

## ACTION DES DIALKYLcupRATES DE LITHIUM SUR LES ALDÉHYDES $\alpha,\beta$ -ÉTHYLÉNIQUES

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

Laboratoire de Chimie des Organoéléments, Tour 44, 2<sup>e</sup> étage 4 place Jussieu, 75230 PARIS Cédex 05, France.

(Received in France 12 October 1979)

**Résumé** - Les dialkylcuprates de lithium réagissent très facilement avec les aldéhydes  $\alpha,\beta$ -éthyléniques pour donner presque exclusivement le produit d'addition 1-4. Cette addition est favorisée dans les solvants non polaires et par de basses températures. Seuls les aldéhydes  $\alpha,\beta$ -éthyléniques dont la double liaison est trisubstituée donnent une proportion relativement importante du produit d'addition 1-2.

**Abstract** - Nearly exclusive 1-4 addition products are obtained by action of lithium dialkylcuprates with  $\alpha,\beta$ -ethylenic aldehydes. Non polar solvents and low temperatures favor this reaction. Only  $\alpha,\beta$ -ethylenic aldehydes having a trisubstituted double bond give a relatively important proportion of 1-2 addition product.

L'action des dialkylcuprates de lithium vis-à-vis des aldéhydes  $\alpha,\beta$ -éthyléniques n'a fait l'objet d'aucune étude systématique<sup>1</sup> et les résultats de la littérature sont contradictoires. C'est ainsi que l'on a observé soit l'addition 1-2,<sup>2,3</sup> soit l'addition 1-4,<sup>4,9</sup> soit un mélange d'additions 1-2 et 1-4.<sup>6b,10,11</sup> Pour essayer de dégager quels sont les facteurs qui favorisent l'une ou l'autre de ces réactions, nous avons étudié le comportement des dialkylcuprates de lithium vis-à-vis des aldéhydes  $\alpha,\beta$ -éthyléniques en fonction de l'encombrement stérique de la double liaison.

### RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les réactions ont été effectuées dans l'éther et la température a été choisie de façon qu'elles soient terminées en moins d'une heure. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau. Les rendements après hydrolyse avec une solution saturée de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sont soit bons (essais 2, 6, 7, 8) soit moyens (essai 9) soit très faibles (essais 4, 5).

#### Silylation du milieu réactionnel

Pour avoir plus d'informations sur la réaction, nous avons piégé les intermédiaires par silylation en utilisant le processus préconisé par Boeckmann.<sup>12</sup> Les rendements en éthers d'énols silylés sont alors excellents sauf celui obtenu à partir de l'acroléine (25 %). Dans tous les cas, il se forme des quantités plus ou moins importantes de produits provenant de l'addition 1-2 de l'organocuprate. Néanmoins, cette réaction n'est importante qu'avec les aldéhydes **1**  $\alpha$  substitués (essais 6, 9, 10). Nos résultats sont en contradiction avec deux travaux publiés récemment. Il est en effet rapporté que le diméthylcuprate de lithium réagit sur le cinnamaldéhyde **1e** pour donner, après hydrolyse, un mélange environ 50:50 de produits d'additions 1-4 et 1-2.<sup>11</sup> Nous avons refait cette expérience mais nous n'avons obtenu, par hydrolyse, que des produits lourds non identifiés. Par contre, la silylation fournit presque exclusivement l'éther d'énol silylé **3e** provenant de l'addition 1-4 (nous n'avons pu déterminer la proportion de produit d'addition 1-2 à

cause de son instabilité dans les conditions de CPV utilisées, mais nous n'en décelons pas trace en RMN). D'autre part, l'action du diméthylcuprate de lithium sur le citral **1h**, dans les conditions décrites dans la littérature, donne en plus du produit d'addition 1-4,<sup>9</sup> environ 20 %, d'addition 1-2 non signalée par les auteurs.

Les éthers d'énols silylés **3** sont facilement hydrolysés en aldéhydes **5** avec de bons rendements (80-90 %) par traitement acide en milieu THF aqueux.

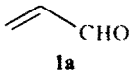
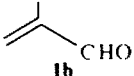
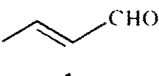
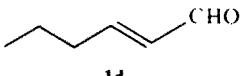
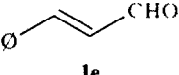
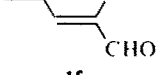
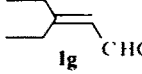
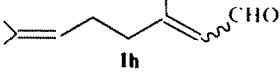
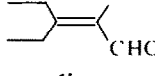
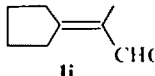
#### Hydrolyse du milieu réactionnel

Les rendements obtenus par hydrolyse sont toujours inférieurs à ceux obtenus par silylation. Nous avons supposé qu'à l'hydrolyse, l'aldéhyde libéré réagit plus ou moins facilement avec l'énolate **2** présent dans le milieu, cette aldolisation étant très aisée avec les aldéhydes peu encombrés (essais 1, 3, 4, 5). Pour vérifier cette hypothèse, nous avons ajouté le mélange réactionnel dans le milieu hydrolysant pour opérer en présence d'un défaut d'énolate. Dans ces conditions, le rendement en aldéhyde **5d** est effectivement meilleur et ce d'autant plus que la température d'hydrolyse est plus basse (50 % avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20 % à -30° et 64 % avec une solution méthanolique d'acide oxalique à -70°).

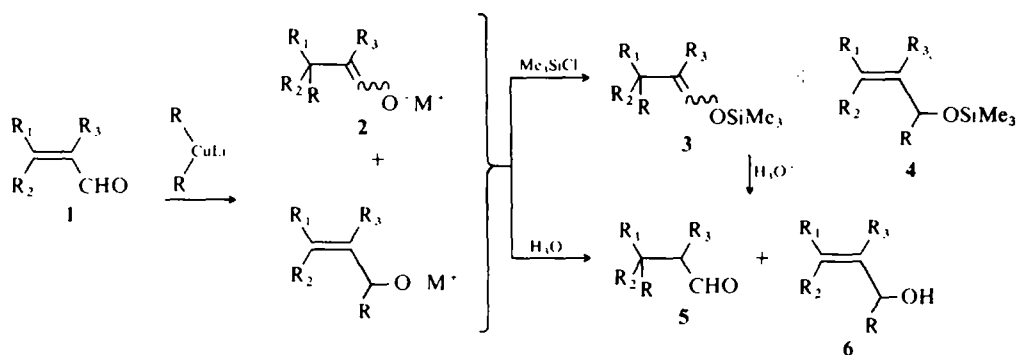
Le mauvais rendement (25 %) obtenu à partir de l'acroléine peut s'expliquer par une compétition lors de l'addition 1-4 sur celle-ci entre le dibutylcuprate de lithium et l'énolate intermédiaire. Pour essayer de supprimer cette dernière réaction, nous avons ajouté le mélange  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  -  $\text{Et}_3\text{N}$ , à -115°, dans le dibutylcuprate de lithium avant l'acroléine. Dans ces conditions, on obtient un rendement de 60 % en éther d'énol silylé **3a**.

Le rendement moyen obtenu dans l'essai 9 est dû à une réaction que nous n'avons observée qu'à partir des aldéhydes  $\alpha,\beta$ -éthyléniques  $\alpha$  substitués. L'hydrolyse soit du mélange réactionnel, soit de l'éther d'énol silylé **3i** conduit à environ 23 % de cétone **7i** identifiée à un échantillon authentique. De 2 à 5 %, de cétones **7b** et **7f** sont également décelées dans l'hydrolyse du mélange réactionnel obtenu à partir des aldéhydes **1b** et **1f**.

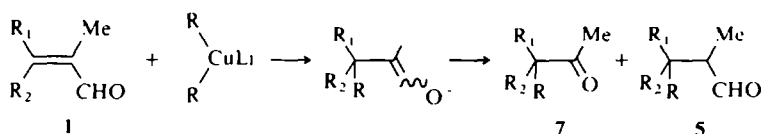
Tableau: Rendements et proportions d'additions 1-4 et 1-2 obtenus par action des dialkylcuprates de lithium avec les aldéhydes  $\alpha,\beta$ -éthyléniques

Essai	Aldéhyde	R du cuprate	Temp.	Solvant	Rdt en 5 + 6 ("%) (hydrolyse) <sup>a</sup>	Rdt en 3 + 4 ("%) (silylation) <sup>b</sup>	1-4: 1-2
1	 <b>1a</b>	Bu	-80° -115°	éther éther		25 60 <sup>c</sup>	>99:1
2	 <b>1b</b>	Bu	-100°	éther	60 <sup>d</sup>	91	≈98:2
3	 <b>1c</b>	Bu	-75°	éther		77	≈99:1
4	 <b>1d</b>	Me	-75°	éther	5(64) <sup>e</sup>	84 <sup>f</sup>	≈98:2
5	 <b>1e</b>	Me	0°	éther	0	74	
6	 <b>1f</b>	Me	-50°	éther éther-pentane <sup>g</sup> éther-THF <sup>g</sup>	75 <sup>h</sup>	85 75 55 <sup>i</sup>	82:18 95:5 40:60
7	 <b>1g</b>	Me	-50° 0°	éther éther	70 73	86 86	95:5 82:18
8	 <b>1h</b>	Me	0°	éther	77	85	81:19
9	 <b>1i</b>	Me	-40° 0°	{ éther éther-pentane <sup>g</sup> 0 éther	36 <sup>j</sup>	84 86 75	70:30 82:18 55:45
10	 <b>1j</b>	Me	0	éther		86	36:64

<sup>a</sup>Hydrolyse avec une solution saturée de NH<sub>4</sub>Cl.<sup>b</sup>Obtenu par le procédé utilisé par Boeckman.<sup>11</sup><sup>c</sup>Ce rendement est obtenu en introduisant à -115° le mélange Me<sub>3</sub>SiCl Et<sub>3</sub>N avant l'acroléine.<sup>d</sup>Souillé de 2 à 5 % d'heptanone-2.<sup>e</sup>Ce rendement est obtenu en ajoutant le mélange réactionnel à une solution d'acide oxalique dans le méthanol refroidi de -70°.<sup>f</sup>On obtient 86 % d'acétate d'énol en piégeant l'énolate intermédiaire par l'anhydride acétique.<sup>13</sup><sup>g</sup>Le cuprate est préparé dans le minimum d'éther, le cosolvant est ajouté ensuite.<sup>h</sup>Souillé d'environ 5 % de méthyl-3 pentanone-2.<sup>i</sup>Dans ce cas on obtient l'aldéhyde **5f** et l'alcool **6f** probablement parce que les éthers de silyle s'hydrolysent très rapidement dans ce milieu.<sup>j</sup>On obtient en plus environ 23 % d'éthyl-3 méthyl-3 pentanone-2.

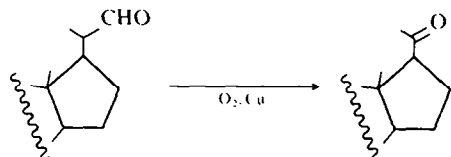


- a:  $R_1 = R_2 = R_3 = H$ ,  $R = nC_4H_9$   
 b:  $R_1 = R_2 = H$ ,  $R_3 = CH_3$ ,  $R = nC_4H_9$   
 c:  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = R_3 = H$ ,  $R = nC_4H_9$   
 d:  $R_1 = nC_3H_7$ ,  $R_2 = R_3 = H$ ,  $R = CH_3$   
 e:  $R_1 = C_6H_5$ ,  $R_2 = R_3 = H$ ,  $R = CH_3$   
 f:  $R_1 = C_2H_5$ ,  $R_2 = H$ ,  $R_3 = CH_3$ ,  $R = CH_3$   
 g:  $R_1 = R_2 = C_2H_5$ ,  $R_3 = H$ ,  $R = CH_3$   
 h:  $R_1$  (ou  $R_2$ ) =  $(CH_3)_2C = CH(CH_2)_2$ ,  $R_2$  (ou  $R_1$ ) =  $CH_3$ ,  $R_3 = H$ ,  $R = CH_3$   
 i:  $R_1 = R_2 = C_2H_5$ ,  $R_3 = CH_3$ ,  $R = CH_3$   
 j:  $R_1, R_2 = (CH_2)_4$ ,  $R_3 = CH_3$ ,  $R = CH_3$



- b  $R_1 = R_2 = H$ ,  $R = nC_4H_9$   
 f  $R_1 = C_2H_5$ ,  $R_2 = H$ ,  $R = CH_3$   
 i  $R_1 = R_2 = C_2H_5$ ,  $R = CH_3$

Cette réaction de décarbonylation oxydation a déjà été observée dans la réaction du diméthylcuprate de lithium avec le myrténal.<sup>6b</sup> Elle présente une certaine analogie avec la réaction de dégradation des aldéhydes en présence d'oxygène et catalysée par les sels de cuivre.<sup>14,15</sup> Néanmoins, les sels de cuivre ne semblent



pas jouer un rôle dans notre cas car ces cétones sont également obtenues par hydrolyse des éthers d'énol silylés **3b** et **3i**. De plus, la présence d'oxygène ne favorise pas la formation de **7b**: nous l'avons vérifié en introduisant de l'air pendant 2 h à la solution de l'énolate **2b**. Enfin l'hydrolyse acide (HCl 10%) ou basique (NH<sub>4</sub>OH 50%) n'a pas d'influence sur la proportion de cétone **7b**.

Nous ne pouvons expliquer actuellement cette réaction. Elle a lieu de façon plus importante avec d'autres organocuprates et nous poursuivons son étude.

#### Facteurs influençant l'addition 1-4

L'examen du tableau montre que l'acroléine et les acroléines  $\alpha$  ou  $\beta$ -monosubstituées **1b**, **1c**, **1d** et **1e** ne donnent pratiquement que des produits résultant de l'addition 1-4 de l'organocuprate. Par contre avec les acroléines  $\alpha,\beta$  ou  $\beta,\beta$ -disubstituées **1f**, **1g** et **1h** on obtient un peu de produits provenant de l'addition 1-2; cependant celle-ci ne devient vraiment importante qu'avec les acroléines  $\alpha,\beta,\beta$ -trisubstituées **1i** et **1j**. En comparant les essais 6 et 7, on voit qu'un substituant en  $\alpha$  favorise plus la réaction d'addition 1-2 qu'un substituant en  $\beta$ , pour un même solvant (éther) et à la même température.

Le solvant joue un rôle important sur le déroulement de la réaction. Un solvant non polaire (pentane) favorise l'addition 1-4 (essais 6 et 9) alors que, au contraire, un solvant polaire (THF) est très néfaste pour l'addition 1-4 (essai 6). Ceci est en accord avec les données de la littérature.<sup>16</sup> Cet effet de solvant est l'inverse de ce que l'on observe habituellement dans l'étude de la compétition des additions 1-4 ou 1-2 des anions lithiés sur les aldéhydes  $\alpha,\beta$ -éthyléniques.<sup>17</sup> Le rapport addition 1-4/addition 1-2 est aussi dépendant de la température, l'addition 1-4 se faisant de préférence à

basse température (essais 7 et 9), ce qui est également l'inverse de ce qui est observé avec les anions lithiés.<sup>17</sup>

De nombreux travaux<sup>1</sup> ont établi que l'addition des dialkylcuprates sur les cétones  $\alpha,\beta$ -éthyléniques engendrent le produit d'addition 1-4 et que l'addition 1-2 est très rarement observée, même lorsque l'addition 1-4 est minimisée par l'emploi d'une énone  $\beta,\beta$ -disubstituée ou d'un solvant polaire (THF). Nous montrons ici que dans le cas des aldéhydes  $\alpha,\beta$ -éthyléniques, l'addition 1-4 reste prépondérante, mais que l'emploi d'un solvant polaire la défavorise au profit de l'addition 1-2 et que la substitution de la double liaison engendre un effet analogue, un substituant en  $\alpha$  ayant plus d'influence qu'un substituant en  $\beta$ .

Nous ne pouvons comparer nos résultats à ceux qui seraient obtenus avec des alkyl lithiums dans la mesure où ceux-ci ne donnent que l'addition 1-2, mais rappelons que des lithiens très stabilisés peuvent donner une addition 1-4 d'autant mieux que la température est plus élevée et le milieu plus polaire.<sup>17</sup>

### CONCLUSION

Nous avons montré que les dialkylcuprates de lithium réagissent très facilement avec les aldéhydes  $\alpha,\beta$ -éthyléniques pour donner principalement le produit d'addition 1-4. L'encombrement de la double liaison favorise l'addition 1-2, mais cette dernière peut être pratiquement éliminée, sauf pour les aldéhydes  $\alpha,\beta$ -éthyléniques trisubstitués, en opérant à basse température dans un solvant non polaire. Cette réaction permet d'accéder aux éthers d'énols silylés d'aldéhydes, agents de synthèse. Nous étudions présentement sa généralité à l'égard des différents organocuprates.<sup>18</sup>

### PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées sur colonne de 10<sup>m</sup>, de carbowax 20M. Les spectres IR ont été enregistrés sur spectrophotomètre Perkin Ekmer 157G, les spectres de RMN <sup>1</sup>H (solvant CCl<sub>4</sub>, référence TMS) sur un appareil Jeol MH 100 et les spectres de RMN <sup>13</sup>C (solvant CDCl<sub>3</sub>, référence TMS) sur un appareil Jeol FX 60. Tous les nouveaux composés donnent des microanalyses satisfaisantes (C  $\pm$  0,35 %, H  $\pm$  0,15 %).

#### Préparation des aldéhydes $\alpha,\beta$ -éthyléniques 1

Ces aldéhydes ont été préparés suivant le procédé de Normant et coll.<sup>19</sup> et de Wittig et coll.<sup>20</sup> par condensation de l'anion de l'éthylidène-cyclohexylamine ou de la propylidène-cyclohexylamine sur la cétone appropriée, suivie de l'hydrolyse de la fonction imine et de la déshydratation de l'aldol obtenu.

#### Ethyl-3 pentène-2-al 1g

12,5 g (100 mmoles) d'éthylidène-cyclohexylamine sont ajoutés à -80° à une solution de 100 mmoles de iPr<sub>2</sub>NLi dans 60 ml d'éther. La température est ensuite maintenue 30 mn à -25°. A -50°, 8,6 g (100 mmoles) de diéthylcétone dissous dans 20 ml d'éther sont alors ajoutés puis la température est maintenue 15 mn à 0°.

On hydrolyse avec une solution de 20 g d'acide oxalique dans 100 ml d'eau et laisse 1 h sous agitation. Après extraction à l'éther et distillation, on obtient 10 g (77 %) d'éthyl-3 hydroxy-3 pentanal (Eb<sub>11</sub> = 81-84°). 8,1 g (62,3 mmoles) de cet aldol sont chauffés 2 h au reflux dans 200 ml de benzène en présence d'acide p. toluène sulfonique avec distillation azéotropique de l'eau. Après extraction à l'éther, on obtient

3,6 g (51 %) d'éthyl-3 pentène-2 al 1g (Eb<sub>12</sub> = 59-60°; Eb<sub>80</sub><sup>21</sup> = 96-97°).

#### Ethyl-3 méthyl-2 pentène-2-al 1i

47 g (0,34 mole) de propylidène-cyclohexylamine sont ajoutés à -80° à 0,34 mole de iPr<sub>2</sub>NLi dans 240 ml d'éther. A -50°, on ajoute 29,3 g (0,34 mole) de diéthylcétone. On hydrolyse ensuite avec 70 g d'acide oxalique dans 350 ml d'eau, extrait à l'éther puis isole 19 g (44 %) d'éthyl-3 méthyl-2 pentène-2al 1i (Eb<sub>11</sub> = 68-69°5). Ici la déshydratation a lieu spontanément.

#### Cyclopentylidène-2 propanal 1j

22,1 g (0,3 mole) de cyclopentanone sont additionnés à -80° à 0,3 mole de solution étherée de l'anion lithié de la propylidène-cyclohexylamine. Après hydrolyse par 70 g d'acide oxalique dans 350 ml d'eau, l'aldol obtenu est deshydraté par chauffage au reflux (3 h) dans 400 ml de benzène en présence d'acide p. toluène sulfonique. On obtient 8,4 g (rendement global: 22,5 %) de cyclopentylidène-2 propanal 1j (Eb<sub>12</sub> = 90°).

#### Préparation des éthers de silyle 4 ou des alcools 6

Les alcools 6 ou les éthers de silyle 4 ont été obtenus par action des organolithiens sur les aldéhydes suivie d'hydrolyse ou de traitement par Me<sub>3</sub>SiCl puis par Et<sub>3</sub>N. Triméthylsilyloxy-3 heptène-1 4a; 43 %; Eb<sub>12</sub> = 51-54°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4171; RMN: 5,0 (d.m. 1H), 5,1 (d.m. 1H), 5,80 (d.d. 1H), <sup>3</sup>J HH trans = 17 Hz, <sup>3</sup>J HH cis = 10 Hz). Methyl-2 triméthylsilyloxy-3 heptène-1 4b; 65 %; Eb<sub>12</sub> = 63-65°; RMN: 4,80 (d. 2H). Methyl-2 heptène-1 ol-3 6b; 85 %; Eb<sub>12</sub> = 67-69°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4393; RMN: 4,75 (d. 2H). Triméthylsilyloxy-2 heptène-3 4d; 50 %; Eb<sub>12</sub> = 54-55°; RMN: 5,50 (m, 2H). Phenyl-1 triméthylsilyloxy-3 butène-1 4e; 70 %; Eb<sub>01</sub> = 75°; RMN: 6,25 (m, 2H). Methyl-3 triméthylsilyloxy-2 hexène-3 4f; 76 %; Eb<sub>12</sub> = 52,5-56°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4214; RMN: 4,1 (q, 1H); 5,25 (t, 1H). Ethyl-4 hexène-3 ol-2 6g; 93 %; Eb<sub>12</sub> = 67-69°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4472; RMN: 4,45 (d.t., 1H) 5,1 (d. 1H). Diméthyl-4,8 triméthylsilyloxy-2 nonadiène 3,7 (Z + E) 4h; 82 %; Eb<sub>04</sub> = 58-66°; RMN: 4,50 (d.q. 1H) Ethyl-4 méthyl-3 hexène-3 ol-2 6i; 84,5 %; Eb<sub>12</sub> = 80-82°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4579; RMN: 4,75 (q. 1H).

#### Préparation de l'éthyl-3 méthyl-3 pentanone-2 7i

10 g (69,4 mmoles) d'éthyl-2butyrate d'éthyle sont ajoutés à -60° à une solution de 75 mmoles de iPr<sub>2</sub>NLi dans 40 ml d'éther et 80 ml de THF. Après 30 mn à -40° on ajoute 7 ml d'iode de méthyle dans 15 ml de HMPT et laisse remonter à température ambiante. On hydrolyse (HCl 10 %), extrait à l'éther, lave (NaHCO<sub>3</sub> saturé, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> saturé, NaCl saturé) et sèche (MgSO<sub>4</sub>). On obtient 8,3 g (52,5 mmoles, 75 %) d'éthyl-2 méthyl-2 butyrate d'éthyle (Eb<sub>13</sub> = 55-57°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4120; Eb<sub>760</sub><sup>22</sup> = 166-166,5°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4100<sup>22</sup>). 7,5 g (47,5 mmoles) de cet ester sont hydrolysés par chauffage au reflux pendant 18 h dans une solution de 10 g de NaOH dans 20 ml d'eau et 180 ml de méthanol. Les solvants sont éliminés, la phase aqueuse est extraite à l'éther puis acidifiée. On isole 3,9 g (30 mmoles, 63 %) d'acide éthyl-2 méthyl-2 butyrique (Eb<sub>13</sub> = 103-105°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4249; Eb<sub>753</sub><sup>23</sup> = 207-208°). 1,4 g (10,7 mmoles) de cet acide sont ajoutés à un excès de méthyllithium à température ambiante. Après isolement, on obtient 0,9 g (7 mmoles, 65 %) d'éthyl-3 méthyl-3 pentanone-7i; Eb<sub>12</sub> = 48-50°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4210; Eb<sub>760</sub><sup>24</sup> = 151-5°; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4191<sup>25</sup>; RMN du <sup>1</sup>H: 0,78 (t, 3 H); 1,05 (s, 3 H); 2,0 (s, 3 H); RMN du <sup>13</sup>C: 5 pics (8,7, 19,4, 25,3, 30,8, 52,0, 214,4).

#### Action des organocuprates sur les aldéhydes $\alpha,\beta$ -éthyléniques 1

Les réactions sont effectuées sous azote avec un excès de dialkylcuprate de lithium de 20 % dans 4 ml d'éther par mmole d'aldéhyde. L'hydrolyse est effectuée en additionnant sous azote une solution saturée de NH<sub>4</sub>Cl; le mélange réactionnel est ensuite laissé en contact de l'air sous agitation pendant 30 mn environ. On filtre, extrait à l'éther, lave à l'eau et sèche sur MgSO<sub>4</sub>. Les éthers de silyle sont obtenus en additionnant

à  $-80^\circ$  (et en laissant remonter la température) 2,9 équivalents de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  suivis de 3,2 équivalents de  $\text{Et}_3\text{N}$  puis 1,3 équivalent de HMPT. On laisse la température s'élever jusqu'à  $0^\circ$  puis hydrolyse avec une solution de  $\text{HCl}$  à  $4^\circ$ ; le mélange réactionnel devient alors jaune crème pâle puis vire au mauve clair à la neutralité. On arrête l'addition de  $\text{HCl}$  vers pH 6, lave ( $\text{NaHCO}_3$  saturé,  $\text{NaCl}$  saturé) et sèche ( $\text{MgSO}_4$ ).

#### Propène-2-al **1a**

A partir de 30 mmoles de **1a** et de 36 mmoles de  $\text{Bu}_2\text{CuLi}$ , à  $-80^\circ$  en 5 mn, on obtient par silylation 1,4 g (7,5 mmoles, 25%) d'un mélange E/Z = 70/30 (CPV) de triméthylsilyloxy-1 heptène-1 **3a** [ $\text{Eb}_{12}$  = 66–70°;  $\text{Eb}_{18}^{26}$  = 75–82°]; RMN: 4,45 (d.t., 0,3H,  $^3\text{J HH cis}$  = 6 Hz), 4,92 (d.t., 0,7H,  $^3\text{J HH trans}$  = 12 Hz)] souillé de moins de 1% de triméthylsilyloxy-3 heptène-1 **4a** (CPV).

A 36 mmoles de  $\text{Bu}_2\text{CuLi}$  dans 200 ml d'éther sont additionnés, à  $-115^\circ$ , 11 ml (87 mmoles) de  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  suivis de 13,7 ml (98 mmoles) de  $\text{Et}_3\text{N}$ . Le mélange réactionnel devient légèrement jaune. On ajoute ensuite, en 10 mn, 30 mmoles d'acroleïne **1a** dissous dans 50 ml d'éther. On laisse remonter la température jusqu'à  $-75^\circ$  où l'on ajoute 7 ml (40 mmoles) de HMPT. Après isolement de la manière habituelle, on obtient 3,35 g (18 mmoles, 60%) d'éther d'énol silylé **3a**.

#### Méthyl-2 propène-2-al **1b**

A partir de 30 mmoles de **1b** et de 36 mmoles de  $\text{Bu}_2\text{CuLi}$ , à  $-100^\circ$  en 5 mn, on obtient par silylation 5,5 g (27,5 mmoles, 91%) d'un mélange Z/E environ 50/50 (CPV) de méthyl-2 triméthylsilyloxy-1 heptène-1 **3b** [ $\text{Eb}_{12}$  = 79–81°; RMN: 6,0 (s, 1H)]. Par CPV, on décèle de 1 à 2% de méthyl-2 triméthylsilyloxy-3 heptène-1 **4b**. A partir de 30 mmoles de **1b**, on obtient par hydrolyse ( $\text{HCl}$  10%), 2,3 g (18 mmoles, 60%) de méthyl-2 heptanal **5b** [RMN: 1,05 (d), 9,45 (d)] contenant 2% d'heptanone-2 **7b** (CPV). L'hydrolyse par  $\text{NH}_4\text{OH}$  fournit 53% de **5b** souillé par 3% de **7b**. Un barbotage d'air avant hydrolyse pendant 2 h à  $-70^\circ$  et 30 mn à  $-20^\circ$  et hydrolyse avec  $\text{NH}_4\text{Cl}$  donne 52% **5b** souillé de 3% de **7b**.

#### Butène-2-al **1c**

A partir de 30 mmoles de **1c** et de 36 mmoles de  $\text{Bu}_2\text{CuLi}$ , à  $-75^\circ$  en 15 mn, on obtient par silylation 4,6 g (23 mmoles, 77%) d'un mélange E/Z = 75/25 de méthyl-3 triméthylsilyloxy-1 heptène-1 **3c** [ $\text{Eb}_{12}$  = 78–80°; RMN: 4,22 (d.d., 0,25H,  $^3\text{J HH cis}$  = 6 Hz), 4,75 (d.d., 0,75H,  $^3\text{J HH trans}$  = 12 Hz)] souillé de moins de 1% d'impureté.

#### Hexène-2-al **1d**

A partir de 30 mmoles de **1d** et de 36 mmoles de  $\text{Me}_2\text{CuLi}$ , à  $-75^\circ$  en 15 mn, on obtient par silylation 4,7 g (25,3 mmoles, 84%) d'un mélange E/Z = 70/30 de méthyl-3 triméthylsilyloxy-1 hexène-1 **3d** [ $\text{Eb}_{12}$  = 58–64°; RMN: 4,22 (d.d., 0,3H,  $^3\text{J HH cis}$  = 6 Hz), 4,75 (d.d., 0,7H,  $^3\text{J HH trans}$  = 12 Hz)] souillé d'environ 2% de triméthylsilyloxy-2 heptène-3 **4d**. L'acétylation par 36 ml d'anhydride acétique à  $-65^\circ$  du mélange réactionnel conduit à 4,1 g (26,3 mmoles, 86%) d'acétate de méthyl-3 hexène-1 yle-1 [ $\text{Eb}_{12}$  = 69–71°; RMN: 4,60 (d.d., 0,2H), 5,25 (d.d., 0,8H), 7,30 (d.d., 1H),  $^3\text{J HH cis}$  = 6 Hz,  $^3\text{J HH trans}$  = 12 Hz; E/Z = 80/20].

A partir de 30 mmoles de **1d** l'hydrolyse normale donne 0,2 g (1,71 mmoles, 5%) de méthyl-3 hexanal **5d**. En versant lentement sous agitation le mélange réactionnel dans 300 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20%, refroidi à  $-30^\circ$ , on obtient 1,7 g (14,9 mmoles, 50%) de **5d**, alors qu'en versant le mélange réactionnel dans 4 g (44,4 mmoles) d'acide oxalique dans 100 ml de méthanol refroidi à  $-70^\circ$ , on obtient 2,2 g (19,3 mmoles, 64%) de **5d** [ $\text{Eb}_{10}$  = 47–49°;  $\text{Eb}_{7,5}^{26}$  = 142–143°; RMN: 2,25 (m, 2H), 9,7 (d, 1H)].

#### Phenyl-3 propène-2-al **1e**

A partir de 30 mmoles de **1e** et de 36 mmoles de  $\text{Me}_2\text{CuLi}$ , à  $0^\circ$  en 30 mn, on obtient par silylation, 4,9 g (22,3 mmoles,

74%) de phényl-3 triméthylsilyloxy-1 butène-1 **3e** [mélange E/Z = 75/25;  $\text{Eb}_{0,5}$  = 72–75°; RMN: 4,6 (d.d., 0,25H), 5,1 (d.d., 0,75H)  $^3\text{J HH cis}$  = 6 Hz,  $^3\text{J HH trans}$  = 12 Hz].

L'hydrolyse normale<sup>11</sup> ne conduit qu'à des produits lourds.

#### Méthyl-2 pentène-2-al **1f**

A partir de 30 mmoles de **1f** et de 36 mmoles de  $\text{Me}_2\text{CuLi}$ , à  $-50^\circ$  en 1 h, on obtient par silylation 4,75 g (25,5 mmoles, 85%) d'un mélange ( $\text{Eb}_{12}$  = 57–62°) constitué (RMN et CPV) par 82% de diméthyl-2,3 triméthylsilyloxy-1 pentène-1 **3f** [pureté stéréochimique non déterminée; RMN: 6,0 (s, 1H)] et par 18% de méthyl-3 triméthylsilyloxy-2 hexène-3 **4f**. On observe un pic à 2,05 ppm en RMN correspondant à environ 5% de méthyl-3 pentanone-2 **7f** que nous n'avons pas identifié par ailleurs. A 36 mmoles de  $\text{Me}_2\text{CuLi}$  dans 50 ml d'éther, on ajoute 100 ml de pentane puis, à  $-50^\circ$ , 30 mmoles de **1f**. On obtient 4,2 g (22,6 mmoles 75%) de **3f** contaminé par environ 5% de **4f**.

La même réaction avec 100 ml de THF à la place du pentane conduit à 1,9 g (55%) d'un mélange 40/60 de diméthyl-2,3 pentanal **5f** et de méthyl-3 hexène-3ol-2 **6f**.

L'hydrolyse de la même réaction conduite sur 30 mmoles de **1f** fournit 2,55 g (22,4 mmoles, 75%) d'un mélange ( $\text{Eb}_{2,5}$  = 49–85°) 82/18 de **5f** [RMN: 9,6 (t, 1H)] et de **6f**.

#### Ethyl-3 pentène-2-al **1g**

A partir de 20 mmoles de **1g** et de 24 mmoles de  $\text{Me}_2\text{CuLi}$ , on obtient, par silylation, 3,45 g (17,3 mmoles, 86%) d'un mélange ( $\text{Eb}_{12}$  = 64–78°) 95/5 (à  $-50^\circ$  en 1 h) et 82/12 (à  $0^\circ$  en 15 mn) d'éthyl-3 méthyl-3 triméthylsilyloxy-1 pentène-1 **3g** [probablement E, RMN: 4,80 (d), 6,05 (d),  $^3\text{J HH}$  = 12 Hz] et d'éthyl-4 triméthylsilyloxy-2 hexène-3 **4g** [RMN: 4,55 (d.t.), 5,15 (d.t.)]. A partir de 34,3 mmoles de **1g**, à  $0^\circ$ , on obtient par hydrolyse 3,2 g (25 mmoles, 73%) d'un mélange ( $\text{Eb}_{12}$  = 50–70°) environ 80/20 d'éthyl-3 pentanal **5g** [RMN: 1,0 (s), 2,2 (d), 9,8 (t)] et d'éthyl-4 hexène-3ol-2 **6g** [RMN: 4,45 (d.t.), 5,1 (d)]. A  $-50^\circ$  on obtient 70% d'un mélange 95/5 de **5g** et de **6g**.

#### Diméthyl-3,7 octadiène-2,6al **1h**

A partir de 30 mmoles de **1h** et de 36 mmoles de  $\text{Me}_2\text{CuLi}$ , à  $0^\circ$  en 20 mn, on obtient, par silylation, 6,1 g (24,5 mmoles, 85%) d'un mélange ( $\text{Eb}_{0,1}$  = 65°) constitué d'environ 80% de triméthyl-3,7 triméthylsilyloxy-1 octadiène 1,6 **3h** [probablement E, RMN: 4,90 (d), 6,05 (d),  $^3\text{J HH}$  = 12 Hz] et d'environ 20% de diméthyl-4,8 triméthylsilyloxy-2 nonadiène-3,7 **4h** [RMN: 4,50 (29)]. A partir de 30 mmoles de **1h** à  $0^\circ$  pendant 15 h, on obtient par hydrolyse 3,9 g (23,2 mmoles, 77%) d'un mélange ( $\text{Eb}_{0,4}$  = 58–68°) environ 82/18 de triméthyl-3,3,7 octène-6al **5h** et de diméthyl-4,8 nonadiène-3,7 ol-2 **6h**.

#### Ethyl-3 méthyl-2 pentène-2-al **1i**

A partir de 20 mmoles de **1i** et de 24 mmoles de  $\text{Me}_2\text{CuLi}$  on obtient par silylation, à  $-40^\circ$ , 3,6 g (16,8 mmoles, 84%) et à  $0^\circ$  3,2 g (15 mmoles, 75%) d'un mélange ( $\text{Eb}_{12}$  = 72–82°) 70/30 à  $-40^\circ$  et 55/45 à  $0^\circ$  d'éthyl-3 diméthyl-2,3 triméthylsilyloxy-1 pentène-1 **3i** [RMN: 5,95 (s)] et d'éthyl-4 méthyl-3 triméthylsilyloxy-2 hexène-3 **4i** [RMN: 4,75 (9)].

A partir de 24 mmoles de  $\text{Me}_2\text{CuLi}$  préparé dans 40 ml d'éther puis additionné de 100 ml de pentane et de 20 mmoles de **1i**, on obtient, par silylation, 86% d'un mélange 82/18 de **3i** et de **4i**.

A partir de 15,9 mmoles de **1i**, l'hydrolyse conduit à 1,3 g d'un mélange ( $\text{Eb}_{12}$ : 42–88°) composé d'environ 39% d'éthyl-3 méthyl-3 pentanone-2 **7i** (identifié par comparaison des spectres de RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$  avec l'échantillon préparé), 41% de diméthyl-2,3 éthyl-3 pentanal **5i** et de 20% d'éthyl-4 méthyl-3 hexène-3 ol-2 **6i**.

#### Cyclopentylidène-2 propanal **1j**

A partir de 20 mmoles de **1j** et de 24 mmoles de  $\text{Me}_2\text{CuLi}$  à  $0^\circ$  en 15 mn, on obtient, par silylation, 3,7 g (17,4 mmoles, 86%) d'un mélange de 36% de (méthyl-1 cyclopentyl)-2

triméthylsilyloxy-1 propène-1 **3j** [RMN: 6.0 (s)] et 74<sup>°</sup> de cyclopentylidène-3 triméthylsilyloxy-2 butanol-2 **4j** [RMN: 4.55 (q)].

#### Hydrolyse des éthers d'énol silylés **3**

L'éther d'énol (20 mmoles) est dissous dans 30 ml de THF. On ajoute une solution de 1g d'acide oxalique dans 30 ml d'eau et laisse 1 h sous agitation.

#### Triméthylsilyloxy-1 heptène-1 **3a**

On obtient 78<sup>°</sup> d'heptanal **5a** ( $E_{b27} = 60-61^{\circ}$ ,  $n_D^{20} = 1.4122$ ).

#### Méthyl-2 triméthylsilyloxy-1 heptène-1 **3b**

On obtient un mélange ( $E_{b12} = 45-65^{\circ}$ ) constitué de 17<sup>°</sup> d'heptanone-2 **7b** identifié par CPV et par comparaison des spectres de RMN <sup>13</sup>C du mélange avec celui d'un échantillon authentique (7 pics, 14.1, 22.8, 23.8, 29.8, 31.7, 43.8 et 208.7).

#### Méthyl-3 triméthylsilyloxy-1 hexène-1 **3d**

On obtient 92<sup>°</sup> de méthyl-3 hexanal **5d** [ $E_{b12} = 55-57^{\circ}$ ;  $n_D^{20} = 1.4180$ ; (litt<sup>27</sup>  $E_{b755} = 142-143^{\circ}$ ;  $n_D^{20} = 1.4122$ )].

#### Mélange éthyl-3 diméthyl-2,3 triméthylsilyloxy-1 pentène-1 **3i** et éthyl-4 méthyl-3 triméthylsilyloxy-2 hexène-3 **4i**

On obtient un mélange ( $E_{b12} = 53-80^{\circ}$ ) constitué de 27<sup>°</sup> de cétone **7i** pour 36<sup>°</sup> d'un mélange d'aldéhyde **5i** et d'alcool **6i**.

**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 méthyle-2 pentène-2 al.

#### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup>G. H. Posner, *Org. React.* John Wiley and Sons Inc. **19**, 1 (1972).
- <sup>2</sup>E. J. Corey et D. L. Boger, *Tetrahedron Letters* **5** and **9** (1978).
- <sup>3</sup>J. P. Marino et D. M. Floyd, *Tetrahedron Letters* **3897** (1975).
- <sup>4</sup>R. K. Boeckman Jr. et R. Michalak, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1623 (1974).

- <sup>5</sup>A. Hamon, B. Lacoume, A. Olivier et W. R. Pilgrim, *Tetrahedron Letters* **4481** (1975).
- <sup>6a</sup>M. Barthélémy, A. Gianfermi et Y. Bessière *Helv. Chem. Acta* **59**, 1894 (1976); <sup>6b</sup>A. Gianfermi, Thèse, Université Paris VI, Paris 1976.
- <sup>7</sup>B. Gustafsson, *Acta. Chim. Scand.* **31B**, 382 (1977).
- <sup>8</sup>D. J. Ager et I. Fleming, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **177** (1978).
- <sup>9</sup>N. H. Andersen et D. W. Ladner, *Synthetic Comm.* **8**, 449 (1978).
- B. M. Trost, J. M. Timko, J. L. Stanton, *J. Chem. Soc. chem. Com.* **G36** (1978).
- <sup>10</sup>G. Gaston de Grande, B.S. Thesis, Université d'Illinois Urbana, Illinois 1970 (Ref. 1).
- <sup>11</sup>A. Hansson, M. T. Rahman et C. Ullenius, *Acta Chim. Scand.* **32B**, 483 (1978).
- <sup>12</sup>R. K. Boeckman Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6179 (1974).
- <sup>13</sup>H. Rivière et P. W. Tang, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **2455** (1973).
- <sup>14</sup>V. Van Rheeën, *Tetrahedron Letters* **985** (1969).
- <sup>15</sup>L. H. Briggs, J. P. Bartley et P. S. Rutledge, *Ibid.* **1237** (1970).
- <sup>16</sup>H. O. House, W. L. Respass et G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **31**, 3128 (1966); H. O. House et W. F. Fischer Jr., *Ibid.* **33**, 949 (1968); E. C. Ashby, J. J. Lin et J. J. Watkins, *Ibid.* **42**, 1099 (1977); F. Leyendecker, J. Drouin et J. M. Conia, *Nouv. J. Chem.* **2**, 27 (1978).
- <sup>17</sup>L. Wartski, M. El-Bouz et J. Seyden-Penne, *J. Organom. Chem.* **177**, 17 (1979).
- <sup>18</sup>A. Alexakis, G. Cahiez et J. F. Normant, *Tetrahedron* sous presse.
- <sup>19</sup>Th. Cuvigny et H. Normant, *C.R. Acad. Fr.* **268**, 1380 (1969).
- <sup>20</sup>G. Wittig et H. Reiff, *Ang. Chem. Int. Ed.* **7**, 7 (1968).
- <sup>21</sup>J. Colonge et A. Perrot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **658** (1957).
- <sup>22</sup>J. R. Roland, J. D. C. Wilson et W. E. Hanford, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2122 (1950).
- <sup>23</sup>E. Schdanoff, *Ann. Chem.* **185**, 120 (1877).
- <sup>24</sup>D. Nybergh, *Ber.* **55B**, 1960 (1922).
- <sup>25</sup>W. Reeve et M. Karickhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 6053 (1956).
- <sup>26</sup>C. Girard et J. M. Conia, *J. Chem. Research (S)* **182**, (M) **2351** (1978).
- <sup>27</sup>A. Dewael et A. Weckering, *Bull. Soc. Chim. Belge* **33**, 495 (1924).