

NOTES

Préparation de composés acétyléniques deutériés

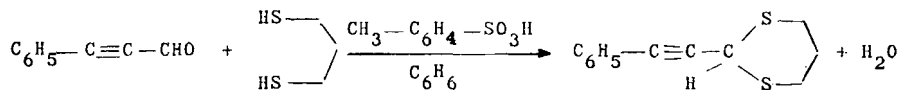
IV — Obtention d'aldéhydes α — acétyléniques deutériés sur la fonction aldéhyde

Reçu le 14 avril 1970.

Nous avons rencontré quelques difficultés dans la préparation du phényl-3 propyne-2 al-1(D-1) par la méthode décrite précédemment ⁽¹⁾. Cela nous a amené à apporter quelques modifications à cette méthode.

I. — Synthèse du phényléthynyl-2 dithiane-1,3

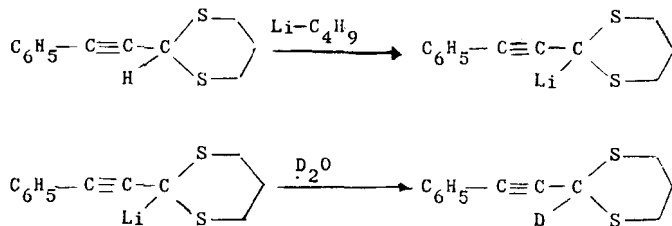
Elle est faite selon le schéma réactionnel suivant :



Le produit de départ est l'aldéhyde à deutérier et non plus un acétal de cet aldéhyde. L'agent cyclisant est ici l'acide paratoluènesulfonique qui ne présente pas les inconvénients du complexe trifluorure de bore-éther éthylique (tendance à favoriser la polymérisation). La réaction est faite en solution dans le benzène.

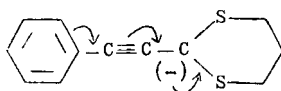
II. — Deutériation du phényléthynyl-2 dithiane-1,3

La deutériation rappelons-le est réalisée selon le schéma réactionnel ⁽¹⁾ :

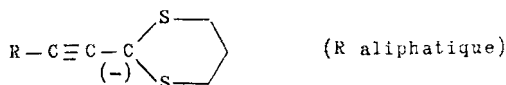


C'est cette deuxième étape de la préparation de l'aldéhyde deutérié qui est la plus délicate; sans précautions spéciales le rendement en produit final est faible et le taux de deutérioration est médiocre. Nous avons constaté, après de nombreux essais systématiques, que la température jouait un grand rôle dans les deux réactions ci-dessus; les rendements optimaux sont atteints dans l'intervalle de température -30°C , -35°C , le solvant étant le tétrahydrofurane. Il semble en effet que ce soit ce solvant et ce domaine de température qui favorisent au maximum la formation et la stabilité du dérivé dithianne. Il semble également que la formation de ce dérivé soit une réaction assez lente; l'hydrolyse faite trop tôt après addition du butyllithium conduit à un taux de deutérioration faible. L'hydrolyse du composé deutérié est elle-même une réaction lente.

Il apparaît donc dans la phase de deutérioration une sensibilité thermique de l'ion dithianne. Il est possible que cette sensibilité soit due en partie à la présence du noyau phényle qui favorise la dimérisation du produit par l'intervention d'un mécanisme de coupure d'une liaison carbone soufre.



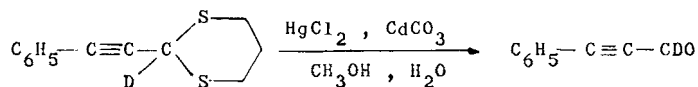
Nous avons constaté que les ions du type :



sont moins sensibles à l'influence de la température.

III. — Coupure du phényléthynyl-2 dithianne-1,3(D-2)

Elle est faite selon le schéma réactionnel suivant :



On utilise comme agent de neutralisation le carbonate de cadmium qui présente l'avantage de pouvoir être mis en suspension beaucoup plus facilement que l'oxyde mercurique employé précédemment et permet ainsi une neutralisation beaucoup plus sûre de l'acide chlorhydrique formé lors de la réaction.

De plus l'expérience montre que l'on aboutit à de meilleurs résultats en faisant l'addition de l'alcynyl-dithianne dans le mélange HgCl_2 , CdCO_3 , CH_3OH et H_2O .

ment préparé dans 20 cm³ de THF. Pendant toute l'addition la température est maintenue à -35 °C avec agitation.

On continue l'agitation à -30 °C pendant trois heures, puis on hydrolyse avec un excès d'eau lourde en maintenant la température entre -30 °C et -40 °C. On maintient l'agitation pendant une nuit; la température de la solution s'élève jusqu'à la valeur ambiante. Toutes les opérations décrites jusqu'alors sont faites sous atmosphère d'azote sec.

On ajoute 50 cm³ de benzène, puis on lave à l'eau jusqu'à neutralité. On élimine par distillation sous vide le THF et le benzène. Le résidu est repris par le méthanol. On obtient après élimination du méthanol le produit deutérié avec un rendement de 50 % par rapport au phényléthyne-2 dithiane-1,3. Le taux de deutérioration est supérieur à 95 %.

Coupure du phényléthyne-2 dithiane-1,3(D-2)

Dans un réacteur de 100 cm³ équipé d'un agitateur vibreur, d'un réfrigérant à reflux, d'une ampoule à brome et d'une arrivée d'azote on met un mélange de 0,02 M de CdCO₃ et de 0,02 M de HgCl₂ dans 40 cm³ de méthanol aqueux (9 volumes d'alcool pour 1 volume d'eau). On porte à l'ébullition, puis par l'ampoule à brome on ajoute goutte à goutte, sous vive agitation, 0,01 M de phényléthyne-2 dithiane-1,3(D-2) dans 40 cm³ de méthanol. Une fois l'addition terminée on maintient l'ébullition tout en agitant pendant une heure. On constate la formation d'un précipité volumineux.

Après refroidissement on filtre et on lave le résidu à l'eau. L'eau de lavage est ajoutée au filtrat puis la solution est extraite au butane. Après élimination du butane par évaporation, une distillation sous vide permet d'obtenir l'aldéhyde sous forme d'acétal méthylique. Le rendement de la coupure est de 75 %.

L'acétal est hydrolysé en aldéhyde par la méthode habituelle.

A. VALLET, A. JANIN et R. ROMANET

Laboratoire de Chimie Générale,
Faculté des Sciences de Caen, 14, Caen, France.

BIBLIOGRAPHIE

1. VALLET, A., JANIN, A. et ROMANET, R. — *J. Label. Cpds.*, 4 : 299 (1968).
2. DURAND, M. H. — *Bull. Soc. Chim.*, 2387 (1961).
3. VOGEL, A. I. — *A text book of Practical Organic Chemistry*, Longmans, Green and Co Ltd, London, Third Edition, 429 (1964).