

SYNTHÈSE STÉRÉOSÉLECTIVE DE DIÈNES CONJUGUÉS À PARTIR D'ALCOOLS α -ALLÉNIQUES*

DARIOUCHE DJAHANBINI**¹, BERNARD CAZES et JACQUES GORE

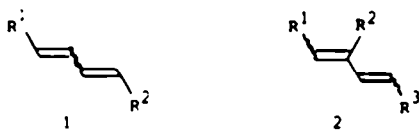
Laboratoire de Chimie Organique 1, ERA 611 du CNRS, Université Claude Bernard
Lyon I, Bâtiment 308, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne
Cédex, France.

(Received in France 9 April 1984)

Résumé - La réaction d'un organomagnésien sur un phosphate α -allénique conduit exclusivement dans tous les cas étudiés à des diènes-1,3. Une forte stéréosélectivité est observée lors de la formation des deux doubles liaisons : en particulier, l'attaque de l'organométallique se fait préférentiellement en trans d'un groupe porté par le carbone allénique terminal. Dans le cas des esters d'alcools secondaires, les facteurs gouvernant la stéréochimie de l'autre double liaison sont difficiles à déterminer. La configuration Z apparaît alors favorisée lors de la réaction phosphate + RMgX alors que la configuration E est majoritaire lors de la réaction acétate + R₂CuLi.

Abstract - The reaction of a Grignard reagent with an α -allenic phosphate leads exclusively in every studied case to 1,3-dienes. An high stereoselectivity is observed for the formation of both double bonds ; particularly, the organometallic species attacks preferentially in a trans direction from a groupe located on the terminal allenic carbon. In the case of the esters of secondary alcohols, it is more difficult to determine the factors which govern the stereochemistry of the other double bond. The Z configuration is then favored in the reaction phosphate + RMgX but the E configuration is predominant in the reaction acetate + R₂CuLi.

Beaucoup de travaux récents ont été consacrés à la synthèse de diènes-1,3 et ils ont rendu particulièrement accessibles, par des méthodes le plus souvent très stéréosélectives les butadiènes-1,3 "linéaires" de type 1 (1). Peu de ces méthodes par contre permettent d'obtenir des diènes "branchés" de type 2 (2,8).



Potentiellement, les dérivés d'alcools α -alléniques constituent des précurseurs valables de ces diènes 2 ; on peut en effet concevoir que la réaction de certains organométalliques sur ces composés puisse se faire régiosélectivement selon un processus de type S_N2' (schéma 1). Cette approche apparaît d'autant

plus prometteuse que ces alcools α -alléniques sont maintenant accessibles par diverses méthodes relativement aisées à mettre en oeuvre (3).

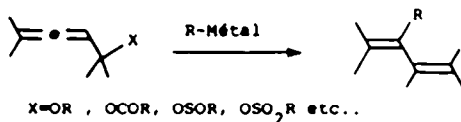


Schéma 1

Quelques travaux ponctuels, portant le plus souvent sur le squelette le plus simple (dérivés du butadiène-2,3 ol-1) ont déjà montré que cette réaction était possible. Ainsi, il a été décrit dès 1933 (4) que la réaction d'un organomagnésien sur un chlorure α -allénique conduisait avec un faible rendement (20%) à un alkyl-2 butadiène-1,3. L'intérêt de cette réaction est de plus limité par la modicité (~50%) des rendements de la transformation des alcools en halogénures

* Publication préliminaire : Tetrahedron Letters, 1984, 25, 203.

** Ce travail constitue une partie du doctorat de spécialité de D. DJAHANBINI

α -alléniques et par la relative instabilité de ces derniers (5). Plus intéressante de ce point de vue, la réaction d'un organomagnésien sur l'alcool lui-même (6) ou sur son éther triméthylsilylé (7) ont conduit au même type de diène : les résultats décrits ne concernent toutefois que le butadiène-2,3 ol-1 et un magnésien allylique ou homoallylique.

L'étude la plus systématique en ce domaine a été réalisée par VERMEER et coll. qui ont montré que la réaction d'un organocuvreux ($\text{RMgX-CuBr}_2\text{Li}$) sur le sulfinate de divers alcools α -alléniques conduisait spécifiquement à des diènes conjugués avec de bons rendements (8). Cette étude ne comportait malgré tout aucun squelette pouvant donner lieu à isomérisation.

Enfin, il faut souligner que les diènes-1,3 substitués en 2 et 3 par le même groupe alkyle peuvent être obtenus par double réaction d'un organométallique sur un sulfonate du butyne diol-1,4 (8) ou sur le dibromure correspondant (9) (schéma 2).

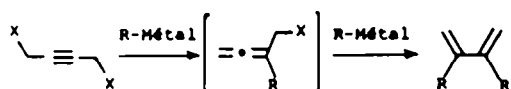


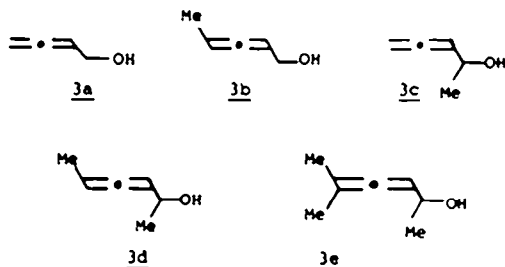
Schéma 2

Ce mémoire sera principalement consacré à nos résultats concernant la réaction des organomagnésiens sur les phosphates d'alcools α -alléniques. Nous verrons que la réaction est, dans tous les cas étudiés, régiospécifique et qu'elle conduit aux diènes conjugués avec de bons rendements. L'étude de la stéréosélectivité de la formation de chacune des doubles liaisons nous amènera à considérer d'autres réactions en faisant varier la nature de l'organométallique et/ou celle du groupe partant.

1) Préparation des substrats de départ.

L'étude a été menée sur les esters dérivés de cinq alcools dont les squelettes ont été choisis pour répondre à divers problèmes : généralité de la réaction (3a), stéréochimie de la formation de l'une (3b) ou de l'autre double liaison (3c) ou simultanément des deux (3d). Enfin, l'alcool 3e, tout en complétant l'étude de la stéréochimie menée sur 3c, permettait de juger de l'influence sur ce type de réaction de l'encombrement du

carbone central allénique.



Les alcools 3b-e ont été préparés avec de bons rendements en utilisant la méthode de LANDOR et coll. (10) (schéma 3).

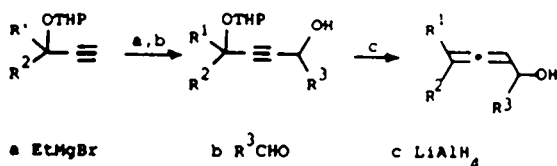


Schéma 3

Le butadiène-2,3 ol-1 3a a été synthétisé pour sa part en utilisant le chloro-4 butyne-2 ol-1 comme composé de départ (11).

Les phosphates correspondants 4a-e ont été obtenus par réaction du chlorophosphate d'éthyle sur l'alcool 3 dans le chlorure de méthylène à température ambiante (12). Ils sont assez stables pour pouvoir être, sans difficultés, purifiés par distillation ou chromatographies (voir partie expérimentale).

Le choix de ce groupement phosphate comme nucléofuge a été primitivement fait pour pouvoir utiliser les magnésiens comme organométalliques afin de rendre la méthode particulièrement aisée à mettre en oeuvre. Il était en effet connu que la réaction du bromure de phénylmagnésium sur divers phosphates allyliques au reflux de l'éther conduisait à une substitution, s'effectuant dans les cas décrits sans réarrangement allylique (13). La même constatation sur la régiosélectivité avait été faite par J. NORMANT et coll. malgré l'utilisation de 5% de bromure cuivreux ; par contre, la réaction menée sur l'alcool propargylique produisait très majoritairement un allène (14). Le premier problème posé dans le cas présent (phosphates α -alléniques + RMgX) avait donc trait à la régiosélectivité de la substitution.

2) Réaction des organomagnésiens sur les phosphates 4a et 4b.

Divers organomagnésiens ont été opposés aux phosphates 4a et 4b, dans le THF et à température

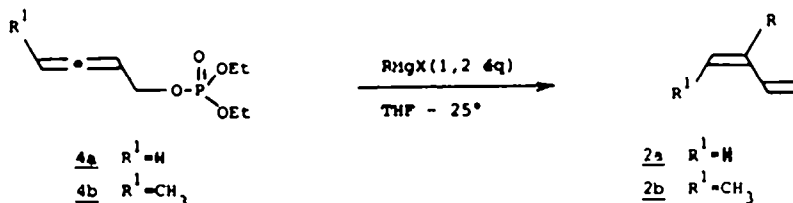
ambiante, en suivant l'avancement de la réaction par CCM (disparition du phosphate). Les résultats de ces diverses réactions sont consignés dans le tableau 1. On peut constater que :

- la réaction est régiospécifique et elle conduit dans tous les cas au seul diène-1,3 2 obtenu avec de bons rendements. Aucune trace de composé allénique correspondant à une attaque "directe" du métallique n'a pu être mise en évidence, le seul sous produit de la réaction étant l'hydrocarbure de duplication (R-R) de l'organomagnésien qui complique dans plusieurs cas la purification du diène.
- la réaction apparaît relativement générale puisqu'elle est réalisable avec des magnésiens saturés primaires et secondaires, aromatiques, éthyléniques, etc..

- la réaction ne s'effectue pas avec les organolithiens : l'utilisation dans le cas de 4a du phényllithium ou du n-heptyllithium n'a conduit qu'à des polymères.

- la réaction est hautement stéréosélective dans le cas de 4b et elle conduit pour plus de 97% au diène dans lequel le groupe entrant et le méthyle sont trans, quel que soit l'organomagnésien utilisé. La structure du composé majoritaire a été clairement démontrée par des expériences d'effet Overhauser (NOE) différentiel (15) réalisées à 250 MHz sur le diène 2b1 : l'irradiation du méthylène allylique n'exerce un effet que sur les signaux des protons H_A et H_D tandis que celle du méthyle allylique ne laisse subsister que les signaux correspondant à H_A et H_B.

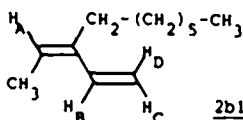
Tableau 1



Phosphate	Diènes obtenus (Rdt [*])		
<u>4a</u>			
	<u>2a1</u> (80%)	<u>2a2</u> (48%)	
	<u>2a3</u> (60%)	<u>2a4</u> (68%)	<u>2a5</u> (65%)
<u>2a6</u> (myrcène) (75%)	<u>2a7</u> (β-farnésène) (70%)		
<u>4b</u> ^{**}			
	<u>2b1Z</u> (66%)	<u>2b2E</u> (50%)	
	<u>2b3Z</u> (62%)	<u>2b4E</u> (75%)	<u>2b5E</u> (60%)

* basé sur des quantités de produits récupérés par chromatographie sur colonne, les réactions étant effectuées sur $2 \cdot 10^{-3}$ mole. L'analyse par CPV fait apparaître la présence de quelques % de l'hydrocarbure de duplication R-R.

** Seul l'isomère majoritaire (> 97%) a été représenté dans ce cas.



La nature diénique conjuguée de l'isomère E minoritaire (~ 3%) a pu être montrée par une expérience de couplage CPV (colonne capillaire) - infrarouge (transformée de Fourier) (16). Le spectre montre en effet la présence de bandes à 1612, 980 et 895 cm⁻¹ analogues à celles observées pour l'isomère Z (1597, 988, 903 et 818 cm⁻¹). Compte tenu du voisinage des temps de rétention, nous avons attribué la configuration E à l'isomère minoritaire bien que sa faible quantité interdise une détermination plus précise de sa structure.

Par analogie, la même configuration a été attribuée aux autres diènes obtenus à partir du phosphate 4b ; dans tous les cas, la CPV analytique révèle la présence de traces (~ 3%) d'un autre composé auquel la structure cis entre le méthyle et le groupe entrant a été attribuée.

La haute sélectivité observée peut être aisément expliquée par l'attaque préférentielle de l'organomagnésien dans le demi-espace le plus dégagé (schéma 4).

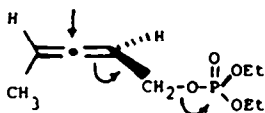


Schéma 4

3) Réaction de divers organométalliques sur les phosphates 4c, 4d et 4e.

Les résultats sont consignés dans le tableau 2. Ils concernent tout d'abord la réaction du bromure de n-heptylmagnésium sur les phosphates 4c,d,e, puis sur ces mêmes substrats celle de l'organocuprate et de l'organocuvreux correspondants afin de déterminer l'influence de la nature de l'organométallique sur la stéréochimie de la réaction. Le tableau 2 contient aussi, à titre de comparaison les résultats de la réaction de ces deux derniers organométalliques sur les substrats 4a et 4b.

- Quels que soient ce substrat et la nature de l'organométallique, la réaction conduit exclusivement aux diènes-1,3, et ceci même dans le cas où le carbone central allénique est fortement encombré (4e). En règle générale, les meilleurs rendements sont observés lors de la réaction de l'organomagnésien, ce qui fait de cette réaction,

compte tenu de l'accessibilité de l'organométallique, une excellente méthode de synthèse des diènes conjugués.

- Dans le cas de 4b, la stéréosélectivité est peu influencée par la nature de l'organométallique et on observe dans les trois réactions la même forte prédominance de l'isomère de configuration Z.

- Les cas de 4c et 4e montrent aussi que la formation de l'autre double liaison est stéréosélective. Bien que moins marquée que précédemment, cette stéréosélectivité est cette fois en faveur de la configuration Z pour cette double liaison et elle est notablement influencée par la nature de l'organométallique d'une part, et par la substitution du carbone terminal allénique d'autre part.

Là encore, les configurations respectives des deux isomères obtenus à partir de 4c ont pu être clairement démontrées par :

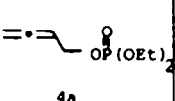

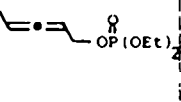
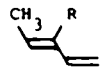
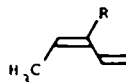
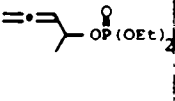
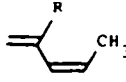
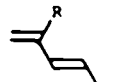
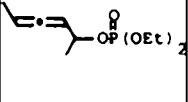
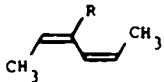
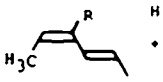
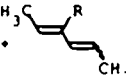
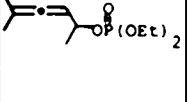
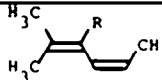
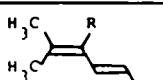
* leur spectre infrarouge obtenus par une expérience de couplage CPV-IR. Les deux isomères présentent une bande à 895 cm⁻¹ correspondant au groupement méthylène ; l'isomère majoritaire possède une bande à 765 cm⁻¹ (double liaison Z) alors que l'isomère minoritaire en possède une à 984 cm⁻¹ (double liaison E).

* Le spectre RMN à 360 MHz qui montre une constante de couplage entre les deux hydrogènes vinyliques de 11,5 Hz pour l'isomère majoritaire et de 15,5 Hz pour l'isomère minoritaire. Bien que ces déterminations aient été effectuées sur les mélanges des deux isomères, il convient de signaler que leur séparation est possible par une chromatographie soignée sur colonne de silice (voir partie expérimentale). Dans le cas du mélange de diènes obtenus à partir du phosphate 4e, les déterminations de structure des deux isomères a pu être effectuée à l'aide des constantes de couplage des deux hydrogènes vinyliques obtenus cette fois à partir du spectre RMN à 60 MHz, beaucoup plus simple que dans le cas précédent.

- On pouvait en conséquence escompter une assez forte stéréosélectivité en faveur du diène ZZ dans le cas de la réaction des organométalliques

Tableau 2

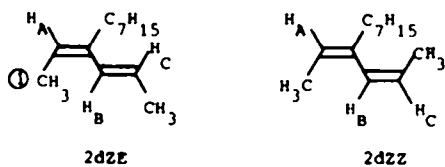
R = nC₇H₁₅

Phosphate de départ	Organométallique utilisé	Diènes obtenus	Rdt ** global		
 <u>4a</u>	RMgBr RCu - MgBr ₂ - LiBr* R ₂ CuLi	 <u>2a</u>	80% 76% 62%		
 <u>4b</u>	RMgBr RCu - MgBr ₂ - LiBr* R ₂ CuLi	 <u>2b1E</u> 3% 2% 2%	 <u>2b1Z</u> 97% 98% 98%	69% 66% 56%	
 <u>4c</u>	RMgBr RCu - MgBr ₂ - LiBr* R ₂ CuLi	 <u>2cZ</u> 74% 85% 70%	 <u>2cE</u> 26% 15% 30%	65% 61% 57%	
 <u>4d</u>	RMgBr RCu - MgBr ₂ - LiBr* R ₂ CuLi	 <u>2dZZ</u> 54% 50% 47%	 <u>2dZE</u> 34% 42% 48%	 <u>2dE?</u> 12% 8% 5%	70% 71% 76%
 <u>4e</u>	RMgBr RCu - MgBr ₂ - LiBr* R ₂ CuLi	 <u>2eZ</u> 82% 83% 44%	 <u>2eE</u> 18% 17% 56%	44% 54% 50%	

* l'organocuvreux a été préparé par réaction d'un équivalent molaire de CuBr₂Li à une solution du magnésien dans le THF selon (17).

** Le rendement global correspond à la quantité de mélanges de diènes isolés par chromatographie sur colonne. Les pourcentages relatifs des diènes ont été déterminés par CPV analytique sur colonne capillaire (OV 101, 25m).

sur le phosphate 4d. Les résultats du tableau 2 montrent qu'il n'en est rien : deux diènes 2dZZ et 2dZE sont obtenus en quantités pratiquement égales. Ils sont accompagnés d'un troisième isomère très minoritaire dont la configuration de la deuxième double liaison est indéterminée. Là encore, l'attribution des structures des deux isomères prépondérants a pu être effectuée par l'utilisation conjointe de la RMN à haut champ et du couplage CPV-IR.



La configuration de la double liaison disubstituée a été attribuée à l'aide des bandes respectives à 964 cm^{-1} (trans) et 733 cm^{-1} (cis) en infrarouge confirmée par les constantes de couplage entre hydrogènes vinyliques H_B et H_C de $16,2\text{ Hz}$ d'une part, de $11,5\text{ Hz}$ d'autre part. La configuration de la double liaison trisubstituée, représentée en IR par une bande à 825 cm^{-1} a pu être attribuée à l'aide, de nouveau, d'expériences d'effet NOE différentiel :

- l'irradiation du méthyle ① de 2dZE provoque une exaltation du signal de H_B ,
- celle du méthylène allylique de 2dZZ exerce un effet simultané sur H_A et sur H_B . Ce dernier effet montre aussi que la conformation de ce

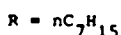
diène n'est vraisemblablement plus plane, ce qui s'explique aisément si l'on considère les fortes interactions méthyle/méthyle ou méthyle/heptyle auxquelles seraient soumises les conformations planes s-cis et s-trans.

4) Réaction d'un cuivreux et d'un cuprate sur les acétates des alcools 3c, 3d et 3e.

La réaction des cuivreux et cuprates sur les acétates d'alcools allyliques est connue pour conduire à une substitution s'accompagnant d'une transposition allylique ; menée sur un alcool secondaire, elle se révèle hautement stéréosélective et conduit préférentiellement à la double liaison de configuration E(18). A titre de comparaison, nous avons réalisé ce même type de réaction sur les acétates

α -alléniques 5c, 5d et 5e. Les résultats sont contenus dans le tableau 3. On peut constater sur l'exemple de 5d que l'attaque de l'organométallique se fait toujours presque exclusivement en trans du groupement méthyle porté par le carbone terminal. La stéréosélectivité de formation de l'autre double liaison est par contre moins marquée mais elle est toujours en faveur de la configuration E, ce qui peut s'expliquer par la préférence d'un état de transition de type i par rapport à son "isomère" ii, indifféremment d'ailleurs du sens d'entrée syn ou anti de l'organométallique.

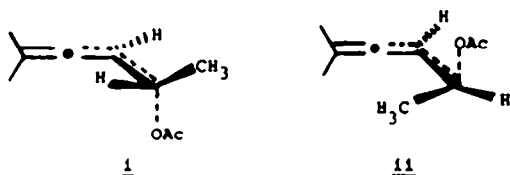
Tableau 3



Acétate de départ	Organométalliques	diènes*** obtenus		Rdt**	
 <u>5c</u>	R_2CuLi	<u>2cZ</u> 40%	<u>2cE</u> 60%	54%	
 <u>5d</u>	$RCu - MgBr_2 - LiBr^*$	<u>2dZZ</u> 48%	<u>2dZE</u> 51%	<u>2dE?</u> 1%	76%
	R_2CuLi	26%	68%	6%	68%
 <u>5e</u>	$RCu - MgBr_2 - LiBr^*$	<u>2eZ</u> 37%	<u>2eE</u> 63%	60%	
	R_2CuLi	33%	67%	49%	

* et ** voir notes du tableau 2.

*** Toutes ces réactions conduisent à des mélanges de diènes et de tétradécane en proportions voisines de 1/1.



Par contre, la raison de la préférence nette de l'isomère Z dans le cas des phosphates paraît difficile à expliquer compte tenu en particulier de l'absence totale d'informations concernant la stéréochimie de la réaction des organométalliques avec les phosphates allyliques.

Remerciements.

Les déterminations précises des structures des diènes a été rendue possible par l'obligeance de MM.F.GOBERT (NOE) et J.P.VELLERET (IR) de la Société Rhône-Poulenc (Centre de Recherches de St-Fons). Nous les remercions vivement ainsi que M.CHABARDES qui nous a fourni un échantillon du précurseur du bromure utilisé dans la synthèse du β -farnésène.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Toutes les réactions sont effectuées sous azote ou argon avec des solvants anhydres : THF (distillé sur Na/Benzophénone), éther (distillé sur CaH_2), CH_2Cl_2 (distillé sur CaH_2).

Les spectres IR ont été obtenus sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 298 (film sur pastilles NaCl, bandes d'absorption en cm^{-1}). Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés sur des appareils Varian EM 360 (60 MHz), Brücker WP 80, WH 250 et WH 360 avec le tétraméthylsilane ou l'hexaméthylidisilane (pour les spectres à 250 et 360 MHz) comme références internes.

Dans les données de RMN, les lettres m,s,d,t, q,dd, etc... signifient respectivement multiplet, singulet, doublet, triplet, quadruplet, doublet de doublet, etc... Les spectres de masse (m/e,abondance %) ont été enregistrés sur un appareil Varian MAT-CH5 (énergie d'ionisation : 70eV).

Les chromatographies en phase vapeur ont été réalisées sur un appareil GIRDEL-DELSI (ionisation Flamme, colonne capillaire, 25m, OV101).

Les "Flash chromatographies" ont été effectuées selon (19) et les séparations par HPLC sur un appareil Waters (pompe 6000A, détection réfractométrique).

Alcools α -alléniques 3a-e.

Tous étaient auparavant connus. Excepté l'alcool 3a, ils ont tous été préparés par la méthode de LANDOR (voir texte, schéma 3, Rdt 60-81%, (10)).

3a Rdt 60% $E_{45} = 61^\circ\text{C}$ Litt : $E_{45} = 68-69^\circ$ (11)

3b Rdt 66% $E_{20} = 42-46^\circ$ (20)

3c Rdt 70% $E_{20} = 40-42^\circ$ Litt : $E_{61} = 68-69^\circ$ (21)

3d Rdt 75% $E_{10} = 56^\circ$ Litt : $E_{12} = 58^\circ$ (21)

3e Rdt 81% Chromatographié sur alumine (Grad III)
 $E_{20} = 54-55^\circ$ Litt : $E_5 = 46-47^\circ$ (20)

A titre d'exemple, nous donnons les caractéristiques spectrales du butadiène-2,3 ol 3a :

IR : 3300(OH), 1950(VC=C), 1010(VC-O), 845($\delta\text{C-H}$).

RMN : (60MHZ, CCl_4) : 3,4 (s, 1H) ; 4 (dt, J=6,3 et J=2,8HZ, 2H) ; 4,8 (dt, J=6,8 et J=2,8HZ, 2H) ; 5,3 (tt, J=6,3 et J=6,8HZ, 1H).

Masse : 70 (M^+ , 43), 69(M-1, 46), 55(64), 52 (31), 42(49), 39(100).

Les phosphates α -alléniques 4a-e sont nouveaux. Ils ont été préparés par un même procédé analogue à celui décrit pour des phosphates allyliques (12) ; nous donnons à titre d'exemple la préparation du phosphate 4a.

Phosphate de diéthyle et de butadiène-2,3 yle 4a.

5g (0,07M) de butadiène-2,3 ol-1 3a dans 80ml de chlorure de méthylène sont traités à 0°C successivement par 22,1g (0,28M) de pyridine et 24,6g (0,14M) de chlorophosphate de diéthyle. Le mélange réactionnel est agité 16h à 20°C . On hydrolyse et extrait 3 fois par 100 ml d'éther ; les phases organiques rassemblées sont lavées successivement par HCl 2N jusqu'à pH=3, NaHCO_3 (pH \sim 9) et à l'eau. Après séchage sur MgSO_4 et évaporation du solvant, on distille sous pression réduite 12,8g (Rdt 89%), $E_{0,1} = 60-65^\circ\text{C}$.

IR = 1950, 1265, 1020, 970, 845.

RMN : (60MHZ, CCl_4) : 1,3 (t, J=7,2Hz, 6H) ;

3,8 (qd, J=7,2Hz et $J_{\text{CII-O-P}}=8,4\text{Hz}$, 4H) ; 4,4

(tdd, J=2,5, J=6,5 et $J=8,4\text{Hz}$, 2H), 4,8 (td,

J=2,5 et J=6,5Hz, 2H) ; 5,25 (tt, J=6,5 et

J=7Hz, 1H).

Masse : 206 (M^+ , 2), 182 (21), 169 (61), 155 (96), 127 (65), 125 (19), 111 (15), 109 (38), 99 (100), 81 (48), 40 (34).

Phosphate 4b.

Rdt 68%, $E_{0,1\text{mm}} = 85-95^\circ\text{C}$.

IR : 1965, 1265, 1020, 970.

RMN (80MHz, CCl_4) : 1,4 (t, $J=7,2\text{Hz}$, 6H) ; 1,75 (dd, $J=6\text{Hz}$ et $J=4\text{Hz}$, 3H) ; 4,15 (qd, $J=7,2$ et $J=8,4\text{Hz}$; 4H) ; 4,55 (m, 2H) ; 5,25 (m, 2H).
Masse : 220 (M^+ , 20), 192 (6), 155 (79), 127 (70), 99 (100), 81 (23), 65 (31), 39 (16).

Phosphate 4c.

Rdt : 68%. Purifié par Flash Chromatographie (Silice, éluant : éther $R_F=0,4$).

IR : 1955, 1265, 1020, 970, 850.

RMN (60MHz, CCl_4) : 1,25 (t, $J=7,2\text{Hz}$, 6H) ; 1,3 (d, $J=6,5\text{Hz}$, 3H) ; 3,95 (qd, $J=7,2$ et $8,4\text{Hz}$, 4H) ; 4,8 (m, 3H) ; 5,2 (m, 1H).

Masse : 220 (M^+ , 2), 181(17), 155(100), 127(51), 125(20), 109(16), 99(89), 81(21), 66(19).

Phosphate 4d.

Rdt 70%. $E_{0,01} = 72-74^\circ\text{C}$.

IR : 1960, 1270, 1025, 970 cm^{-1} .

RMN (60MHz, CCl_4) : 1,25 (t, $J=7,2\text{Hz}$, 6H) ; 1,3 (d, $J=6\text{Hz}$, 3H) ; 1,7 (dd, $J=6\text{Hz}$ et $J=4\text{Hz}$, 3H) ; 4 (qd, $J=7,2\text{Hz}$, $J=8,4\text{Hz}$, 4H) ; 4,8 (m, 1H) ; 5,2 (m, 2H).

Masse (m/e) : 206 (4,5), 182(4), 172(7), 155(68), 150(16), 127(57), 109(25), 99(100), 81(34), 52 (25).

Phosphate 4e.

Rdt : 67%. $E_{0,01} = 79-85^\circ\text{C}$.

IR : 1965, 1270, 1030, 980 cm^{-1} .

RMN (60MHz, CCl_4) : 1,25 (t, $J=7,2\text{Hz}$, 6H) ; 1,3 (d, $J=6\text{Hz}$, 3H) ; 1,65 (d, $J=3\text{Hz}$, 6H) ; 3,95 (qd, $J=7,2$ et $8,4\text{Hz}$, 4H) ; 4,7 (m, 1H) ; 5 (m, 1H).

Masse : 248 (M^+ , 4), 182(6), 155(100), 127(44), 109(11), 99(58), 94(22), 79(40).

Préparation des diènes conjugués 2 (a-e)_n.

Mode opératoire général pour la réaction des organomagnésiens (n) sur les phosphates α -alléliques 4a-e.

Exemple : diène 2a1.

A une solution de 2mm de phosphate 4a dans 20ml de THF à 0°C et sous argon, on ajoute 2,4mm de l'organomagnésien (solution dosée 1M dans le THF).

Le mélange réactionnel est agité 30 mn (1 à 2h dans le cas des autres phosphates 4b-e) à température ambiante. On hydrolyse, extrait à l'éther, lave à l'eau la phase organique et

sèche sur MgSO_4 . Après évaporation du solvant, on chromatographie rapidement sur 10 fois le poids de silice (pentane) pour obtenir 260 mg d'un mélange diène 2a1 + trace d'hydrocarbure $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$ de duplication du magnésien que l'on analyse en CPV qualitativement et quantitativement.

(Colonne capillaire Quartz, OV 101, 25m, $100^\circ + 5^\circ\text{C}/\text{mn}$; coefficient de réponse relatif diène 2a1/ $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30} = 0,99$) :

- rapport diène 2a1/ $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30} = 94/6$
- rendement en diène : 80%.

Si nécessaire, les diènes 2(a-e)_n peuvent être obtenus ultra purs par une chromatographie sur 200 fois le poids de silice (éluant : pentane). La même réaction effectuée dans l'éther a conduit à un rendement inférieur (63%).

Heptyle-2 butadiène-1,3 2a1.

IR : 3080, 2950, 2920, 2845, 1595, 1370, 990, 890.

RMN (80MHz, CCl_4) : 0,88 (t, $J=6\text{Hz}$, 3H) ; 1,32 (s, 10H) ; 2,2 (t, $J=6,5\text{Hz}$, 2H) ; 5 (s, 2H) ; 5,2 (dd, $J=1$ et $J=18\text{Hz}$, 1H) ; 5,3 (dd, $J=1$ et $J=10,8\text{Hz}$, 1H) ; 6,4 (dd, $J=10,8$ et $J=18\text{Hz}$, 1H).
Masse : 152 (M^+ , 8), 124(4), 110(8), 95(21), 81 (19), 68(100), 55(16), 53(10), 43(10), 41(23).

(Hept-2')yl-2 butadiène-1,3 2a2.

Rdt : 48%.

IR : 3080, 2950, 2915, 2840, 1590, 1370, 990, 980.

RMN (60MHz, CCl_4) : 0,85 (t, $J=5\text{Hz}$, 3H) ; 0,9 (d, $J=6,5\text{Hz}$, 3H) ; 1,15 (s, 8H) ; 1,8-2,3 (m, 1H) ; 4,9 (s, 2H) ; 4,9 (dd, $J=1,5$ et $J=10,5\text{Hz}$, 1H) ; 5,1 (dd, $J=1,5$ et $J=17,5\text{Hz}$, 1H) ; 6,3 (dd, $J=10,5$ et $J=17,5\text{Hz}$, 1H).

(Cyclohexène-1')yl-2 butadiène-1,3 2a5.

Le Bromo-1 cyclohexène nécessaire est préparé selon (23) et son organomagnésien selon (24).

IR : 3070, 3020, 2920, 2840, 2820, 1585, 1130, 985, 915, 885.

RMN (60MHz, CCl_4) : 1,5 (m, 4H) ; 2 (m, 4H) ; 4,8 (m, 2H) ; 4,95 (dd, $J=2$ et $J=10,5\text{Hz}$, 1H) ; 5,15 (dd, $J=2$ et $J=17\text{Hz}$, 1H) ; 6,25 (dd, $J=10,5$ et $J=17\text{Hz}$, 1H).

Phényl-2 butadiène-1,3 2a4.

Rdt : 68%.

IR : 3070, 3040, 3020, 2950, 2860, 1620, 1590, 1490, 760, 700.

RMN (60MHz, CCl_4) : 5,05 (dd, J=1,5 et J=18Hz, 1H) ; 5,1 (s, 2H) ; 5,1 (dd, J=1,5 et J=10Hz, 1H) ; 6,55 (dd, J=10 et 18Hz, 1H) ; 7,2 (s, 5H).
Masse : 130 (M^+ , 98), 129(100), 115(65), 102(18), 91(18), 77(19), 57(18), 51(22).

Méthyl-7 méthylène-3 octadiène-1,6
(Myrcène) **2a6**.

Le Bromo-5 méthyl-2 pentène-2 a été préparé en traitant le diméthylcyclopropylcarbinol par MgBr_2 dans l'éther selon (22).

IR et RMN du myrcène conformes à ceux décrits (25).

Diméthyl-7,11 méthylène-3 dodecatriène-1,6,10
(β -Farnésène) E/Z=60/40. **2a7**.

Le bromure d'homogéranyl (E/Z=60/40) a été obtenu selon (26) à partir de l'ester éthylique de l'acide homogéranique (E/Z=60/40). Les E et Z β -Farnésènes sont obtenus dans le même rapport molaire (CPV, OV101, 150°C).

IR et RMN conformes à ceux décrits (27).

Z Heptyle-3 pentadiène-1,3 **2b1Z**.

IR : 3080, 3020, 2920, 2840, 1640, 1590, 1370, 985, 895.

RMN (250MHz, CDCl_3) : 0,81 (t, J=7Hz, 3H) ; 1,21 (s, 8H) ; 1,35 (m, 2H) ; 1,67 (d, J=7Hz, 3H) ; 2,09 (t, J=7 Hz, 2H) ; 5,01 (ddd, J=11, J=1,5 et J=0,5Hz, 1H) ; 5,15 (dd, J=17,5, J=1,5Hz, 1H) ; 5,38 (q couplages fins, J=7Hz, 1H) ; 6,63 (ddd, J=17,5, J=11 et J=1 Hz, 1H) ;
Masse : 166 (M^+ , 28), 137 (18), 123 (10), 109(39), 95(26,5), 82(100), 67(86), 55(28), 53(18), 43(16), 41(37).

E Heptyl -3 pentadiène-1,3 **2b1E**.

IR (couplage CPV-IR) : 3094, 2932, 2870, 1612, 1466, 980, 895, 864, 764, 741.

E(Hept-2'-yl-3 pentadiène-1,3 **2b2E**.

IR : 3075, 3010, 2945, 2910, 2840, 1590, 1375, 985, 895.

RMN (80MHz, CDCl_3) : 0,9(t, J=5,5Hz, 3H) ; 1,05 (d, J=6,5Hz, 3H) ; 1,3 (m, 8H) ; 1,75 (d, J=7,2Hz, 3H) ; 2-2,6(m, 1H) ; 5,15 (dd, J=1,5 et J=11,4Hz, 1H) ; 5,3(dd, J=1,5 et J=18Hz, 1H) ; 5,5 (q couplage fin, J=7,2Hz, 1H) ; 6,65 (dd, J=11,4 et J=18Hz, 1H).

Z Ethylidène-3 octadiène-2,7. 2b3 Z

IR : 3080, 3010, 2950, 2920, 2850, 1640, 1595, 1375, 990, 910.

RMN (80MHz, CDCl_3) : 1,2-1,6 (m, 2H) ; 1,7-2,1 (m, 2H) ; 1,9-2,3 (m, 2H) ; 1,75 (d, J=7Hz, 3H) ; 4,8-5,4 (m, 2H) ; 5-5,3 (m, 1H) ; 5,1-5,7 (m, 2H) ; 5,85 (dd, J=10,2 et J=18Hz, 1H) ; 6,7 (dd, J=11,4 et J=18Hz, 1H).

E Phényl-3 pentadiène-1,3. 2b4 E

IR : 3080, 3050, 2960, 2910, 2850, 1630, 1590, 1490, 1375, 1440, 990, 910, 770, 700.

RMN (60MHz, CCl_4) : 1,8 (d, J=7Hz, 3H) ; 4,95 (dd, J=1,5 et J=17,5Hz, 1H) ; 5,1 (dd, J=1,5Hz et J=11Hz, 1H) ; 5,5 (q, couplage fin, J=7Hz, 1H) ; 6,55 (dd, J=11Hz et J=17,5Hz, 1H).

Masse : 144 (M^+ , 62), 129 (100), 115(33), 102(13), 91(14), 77(9), 63(8), 51(9), 39(9).

E(Cyclohexène-1'yl)-2 pentadiène-1,3 **2b5E**.

IR : 3075, 3020, 2995, 2920, 2840, 2820, 1590, 1440, 1430, 985, 915 et 905.

RMN (60MHz, CCl_4) : 1,6 (m, 4H) ; 1,7 (d, J=7Hz, 3H) ; 2,05 (m, 4H) ; 4,9 (dd, J=2Hz et J=11,5Hz, 1H) ; 5,28 (dd, J=2 et J=17Hz, 1H) ; 5,3 (m, 1H) ; 6,35 (dd, J=11,5Hz et J=17Hz, 1H).

Ce diène **2b5E** a été séparé du dimère (bis cyclohexène-1,1' par HPLC (phase inverse C18, éluant $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}=85/15$).

Les spectres IR et RMN de ce dimère sont conformes à ceux décrits dans la littérature (28).

ZHeptyl-2 pentadiène-1,3 **2c2**.

IR (couplage CPV-IR-FT) : 3086, 3017, 2932, 1636, 1450, 895, 756.

RMN (360MHz, CDCl_3) : 0,86 (t, J=6Hz, 3H) ; 1,24 (s, 8H) ; 1,38 (m, 2H) ; 1,77 (dd, J=7Hz et J=2Hz, 3H) ; 2,07 (td, J=7Hz et J=1Hz, 2H) ; 4,82 (d, J=2,5Hz, 1H) ; 4,97 (dt, J=2,5 et J=1Hz, 1H) ; 5,56 (dq, J=11,5Hz et J=7Hz, 1H) ; 5,77 (ddq, J=11,5Hz, J=2Hz et J=2Hz, 1H).

E Heptyl-2 pentadiène-1,3. 2cE.

IR (couplage CPV-IR-FT) : 3086, 3017, 2932, 2870, 1625, 1458, 1381, 964, 887.

RMN (360MHz, CDCl_3) : 0,86 (t, J=6Hz, 3H) ; 1,24 (s, 10H) ; 1,76 (dd, J=6,5Hz et J=1,5Hz, 3H) ; 2,15 (td, J=6,5Hz et J=1Hz, 2H) ; 4,80 (m, 1H) ; 4,84 (m, 1H) ; 5,70 (dq, J=15,5 et J=6,5Hz, 1H) ; 6,05 (dq, J=15,5 et J=1,5Hz, 1H).

Z,Z Heptyl-3 hexadiène-2,4. 2dZZ

IR (couplage CPV-IR.FT) : 3009, 2932, 2870, 2361, 1458, 1381, 825, 733 cm^{-1} .

RMN (360MHz, CDCl_3) : 0,81 (t, J=7 Hz, 3H) ; 1,19 (s, 10H) ; 1,45 (d, J=7Hz, 3H) ; 1,48 (dd, J=7Hz et J=1,9Hz, 3H) ; 1,95 (t, J=7Hz, 2H) ; 5,25 (q, J=7Hz, 1H) ; 5,50 (qd, J=7Hz et J=11,3Hz, 1H) ; 5,67 (d, J=11,3Hz, 1H).

2,E Heptyl-3 hexadiène-2,4 2dZE.

IR (couplage CPV-IR.FT) : 3032, 2932, 2870, 1651, 1458, 1381, 964, 825 cm^{-1} .

RMN (360 MHz, CDCl_3) : 0,81 (t, J=7Hz, 3H) ; 1,20 (s, 8H) ; 1,34 (m, 2H) ; 1,64 (d, J=7Hz, 3H) ; 1,74 (dd, J=6,5Hz et J=1Hz, 3H) ; 2,06 (td, J=7Hz et J=1Hz, 2H) ; 5,23 (q, J=7Hz, 1H) ; 5,64 (dq, J=16,2Hz et J=6,5Hz, 1H) ; 6,29 (dm, J=16,2Hz, 1H).

Z Heptyl-3 méthyl-2 hexadiène-2,4 2eZ.

IR : 3020, 2990, 2950, 2920, 2840, 1635, 1370, 955, 710.

RMN (60MHz, CCl_4) : 0,87 (t, J=5Hz, 3H) ; 1,2 (s, 10H) ; 1,54 (s, 6H) ; 1,6 (d, J=6Hz, 3H) ; 1,98 (t, J=6,5Hz, 2H) ; 5,4 (qd, J=6 et J=11,5Hz, 1H) ; 5,75 (d, J=11,5Hz, 1H).

E Heptyl-3 méthyl-2 hexadiène-2,4 2eE.

IR : 3070, 3040, 2960, 2920, 2845, 1640, 1590, 1375, 960.

RMN (60MHz, CCl_4) : 0,87 (t, J=5Hz, 3H) ; 1,2 (s, 10H) ; 1,75 (s, 6H) ; 1,77 (d, J=6,5Hz, 3H) ; 2,1 (t, J=7Hz, 2H) ; 5,45 (qd, J=6,5 et J=16Hz, 1H) ; 6,3 (d couplage fin, J=16Hz, 1H).

Les acétates α -alléniques 5 ont été obtenus selon un même processus, illustré par la préparation de l'acétoxy-2 méthyl-5 hexadiène-3,4 5a : 40 mM d'alcool 4e dans 80 ml de CH_2Cl_2 sont traités à 0°C par 240 mM de pyridine puis 140mM d'anhydride acétique. Après agitation à 20°C pendant 15h, on hydrolyse, extrait à l'éther, lave par HCl, 2N, puis par NaHCO_3 et enfin à l'eau avant séchage sur MgSO_4 . On distille 3,5g (Rdt : 57%) d'acétate 5e.

$E_{20} = 62-64^\circ\text{C}$.

IR : 1970, 1740, 1240, 1050.

RMN (60MHz, CCl_4) : 1,2 (d, J=6Hz, 3H) ; 1,65 (d, J=3Hz, 6H) ; 1,95 (s, 3H) ; 5,05 (m, 1H) ; 5,2 (qd, J=6Hz et J=6Hz, 1H).

Réactions de $(n\text{-C}_7\text{H}_{15})_2\text{CuLi}$ sur les phosphates 4a-e et acétates 5c-e.

3mM d'organolithien $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{Li}$ dans 5ml d'éther préparé selon J.L.LUCHE et coll. (29) par ultrasons (50KHz, 120Watt) sont additionnés à -50°C à 1,5mM du CuI dans 5ml d'éther. On laisse remonter la température jusqu'à -15°C, attend 15 minutes et refroidit à -50°C pour ajouter 1,5mM de phosphate 4 ou acétate 5 dans 5ml d'éther. La température est maintenue vers -20 -15°C pendant 0,5 à 2,5h pour les phosphates 4 et 3 à 5h pour les acétates 5 avant hydrolyse.

Réaction de $(n\text{-C}_7\text{H}_{15})\text{Cu}$, MgBr_2 , LiBr sur les phosphates 4 et acétates 5c-e.

2mM de phosphate allénique 4 sont ajoutées à -50° à 3mM du cuivreux, préparé selon VERMEER et coll. (17) dans 15ml de THF. La réaction est maintenue à -15°C pendant 0,5 à 2h pour les phosphates 4 et 2 à 3h pour les acétates 5 avant hydrolyse.

Après une chromatographie rapide sur silice (éluant : pentane), les mélanges de diènes sont analysés par CPV (OVI01, 25m) : voir tableaux 2 et 3.

REFERENCES

- Pour la synthèse de butadiènes-1,3 linéaires voir les articles récents :
 - N.JABRI, A.ALEXAKIS et J.F.NORMANT, Bull.Soc.chim.France, II, 1983, 321 et 332 (voir références citées).
 - J.F.NORMANT et A.ALEXAKIS, Current Trends in Organic Synthesis, Edt.H.NOZAKI, Pergamon Press, 1983, p 291.
 - E.I.NEGISHI, Acc.Chem.Res., 1982, 15, 340.
 - B.M.TROST et J.M.FORTUNAK, J.Amer.Chem.Soc 1980, 102, 2841.
 - T.CUVIGNY, J.L.FABRE, C.HERVE et PENHOAT et M.JULIA, Tetrahedron Letters, 1983, 24, 4319.
- Voir par exemple :
 - B.CAZES, E.GUITTET, S.JULIA et O.RUEL, J.Organometal.Chem., 1979, 177, 67.
 - C.SAHLBERG, A.QUADER et A.CLAESSON, Tetrahedron Letters, 1983, 24, 5137.
- Pour revue, voir M.HUCHE, Bull.Soc.chim. France, 1975, 2369.
- W.H.CAROTHERS and G.J.BERCHET, J.Amer.Chem.Soc., 1933, 55, 2813.

- 5) D.K.BLACK, S.R.LANDOR, A.N.PATEL et P.F.WHITER
J.Chem.Soc.(C), 1967, 2260.
J.PORNET, B.RANDRIANOELINA et L.MIGINIAC,
J.Organometal.Chem., 1979, 174, 1.
- 6) H.G.RICHEY Jr. et S.SZUCS, Tetrahedron Letters,
1971, 3785.
- 7) J.G.DUBOUDIN, B.JOUSSEAU et A.BONAKDAR,
C.R.Acad.Sci., série C, 1977, 284, 351.
- 8) H.KLEIN, H.WESTMIJZE, J.MEIJER et P.VERMEER,
Rec.Trav.Chim., Pays-Bas, 1980, 340.
- 9) E.MICHEL et C.TROYANOWSKY, C.R.Acad.Sci.,
1964, 258, 3048.
- 10) J.S.COWIE, P.D.LANDOR et S.R.LANDOR,
J.Chem.Soc., Perkin I, 1973, 720.
- 11) W.J.BAILEY et C.R.PFEIFER, J.Org.Chem., 1955,
20, 1337.
- 12) pour la préparation de phosphates d'alcools
allyliques, voir J.A.MILLER et H.C.S.WOOD,
J.Chem.Soc.(C), 1968, 1837.
- 13) R.C.HALEY, J.A.MILLER et H.C.S.WOOD,
J.Chem.Soc.(C), 1969, 264.
- 14) M.BOURGAIN-COMMERÇON, J.F.NORMANT et
J.VILLIERAS, J.Chem.Res.(S), 1977, 183.
- 15) D.NEUHAUS, R.N.SHEPPARD et I.R.C.BICK
J.Amer.Chem.Soc., 1983, 105, 5997 et réf.
citées.
- 16) P.E.GRIFFITHS, J.A.de HASETH et L.V.
AZARRAGA, Anal.Chem., 1983, 55, 1361A.
- 17) P.VERMEER, H.WESTMIJZE, H.KLEIJN et L.A.
VAN DIJCK, Rec.Tr.Chim. Pays Bas, 1978, 97,
56.
- 18) R.J.ANDERSON, C.A.HENRICK et J.B.SIDDALL,
J.Amer.Chem.Soc., 1970, 92, 735.
- 19) W.C.STILL, M.KAHN et A.MITRA, J.Org.Chem.,
1978, 43, 2923.
- 20) R.MAURIN et M.BERTRAND, Bull.Soc.chim.Fr.,
1972, 2349.
- 21) P.PERRIOT et M.GAUDEMAR, Bull.Soc.chim.Fr.,
1974, 2603.
- 22) J.P.Mc CORMICK et D.L.BARTON, J.Chem.Soc.,
Chem.Comm., 1975, 303.
- 23) G.NDEBEKA, S.RAYNAL et P.CAUBERE, J.Org.Chem.,
1980, 45, 5394.
- 24) P.MAITTE, Bull.Soc.chim.Fr., 1959, 499.
- 25) G.OHLOFF, J.SEIBL et E.SZ.KOVÁTS,
Ann.Chem., 1964, 675, 83.
- 26) J.W.CORNFORTH, R.H.CORNFORTH et K.K.MATHEW,
J.Chem.Soc., 1959, 2539.
- 27) S.AKUTAGAWA, T.TAKETOMI, H.KUMOBAYASHI,
K.TAKAYAMA, T.SOMEYA et S.OTSUKA, Bull.Chem.
Soc.Jap., 1978, 51, 1158.
- 28) E.W.GARBISCH, Jr., J.Org.Chem., 1962, 27,
4243.
- 29) J.L.LUCHE, C.PETRIER, A.L.GEMAL, N.ZIKRA,
J.Org.Chem., 1982, 47, 3806.