

Preliminary communication

HYDROMETALLATION D'ALCYNES EN PRESENCE DE DERIVES DE CUIVRE(I)

D MASURE, Ph COUTROT et J F NORMANT

*Laboratoire de Chimie des Organo-Eléments tour 44-45, 4 place Jussieu,
 75230 Paris Cedex 05 (France)*

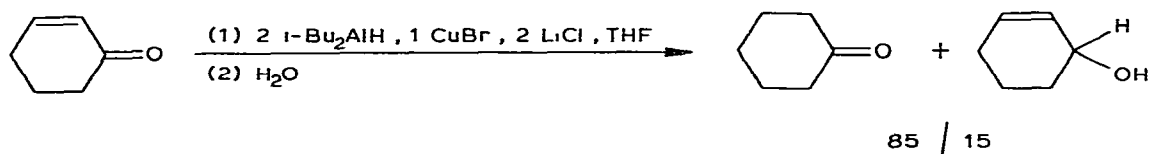
(Reçu le 3 decembre 1981)

Summary

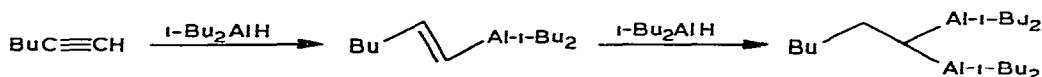
Reagents prepared from diisobutylalane (dibal) or tributylstannane and copper(I) species hydrometallate terminal alkynes in a *syn* way.

Il a été montré que l'addition de sels cuivreux à divers hydrures [1–6] modifiait profondément leurs propriétés et que l'hydrure cuivreux ou des ates-complexes dérivés possédaient des propriétés réductrices [7, 12]. Nous rapportons ici l'influence de divers dérivés de Cu^{I} sur la réactivité du diisobutylalane (dibal) et du tributylstannane.

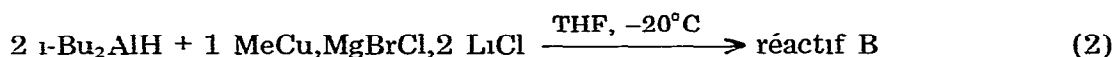
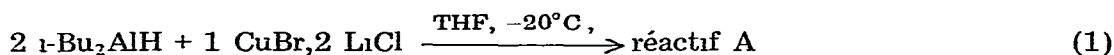
Ainsi, alors que le dibal réduit les cétones α éthyléniques en alcools allyliques [13] l'addition d'un équivalent de bromure cuivreux [14] à deux équivalents de dibal permet de favoriser nettement l'addition 1,4 [15]



En ce qui concerne l'hydrométallation des alcynes, rappelons que le dibal s'additionne en *syn* pour engendrer un vinylalane, lorsqu'on opère à 50°C dans un solvant hydrocarboné [16,22] mais qu'en présence de THF l'hexyne-1 fournit essentiellement l'hexane [21].

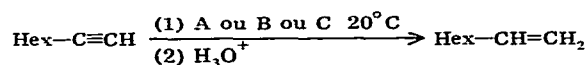


La présence d'hétéroatomes sur le squelette acétylénique (fonction éther par exemple) rend l'hydroaluminatation difficile [13], et on lui préfère l'hydrozirconation [23]. Nous relatons ici les résultats obtenus avec les trois réactifs A, B, C, issus des réactions suivantes:



Ces trois réactifs sont aptes à hydrométalliser l'octyne-1 dans le THF à 20°C, comme le montre le Tableau 1.

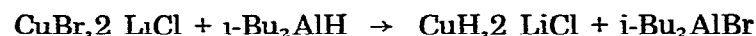
TABLEAU 1



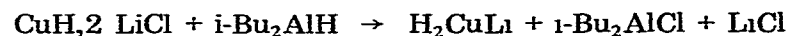
Réactif	Durée (h)	Taux de transformation (%) ^a
A	5	85
B	1 25	100
C	2	75
C	5	90

^a Il se forme principalement de l'octène et de faibles quantités de produits lourds

Le réactif B est de préparation moins simple que A, mais il réagit plus rapidement. Les meilleurs résultats (Tableau 1) sont obtenus lorsque le rapport $\text{i-Bu}_2\text{AlH}/\text{Cu}^{\text{I}}/\text{alcyne}$ est de 2/1/1 (cas des réactifs A, B et C). Pour un rapport de 1/1/1, on n'observe pratiquement aucune réaction dans le cas où Cu^{I} est CuBr, et on ne convertit au maximum qu'un demi équivalent d'alcyne en alcène dans le cas où Cu^{I} est un organo-cuivreux ou un cuprate. En ce qui concerne le réactif A, on peut penser que la première étape, l'attaque du dibal sur le sel cuivreux, consiste en la formation d'hydrure de cuivre, comme c'est le cas en présence de pyridine [7]



L'hydrure cuivreux réagirait alors avec un deuxième équivalent de dibal pour engendrer, soit un dihydrocuprate:



soit un dihydroalanate:



(M, M' = Li, Cu)

(réactif D)

Ces deux entités pourraient être responsables de l'addition sur l'alcyne. Toutefois, lorsqu'on oppose le diisobutyldihydroalanate de lithium préparé selon Zakharkin et al. [24], au complexe $\text{CuBr}, 2 \text{ LiCl}$ dissous dans le THF,

le réactif D obtenu ne réduit l'octyne que très lentement, et avec un mauvais rendement.

Il nous semble plus probable que les réactifs A, B ou C correspondent à un dihydrocuprate dont le partenaire aluminique (*i*-Bu₂AlX pour A, *i*-Bu₂AlX ou *i*-Bu₂AlMe pour B et C) module la réactivité. La stoechiométrie observée montre alors que seul un des deux hydrogènes du dihydrocuprate peut s'additionner à l'alcyne.

Nous avons étudié par ailleurs un cas voisin où l'aluminium n'intervient plus. le tributylstannane réagit avec le diméthylcuprate de bromomagnésium en donnant stoechiométriquement le tributylméthylstannane et le réactif E.



(M, M' = MgX, Li et X = Cl, Br) (réactif E)

L'entité hydruure E ainsi formée, réduit un équivalent d'octyne avec des rendements variables de 40 à 70% en 3 h. Il en est de même pour les réactifs F et G issus des réactions suivantes



(M, M' = MgX, Li et X = Cl, Br) (réactif F)



(X, X' = Cl, Br) (réactif G)

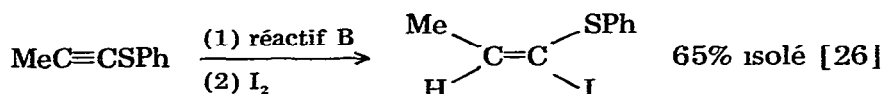
F et G réduisent respectivement 1 équivalent d'octyne en octène [25] avec des rendements (CPV) de 80 et de 65% en 4 h. Il faut souligner que dans les réactions qui donnent E ou F, nous avons pu isoler et caractériser le tributylméthylstannane de façon quantitative avec la stoechiométrie indiquée.

2 Bu₃SnMe pour 1 Me₂CuMgBr, ou 1 Bu₃SnMe pour 1 MeCu. Ceci constitue selon nous, un argument supplémentaire en faveur d'un réactif A, B, C, E, F ou G de même nature, ayant la composition d'un dihydrocuprate H₂CuM (M = MgX ou Li) en présence de dérivés de l'aluminium ou de l'étain

Dans les réactifs A, B, C obtenus avec le dibal, nous n'avons pu caractériser le diisobutylméthylalane ou l'halogénodisobutylalane, ces composés étant hydrolysés lors du traitement

Régio et stéréosélectivité

L'action du réactif B sur l'octyne-1, suivie d'iodolyse, permet d'isoler essentiellement l'iodo-1 octène-1 de stéréochimie (E) (70%), prouvant ainsi une *syn* hydrométallation. Toutefois, il est accompagné de 10% d'iodo-2 octène-1, ce qui correspond à une régiosélectivité inférieure à celle observée aussi bien lors de la carbocupration des alcynes-1 que lors des hydroaluminations d'alcynes-1 dans l'hexane. Un seul isomère est par contre obtenu dans la réaction suivante



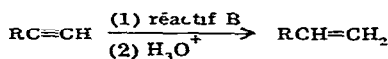
Signalons que les alcynes bisubstitués ($\text{RC}\equiv\text{CR}'$) qui ne réagissent pas avec les cuprates, n'additionnent pas, non plus, nos réactifs

Les régio et stéréosélectivités de l'addition des réactifs A B et C, déterminées par iodolyse, sont assez semblables. Par contre, les réactifs issus de stannanes semblent plus régio et stéréosélectifs. l'action de G sur l'octyne-1, suivie d'iodolyse, fournit uniquement l'iodo-1 octène-1 de stéréochimie (E).

Le Tableau 2 montre quelques exemples d'alcynes dont la réduction été effectuée par le réactif B

Nous poursuivons l'étude de ces réactifs, quant à leur nature et les limites de leur emploi.

TABLEAU 2



Alcyne	Alcène	Rendement (%)
Octyne-1	Octène-1	80 ^b
$\text{PhC}\equiv\text{CH}$	$\text{PhCH}=\text{CH}_2$	82 ^b
$\text{PhS}(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{CH}$	$\text{PhS}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$	85 ^a
$\text{PhSC}\equiv\text{CCH}_3$	$\text{PhSCH}=\text{CHCH}_3$ (Z)	70 ^a
$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	70 ^a
$\text{AmC}\equiv\text{CCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}^c$	$\text{AmC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	45 ^a

^a Rendement en produit distillé ^b Rendement en CPV ^c Am = amyl

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

Références

- 1 E C Ashby, T F. Korenowski et R. Schwartz J Chem Soc Chem Commun 5 (1974) 157
- 2 M F. Semmelhack et R D. Stauffer, J Org Chem, 40 (1975) 3619
- 3 M.F. Semmelhack, R D. Stauffer et A Yamashita J Org Chem, 42 (1977) 3180
- 4 S Masamune P A. Rossy et G S Bates J Amer Chem Soc, 95 (1973) 6452
- 5 E C Ashby J J Lin et R Kovar J. Org. Chem., 41 (1976) 1939.
- 6 G Guillaumet L Mordenti et P Caubère, J. Organometal. Chem., 92 (1975) 43
- 7 G M. Whitesides, J. San Filippo, E.R. Stredonsky et C P. Casey, J Amer Chem Soc. 91 (1969) 6542
- 8 S Masamune, G S Bates et P E Georghiou, J Amer. Chem Soc., 96 (1974) 3686
- 9 E.C. Ashby J J Lin et A.B. Goel, J. Org Chem., 43 (1978) 183 et 757
- 10 M E. Osborn, J.F. Pegues et L A. Paquette, J Org. Chem., 45 (1980) 167
- 11 R.K. Boeckman et R. Michalak, J Amer Chem Soc., 96 (1974) 1623
- 12 T. Tsuda, T. Yazawa, K. Watanabe T Fujii et T. Saegusa, J. Org Chem., 46 (1981) 192
- 13 Pour une revue, voir (a) T Mole, E A Jeffery, Organoaluminium Compounds Elsevier Amsterdam 1972 (b) E I. Negishi, Organometallics in Organic Synthesis vol. I J Wiley, New York, 1980
- 14 Le complexe $\text{CuBr}_2 \cdot 2 \text{LiCl}$, soluble dans le THF a toujours été utilisé dans ce travail.
- 15 Cette étude sera publiée sous peu
- 16 G Wilke et H Müller, Liebigs Ann Chem., 618 (1958) 267.
- 17 G. Wilke et H Müller, Chem Ber., 89 (1956) 444
- 18 P S. Skell et P K. Freeman, J. Org Chem., 29 (1964) 2524.
- 19 J R Surtees Aust. J Chem., 18 (1965) 14
- 20 J J Eisch et W C Kaska, J Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 2213
- 21 V.V. Gavrilenko B A. Palei et L.I. Zakharkin, Bull. Acad. Sci. S S S R traduction anglaise, (1968) 872
- 22 G Zweifel et C C Whitney, J Amer Chem Soc., 89 (1967) 2753
- 23 J. Schwartz, J. Organometal Chem Library, 1 (1976) 461.
- 24 L.I. Zakharkin et V.V. Gavrilenko J. Gen. Chem. U S S R., 32 (1962) 688.
- 25 CuH a déjà été préparé à partir de triéthylstannane M.A. Kazankova, I G Malykhina, M B. Terenia et I F Lutsenko J Gen. Chem. U S S R., 42 (1972) 2129.
- 26 Pour une réduction d'alkylthioalcyne par un hydroalcanate en présence de sel cuivreux, voir P Vermeer, J Meijer, C Eylander et L. Brandsma, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 95 (1976) 25