

PREPARATION ET REACTIVITE DES LITHIENS DES ETHERS ET DES THIOETHERS CUMULENIQUES

R. Mantione et A. Alves

Laboratoire de Synthèse Organique, Sorbonne, Paris, France

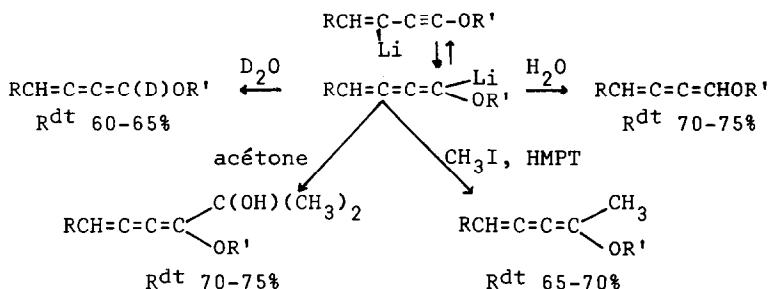
P.P. Montijn, H.J.T. Bos et L. Brandsma

Laboratoire de Chimie Organique de l'Université, Utrecht, Hollande

(Received in France 24 March 1969; received in UK for publication 21 May 1969)

Les éthers cumuléniques $R''R'''C=C=C=CHOR'$ ont été récemment obtenus à partir de l'éther acétylénique du type $C_2H_5OCH(CH_3)O-CR''R'''-C\equiv C-CH_2OR'$ par élimination 1,4 d'alcool avec de l'amidure au sein de l'ammoniac liquide. Cette méthode est limitée aux composés pour lesquels R'' et R''' = alcoyles; si R'' ou R''' = H, l'ényne $R''C\equiv C-CH=CHOR'$ est isolé. Il résulte de l'isomérisation basique de l'éther cumulénique intermédiaire (1-2). Le traitement des thioéthers $R'SCH_2C\equiv CCH_2SR'$ ou des composés mixtes $R'SCH_2C\equiv CCH(R)OR'$ avec de l'éthylate de sodium conduit uniquement aux énynes thioéthers $CH_2=CHC\equiv CSR'$ et $RCH=CHC\equiv CSR'$ provenant de l'isomérisation catalysée par l'éthylate (3) des cumulènes intermédiaires.

Ici nous montrons que 2 équivalents de butyllithium dissous dans l'éther éliminent une molécule d'alcool du diéther acétylénique $R'OCH(R)C\equiv CCH_2OR'$. L'existence du lithien cumulénique $RCH=C=C=C(Li)OR'$ est prouvée par hydrolyse, deutérolyse, réaction avec l'acétone et l'iodure de méthyle en présence de HMPT (4). Nous n'avons obtenu aucune trace d'un composé correspondant à la seconde formule isomère du lithien.



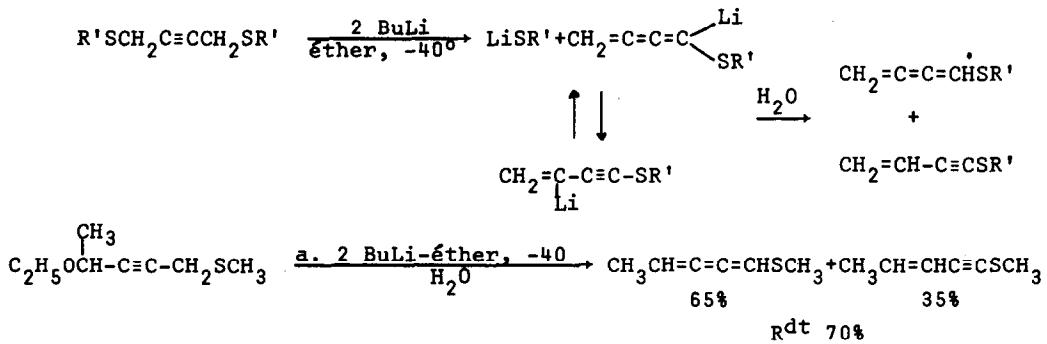
R' = alcoyle, R = H, alcoyle ou alcoxyle.

Le composé $CH_2=C=C=CHOC_2H_5$ est très rapidement hydrolysé par l'acide chlorhydrique aqueux dans le DMSO en butynal $CH_3C\equiv CCHO$ avec de bons rendements.

L'élimination de thiol à partir des thioéthers acétyléniques

$R'SCH_2C\equiv CCH_2SR'$ ou $CH_3SCH_2C\equiv CCH(CH_3)OC_2H_5$ avec le butyllithium dans l'éther donne les thioéthers attendus, mais ceux ci sont toujours accompagnés de l'ényne

thioéther isomère. Le rapport des isomères $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CHSR}'$ et $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CSR}'$ est 90:10 pour $\text{R}' = \text{CH}_3$ (rendement total 65%), 70:30 pour $\text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$ (rendement total 60%) et 10:90 pour $\text{R}' = \underline{\text{t-C}_4\text{H}_9}$ (rendement total 30%).



Les éthers et les thioéthers cumuléniques sont très instables; ils se polymérisent même après stockage à -25° après quelques jours. Les thioéthers avec R' = CH₃ et C₂H₅ explosent à température ambiante.

Tous les composés cumuléniques ont été identifiés par leurs spectres IR et RMN dont une étude détaillée a été faite. La partie expérimentale, les caractéristiques des différents produits ainsi que des expériences complémentaires seront publiées en temps utile.

1. P.P. Montijn, J.H. van Boom, L. Brandsma et J.F. Arens, Rec. Trav. Chim. 86, 115 (1967)
 2. L. Brandsma, P.P. Montijn et J.F. Arens, Rec. Trav. Chim. 82, 1115 (1963)
 3. J.H. van Boom, L. Brandsma et J.F. Arens, Rec. Trav. Chim. 85, 580 (1966)
 4. H. Normant, Bull. Soc. Chim. France, 791 (1968).