

## ORGANOCUIVREUX VINyliQUES

### IX \* ADDITION DE DERIVES ORGANIQUES DU CUIVRE SUR L'ACETYLENE \*\*

A. ALEXAKIS, G. CAHIEZ et J. F. NORMANT

*Laboratoire de Chimie des Organo-Elements Université Pierre et Marie Curie Tour 44-45  
 4 Place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 30 mars 1979)

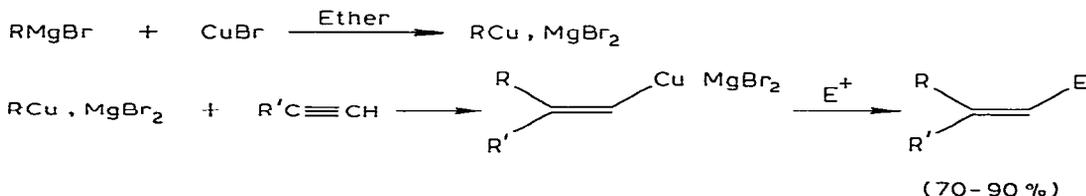
#### Summary

The addition of various alkylcopper derivatives to acetylene is described. The best reagents are lithium dialkylcuprates in ether which form *Z*-dialkenylcuprates.  $\omega$ -Functionalized dialkylcuprates also add cleanly to acetylene. The *Z*-dialkenylcuprates thus obtained are iodinated to afford stereospecifically *Z*-1-iodoalkenes.

#### Résumé

Nous décrivons la réaction d'addition sur l'acétylène de divers dérivés organocuvreux. Les meilleurs réactifs se sont avérés être les dialcényl cuprates lithiens dans l'éther qui conduisent aux *Z* dialcényl cuprates. Les dialcényl cuprates  $\omega$ -fonctionnels aussi s'additionnent normalement. Les *Z* dialcényl cuprates ont été iodolysés pour donner stéréospécifiquement des *Z* iodo-1 alcènes.

Parmi les méthodes d'obtention de doubles liaisons de stéréochimie donnée, l'une des meilleures semble être l'addition stéréospécifique des organocuvreux aux alcynes vrais [1a,b,c]



\* Pour partie VIII voir réf 9

\*\* Dédié au Professeur Henri Normant à l'occasion de son 72ème anniversaire le 25 juin 1979

Cependant, dans le cas de l'acétylène, le rendement est plus faible (R = H 55–60%)

La très haute spécificité de cette réaction (*syn*-addition à >99.9%) nous a conduit à essayer d'améliorer son rendement

### (1) Influence de la nature du dérivé organique du cuivre

Nous avons effectué une étude systématique de l'addition de divers types d'organométalliques dérivés du cuivre vis-à-vis de l'acétylène. Les résultats sont consignés dans les Tableaux 1–3.

Les organocuvrieux (Tableau 1) s'additionnent rapidement et avec de bons rendements, à l'exception de ceux issus de magnésiens dans l'éther (essai 1). Les hétéro-cuprates (Tableau 2) ou alkyl-alcynyl cuprates réagissent, également avec l'acétylène, hormis le cas des alcynyl-alkyl cuprates lithiens dans le THF (essai 11). Enfin les dialkyl cuprates (Tableau 3) ne transfèrent qu'un seul groupe alkyle sur les deux, à l'exception notable des dialkyl cuprates lithiens dans l'éther (essai 14). Ces derniers permettent donc d'obtenir quantitativement les

TABLEAU 1

Hept-Cu MZ + HC≡CH → Hept-CH=CHCu MX

Essai	MX	Solvant	Température (°C)	Durée <sup>a</sup> (min)	Rdt (%) <sup>b</sup>
1	MgBr <sub>2</sub>	Et <sub>2</sub> O	-25	45	65 <sup>c</sup>
2	MgClBr	THF	-25	10	89 <sup>d</sup>
3	LiI	Et <sub>2</sub> O	-25	10	90
4	LiI	THF	-25	10	87

<sup>a</sup> Durée au-delà de laquelle la réaction n'évolue plus <sup>b</sup> Rdt (CPV) en produit d'hydrolyse calculé par rapport au HeptM mis en jeu <sup>c</sup> Cf. réf. 1 <sup>d</sup> Le même résultat a été obtenu par Vermeer et col. [2]

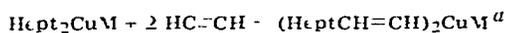
TABLEAU 2

Hept-CuM + HC≡CH → HeptCH=CuM  
 $\begin{matrix} | \\ Z \end{matrix}$   $\begin{matrix} | \\ Z \end{matrix}$

Essai	Z	M	Solvant	Température (°C)	Durée <sup>a</sup> (min)	Rdt (%) <sup>b</sup>
5	PhS	MgCl	THF	-15	120	66
6	PhS	Li	Et <sub>2</sub> O	-30	10	94
7	PhS	Li	THF	-15	90	88
8	t-BuO	Li	Et <sub>2</sub> O	-30	10	92
9	t-BuO	Li	THF	-25	15	90
10	BuC≡C	Li	Et <sub>2</sub> O	-30	10	93
11	BuC≡C	Li	THF	-10	180	traces

<sup>a</sup> Durée au-delà de laquelle la réaction n'évolue plus <sup>b</sup> Rdt (CPV) en produit d'hydrolyse calculé par rapport au HeptM mis en jeu.

TABLEAU 3



Essai	M	Solvant	Temperature (°C)	Duree <sup>b</sup> (min)	Rdt (%) <sup>c</sup>
12	MgBr	Et <sub>2</sub> O	-25	45	48
13	MgCl	THF	-20	15	45 <sup>d</sup>
14	Li	Et <sub>2</sub> O	-30	10	95
15	Li	THF	-25	10	55

<sup>a</sup> Dans les essais 12, 13 et 15 on peut également envisager les formes suivantes



<sup>b</sup> Duree au-delà de laquelle la réaction n'évolue plus. <sup>c</sup> Rdt (CPV) en produit d'hydrolyse calculé par rapport au HeptM mis en jeu. <sup>d</sup> Le même résultat a été obtenu par Vermeer et col. [2]

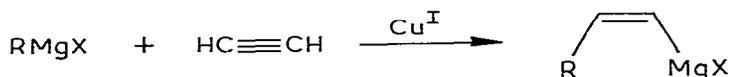
Z-dialcényl cuprates correspondants [3] qui sont d'excellents agents de synthèse. De plus, leur stabilité accrue par rapport aux vinyl-cuivres (essai 1-4) rend leur emploi plus aisé.

## (2) Influence de la nature du groupe R de l'organométallique

Cette étude a été effectuée avec les dialcényl cuprates lithiens (Tableau 4). Hormis les diméthyl et diphényl cuprates, les autres cuprates essayés conduisent régulièrement aux Z-dialcényl cuprates correspondants avec de bons rendements. Notons que les cuprates fonctionnels (essais 23 et 24) peuvent être additionnés à l'acétylène et conduisent à des vinyl cuprates fonctionnels particulièrement intéressants en synthèse. Ils constituent une excellente voie d'accès à divers phéromones sexuelles d'insectes [4].

## (3) Réactions catalytiques

L'échange hydrogène-métal entre un organomagnésien et l'acétylène étant assez lent dans l'éther à -20°C, nous avons tenté la synthèse de magnésiens vinyliques par addition catalysée par des sels de cuivre (I).

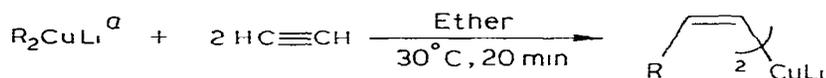


La catalyse a effectivement lieu, mais les résultats restent très moyens, quelle que soit la nature du catalyseur (CuBr, CuCN, PhSCu, t-BuOCu, MeCu). Le magnésien dans l'éther doit être ajouté à la solution étheriée d'acétylène contenant 5% de sel cuivreux à -20 et -10°C. L'addition s'arrête lorsque le rendement atteint 35-40%. Bien que le magnésien soit présent (test de Gilman positif).

\* Les Z-vinyl-cuivres (essais 1-4) sont nettement moins réactifs à l'égard d'électrophiles. Les Z-vinyl hétérocuprates (essais 4-11) transfèrent dans certains cas le groupe "hétéro" au réactif électrophile. Les alkyl-Z-alcényl cuprates (essais 12, 13, 15) transfèrent tant le groupe alkyl que le groupe Z-alcényl à un électrophile, de sorte que les produits obtenus sont difficilement séparables.

\*\* Seul de décomposition. Cuprates (V<sub>12</sub>CuLi) +15°C. Cuivreux (V<sub>1</sub>Cu, Li) -15°C.

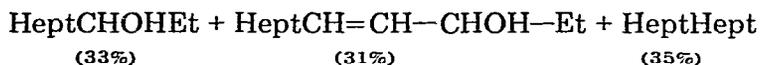
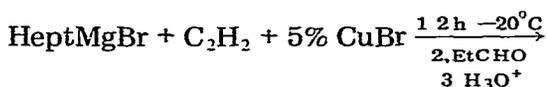
TABLEAU 4



Essai	R	Rdt %
16	Me	11 <sup>a</sup>
17	Bu	85 <sup>b</sup>
18	Am	89 <sup>b</sup>
19	Hept	90 <sup>b,c</sup>
20	Ph	5 <sup>c</sup>
21	Hept 	23 <sup>c</sup>
22	Et  (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	79 <sup>b</sup>
23	EtO  O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	58 <sup>b,d</sup>
24	PhS(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	65 <sup>c</sup>

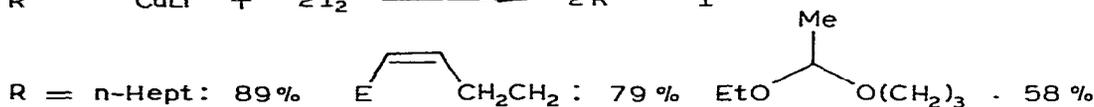
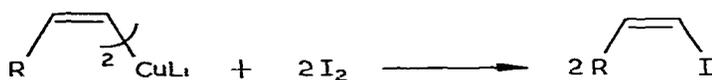
<sup>a</sup> Nous n'avons pas constaté de différence entre BuLi-LiBr préparé dans l'éther et BuLi (sans sels) dans l'hexane <sup>b</sup> Rendement (isolé) en produit d'iodolyse <sup>c</sup> Rendement (isolé) en produit d'hydrolyse <sup>d</sup> Après déblocage de la fonction alcool

L'addition répétée du catalyseur n'améliore pas les résultats

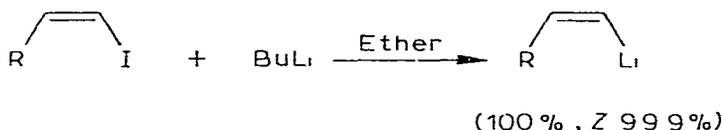


#### (4) Iodolyse

Les *Z*-dialcényl cuprates sont aisément iodolysés [5] et conduisent aux *Z*-iodoalcènes correspondants.



La stéréochimie des dérivés iodo-vinyliques obtenus est *Z* à plus de 99 9% (CPV colonne capillaire OV 101 50 m) L'importance de ces composés comme agents de synthèse est due au fait qu'ils sont aisément transformés en lithiens correspondants [6] avec rétention totale de stéréochimie



Il est important de noter que la préparation directe d'un lithien à partir d'un dérivé chloro ou bromo vinylique peut s'accompagner toujours de 3 à 5% d'isomérisation [7]

## Conclusion

Nous avons montré que l'addition stéréospécifique des dialkyl cuprates lithiens conduit avec de très bons rendements aux *Z*-dialcényl cuprates correspondants. Ceux-ci sont d'excellents agents de synthèses car ils peuvent être condensés sur un grand nombre d'électrophiles. Cette création d'enchaînement éthylénique *Z* est actuellement appliquée à la synthèse de diverses phéromones d'insectes et fera l'objet d'une prochaine communication.

## Partie expérimentale

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin—Elmer 457. Les spectres RMN sur un appareil Jeol MH 100 (CCl<sub>4</sub>, TMS, δ(ppm)). Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées sur colonne en verre SE-30 10% (Chromosorb 80—100 mesh), 3 m. Les organomagnésiens ou lithiens sont dosés par la méthode de Watson [8]. Toutes les réactions sont faites sous atmosphère d'azote.

RCu, MgX<sub>2</sub> dans l'éther est préparé selon 1b, RCu, MgX<sub>2</sub> dans le THF est préparé selon 2, R<sub>2</sub>Cu, MgX dans le THF est préparé selon 2, RCu, LiX dans l'éther est préparé par addition de 0,05 mol de RLi à une suspension de 0,055 mol de CuI dans l'éther à -35°C. Après 30 min à cette température, on obtient une suspension jaune ou brune d'organocuvreux.

RCuSPhLi et RCu≡CR'Li dans l'éther ou le THF sont préparés par addition de 0,05 mol de RLi à une suspension de 0,055 mol de CuSPh ou de Cu≡CR' à -35°C dans l'éther ou le THF. Après 1 h à -15°C on obtient une solution grise ou bleue de cuprate.

R<sub>2</sub>CuLi dans l'éther ou le THF est préparé par addition de 0,05 mol de RLi à une suspension de 0,028 mol de CuI dans l'éther ou le THF à -35°C. Après 30 min on obtient une solution grise ou bleue de dialkyl cuprate.

L'acétylène est purifié par passage dans 1 ou 2 pièges refroidis à -70°C (afin de retenir l'acétone) puis le volume est mesuré dans un gazomètre à eau (sol sat. de NaCl). Il est ensuite séché par passage sur une colonne remplie de CaCl<sub>2</sub>, puis introduit dans le mélange réactionnel à l'aide d'un tube plongeant. 1200 ml d'acétylène gazeux sont introduits dans une suspension (ou une solution) de 0,5 mol d'organo-cuvreux (ou cuprate) dans l'éther à -50°C, on laisse ensuite

réchauffer le mélange réactionnel jusque vers  $-25^{\circ}\text{C}$  pendant 1 h (30 min pour les cuprites). On obtient une solution vert foncé (vert pâle pour les cuprites) de vinyl-cuivre (ou de vinyl cuprate). La hydrolyse est effectuée à  $-35^{\circ}\text{C}$  avec 70 ml d' $\text{HCl } 5\text{ N}$  (pour les vinyl-cuivres) ou 70 ml d'une solution saturée de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (pour les cuprites). On filtre, lave avec une solution diluée de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , sèche sur  $\text{MgSO}_4$  et distille.

Afin d'iodolyser les vinyl-cuivres (ou cuprites) on refroidit le mélange réactionnel à  $-60^{\circ}\text{C}$  et on ajoute en une fois 0,05 mol d'iode solide finement broyé. On laisse ensuite réchauffer le mélange jusqu'à  $+10^{\circ}\text{C}$ . On hydrolyse à  $-10^{\circ}\text{C}$  avec 70 ml d'une solution diluée de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . On filtre le précipité de  $\text{CuI}$ . On lave 1-2 fois avec 50 ml de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dilué, mélangé à 5 ml de solution saturée de  $\text{NaHSO}_3$ , afin d'éliminer les traces d'iode. On sèche sur  $\text{MgSO}_4$ , filtre et distille. Les produits sont comparés à des échantillons authentiques commerciaux, sauf

Phénylthio-1-pentène-1 Eb  $63-65^{\circ}\text{C}/0,01\text{ mmHg}$  IR (NaCl) 3080, 1640, 1580, 990, 910, 740, 690  $\text{cm}^{-1}$  RMN  $\delta(\text{C}-\text{H}_2)$  7,00-7,20, m, 5 H,  $\delta(\text{C}=\text{CH})$  5,60-5,85, m, 1 H,  $\delta(\text{C}=\text{CH}_2)$  5,00, m, 2 H,  $\delta(\text{CH}-\text{S})$  2,80, t, 2 H,  $\delta(\text{CH}_2-\text{C}=\text{C})$  2,12, q, 2 H,  $\delta(\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C})$  1,68, m, 2 H ppm

Z-Iodo-1-nonène-1 Eb  $78-80^{\circ}\text{C}/1\text{ mmHg}$  IR (NaCl) 1610, 685  $\text{cm}^{-1}$  RMN  $\delta(\text{C}=\text{CH})$  6,18, m, 2 H,  $\delta(\text{CH}-\text{C}=\text{C})$  2,16, q, 2 H

Z,Z-Iodo-1-octadiène-1,5 Eb  $37-38^{\circ}\text{C}/0,01\text{ mmHg}$  IR (NaCl) 3070, 1660, 1610, 720, 690  $\text{cm}^{-1}$  RMN  $\delta(\text{CH}=\text{CH}_1)$  6,20, m, 2 H,  $\delta(\text{CH}=\text{CH}_2)$  5,38, m, 2 H,  $\delta(\text{CH}_2-\text{C}=\text{C})$  2,00-2,18, m, 6 H,  $\delta(\text{CH}_3)$  0,98, t, 3 H

Z-Iodo-1-pentène-1-ol-5  $\delta$  Eb  $71-73^{\circ}\text{C}/0,01\text{ mmHg}$  IR (NaCl) 3320, 3070, 1610  $\text{cm}^{-1}$  RMN  $\delta(\text{CH}=\text{CH}_1)$  6,23, m, 2 H,  $\delta(\text{CH}-\text{O})$  3,64, t, 2 H,  $\delta(\text{CH}_2-\text{C}=\text{C})$  2,22, q, 2 H,  $\delta(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C})$  1,72, m, 2 H.

## Remerciements

Nous remercions le CNRS pour son aide financière (ERA 825 et ATP 3512).

## Bibliographie

- 1 (a) J F Normant et M Bourgain *Tetrahedron Lett* (1971) 2583 (b) J F Normant, G Cahiez, M Bourgain, C Chuit et J Villieras *Bull Soc Chim Fr* (1974) 1956 (c) J F Normant dans D Seyferth (Red.) *New applications of Organometallic Reagents in Organic Synthesis* Elsevier Amsterdam 1976 p 219
- 2 H Westmijze, J Meijer, H J T Bos et P Vermeer *Rec Trav Chim Pays Bas* 95 (1976) 299
- 3 A Alexakis, J F Normant et J Villieras, *Tetrahedron Lett* (1976) 3461
- 4 (a) R. Rossi *Synthesis* (1977) 817 (b) C A Henrick *Tetrahedron* 33 (1977) 1845
- 5 G M. Whitesides et C P Casey, *J Amer Chem Soc* 88 (1966) 4541
- 6 G Cahiez, D. Bernard et J F Normant *Synthesis* (1976) 245
- 7 (a) G M Whitesides, C P Casey, et J K Krieger, *J Amer Chem Soc* 93 (1971) 1379 (b) G Linstrumelle *Tetrahedron Lett*, (1974) 3809.
- 8 S C Watson et J F. Eastham *J Organometal. Chem* 9 (1967) 165
- 9 A Alexakis, G Cahiez, J F Normant et J Villieras *Bull Soc Chim Fr* (1977) 693

\* L'alcool est obtenu par hydrolyse acide ( $\text{HCl } 3\text{N}$ ) de l'acétal correspondant non distillé