration d'un dérivé acétylénique particulièrement électrophile <sup>10</sup>

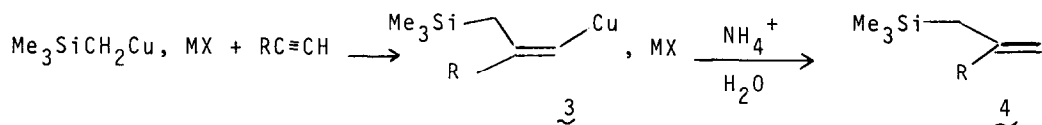


Nous décrivons ici la carbocupration <sup>11</sup> d'alcynes simples ou fonctionnels, à l'aide des organocuivreux 1a et 1b et des organocuprates correspondants :



M = Li : 2a

M = MgX : 2b



1a MX=LiCl(Br)      1b MX=MgClBr

Le dérivé cuivreux est préparé à partir de l'organolithien correspondant dans l'éther, ou à partir du dérivé chloromagnésien préparé dans l'éther ou le THF<sup>12</sup> et du bromure cuivreux. Il apparaît que la nature du dérivé utilisé (cuivreux ou cuprate), des sels présents, et du solvant a une importance primordiale. (Voir tableau).

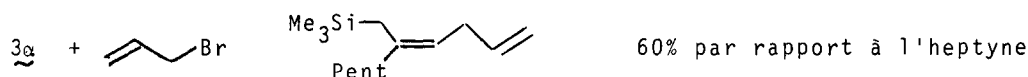
Tableau

Alcyne	Réactif	Solvant	T°C	Durée (h)	3	Rdt <sup>a</sup> %
Pent-C≡CH	<u>1b</u>	éther	30°	48	 <u>3<sub>α</sub></u>	78
	<u>1a</u>	"	"	"	"	0
	<u>2b</u>	THF	25-60°	"	"	10
	<u>2a</u>	éther	35°	"	"	0
EtOC≡CH	<u>1b</u>	éther	-40°; +20°	3	 <u>3<sub>β</sub></u>	67
HC≡C-CH(OEt) <sub>2</sub>	<u>2a</u>	éther	-10°	6	 "Cu"	80
	<u>1b</u>	THF	-10°	6	"	25
H-C≡C-COOEt	<u>1b</u>	THF	-50°	3	 <u>3<sub>δ</sub></u>	55
a. à partir de l'alcyne						

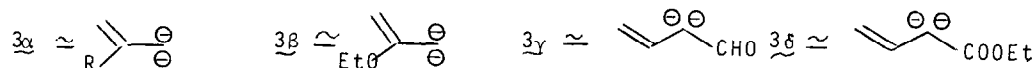
## Remarques -

- 1/ Dans le cas d'un alcyne terminal simple (alinéa 1) l'organocuvreux 1a dans l'éther ou le cuprate 2b dans le THF ne réagissent pas. La réaction décrite ici ne donne le rendement indiqué qu'en présence d'un équivalent de phosphite de triéthyle. Il faut souligner la stabilité très particulière du réactif 3α à 30°. (Les organocuvreux vinyliques se décomposent usuellement vers -10°).
- 2/ Pour l'éthoxy-acétylène, le réactif 1b dans le THF donne un rendement inférieur (59%), l'organocuprate 2a ne s'additionne pas.
- 3/ L'acétal du propyn-2 al (alinéa 3) ne réagit que faiblement avec l'organocuvreux 1b (25% dans le THF). La proportion des réactifs est ici de 1 cuprate pour 1 alcyne. Sur cet exemple, nous avons vérifié que l'addition est purement de type yn : le produit d'hydrolyse de 3γ, pur (cpv), montre un couplage des 2 protons vinyliques de 16 Hz. Il faut souligner la stabilité de 3γ, qui ne subit pas de β-élimination en éther allénique, au-dessous de -10°.
- 4/ Le propynoate d'éthyle subit l'addition de 1b à -60° ; dans ces conditions la stéréochimie E du produit d'hydrolyse de 3δ est perdue (Z/E = 1/3).

Les dérivés 3 peuvent être alkylés, ainsi :

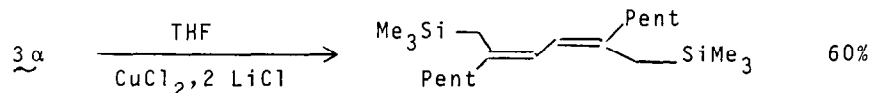


On dispose ainsi de synthons bis-métallés, respectivement analogues aux entités suivantes :

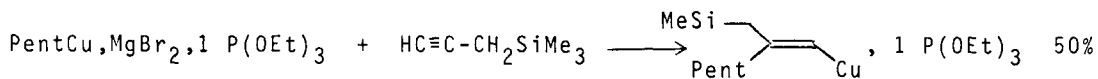


dont nous développons l'application.

L'oxydation de ces dérivés par le complexe  $\text{CuCl}_2, 2 \text{LiCl}$  engendre des diènes bis siliciés en position allylique



Enfin, l'isomère géométrique des composés de type 3α peut être obtenu par carbocupration d'un propargyl-silane par un organocuvreux issu de magnésien en présence de phosphite de triéthyle :



Nous développons l'emploi de ces synthons pour accéder à des cyclisations variées.

Remerciements -

Ce travail a été réalisé grâce au soutien du C.N.R.S. (E.R.A. 825).

Références -

1. Partie 22 :  
C. GERMON, A. ALEXAKIS, J.F. NORMANT, *Synthesis*, in Press
  2. T.H. CHAN, I. FLEMING,  
*Synthesis* (1979) 761
  3. E.W. COLVIN  
*Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths London (1981)
  4. P.D. MAGNUS, T. SARKAR, S. DJURIC  
"Comprehensive Organometallic Chemistry" Ed. Sir G. Wilkinson,  
Pergamon Press Oxford 7, 515 (1982)
  5. W.P. WEBER  
"Silicon reagents for Organic Synthesis" Springer Verlag 1983
  6. H. NISHIYAMA, H. YOKOYAMA, S. NARIMATSU, K. ITOH,  
*Tetrahedron Letters* 23, 1267(1982)
  7. B.M. TROST, D.M.T. CHAN  
*J. Amer. Chem. Soc.* 104, 3733 (1982)
  8. B.M. TROST, B.P. COPPOLA  
*J. Amer. Chem. Soc.* 104, 6879 (1982)
  9. E.I. NEGISHI, F.T. LUO, C.L. RAND  
*Tetrahedron Letters* 23, 27 (1982)
  10. M. NISHIYAMA, M. SASAKI, K. ITOH  
*Chem. Lett.* 905 (1981)
  11. J.F. NORMANT, A. ALEXAKIS  
*Synthesis*, 841 (1981)
  12. M. MONTURY, B. PSAUME, J. GORE  
*Tetrahedron Letters*, 21, 163 (1980)
- (Received in France 15 July 1983)