

REACTIVITE DES PROPARGYL- ET ALLENYL-BORONATES DE DIBUTYLE VIS-A-VIS DES DERIVES CARBONYLES

III*. STEREOCHIMIE DE LA CONDENSATION SUR LES ALDEHYDES

EDITH FAVRE et MARCEL GAUDEMAR

*Laboratoire de Synthèse Organométallique, Bâtiment F, 11, Quai Saint-Bernard,
 75230 · Paris Cédex 05 (France)*

(Reçu le 27 novembre 1974)

Summary

Condensations of aldehydes with allenyl boronates are stereoselective. The assignment of configuration is made on comparison of chromatographic, NMR and IR data.

Résumé

La condensation des aldéhydes sur l'hexadiène-1,2 yle-1 boronate de dibutyle est stéréosélective. La configuration des différents alcools isolés est établie en comparant les données fournies par la chromatographie en phase gazeuse et les spectrographies IR et de RMN.

Introduction

Nous avons déjà montré [1] qu'en série propargylique les boronates s'additionnaient sur les aldéhydes et conduisaient, après hydrolyse, aux alcools transposés; de plus, cette réaction est sous contrôle cinétique. Mais la stéréochimie d'une telle condensation, tant avec les boranes que dans le cas des boronates, n'avait pas encore été abordée.

L'hexadiène-1,2 yle-1 boronate de dibutyle, $C_3H_7CH=C=CHB(OBu)_2$, nous a semblé être un modèle de choix pour l'étude de ce problème: il est obtenu exempt de son isomère acétylénique, à la précision près de nos méthodes d'investigation. D'autre part, il réagit avec les aldéhydes en engendrant, après hydrolyse, uniquement l'alcool transposé: $RCH(OH)CH(C_3H_7)C\equiv CH$ qui est susceptible d'exister sous deux formes diastéréoisomères *érythro* et *thréo*.

* Pour partie I voir ref. 1b, pour partie II voir ref. 14.

TABLEAU 1

ALCOOLS OBTENUS PAR CONDENSATION D'ALDEHYDES SUR L'HEXADIENE-1,2 YLE-1 BORONATE DE DIBUTYLE

R	RCH(OH)CH(C ₃ H ₇)C≡CH		Rdt. (%)	Eb. (°C/mm)
	A (%)	B (%)		
CH ₃	76	24	65	62/12
C ₂ H ₅	87	13	70	72/12
(CH ₃) ₂ CH	91	9	78	38/0.5
CCl ₃	90	10	72	58/0.02
Ph	35	65	79	82/0.01

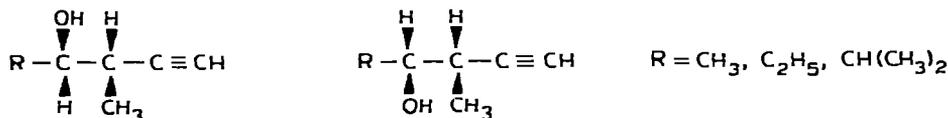
Trois questions se posent: (1) la réaction envisagée est-elle stéréosélective? (2) peut-on attribuer les configurations *érythro* ou *thréo* aux composés obtenus? (3) quelles sont les conséquences de cette étude au niveau de l'état de transition?

Stéréosélectivité de la réaction

L'examen des spectres de RMN montre l'existence, en quantités différentes, de deux alcools isomères dans chaque cas étudié, et nous permet de classer ces composés en deux groupes A et B. Nos résultats condensés dans le Tableau 1 appellent trois remarques: (a) la stéréosélectivité s'accroît en même temps que l'encombrement du groupe R, (b) nous observons une stéréosélectivité assez marquée avec le benzaldéhyde, alors que ce n'est pas le cas de la réaction de Grignard avec les aldéhydes aromatiques [2], et (c) en série aliphatique, ce sont les alcools du groupe A qui prédominent dans le mélange obtenu, alors que l'inverse est observé lors de la condensation avec l'aldéhyde benzoïque; cette différence de stéréosélectivité a déjà été relevée à propos de la condensation de cétones aromatiques sur les magnésiens [2].

Attribution des configurations

La configuration *érythro* ou *thréo* des alcools:

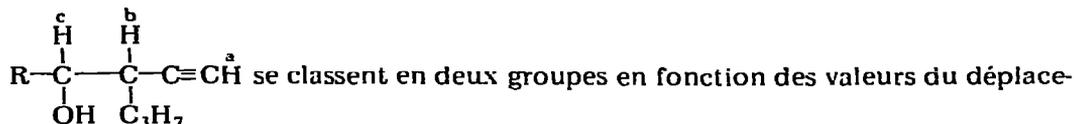


est connue [2]. En comparant les données de chromatographie en phase gazeuse et de spectrographie de RMN de ces composés de configuration connue, aux données caractérisant les alcools issus de la condensation étudiée ici, nous attribuons les configurations *thréo* et *érythro* respectivement aux alcools A et B. Cette attribution est contrôlée par une étude infrarouge s'appuyant sur une analyse des équilibres conformationnels.

(a) Etude par RMN

Les spectres de RMN de chaque isomère sont suffisamment différents pour

permettre à la fois un dosage et une attribution de configuration. Nos composés



ment chimique du proton H(a): dans tous les alcools A le proton H(a) résonne à champ plus faible que son analogue de la série B (Tableau 2). Il en est de même pour les alcools $\text{RCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CH}(\text{a})$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, (\text{CH}_3)_2\text{CH}$) dont la configuration a été établie par voie chimique, et c'est le composé *thréo* qui présente pour ce proton H(a) le plus fort déplacement chimique [2].

Il semblerait donc, dans notre cas, que les alcools du groupe A aient une structure *thréo* et ceux du groupe B une structure *érythro*.

Si l'on considère le déplacement chimique du proton H(c), les variations sont en général plus faibles, mais elles devraient être cependant plus significatives, ce proton étant porté par l'un des carbones asymétriques. Là encore, on classe les composés en deux familles: le proton H(c) de tous les composés A résonne à champ plus fort que le proton H(c) des composés B; ainsi les isomères *thréo* présenteraient dans ce cas, un déplacement chimique plus faible que les composés *érythro*. Canceill et coll. font la même remarque à propos du déplacement chimique d'un proton fixé sur un centre asymétrique hydroxylé dans une série d'hydroxyesters [3].

Les études par chromatographie et par spectrographie IR conduisent aux mêmes conclusions.

(b) Etude par CPV

Les alcools $\text{RCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CH}$ ont été séparés par CPV; c'est le composé *thréo* qui présente le temps de rétention le plus court [2]. Dans notre cas et dans les mêmes conditions, c'est le groupe A qui est élué en premier, ce qui permet de penser que les alcools de ce groupe présentent la structure *thréo*, en accord avec l'étude par RMN. Bien entendu, les dosages par CPV donnent les mêmes valeurs que celles déduites des spectres de RMN. De plus, nous avons pu ainsi isoler les isomères *érythro* et *thréo* purs.

TABLEAU 2

CARACTERISTIQUES RMN DES ALCOOLS $\text{R}-\overset{\text{c}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\overset{\text{b}}{\underset{\text{C}_3\text{H}_7}{\text{C}}}-\overset{\text{a}}{\text{C}}\equiv\text{CH}$, δ ET J EN HZ

		R				
		CH ₃	C ₂ H ₅	(CH ₃) ₂ CH	CCl ₃	C ₆ H ₅
<i>thréo</i> (A)	H(a)	122	124	121	142	121
<i>thréo</i> (A)	H(c)	219	203	182	231	269
<i>érythro</i> (B)	H(a)	119	119	119	129	115
<i>érythro</i> (B)	H(c)	220	204	199	231	274

$J_{ab} = 2.4$ (constante)

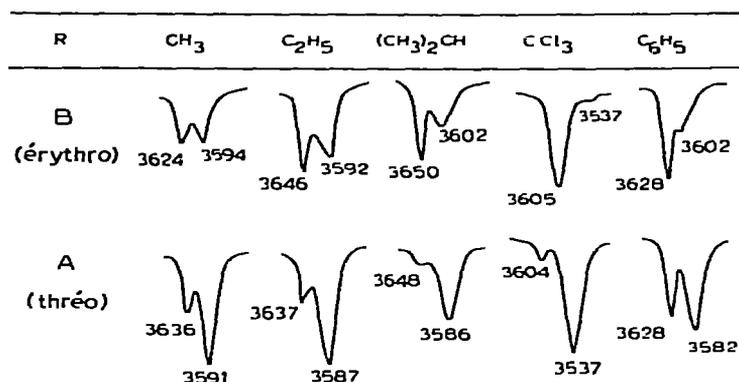


Fig. 1. Spectres IR des alcools $RCH(OH)CH(C_3H_7)C\equiv CH$.

(c) Etude IR

(1) Existence d'une chélation

De nombreux auteurs [4 à 9] ont déjà mis en évidence l'existence d'une chélation entre le proton d'un groupe hydroxyle et un système π . La spectrographie infrarouge d'échantillons en solution très diluée met en évidence une chélation de ce type pour les alcools étudiés. En effet, les spectres de chaque isomère présentent deux bandes, l'une vers 3640 cm^{-1} , l'autre située vers 3590 cm^{-1} , qui peuvent être attribuées respectivement aux vibrations OH libre et OH chélatée (Fig. 1). Une étude conformationnelle et les données IR nous ont permis d'attribuer les configurations *érythro* et *thréo* aux alcools obtenus.

(2) Etude conformationnelle

Les contraintes stériques et l'existence d'une éventuelle chélation permettent de déterminer les conformations les plus probables des isomères *thréo* et *érythro* (Fig. 2).

Dans le cas des alcools *érythro*, la conformation *c*, où la chélation est impossible, est stériquement la plus confortable; de plus, dans *a* et *b*, la chélation provoque une compression des groupes R et C₃H₇ (Fig. 3). Dans cette série les spectres IR de solutions très diluées doivent donc montrer une bande OH libre importante, ce que nous observons sur les spectres des alcools.

En revanche, nous arrivons à une conclusion inverse à propos des isomères *thréo*. D'une part, les formes *d* et *e* (chélation possible) sont stériquement les plus confortables; d'autre part, la chélation dans *d* et *e* provoque une décompression respectivement des groupes R et C₃H₇, R et C \equiv CH (Fig. 3). Dans cette série on doit donc s'attendre à des bandes OH libre peu intenses, ce qui est précisément le cas pour les alcools A.

Toutes ces différences sont encore accrues, et nous l'avons vérifié expérimentalement, lorsque la taille du groupe R augmente. Les conformations *a* et *b* sont alors défavorisées par rapport à *d* et *e*. Pour les formes non chélatées c'est *f* qui est défavorisée par rapport à *c*: *f* comporte une interaction *gauche* R-C₃H₇ alors que pour *c* les groupements considérés sont en *trans* (Fig. 2). En d'autres

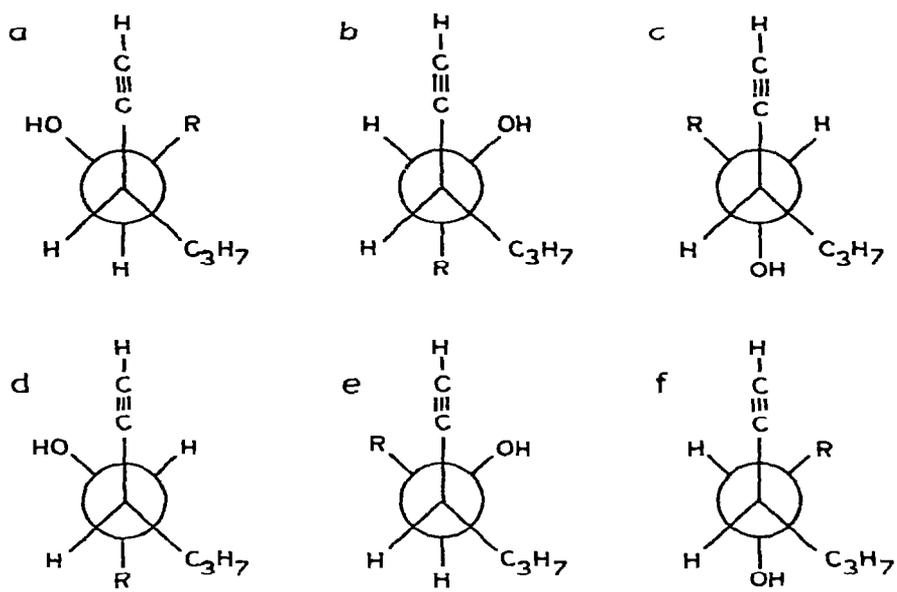


Fig. 2 Conformations décalées des diastéréoisomères $RCH(OH)CH(C_3H_7)C\equiv CH$.

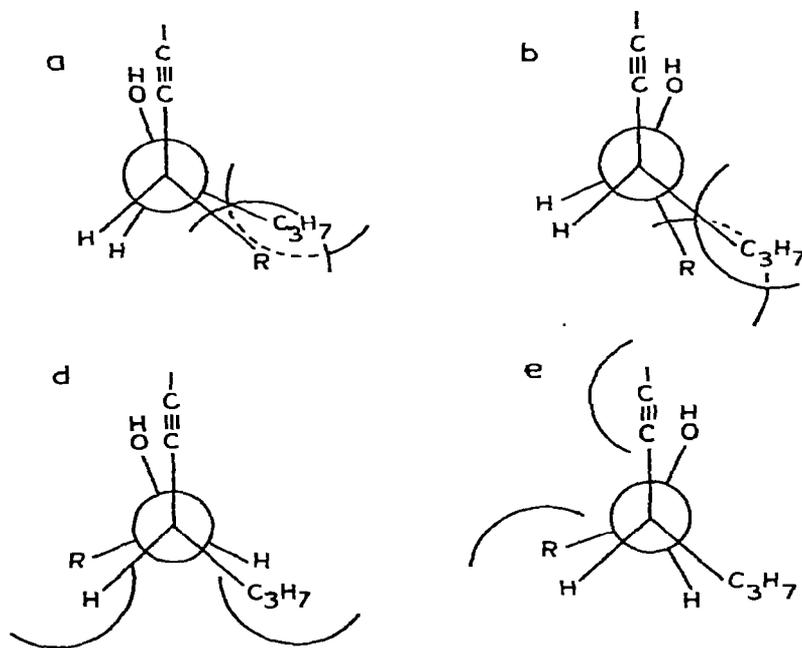


Fig. 3. Établissement de la chélation et contraintes stériques.

termes, quand l'encombrement au niveau du carbonyle croît, la forme libre est favorisée pour l'*érythro*, (d'où un accroissement de la population de cette forme) et défavorisée pour le *thréo*, (d'où une diminution de la population correspondante). Ceci doit se traduire sur les spectres IR par une augmentation de l'intensité de la bande OH libre pour les composés *érythro* et une diminution d'intensité pour les isomères *thréo*. Or, l'examen des spectres IR des alcools A montre que l'intensité de la bande OH libre diminue quand on passe de CH₃ à CCl₃, alors qu'elle augmente pour les alcools B (Fig. 1).

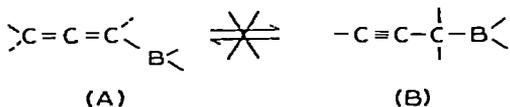
Le coefficient d'absorption de la bande OH libre variant peu en fonction de la structure [10] on peut donc attribuer les structures *thréo* et *érythro* respectivement aux séries A et B.

La chromatographie en phase gazeuse vient corroborer cette conclusion: les composés *thréo* plus chélatés que leurs isomères *érythro* sont dans une situation moins favorable à l'établissement d'une liaison avec la phase stationnaire, d'où un temps de rétention plus court, ce qui est le cas des alcools A.

En conclusion, les données fournies par la chromatographie en phase gazeuse d'une part, et par les spectrographies IR et de RMN, d'autre part, sont cohérentes et permettent de déterminer la configuration des différents alcools isolés.

Conséquences sur l'état de transition

Opposé aux aldéhydes l'hexadiène-1,2 yle-1 boronate de dibutyle conduit aux seuls alcools transposés. De plus, dans nos conditions expérimentales, l'équilibre entre les formes propargylique et allénique de l'ester n'intervient pas [1].



Nous excluons donc la possibilité d'un mécanisme S_E2 conduisant à une rétention de structure à partir de la forme propargylique B, et n'envisageons que les processus S_E2 et S_Ei qui rendent compte de la transposition observée. Sans vouloir trancher entre ces deux hypothèses, nous allons examiner à partir des quelques données stéréochimiques, présentées ici, quel est l'état de transition le plus compatible avec les résultats expérimentaux obtenus en série aliphatique.

D'après le principe de Hammond [11] nous admettrons que la structure de l'état de transition est proche de celle des réactifs, la réaction considérée étant rapide, exothermique et irréversible. De plus, on admet généralement [12] que lorsqu'une réaction de condensation engendre simultanément deux centres asymétriques, l'isomère qui se forme préférentiellement est celui pour lequel les interactions stériques sont minimales dans l'état de transition correspondant.

Nous avons donc représenté (Fig. 4) les deux états de transition prochiraux A et B les plus stériquement favorisés (R et C₃H₇ en *trans*), correspondant au processus S_E2. Nous voyons que B conduisant à l'alcool *érythro* présente un encombrement stérique moindre que A conduisant à l'alcool *thréo*. De plus, pour B, les systèmes π du carbonyle et de la liaison allénique sont en *trans* et ne gênent donc pas l'approche des deux sites réactionnels. Le processus S_E2 conduit donc à la formation préférentielle de l'isomère *érythro* et n'explique pas le rôle joué

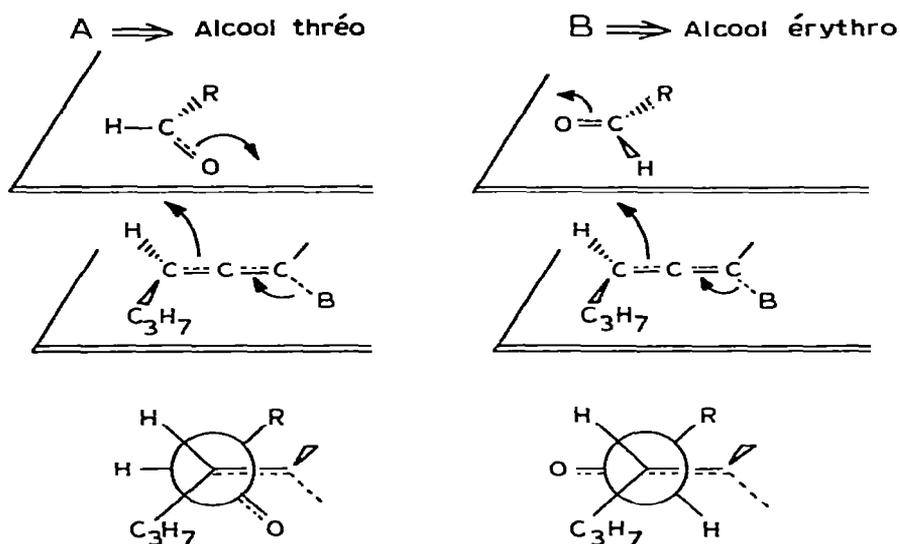


Fig. 4. Etats de transition prochiraux relatifs au processus $S_E'2$.

par l'effet stérique croissant du groupe R. Ceci est en désaccord avec nos résultats expérimentaux en série aliphatique.

En revanche, dans l'hypothèse où l'on peut admettre un mécanisme $S_E'i$ englobant un système allénique, il apparaît que c'est l'état de transition diastérogène c correspondant à l'alcool *thréo* qui est le plus confortable (Fig. 5). De plus, lors de l'établissement de la liaison bore—oxygène il y a décompression stérique pour C et compression pour D. Ceci expliquerait, d'une part, la prédominance de l'al-

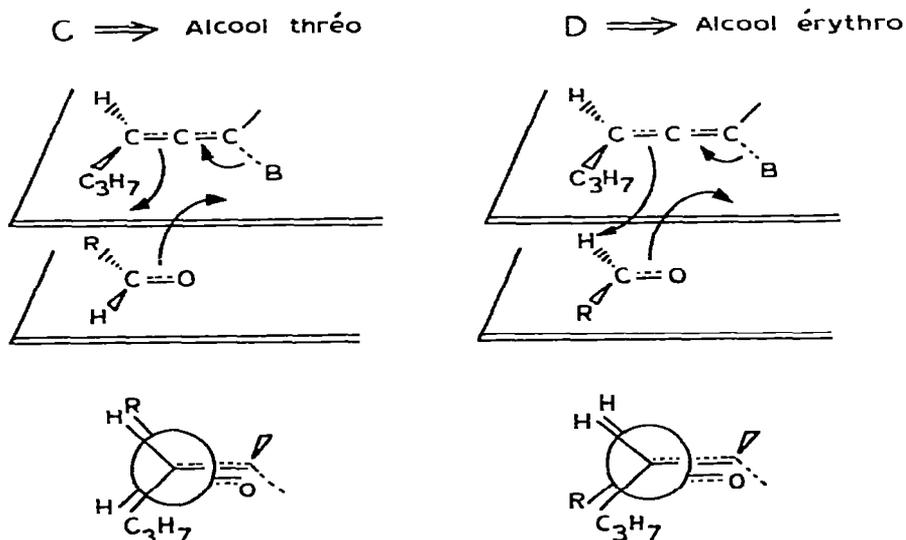


Fig. 5. Etats de transition prochiraux relatifs au processus $S_E'i$.

cool *thréo*, et d'autre part, la quantité accrue de cet alcool lorsque le groupe R devient plus encombrant.

Le mécanisme $S_E i$ rend donc mieux compte de nos résultats expérimentaux. Notons à ce sujet que très récemment des auteurs ont étudié la réactivité d'un allylborane substitué vis-à-vis des dérivés carbonylés [13]. Ils notent des faits analogues à ceux que nous avons précédemment décrits [1]: différence de réactivité entre les aldéhydes et les cétones, pas d'addition 1-4 avec les aldéhydes α - β insaturés, obtention du seul produit transposé et, ils suggèrent, pour expliquer leurs observations, un mécanisme $S_E i$.

Conclusion

Cette étude nous a permis de mettre en évidence la stéréosélectivité de la condensation des aldéhydes sur l'hexadiène-1,2 yle-1 boronate de dibutyle. Nous avons, en nous appuyant sur les données spectrographiques IR et de RMN ainsi que sur la chromatographie en phase gazeuse, attribué les configurations *érythro* ou *thréo* aux alcools obtenus. De plus, nous montrons que l'état de transition correspondant à un mécanisme $S_E i$ semble plus compatible avec nos résultats expérimentaux en série aliphatique.

Partie expérimentale

Les spectres infrarouges des solutions diluées ont été enregistrés sur appareil IR 9 BECKMAN. Nous avons utilisé une cellule de fluorure de calcium d'1 cm d'épaisseur et les concentrations de nos solutions dans le tétrachlorure de carbone étaient de l'ordre de 10^{-2} mol l⁻¹.

Préparation des alcools

Les condensations sont réalisées dans l'éther à partir de 0.05 mole d'hexadiène-1,2 yle-1 boronate de dibutyle, l'aldéhyde étant additionné sous atmosphère d'azote à la solution étherée de boronate. Le mélange réactionnel est ensuite introduit dans de l'éther et de la glace pilée, puis on ajoute la quantité théorique d'acide chlorhydrique. L'agitation est maintenue environ 6 heures. Après neutralisation et séchage sur K_2CO_3 , la distillation fournit l'alcool.

Dosage et séparation des isomères en chromatographie en phase gazeuse

Les alcools $RCH(OH)CH(C_3H_7)C\equiv CH$ sont identifiés sur colonne de diéthylène succinate sur ambacel à 10% de 3 m \times 6.5 mm à une température variant de 130 à 180° selon le composé considéré. L'appareil utilisé est un chromatographe Carlo-Erba type 2300. La pression d'azote est de 1.7 kg/cm², et les alcools sont introduits dans l'appareil en solution à 1/1000 dans l'heptane.

Dans le cas où R = Ph l'alcool a été dosé avec un appareil Aérograph-Varian Hify 1400 sur une colonne Carbowax 20M sur support Chromosorb W à 10% de 3 m \times 1/8 inch, l'alcool est en solution à 1/1000 dans le sulfure de carbone, le débit d'azote est de 20 ml/mm.

La séparation est faite sur colonne Carbowax 20M sur support Chromosorb W à 30%, de 3 m \times 3/8 inch. Le débit d'hydrogène est de 100 ml/min et les alcools sont introduits purs.

Bibliographie

- 1 (a) E. Favre et M. Gaudemar, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 263 (1966) 1543; (b) *J. Organometal. Chem.*, 76 (1974) 297.
- 2 M. Samère-Karila, M.L. Capmau et W. Chodkiewicz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 3371.
- 3 J. Cancelli, J.J. Basselier et J. Jacques, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 1024.
- 4 J. Sicher, M. Cherest, Y. Gault et H. Felkan, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 28 (1963) 72.
- 5 I.M. Goldman et R.O. Crisler, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 751.
- 6 A.W. Baker et A.T. Shulgin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 5358.
- 7 P.v.R. Scheyer, D.S. Trifan et R. Bacskai, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80 (1958) 6691.
- 8 M. Oki, H. Iwamura et Y. Urushibara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32 (1959) 950.
- 9 H. Iwamura, *Tetrahedron Lett.*, 26 (1970) 2227.
- 10 M. Flett, *Spectrochim. Acta*, 10 (1957) 21.
- 11 G.S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71 (1955) 334.
- 12 J. Mathieu et R. Panico, *Mécanisme Réactionnel en Chimie Organique*, Hermann, Paris, 19xx.
- 13 I. Mehrotra et D. Devaprabhakara, *J. Organometal. Chem.*, 51 (1973) 93.
- 14 E. Favre et M. Gaudemar, *J. Organometal. Chem.*, 76 (1974) 305.