

Preliminary communication

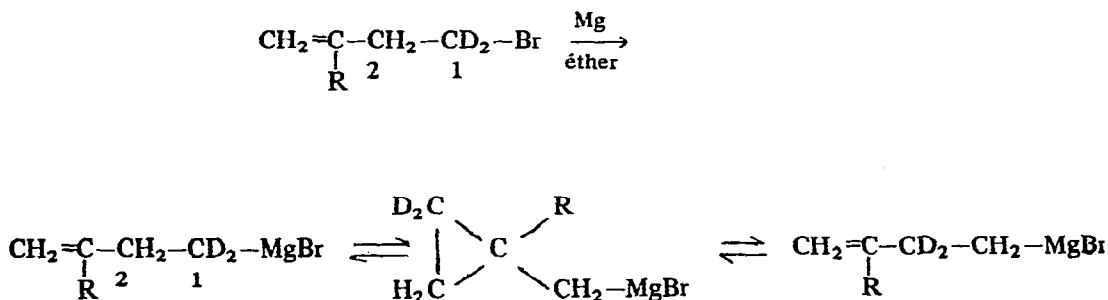
Réarrangement d'organomagnésiens dérivant d'halogénures β -éthyléniques

Ph. MIGINIAC et B. COUSSERAN

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, Groupe de recherches de Chimie Organique, Faculté des Sciences, 86 - Poitiers (France)

(Reçu le 3 février 1971)

Le magnésien du bromure de cyclopropylméthyle, préparé dans les conditions usuelles conduit, après condensation, à des produits possédant l'enchaînement $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\star$. Inversement aucune transposition ne semble intervenir quand on utilise le dérivé magnésien d'un halogénure β -éthylénique primaire. Il ne s'agit en fait que d'une apparence car à partir d'un bromure primaire β -éthylénique deutéré en 1, on observe un réarrangement dans lequel les atomes de carbone 1 et 2 s'échangent^{2,3}:



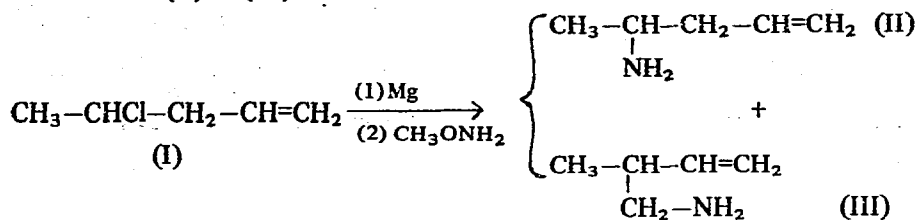
L'intermédiaire cyclopropanique qui a été parfois invoqué pour expliquer ce réarrangement n'a pu être décelé, jusqu'à présent, ni par spectrographie RMN ni par voie chimique[★].

Peu de travaux ont été consacrés aux dérivés métalliques d'halogénures β -éthyléniques secondaires ou tertiaires: une courte note signale très brièvement que le magnésien

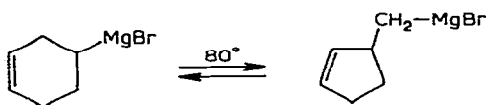
★ Voir les principales références dans réf. 1.

★★ Ce n'est que lorsque l'halogénure β -éthylénique primaire est substitué en 4 par un groupement vinyle ou deux groupements phényle qu'on obtient, après hydrolyse ou condensation, une certaine quantité de produits cyclopropaniques⁴.

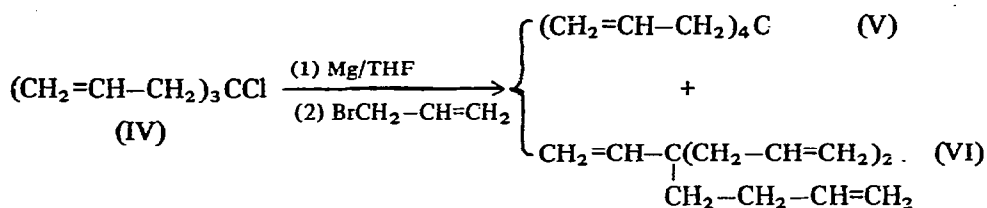
du chlorure (I) donne après condensation avec l'*O*-méthylhydroxylamine, un mélange des deux amines (II) et (III)²:



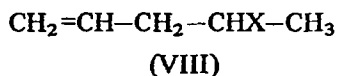
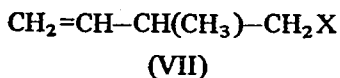
Plus récemment le réarrangement ci-dessous a été mis en évidence⁵:



Enfin le magnésien du chlorure (IV), condensé au bromure d'allyle, conduit à un mélange de deux carbures (V) et (VI)⁶:



Nous avons préparé puis condensé à l'aldéhyde heptylique les magnésiens des halogénures (VII) ($\text{X} = \text{Br}$ ou Cl) et (VIII) ($\text{X} = \text{Br}$ ou Cl):



Les résultats que nous avons obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1. On observe une réaction normale dans son bilan à partir des halogénures primaires. A partir du bromure secondaire, le bilan de la réaction correspond à une transposition totale quand on opère dans l'éther. Dans le THF, le taux de transposition est très faible (10%); par contre, si le métallique est maintenu à 60° durant 3 h avant de le condenser, le taux de transposition atteint 100%.

A partir du chlorure secondaire, la réaction est normale dans le THF; par contre, si le métallique est chauffé avant condensation, on observe un taux de transposition de 39%.

TABLEAU 1^a

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{X}$ (VII); $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CHOH}-n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ (IX);
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHX}-\text{CH}_3$ (VIII); $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CHOH}-n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ (X)

Ald. heptylique + magnésien de	Solvant	Rdt (%)	IX	X
(VII) (X = Br)	éther	63	100%	—
	THF	62	100%	—
(VII) (X = Cl)	éther	57	100%	—
	THF	60	100%	—
(VIII) (X = Br)	éther	66	100%	—
	THF	25	10%	90%
	THF, 3h 60°	35	100%	—
(VIII) (X = Cl)	éther	51	47%	53%
	THF	60	—	100%
	THF, 3h 60°	53	39%	61%

^a A partir des bromures (VII) (X = Br) et (VIII) (X = Br), nous avons obtenu des résultats analogues lors de condensation avec l'aldéhyde acétique et le bromure d'allyle.

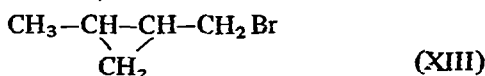
Nous avons ensuite réalisé une oxydation volontaire de ces magnésiens: les résultats obtenus figurent dans le Tableau 2*. On note que même à partir des halogénures primaires il se forme une certaine quantité d'alcool de transposition. De plus le magnésien du chlorure secondaire donne lieu, au sein du THF, à une transposition notable, alors que par condensation on n'obtient que l'alcool normalement attendu.

TABLEAU 2

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ (XI);
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ (XII)

Oxydation du magnésien de	Solvant	Rdt (%)	XI	XII
(VII) (X = Br)	éther	66	92%	8%
	THF	59	88%	12%
(VII) (X = Cl)	éther	56	98%	2%
	THF	69	100%	—
(VIII) (X = Br)	éther	63	75%	25%
	THF	41	18%	82%
(VIII) (X = Cl)	éther	63	50%	50%
	THF	61	78%	22%

Enfin nous avons pu préparer le bromure cyclopropanique (XIII) pur à 80%**.



* Julia et Noel⁷ ont obtenu des proportions différentes des deux alcools (XI) et (XII) par oxydation du magnésien du bromure (VIII) (X = Br) dans l'éther: cette différence est peut être due aux conditions opératoires car nous avons remarqué que la composition du mélange d'alcools d'oxydation variait avec la vitesse d'introduction de l'oxygène. Une remarque analogue a d'ailleurs été faite lors de l'oxydation de magnésien du bromo-1-hexène-5⁸.

** L'étude des isomères qui accompagnent ce bromure est en cours.

Le magnésien correspondant a été condensé à l'aldéhyde heptylique: dans l'éther on obtient uniquement l'alcool (IX) (Rdt = 40%) et dans le THF on obtient (Rdt = 59%) un mélange d'alcools (IX) (81%) et (X) (19%).

Notons que dans aucune des réactions magnésiennes décrites ci-dessus il n'a été possible de déceler la formation de produit cyclopropanique.

La transposition que nous avons décelée dans certains cas peut s'être faite: (a) soit lors de la formation du métallique; (b) soit lors d'une évolution du magnésien normal vers une forme thermodynamiquement plus stable, par exemple par chauffage; (c) soit lors de la réaction de condensation: des résultats récents viennent en effet de nous montrer qu'il y avait parfois transposition à la condensation.

Nous poursuivons ces recherches afin de préciser la nature des facteurs qui interviennent dans cette transposition.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 D.J. Cram, *Fundamental of Carbanion Chemistry*, Academic Press, 1965, p. 215.
- 2 M.S. Silver, P.R. Shafer, J.E. Nordlander, C. Rüchardt et J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 2646.
- 3 A. Maercker et K. Weber, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 8 (1969) 912.
- 4 M.E.H. Howden, A. Maercker, J. Burdon et J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 1732.
- 5 A. Maercker et R. Geuss, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 9 (1970) 909.
- 6 W. Reeve et R.J. Bianchi, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 1921.
- 7 M. Julia et Y. Noel, *Bull. Soc. Chim. France*, (1968) 3749.
- 8 C. Walling et A. Cioffari, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 6609.

J. Organometal. Chem., 28 (1971) C5-C8