

ACTION D'ORGANOALUMINIQUES α -INSATURES SUR LES ACETALS ET LES CETALS

F. BARBOT et Ph. MIGINIAC*

Laboratoire de Chimie des Organométalliques, Groupe de Recherches de Chimie Organique, Université de Poitiers, 86022 Poitiers (France)

(Reçu le 16 octobre 1978)

Summary

α -Unsaturated organoaluminium compounds react easily in ether with acetals and ketals to give the β -unsaturated ethers corresponding to the substitution of one alkoxy group.

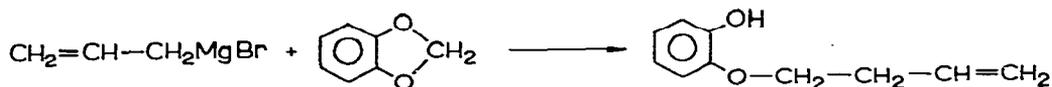
Résumé

Les organoaluminiques α -insaturés réagissent facilement dans l'éther avec les acétals et les cétals: on obtient les éthers β -insaturés qui dérivent de la substitution d'un groupement alcoxy.

Introduction

On sait qu'un organomagnésien est peu réactif vis à vis d'un acétal ou d'un cétal; ce n'est qu'en opérant à chaud qu'on obtient l'éther provenant de la substitution de l'un des deux groupements alcoxy [1–4]. Cette faible réactivité a d'ailleurs été fréquemment mise à profit pour protéger temporairement une fonction aldéhyde ou cétone de l'action d'un magnésien.

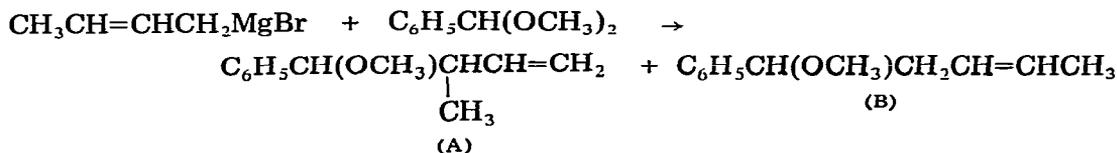
Dans ce travail, nous avons étudié le comportement d'organométalliques α -insaturés vis à vis des acétals et des cétals. En effet, à notre connaissance, la littérature ne fait état que d'un seul exemple d'une telle réaction, à savoir l'action, au reflux du toluène, du magnésien du bromure d'allyle sur le 1,3-benzodioxole [5]:



Organométalliques α -éthyléniques

(1) Magnésien et zincique dérivant du bromo-1 butène-2

Nous avons constaté que le magnésien du bromo-1 butène-2, préparé au sein de l'éther, est sans action, au reflux de l'éther, sur l'acétal diméthylique du benzaldéhyde. Par contre, au reflux du benzène, on obtient (rdt. 75%) un mélange 2/1 des éthers A et B.

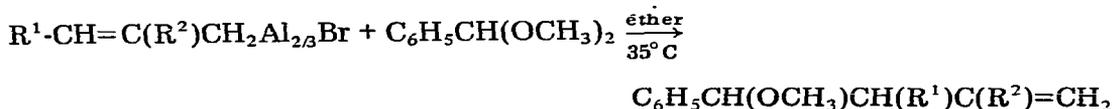


Le zincique du bromo-1 butène-2, préparé au sein du tétrahydrofuranne, est inerte vis à vis de ce même acétal, même au reflux du tétrahydrofuranne. En opérant au reflux du toluène; nous n'avons obtenu que des traces de l'éther A.

(2) Aluminiques α -éthyléniques

Par contre, l'aluminique du bromo-1 butène-2, préparé au sein de l'éther, s'est révélé particulièrement réactif vis à vis de ce même acétal du benzaldéhyde: en opérant au reflux de l'éther, nous avons obtenu avec un bon rendement (80% le seul éther A.

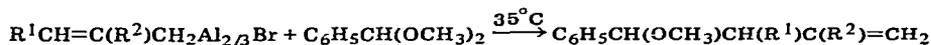
En renouvelant cette réaction avec divers aluminiques α -éthyléniques, on obtient, dans chaque cas et avec un bon rendement, l'éther qui correspond à une réaction de substitution avec transposition allylique au niveau du métallique (Tableau 1).



Nous avons poursuivi cette étude en faisant agir le dérivé aluminique du bromo-1 butène-2 sur des acétals et cétales présentant au moins un atome d'hydrogène sur le carbone en α du groupement fonctionnel. Avec certains d'entre eux, on obtient, en opérant à température ambiante, non seulement le produit de substi-

TABLEAU 1

ACTION D'ALUMINIQUES α -ETHYLENIQUES SUR L'ACETAL DIMETHYLIQUE DU BENZALDEHYDE



R ¹	R ²	Rdt. (%)	Eb. (°C/Torr)	n_D^{20}
H	H	85	89/15	1.5062
CH ₃	H	80 ^a	95-96/13	1.5000
C ₂ H ₅	H	75	106-108/14	1.4992
n-C ₄ H ₉	H	80	132-133/14	1.4965
H	CH ₃	75	102/16	1.5030

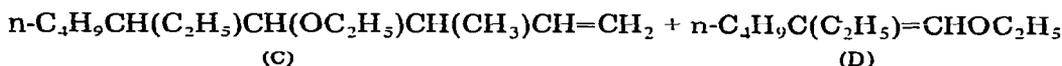
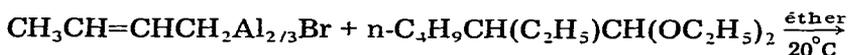
^a Le rendement est le même lorsqu'on opère au reflux du THF, à partir de l'aluminique préparé au sein du THF.

TABLEAU 2

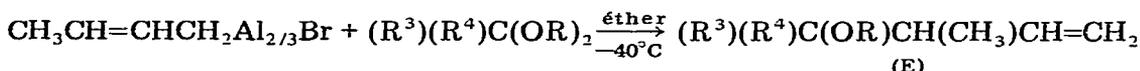
ACTION DE L'ALUMINIQUE DU BROMO-1 BUTENE-2 SUR DES ACÉTALS ET CÉTALS
 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Al}_{2/3}\text{Br} + (\text{R}^3)(\text{R}^4)\text{C}(\text{OR})_2 \rightarrow (\text{R}^3)(\text{R}^4)\text{C}(\text{OR})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$

R ³	R ⁴	R	T	Rdt. (%)	Eb. (°C/Torr)	n _D ²⁰
n-C ₄ H ₉ CH(C ₂ H ₅)	H	C ₂ H ₅	-40°C	65	105/15	1.4368
n-C ₆ H ₁₃	H	C ₂ H ₅	-40°C	90	97/12	1.4310
BrCH ₂	H	C ₂ H ₅	35°C	75	83/24	1.4584
C ₂ H ₅ OCH ₂	H	C ₂ H ₅	35°C	85	67/15	1.4203
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	-40°C	80	97/13	1.4438
-(CH ₂) ₅ -		C ₂ H ₅	-40°C	70	103/22	1.4619

tution attendu mais également une proportion importante d'éther vinylique provenant d'une réaction parasite d'élimination au niveau de l'acétal ou du cétal de départ; c'est ainsi qu'à partir de l'acétal diéthylique de l'éthyl-2 hexanal, on obtient un mélange 1/1 de l'éther C et de l'éther vinylique D*.

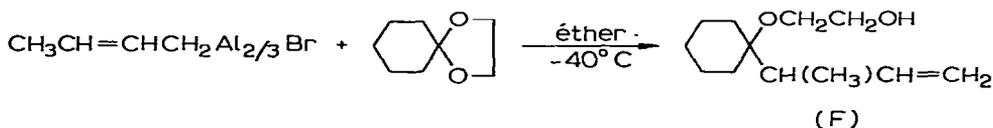


Par contre, à basse température, la réaction parasite d'élimination est inhibée. C'est ainsi qu'en opérant à -40°C on obtient avec un bon rendement le seul éther E qui correspond à une réaction avec transposition allylique (Tableau 2).



Dans le cas de l'acétal diéthylique du bromoéthanal et de l'éthoxyéthanal, la réaction parasite d'élimination n'intervient pas, ce qui permet d'opérer au reflux de l'éther.

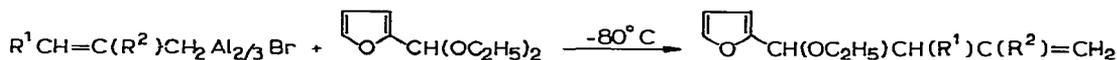
A noter qu'à partir de l'éthylène cétal de la cyclohexanone, nous avons obtenu l'alcool éther F (rdt. 60%):



Nous avons ensuite utilisé l'acétal diéthylique du furfural: rappelons que cet acétal réagit avec le magnésien du bromure d'éthyle au reflux du toluène en donnant l'éther correspondant à une substitution normale [6]. Ce même acétal s'est révélé très réactif vis à vis des aluminiques α-éthyléniques: à température ambiante comme à -40°C, on observe uniquement une réaction de polymérisation. Par contre, à -80°C, on obtient avec un bon rendement le produit de sub-

* Il est possible de se placer dans des conditions où seule intervient la réaction de formation de l'éther vinylique: on dispose ainsi d'une méthode permettant le passage dans des conditions douces d'un acétal à l'éther vinylique correspondant [25].

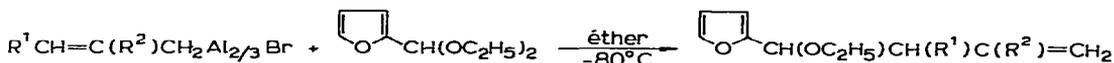
TABLEAU 3

ACTION D'ALUMINIQUES α -ETHYLENIQUES SUR L'ACETAL DIETHYLIQUE DU FURFURAL

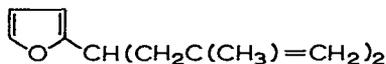
R ¹	R ²	Rdt. (%)	Eb. (°C/Torr)	n _D ²⁰
H	H	90 ^a	69–70/12	1.4610
CH ₃	H	85 ^a	84–85/18	1.4590
C ₂ H ₅	H	90	87–88/13	1.4603
H	CH ₃	75 ^a	88–89/17	1.4691

^a Produit pur à 96% (voir texte). L'indice de réfraction correspond au produit pur obtenu après chromatographie préparative en phase gazeuse.

stitution correspondant à une réaction avec transposition allylique (Tableau 3).

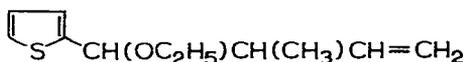


Il faut signaler que dans le cas des aluminiques dérivant du bromo-1 propène-2, du bromo-1 butène-2 et du méthyl-2 bromo-1 propène-2, le produit obtenu est pur à 96%: il renferme une impureté ayant, sur colonne SE 30, un temps de rétention plus élevé que le produit principal. Dans le cas de l'aluminique du méthyl-2 bromo-1 propène-2, une chromatographie préparative en phase gazeuse a montré que l'impureté était constituée par le produit de disubstitution G.



(G)

A partir de l'acétal diéthylique de la thiophène 2-carbaldéhyde et de l'aluminique du bromo-1 butène-2, nous avons obtenu, en opérant à $-80^\circ C$, l'éther H (rdt. 90%).



(H)

Organoaluminique dérivant du bromo-1 propyne-2

Compte tenu de la réactivité élevée des aluminiques α -éthyléniques vis à vis des acétals, il était intéressant d'étudier le comportement d'un aluminique dérivant d'un halogénure α -acétylénique. Nous avons ainsi constaté que l'aluminique du bromo-1 propyne-2, préparé au sein de l'éther, agit facilement sur les acétals pour conduire au seul éther acétylénique dérivant d'une réaction de substitution (Tableau 4).



TABLEAU 4

ACTION DE L'ALUMINIQUE DU BROMO-1 PROPYNE-2 SUR QUELQUES ACETALS
 $H_2C=C=CHAl_{2/3}Br + R^1CH(OR)_2 \rightarrow R^1CH(OR)CH_2C\equiv CH$

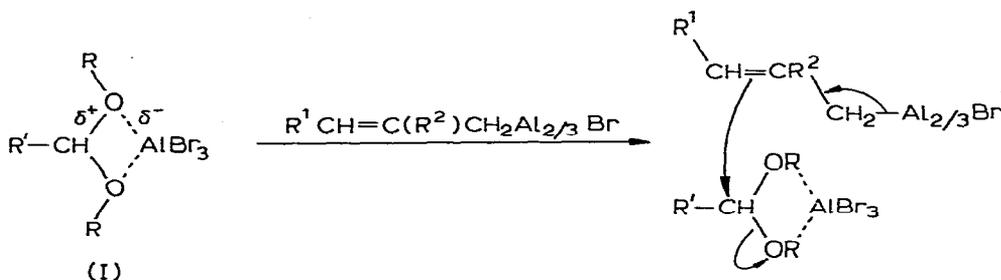
R ¹	R	T	Rdt. (%)	Eb. (°C/Torr)	n _D ²⁰
C ₆ H ₅	CH ₃	35°C	60	107/18	1.5145
n-C ₄ H ₉ CH(C ₂ H ₅)	C ₂ H ₅	-40°C	75	103-104/17	1.4380
Furyl-2	C ₂ H ₅	-80°C	85	92/20	1.4725

Il faut remarquer qu'on ne peut envisager de préparer ce type d'éther β-acétylénique à partir du magnésien du bromure de propargyle, en opérant au reflux du toluène: ce magnésien s'isomérise en effet au dessus de 20°C [7] et conduit alors, en partie, à des éthers α-acétyléniques, lors de son action sur un acétal [8].

Pour compléter cette étude, mentionnons ici que les aluminiques dérivant de bromures α-alléniques agissent également facilement sur l'acétal diméthylique du benzaldéhyde [9].

Essai d'interprétation

Les résultats que nous avons obtenus montrent que les aluminiques α-insaturés sont très réactifs vis à vis des acétals. Cette réactivité est vraisemblablement liée à la présence, au sein du milieu réactionnel, d'entités fortement électrophiles telles R₃Al, R₂AlBr, RAlBr₂ ou AlBr₃. Ces entités, en présence d'un acétal, conduisent facilement à un complexe polarisé de type I; l'attaque de ce dernier par une molécule de métallique donne naissance à l'éther de substitution. La transposition allylique que nous avons systématiquement observée au niveau du métallique peut s'interpréter à l'aide d'un mécanisme S_E2' analogue à celui qui a été proposé [10] pour rendre compte de l'action des magnésiens allyliques sur les aldéhydes et cétones.



Afin de confirmer le rôle des dérivés de l'aluminium en tant qu'acides de Lewis forts, nous avons renouvelé l'action du zincique du bromo-1 butène-2 sur l'acétal diméthylique de l'aldéhyde benzoïque mais en ajoutant une certaine quantité de chlorure d'aluminium au zincique, avant d'introduire l'acétal. En opérant au reflux du THF en présence de 20% de chlorure d'aluminium, nous avons obtenu un mélange 1/1 d'éther de substitution et d'acétal de départ; en présence de 60% de chlorure d'aluminium, nous avons obtenu le seul éther de substitution avec un rendement de 45%. Rappelons que le zincique seul est sans action sur cet acétal au reflux du THF.

En accord avec l'interprétation que nous proposons, il faut rappeler que le tétrachlorure de titane facilite l'action des magnésiens sur les acétals [11,12] et qu'en présence d'acides de Lewis, les triméthylsilanes allyliques réagissent sur les acétals [13-17].

Conclusion

Nous avons montré que les aluminiques α -éthyléniques et l'aluminique dérivant du bromure de propargyle réagissent facilement sur les acétals pour conduire aux éthers β -insaturés résultant de la substitution de l'un des groupements alcoxy. Cette réaction est susceptible de donner lieu à d'intéressantes applications en synthèse, compte tenu de la transposition qui intervient au niveau du métallique.

Inversement, la réaction que nous avons mis en évidence montre qu'un acétal ne peut être utilisé pour protéger temporairement une fonction aldéhyde ou cétone de l'attaque d'un aluminique α -insaturé.

Partie expérimentale

Spectres IR (exprimés en cm^{-1}): spectrophotomètre Beckman IR-8; film liquide entre lames de NaCl. Spectres RMN (exprimés en δ , ppm, référence interne: tétraméthylsilane): spectrographe Perkin-Elmer R-24A, 60 MHz, solvant CCl_4 . Les abréviations suivantes sont utilisées: s, singulet; d, doublet; t, triplet; m, multiplet. Toutes les manipulations sont réalisées sous courant d'azote sec.

Préparation des acétals et cétales. L'acétal diméthylque du benzaldéhyde [18], l'acétal diéthylque de l'éthoxyéthanal [19], l'acétal dibutylique de la pentanone-3 [20] et l'éthylène cétal de la cyclohexanone [21] sont préparés selon des méthodes décrites dans la littérature. L'acétal diéthylque du bromoéthanal est un produit commercial distillé avant usage. Les autres acétals utilisés dans ce travail, ainsi que le cétal diéthylque de la cyclohexanone, sont obtenus selon [22] en agitant durant 96 h à température ambiante un mélange d'aldéhyde (ou de cyclohexanone) (1 mol), d'*ortho*-formiate d'éthyle (1 mol) et d'éthanol anhydre (400 cm^3), en présence de chlorure d'ammonium (4 g).

Préparation des dérivés métalliques. Les réactifs $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{M}$ avec $\text{M} = \text{MgBr}/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ [23], $\text{M} = \text{ZnBr}/\text{THF}$ [7], $\text{M} = \text{Al}_{2/3}\text{Br}/\text{THF}$ [24], les réactifs $\text{R}^1\text{CH}=\text{C}(\text{R}^2)\text{CH}_2\text{Al}_{2/3}\text{Br}/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ [7], et $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CHAl}_{2/3}\text{Br}/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ [7] ont été préparés selon des méthodes décrites dans la littérature.

Réaction du magnésien du bromo-1 butène-2. Au magnésien dérivant de 0.1 mole de bromo-1 butène-2, 0.3 at.g de magnésium et 100 cm^3 d'éther, on ajoute rapidement 0.05 mole d'acétal diméthylque du benzaldéhyde. On n'observe aucune élévation de température. On introduit 100 cm^3 de benzène puis distille de l'éther jusqu'à ce que la température interne atteigne 80°C. On maintient 2 h à 80°C puis abandonne une nuit à température ambiante. Après hydrolyse sur une solution glacée de chlorure d'ammonium et traitements usuels, le mélange d'éthers est distillé. Eb. 94-99°C/15 Torr. Chacun des deux éthers est isolé par chromatographie préparative en phase gazeuse. RMN: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ (A): 0.7-1.2 (2d, C-CH₃); 2.1-2.7 (m, CH-CH₃); 3.1 (s, OCH₃);

3.7–3.9 (d, CH—O); 4.6–5.1 (m, CH=CH₂); 5.3–6.1 (m, CH=CH₂); 7.15 (s, C₆H₅). C₆H₅CH(OCH₃)CH₂CH=CH—CH₃ (B): 1.4–1.7 (m, =CH—CH₃); 2.1–2.55 (m, CH₂—CH=); 3.1 (s, OCH₃); 3.8–4.1 (t, CH—O); 5.2–5.5 (m, CH=CH); 7.15 (s, C₆H₅).

Réaction des aluminiques α-insaturés. On prépare l'aluminique à partir de 0.1 mole de bromure α-insaturé puis on introduit 0.05 mole d'acétal ou de cétal dilué d'un égal volume du solvant ayant servi à la préparation du métallique. Dans le cas de l'acétal diméthylque du benzaldéhyde et des acétals diéthyliques de l'éthoxyéthanal et du bromoéthanal, cette addition entraîne le reflux du solvant: on maintient ensuite 3 h à 35°C. On jette ensuite sur de l'eau glacée (200 cm³). Après extraction à l'éther, la phase organique est lavée avec de la soude 5 N (2 × 50 cm³) puis avec une solution saturée de chlorure de sodium (50 cm³). Après séchage sur carbonate de potassium et évaporation du solvant, l'éther est distillé. Dans le cas des acétals diéthyliques du furfural et de la thiophène 2-carbaldéhyde, l'aluminique est maintenu à -80°C durant l'introduction de l'acétal; on agite ensuite 2 h à -80°C puis 2 h à -70°C puis hydrolyse en introduisant directement de l'eau dans le ballon maintenu à -70°C. Avec les autres acétals et cétals, l'aluminique est maintenu à -40°C durant l'introduction de l'acétal ou du cétal. On maintient ensuite 2 h à -40°C, 2 h à -30°C puis 2 h à -20°C avant de jeter le mélange sur de l'eau glacée.

Caractéristiques spectrales des éthers obtenus.

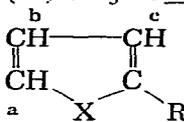
Les spectres IR et RMN des éthers obtenus sont en accord avec leur structure. Groupement CH=CH₂; IR: 3080, 1640, 990 et 910. RMN: 4.8–5.2 (m, CH=CH₂); 5.3–6.1 (m, CH=CH₂). Groupement C(CH₃)=CH₂; IR: 890. RMN: 1.8 (s, CH₃); 4.55–4.8 (m, =CH₂). Groupement CH₂—C≡CH; IR: 3300 et 2120. RMN: 1.95 (t, ≡CH); 2.5–2.6 (m, CH₂).

BrCH₂CH(OC₂H₅)CH(CH₃)CH=CH₂. RMN: 0.95–1.4 (m, CH₃); 2.3–2.8 (m, CH—CH₃); 3.1–3.9 (m, CH₂—O, CH₂Br et CH—O).

C₆H₅CH(OCH₃)CH₂C≡CH. RMN: 1.85–2.0 (t, ≡CH); 2.4–2.65 (m, CH₂—C≡); 3.05 (s, OCH₃); 4.1–4.35 (t, CH—O); 7.2 (s, C₆H₅).

(CH₂)₅C(OCH₂CH₂OH)(CH(CH₃)CH=CH₂). RMN: 0.8–1.05 (d, CH₃—CH); 2.1–2.7 (m, CH₃—CH); Eb. 135°C/13 Torr; n_D²⁰ 1.4832.

C₂H₅OCH₂CH(OC₂H₅)CH(CH₃)CH=CH₂. RMN: 0.9–1.4 (m, CH₃); 2.0–2.6 (m, CH₃—CH); 3.0–3.9 (m, CH₂—O et CH—O).

 X = O, R = CH(OC₂H₅)CH₂C(CH₃)=CH₂. RMN: 0.9–1.3 (t, CH₃); 1.7 (s, CH₃—C=); 2.4–2.7 (d, CH₂—C=); 3.1–3.6 (quad., CH₂—O); 4.55–4.6 (t, CH—O); 6.1–6.4 (m, H_b et H_c); 7.2–7.4 (m, H_a).

X = O, R = CH(CH₂C(CH₃)=CH₂)₂. RMN: 1.6 (s, CH₃—C=); 2.1–2.4 (d, CH₂—C=); 2.7–3.2 (m, CH); 6.8–6.9 et 7.05–7.2 (2m, H_b et H_c); 7.1–7.2 (m, H_a).

X = S, R = CH(OC₂H₅)CH(CH₃)CH=CH₂. RMN: 0.8–1.3 (m, CH₃); 2.1–2.8 (m, CH₃—CH); 3.1–3.7 (m, CH₂—O); 4.1–4.4 (d, CH—O); 6.75–7.0 (m, H_b et H_c); 7.0–7.2 (m, H_a); Eb. 95°C/11 Torr; n_D²⁰ 1.5000.

Bibliographie

- 1 M.S. Kharasch et O. Reinmuth, Grignard reactions of non-metallic substances, Prentice Hall, Inc., New York, 1954, p. 1041.
- 2 K. Nutzel, dans Houben-Weyl (Eds.), Methoden der organischen Chemie, Vol. 13/2a, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Vierte auflage, 1973, p. 329.
- 3 S.T. Ioffe et A.N. Nesmeyanov, dans A.N. Nesmeyanov et K.A. Kocheshkov (Eds.), The Organic compounds of Magnesium, Beryllium, Calcium, Strontium and Barium, North-Holland Publishing Company Amsterdam, 1967, p. 461.
- 4 B.A. Trofimov et S.E. Korostova, Russian Chemical Reviews, 44 (1975) 41.
- 5 S. Cabiddu, E. Marongiu, S. Melis et F. Sotgiu, J. Organometal. Chem., 116 (1976) 275.
- 6 R. Quelet et J. d'Angelo, Bull. Soc. Chim. Fr., (1967) 3390.
- 7 M. Gaudemar, Ann. Chim., (13) 1 (1956) 161.
- 8 S.F. Karaev, I.A. Shikiev et A.K. Khabibova, Zh. Org. Khim., 11 (1975) 1344, Chem. Abstr., 83 (1975) 131090r, corrigé dans S.F. Karaev, I.A. Shikiev et A.K. Khabibova, Azerb. Khim. Zh., (1977) 61; Chem. Abstr., (1977) 87: 151726p.
- 9 J. Pernet, B. Randrianoelina et L. Miginiac, J. Organometal. Chem., à paraître.
- 10 H. Felkin, Y. Gault et G. Roussi, Tetrahedron, 26 (1970) 3761.
- 11 T. Mukaiyama et H. Ishikawa, Chem. Lett., (1974) 1077.
- 12 H. Ishikawa et T. Mukaiyama, Chem. Lett., (1975) 305.
- 13 A. Hosomi, M. Endo et H. Sakurai, Chem. Lett., (1976) 941.
- 14 A. Hosomi, M. Endo et H. Sakurai, Chem. Lett., (1978) 499.
- 15 I. Ojima et M. Kumagai, Chem. Lett., (1978) 575.
- 16 I. Fleming, A. Pearce et R.L. Snowden, Chem. Commun., (1976) 182.
- 17 A. Hosomi et H. Sakurai, Tetrahedron Lett., (1978) 2589.
- 18 R. Mantione, Bull. Soc. Chim. Fr., (1969) 4514.
- 19 S.M. McElwain et C.H. Stammer, J. Amer. Chem. Soc., 73 (1951) 915.
- 20 C.A. McKenzie et J.H. Stocker, J. Org. Chem., 20 (1955) 1695.
- 21 M. Sulzbacher, E. Bergmann et E.R. Pariser, J. Amer. Chem. Soc., 70 (1948) 2827.
- 22 L. Claisen, Chem. Ber., 40 (1907) 3903.
- 23 R.A. Benkeser, Synthesis, (1971) 347.
- 24 M. Prost, M. Urbain et R. Charlier, Bull. Chim. Thérapeutique, (1968) 169.
- 25 F. Barbot et Ph. Miginiac, à paraître.