

RÉACTIVITÉ DES DÉRIVÉS ORGANOCUIVREUX VIS-À-VIS DES ALDÉHYDES $\alpha\beta$ -ÉTHYLÉNIQUES

C. CHUIT, J. P. FOULON et J. F. NORMANT*

Laboratoire de Chimie des Organoléments, Tour 44, 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cédex 05, France

Résumé—Les dialkylcuprates de lithium secondaires réagissent avec les aldéhydes $\alpha\beta$ -éthyléniques pour donner un mélange des produits d'additions 1,2 et 1,4. Les cuprates allyliques et acétyléniques donnent uniquement les produits d'addition 1,2 alors que les cuprates homoallyliques, phényle et vinyliques conduisent aux produits d'addition 1,4. Le rapport des additions 1, + 4/1, + 2 varie aussi avec la nature du métal associé au cuivre dans le cuprate (Mg ou Li). C'est ainsi que le diméthylcuprate de chloromagnésium dans le THF est l'entité la plus favorable pour donner l'addition 1,4.

Abstract—Secondary lithium dialkylcuprates react with $\alpha\beta$ -ethylenic aldehydes to give a mixture of 1,2 and 1,4 addition products. Only 1,2 addition products are obtained with allylic and acetylenic cuprates whereas homoallylic, phenyl and vinylic cuprates give 1,4 addition products. The 1,4/1,2 ratio also depends on the nature of the metal in the cuprate (Mg or Li). Thus chloromagnesium dimethyl cuprate, in THF, is the most favorable compound to give the 1,4 addition product.

Nous avons montré récemment¹ que les dialkylcuprates de lithium réagissent avec les aldéhydes $\alpha\beta$ -éthyléniques, pour donner d'une façon très prépondérante le produit correspondant à l'addition 1,4 de l'organocuprate. Seuls les aldéhydes $\alpha\beta$ -trisubstitués donnent une proportion notable du produit correspondant à l'addition 1,2 de l'organocuprate.

Nous généralisons ici ces résultats aux cas de divers dérivés organocuprates et organocuivreux.

RESULTATS ET DISCUSSION

Réactivité des organocuprates

Pour tester la réactivité des organocuprates R_2CuLi (où R est un groupement autre que alkyle linéaire), nous avons sélectionné 3 types d'aldéhydes $\alpha\beta$ -éthyléniques: non substitué (acroléine), β -monosubstitué (crotonaldéhyde ou hexène-2 al), et $\alpha\beta$ -disubstitué: méthyl-2 pentène-

2 al qui a tendance à donner des produits d'addition 1-2 (18% avec le diméthyl-cuprate de lithium dans l'éther à -50°).¹

Nous avons montré précédemment¹ que l'hydrolyse du mélange réactionnel provenant de l'addition des organocuprates sur l'acroléine et le crotonaldéhyde (ou l'hexène-2 al) engendre des produits lourds. De plus, dans le cas de l'addition des organocuprates sur le méthyl-2 pentène-2 al, nous obtenons, par hydrolyse du mélange réactionnel, un peu de cétone de dégradation (voir plus loin). Pour ces raisons, les produits de la réaction ont été isolés après silylation du mélange réactionnel, sauf pour les réactions effectuées dans le THF.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le Tableau 1.

Nous avons montré¹ que les organocuprates aliphatiques primaires réagissent avec le crotonaldéhyde ou l'hexène-2 al en donnant presque exclusivement le produit d'addition 1,4. Avec un cuprate secondaire (1b) il

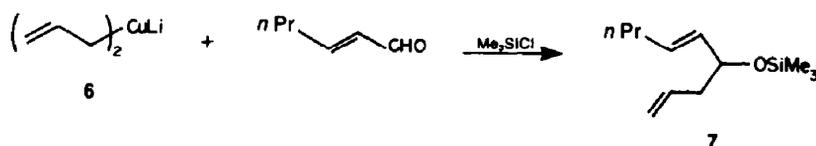
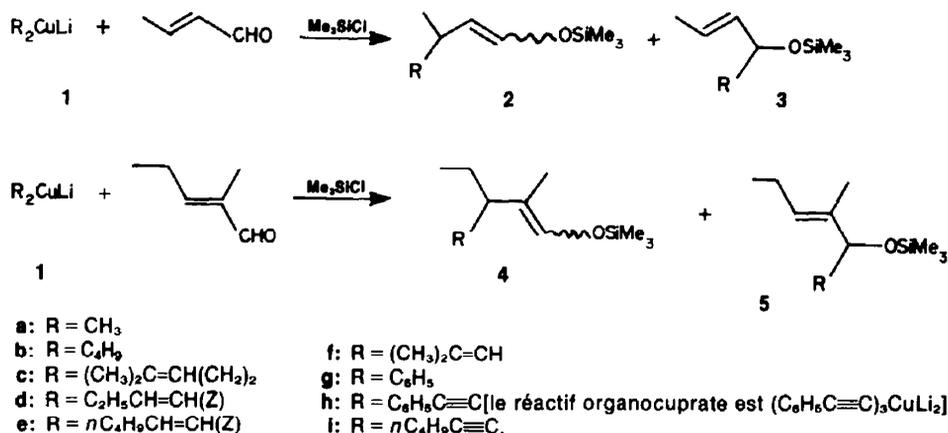


Schéma 1.

Tableau 1. Action des organocuprates de lithium sur les aldéhydes $\alpha\beta$ -éthyléniques dans l'éther. Rendements après silylation et rapports d'additions 1, 4/1, 2

R ₂ CuLi	Aldéhyde	t°	Rdt	1-4/1-2
sBu ₂ CuLi 1b		-70°	65%	45/55
(Me ₂ C=CHCH ₂ CH ₂) ₂ CuLi 1c		-75°	95%	100/0
		-50°	82%	95/5
(CH ₂ =CHCH ₂) ₂ CuLi 6	Pr-	-45°	72%	0/100
(cis-EtCH=CH) ₂ CuLi 1d		-45°	82%	100/0
(cis-Bu ⁿ CH=CH) ₂ CuLi 1e		-30°	17%	—
		-45°	77%	100/0
(Me ₂ C=CH) ₂ CuLi 1f		-45°	81%	100/0
Ph ₂ CuLi 1g		-70°	< 20%	—
		-30°	66%	100/0
		-20°	71%	100/0
(PhC≡C) ₃ CuLi ₂ 1h		+20°	79%	0/100
(nBuC≡C) ₂ CuLi (dans THF) 1i		+20°	58% ^a	0/100

^a Isolé après hydrolyse.

se forme une proportion importante du produit d'addition 1, 2. Ceci joint au fait que le ditertiobutylcuprate de lithium a tendance à donner de l'addition 1,2 avec certaines cétones $\alpha\beta$ -éthyléniques² montre que, plus le groupement R du cuprate est ramifié, plus l'addition 1,2 est favorisée. En confirmation du fait que le diallylcuprate de lithium 6 donne de l'addition 1,2 avec les cétones $\alpha\beta$ -éthyléniques encombrées,³ nous montrons que ce cuprate ne donne que l'addition 1,2 avec l'hexène-2 al et donc avec les autres aldéhydes $\alpha\beta$ -éthyléniques (sauf peut-être l'acroléine). Les cuprates acétyléniques: (PhC≡C)₃CuLi₂,⁴ dans l'éther, ou (nBuC≡C)₂CuLi, soluble dans le THF (test de Gilman⁷ négatif), ne donnent, eux aussi, que les produits provenant de l'addition 1,2. Par contre, le cuprate homoallylique 1c donne le produit d'addition 1,4 presque exclusivement, la sélectivité étant meilleure qu'avec le diméthylcuprate de lithium. Le diphenylcuprate de lithium et les cuprates vinyliques donnent uniquement les produits correspondant à l'addition 1,4. Les cuprates vinyliques se comportent de la même manière qu'ils soient préparés à partir de l'organolithien correspondant (1f) ou par addition d'un diallylcuprate de lithium sur l'acétylène⁵ (1d et 1e). Signalons que des cuprates vinyliques ont déjà été additionnés sur des aldéhydes $\alpha\beta$ -éthyléniques.^{7,8}

L'acroléine elle-même donne moins de 20% de rendement par réaction avec le diphenylcuprate de lithium ou avec le cuprate vinylique 1e. Nous n'avons pu améliorer ce rendement par abaissement de température, dilution ou introduction du chlorure de triméthylsilyle avant l'organocuprate.¹

Influence de la nature du métal associé au cuivre

Nous avons montré que le diméthylcuprate de lithium, dans l'éther, réagit avec le méthyl-2 pentène-2 al pour donner un mélange 82/18 du produit d'addition 1, 4, 4a et du produit d'addition 1, 2 5a.¹ Nous avons étudié le comportement du méthyl-cuivre (dérivé du méthyllithium et du bromure de méthylmagnésium) et du diméthylcuprate de chloromagnésium du point de vue de leur réactivité et de leur aptitude à donner le produit d'addition 1, 2. Les résultats obtenus sont indiqués dans le Tableau 2.

Le bromure de méthylmagnésium en présence de sel de cuivre (qui donne l'addition 1,4 avec les cétones $\alpha\beta$ -éthyléniques) ne conduit, dans le cas des aldéhydes $\alpha\beta$ -éthyléniques, qu'au produit résultant de l'addition 1, 2. Dans l'éther, le méthyl-cuivre est moins réactif que le diméthylcuprate de lithium et donne une réaction plus sélective en produit d'addition 1,4. On peut remarquer que le méthylcuivre dérivant du magnésium est plus

Table 2. Réaction du méthylcuivre et des diméthylcuprates avec le méthyl-2 pentène-2 al. Rendements et rapports d'additions 1,4:1,2

Dérivé organométallique	Solvant	t°	Durée	Rdt% 1,4:1,2	
MeMgBr + 10% CuBr	Et ₂ O	-50°	1h	48 ^a	5/95
MeCu, LiI	Et ₂ O	0°	8h	65 ^a	93/7
MeCu, MgBr ₂	Et ₂ O	0°	3h	68.5 ^a	94/6
Me ₂ CuLi	Et ₂ O	-50°	1h	85 ^a	82/18 ^c
Me ₂ CuLi	Et ₂ O-THF	-50°	1h	55 ^a	40/60 ^c
Me ₂ Cu MgCl	THF	0°	1h	49 ^{b,d}	> 99/1

^aIsolé après silylation.

^bIsolé après hydrolyse.

^cRéf.¹

^dRendement non optimisé.

réactif que celui dérivant du lithien. Le diméthyl-cuprate préparé à partir du chlorure de méthylmagnésium dans le THF est moins réactif que le diméthylcuprate de lithium, mais ne donne pratiquement pas de produit d'addition 1,2, ce qui est inattendu et laisse espérer des réactivités intéressantes avec ce genre de cuprates.

Désilylation des éthers d'énols silylés

Alors que les éthers d'énols silylés 2 (R=Me ou nBu) s'hydrolysent en milieu acide en aldéhydes 8 correspondants, l'éther d'énol silylé 4a subit, dans les mêmes conditions, une dégradation en cétone 9a qui est obtenue avec un rendement d'environ 5% à côté de l'aldéhyde attendu 10a¹. Avec de l'éther d'énol silylé 4d nous ne décelons pas trace de cétone 9d, alors que l'hydrolyse acide de l'éther d'énol 4g conduit à 15% de cétone 9g. Cette réaction de dégradation n'a pas été étudiée plus avant mais nous avons cherché à l'éliminer et nous avons trouvé que la désilylation par le fluorure de potassium dans le méthanol⁹ conduit avec de bons rendements à l'aldéhyde 10g sans trace de cétone 9g.

Cette méthode de désilylation est également intéressante dans le cas des éthers d'énols silylés 2c et 4c car elle permet d'obtenir les aldéhydes 8c et 10c avec une bonne pureté, alors que l'hydrolyse acide conduit à des mélanges de produits.

Conclusion

Nous avons montré que les organocuprates aliphatiques secondaires donnent un mélange de produits

d'additions 1,2 et 1,4 alors que les organocuprates allyliques ou acétyléniques ne donnent que les produits d'addition 1,2. Par contre, les organocuprates homoallyliques, vinyliques et phényle donnent uniquement le produit d'addition 1,4. Nous avons également montré que les organocuprates de chloromagnésium, dans le THF, sont plus aptes à donner le produit d'addition 1,4 que les organocuprates de lithium. Nous étudions actuellement les propriétés de ces réactifs. Enfin, nous avons montré que la désilylation par le fluorure de potassium dans le méthanol permet d'obtenir les aldéhydes 10 avec d'excellents rendements, ce qui valorise cette réaction du point de vue synthétique.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées sur colonne de 10% de Carbowax 20 M ou de silicone SE 30. Les spectres IR ont été enregistrés sur spectrophotomètre Perkin-Elmer 157G. Les spectres IR des produits obtenus sont tous compatibles avec les structures de ces produits. Les spectres de RMN ¹H ont été enregistrés (solvant CCl₄, référence TMS) sur un appareil JEOL MH 100. Tous les nouveaux composés donnent des microanalyses satisfaisantes (C \pm 0.41%, H \pm 0.22%).

Les réactions sont effectuées sous azote avec un excès d'environ 20% de l'organocuprate ou de l'organocuvreux dans environ 4 ml d'éther (ou de THF) par mmole d'aldéhyde $\alpha\beta$ -éthylénique. La silylation est effectuée en ajoutant à -50° (et en laissant remonter la température) 2.9 équivalents de Me₃SiCl suivis de 3.2 équivalents de Et₃N puis de 1.3 équivalent de HMPT. On laisse la température s'élever jusqu'à 0° puis hydrolyse avec une solution de HCl à 4%, jusque vers pH 6. On lave avec NaHCO₃ saturé, puis NaCl saturé et sèche sur MgSO₄.

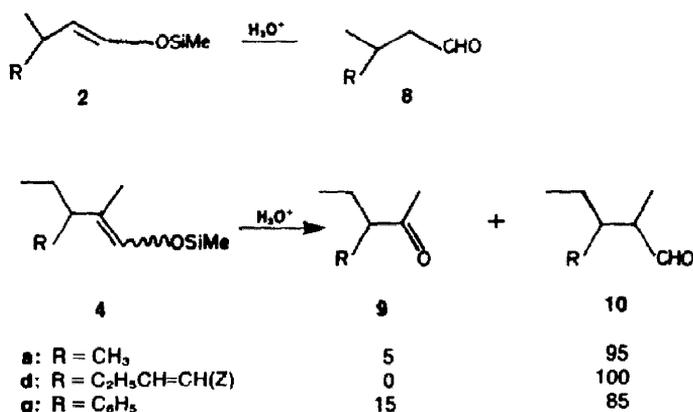


Schéma 2.

Action du di butyl-2 cuprate de lithium 1b sur le crotonaldéhyde

48 mmoles de *s*BuLi dans 40 ml d'hexane sont additionnés sous argon, à 45°, à 4.6 g (24 mmoles) de CuI dans 3 ml de Me₂S et 30 ml de Et₂O. Après 30 mn à -45°, on additionne, à -70°, 1.4 g (20 mmoles) de crotonaldéhyde et laisse 1 h 30. On isole 2.5 g (12.5 mmoles, 62.5%) d'un mélange 45/55 (Eb₁₀ = 63-64°) de diméthyl-3, 4 triméthylsilyloxy-1 hexène-1 2b (mélange Z/E = 50/50 de 2 diastéréoisomères: RMN: 4.10 et 4.15 (deux dd, J_{HH_{cin}} = 6 Hz), 4.62 et 4.66 (deux dd, J_{HH_{trans}} = 12 Hz), 5.90 (m, 0.45 H) et de méthyl-5 triméthylsilyloxy-4 heptène-2 3b [RMN: 3.70 (q, 0.55 H); 5.05 (m, 1.1 H)].

Action du di (méthyl-4 pentène-3 yl) cuprate de lithium 1c sur le crotonaldéhyde

1.75 g (25 mmoles) de crotonaldéhyde sont ajoutés à -75° à 30 mmoles de 1c dans 80 ml d'éther. Après 1 h à -70° on isole 5.5 g (24.3 mmoles, 95%) de diméthyl-3, 7 triméthylsilyloxy-1 octadiène 1, 6 2c: Eb_{0,1} = 61-68°; RMN (mélange E/Z = 90/10): 4.25 (dd, 0.1 H); 4.75 (dd, 0.9 H); 6.05 (d, 0.1 H) 6.10 (d, 0.9 H). Ce produit contient environ 10% d'impuretés non identifiées.

Action du di (méthyl-4 pentène-3 yl) cuprate de lithium 1c sur le méthyl-2 pentène-2 al

2.5 g (25.5 mmoles) de méthyl-2 pentène-2 al sont additionnés à -50° à 30 mmoles de 1c dans 80 ml d'éther. Après 1 h à -50° on isole 5.3 g (20.9 mmoles, 82%) d'éthyl-3 diméthyl-2, 7 triméthylsilyloxy-1 octadiène-1, 6 4c: Eb_{0,1} = 71-74°; RMN: 5.10 (t, 1 H), 5.95 (t, 1 H).

Action du diallylcuprate de lithium 6 sur l'hexène-2 al

26.4 mmoles d'allyllithium¹⁰ sont ajoutés à -40° à 2.5 g (13.2 mmoles) de CuI. On laisse sous agitation 0.5 h à -45° et ajoute 1 g (10 mmoles) d'hexenal. Après 1 h à -45°, on isole 1.7 g (8 mmoles, 80%) de triméthylsilyloxy-4 nonadiène-1, 5 7, Eb_{0,5} = 57-60° RMN: 4.05 (q, 1 H).

Action du di (butène-1 yl) cuprate de lithium (Z) 1d sur le méthyl-2 pentène-2 al

3 g (30.6 mmoles) de méthyl-2 pentène-2 al sont additionnés à -50° à 36 mmoles de cuprate 1d.¹¹ Après 1 h à -45° on isole 5.7 g (25.2 mmoles, 82%) d'éthyl-3 méthyl-2 triméthylsilyloxy-1 heptadiène-1, 4 (4Z) 4d, Eb₁ = 70°, RMN: 5.3 (m, 2 H), 6.05 (s, 1 H). La stéréochimie de la double liaison portant le groupement Me₃SiO n'a pas été déterminée.

Action du di (hexène-1 yl) cuprate de lithium (Z) 1e sur l'acroléine

A 36 mmoles de cuprate 1e,¹¹ on additionne à -30°, 11 ml de Me₃SiCl, 13.7 ml de Et₃N puis 7 ml de HMPT. On ajoute ensuite, en 15 mn, 2 ml (30 mmoles) d'acroléine distillée dilués dans 10 ml d'éther. On hydrolyse avec HCl 4% et distille 1, 1 g (5.2 mmoles), 17% de triméthylsilyloxy-1 nonadiène-1, 4 (4Z, 1E); Eb₁₄ = 105-107° RMN: 4.85 (d.t, 1 H, J_{HH} = 12 Hz), 5.30 (m, 2 H), 6.10 (d, 1 H).

Action du di (hexène-1 yl) cuprate de lithium (Z) 1e sur le crotonaldéhyde

2.1 g (30 mmoles) de crotonaldéhyde sont ajoutés à 36 mmoles de 1e¹¹ à -45°. Après 30 mn à cette température, on isole 5.2 g (23 mmoles, 77%) de méthyl-3 triméthylsilyloxy-1 nonadiène-1 4 (4Z, 1E) 2e Eb₁₃ = 95-105°; RMN: 4.80 (dd, 1 H, J_{HH} = 12 Hz), 6.20 (m, 2 H), 6.10 (d, 1 H).

Action du di (méthyl-2 propène-1 yl) cuprate de lithium 1f sur le méthyl-2 pentène-2 al

3 g (30.6 mmoles) de méthyl-2 pentène-2 al sont ajoutés à -45° à 36 mmoles de cuprate 1f (obtenu par addition à -30° de 72 mmoles de (CH₂)₂CH=CHLi à 36 mmoles de CuI). Après 1 h à -45° on isole 5.6 g (24.8 mmoles, 81%) de diméthyl-2, 5 éthyl-3 triméthylsilyloxy-1 hexadiène-1, 4 4f, Eb₁₅ = 78-80°; RMN: 5.10 (d, 1 H), 6.05 (s, 1 H).

Action du diphenylcuprate de lithium 1g sur l'acroléine

2 ml (30 mmoles) d'acroléine distillée sont ajoutés à -75° à 36 mmoles de cuprate 1g. Après 30 mn à -70° on isole 2.5 g d'un mélange 50/50 de biphenyle et de phényl-3 triméthylsilyloxy-1

propène 1 (E) Eb₁₃ = 98-116°; Eb₁₅ = 119-121°; RMN: 5.15 (d, t, 0.85 H, J_{HH} = 12 Hz), 6.15 (d, 1 H) souillé de 15% de l'isomère (Z): [RMN: 4.75 (d, t, 0.15 H, J_{HH} = 6.5 Hz)]. L'introduction du mélange Me₃SiCl-Et₃N avant l'acroléine donne un rendement plus faible en éther d'énol silylé.

Action du diphenylcuprate de lithium 1g sur le crotonaldéhyde

1.4 g (20 mmoles) de crotonaldéhyde sont ajoutés à -50° à 24 mmoles de cuprate 1g. Après 1 h à -30° on isole 3.7 g (souillés d'environ 20% de diphenyle soit environ 66%) de phényl-3 triméthylsilyloxy-1 butène-1 2g (mélange E + Z); Eb₁₇ = 110-119°; RMN: 5.10 (dd, 0.85 H, J_{HH} = 12 Hz), 4.60 (dd, 0.15 H, J_{HH} = 6 Hz), 6.10 (d, 0.85 H, J_{HH} = 12 Hz), 6.05 (d, 0.15 H, J_{HH} = 6 Hz).

Action du diphenylcuprate de lithium 1g sur le méthyl-2 pentène-2 al

2 g (20.4 mmoles) de méthyl-2 pentène-2 al sont ajoutés à -30° à 24 mmoles de cuprate 1g. Après 1 h à -20° on isole 4.5 g (souillés d'environ 20% de diphenyle, soit environ 71%) de méthyl-2 phényl-3 triméthylsilyloxy-1 pentène-1 4g (de stéréochimie non déterminée); Eb_{0,1} = 82-92°; RMN: 6.20 (s, 1 H).

Action du triphényléthynyl cuprate de dilithium 1h sur le crotonaldéhyde

0.7 g (10 mmoles) de crotonaldéhyde sont ajoutés à 25° à 30 mmoles de cuprate 1h.⁴ Après 30 mn à 25° on isole 2 g (7, 9 mmoles, 79%) de méthyl-1 phényl-5 triméthylsilyloxy-3 pentène-1 yne-4 3h: Eb_{0,1} = 90-93°; RMN: 5.05 (d, 1 H), 6.70 (m, 2 H).

Action du di (hexyne-1 yl) cuprate de lithium 1i sur le méthyl-2 pentène-2 al

50 ml de MeLi dans 25 ml d'éther sont additionnés, à 0°, à 4.1 g (50 mmoles) d'hexyne-1 dans 40 ml de THF. On ajoute, à -15°, 4.8 g (25 mmoles) de CuI. Tout se solubilise et le test de Gilman est négatif. A 5° on ajoute 2 g (20.4 moles) de méthyl-2 pentène-2 al. Il se forme un précipité jaune. Après 3 h à 20° on hydrolyse avec une solution saturée de NH₄Cl. On filtre, extrait à l'éther et distille. La distillation donne 2 g (11.9 mmoles, 58%) de méthyl-4 undécène-3 yne-6 ol-5; Eb₁₂ = 125-130°; n_D²⁰ = 1.4712; RMN: 4.60 (s, 1 H), 5.50 (t, 1 H).

Addition des dérivés organocuvreux sur le méthyl-2 pentène-2 al

Bromure de méthylmagnésium en présence de CuBr. A un mélange de 3 g (30.6 mmoles) de méthyl-2 pentène-2 al et 500 mg (3.5 mmoles) de CuBr, on ajoute, à -50°, en 1 h, 30.2 mmoles de MeMgBr. Après silylation, on obtient 2.7 g (14.5 mmoles, 48%) de méthyl-3 triméthylsilyloxy-2 hexène-3 5a [Eb₁₂: 52-56°; Eb₁₂: 52.5-56°; RMN: 4.10 (q, 1 H); 5.25 (t, 1 H) contaminé d'environ 5% de diméthyl-2, 3 triméthylsilyloxy-1 pentène-1 4a (RMN: 6.0, s).

Méthylcuvre (à partir du méthyllithium). 36 mmoles de MeLi sont ajoutées à 6.85 g (36 mmoles) de CuI dans 50 ml d'éther. A -5° on ajoute 3 g (30.6 mmoles) d'aldéhyde et laisse à 0° pendant 8 h. On isole 3.7 g (19.9 mmoles, 65%) d'un mélange 93/7 de 4a et 5a (Eb₁₂ = 55-60°).

Méthylcuvre (à partir du bromure de méthylmagnésium) 36 mmoles de MeMgBr sont ajoutés à 6.85 g (36 mmoles) de Cu dans 50 ml d'éther A -5° on ajoute 3 g (30.6 mmoles) d'aldéhyde et laisse à 0° pendant 3 h. On isole 3.9 g (21 mmoles, 68.5%) d'un mélange 94/6 de 4a et 5a (Eb₁₂ = 54-60°).

Diméthylcuprate de chloromagnésium. 72 mmoles de MeMgCl dans 30 ml de THF sont additionnés à 5.2 g (36 mmoles) de CuBr dans 50 ml de THF. Après avoir vérifié que le test de Gilman³ est négatif on ajoute, à -5°, 3 g (30.6 mmoles) de méthyl-2 pentène-2 al. On laisse 1 h à 0° puis hydrolyse avec NH₄Cl saturé. O extrait à l'éther, lave (sol.sat.de HNaCO₃ puis de NaCl) et sèche sur MgSO₄. On distille (Eb₂₇ = 45-51°) 1.7 g (14.9 mmoles, 49% de diméthyl-1, 2 pentanal 10a contenant environ 15% de méthyl-pentanone 9a. Moins de 0.5% de méthyl-3 hexène-3 ol-2 sont décelés par CPV.

Désilylation des éthers d'énols silylés 2 et 4

Méthode A. 20 mmoles d'éther d'énol silylé sont dissous dans 30 ml de THF. On ajoute une solution de 1 g d'acide oxalique dans 30 ml d'eau et laisse 1 h sous agitation.

Méthode B. 10 mmoles d'éther d'énol silylé sont additionnés à une solution de 1 g de KF dans 20 ml de méthanol. Après 30 mn sous agitation, le méthanol est éliminé sous vide. On ajoute de l'eau et extrait à l'éther.

Diméthyl-3, 7 octène-6 al 8c. Par la méthode B, à partir de 15 mmoles d'éther d'énol 2e on obtient 1,9 g (13,3 mmoles, 89%) d'aldéhyde 8c, $E_{b_{12}} = 81-84^\circ$; $E_{b_{13}} = 106-108^\circ$; $n_D^{20} = 1.4472$; RMN: 0.95 (d, 3 H), 1.60 (s, 3 H), 1.70 (s, 3 H), 5.10 (t, 1 H) 9.70 (t, 1 H). Pureté CPV: 85%.

Diméthyl-2, 7 éthyl-3 octène-6 al 10c. Par la méthode B, à partir de 11,8 mmoles d'éther d'énol 4e on obtient 1,85 g (10,2 mmoles, 86%) d'aldéhyde 10c, $E_{b_{11}} = 47-51^\circ$; $n_D^{20} = 1.4540$; RMN: 0.95 (t, 3 H), 1.0 (t, 3 H); 1.60 (s, 3 H), 1.70 (s, 3 H), 5.05 (m, 1 H), 9.60 (s, 1 H). Pureté CPV 85%. Une impureté (5%) a le temps de rétention du diméthyl-2, 7 décadiène-2, 7 ol-6. Par la méthode A, à partir de l'éther d'énol 4e on obtient un mélange de produits dont seul l'aldéhyde 10c et la cétone 9c ont été identifiés.

Ethyl-3 méthyl-2 heptène-4 al (Z) 10d. Par la méthode A, on obtient, à partir de 20 mmoles d'éther d'énol 4d, 2,4 g (15,6 mmoles, 78%) de 10d, $E_{b_{12}} = 80-90^\circ$; $E_{b_{0,01}} = 41^\circ$; RMN: 5.20 (1 H, dd), 5.60 (1 H, dt), 9.70 (deux d, 1 H).

Méthyl-3 nonène-4 al (Z) 8e. Par la méthode A, on obtient, à partir de 20 mmoles d'éther d'énol 2e, 2,7 g (17,5 mmoles, 88%) de 8e, $E_{b_{13}} = 75-80^\circ$; $n_D^{20} = 1.4458$; RMN: 5.25 (m, 2 H), 9.60 (t, 1 H).

Diméthyl-2, 5 éthyl-3 hexène-4 al 10f. Par la méthode A, on obtient, à partir de 20 mmoles d'éther d'énol 4f, 2 g (12,8 mmoles, 64%) de 10f, $E_{b_{0,05}} = 28^\circ$; $n_D^{20} = 1.4460$; RMN: 1.65 (s, 3 H), 1.75 (s, 3 H), 4,9 (m, 1 H), 9,5 (deux d, 1 H).

Phényl-3 butanal 8g. Par la méthode A, à partir de 2,9 g d'éther d'énol 2g (contenant environ 20% de biphényle, soit environ 10,4 mmoles en 2g) on obtient, après passage sur une colonne de Kieselgel 60 (éluant pentane pour éluer le biphényle, puis pentane-éther) 1,3 g (8,8 mmoles, 84%) de 8g, $E_{b_{0,1}} = 64^\circ$; $E_{b_{14}} = 92-93^\circ$; $n_D^{20} = 1.5140$; $n_D^{30} = 1.5106$; RMN: 1.25 (d, 3 H), 3.30 (sext. 1 H), 9.50 (t, 1 H).

Méthyl-2 Phényl-3 pentanal 10g. Par la méthode B, à partir de 3 g d'éther d'énol 4g (contenant environ 20% de biphényle, soit

environ 10 mmoles en 4g) on obtient, après passage sur une colonne de Kieselgel 60, 1,2 g (7,3 mmoles, 73%) de 10g, $E_{b_{0,1}} = 67-70^\circ$; RMN: 0.75 (t, 3 H), 1.05 (d, 3 H), 1.70 (q, 2 H), 2.60 (m, 2 H), 7.15 (m, 5 H), 9.45 (d, 0,5 H) et 9.55 (d, 0,5 H) correspondant aux deux diastereoisomères.

Par la méthode A, à partir de 3 g d'éther d'énol 4g, on obtient 1,75 g ($E_{b_{0,1}} = 61,5-68^\circ$) d'un mélange de biphényle (20%) de 10g et de phényl-3 pentanone-2 9g (15%), RMN: 1.90(s), 3.40(t).

Remerciements—Les auteurs remercient le Centre National de la Recherche Scientifique pour son aide financière (ERA 825) et la Société ORIL pour un don généreux d'hexène-2 al et de méthyl-2 pentène-2 al.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹C. Chuit, J. P. Foulon et J. F. Normant, *Tetrahedron* **36**, 2305 (1980).
- ²H. O. House et J. M. Wilkins, *J. Org. Chem.* **43**, 2443 (1978).
- ³H. O. House et W. F. Fischer, *J. Org. Chem.*, **34**, 3615 (1969).
- ⁴G. M. Whitesides, W. F. Fischer, J. San Filippo, R. W. Bashe et H. O. House, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4871 (1969).
- ⁵H. Gilman et F. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 2002 (1925).
- ⁶A. Alexakis, J. F. Normant et J. Villieras, *Tetrahedron Letters* **3461** (1976).
- ⁷B. M. Trost, J. M. Timko et J. L. Stanton, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **436** (1978).
- ⁸A. Alexakis, G. Cahiez et J. F. Normant, *Tetrahedron*, **36**, 1961 (1980).
- ⁹I. Matsuda, S. Murata et Y. Izumi, *J. Org. Chem.* **45**, 237 (1980).
- ¹⁰D. Seyferth et M. A. Weiner, *Organic Syntheses*, Wiley, New York, Vol IV, 452 (1973).
- ¹¹A. Alexakis, G. Cahiez et J. F. Normant, *J. Organomet. Chem.* **177**, 293 (1979).
- ¹²T. Mukaiyama, K. Banno et K. Narasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7503 (1974).
- ¹³A. Skita, *Chem. Ber.* **42**, 1627 (1909).
- ¹⁴R. Adam et J. D. Garber, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 522 (1949).