

Journal of Organometallic Chemistry, 222 (1981) 1–15
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ACTION D'ORGANOMETALLIQUES SUR L'ORTHOFORMIATE DE DIPHENYLE ET D'ETHYLE. PREPARATION D'ACETALS MIXTES DE TYPE $RCH(OC_2H_5)OC_6H_5$

F. BARBOT et Ph. MIGINIAC *

*Laboratoire de Chimie des Organométalliques, Groupe de Recherches de Chimie Organique,
Université de Poitiers, 40, Avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers (France)*

(Reçu le 30 juin 1981)

Summary

The reaction between an organometallic compound RM and the mixed orthoester $(C_6H_5O)_2CHOC_2H_5$ gives either a mixed acetal $RCH(OC_2H_5)OC_6H_5$ or an ether $R_2CHOC_2H_5$, depending on the structure of the organometallic compound used.

Résumé

La réaction entre un organométallique RM et l'orthoester mixte $(C_6H_5O)_2CHOC_2H_5$ peut conduire, selon la nature de l'organométallique utilisé, soit à un acétal mixte $RCH(OC_2H_5)OC_6H_5$ soit à un éther $R_2CHOC_2H_5$.

Introduction

La littérature [1] ne mentionne qu'un seul exemple concernant l'action d'un organométallique sur l'orthoformiate mixte I, $(C_6H_5O)_2CHOC_2H_5$: en présence de deux équivalents de magnésien du bromobenzène préparé dans l'éther, cet orthoester conduit, dès la température ambiante, à l'éther II résultant d'une double réaction de substitution:



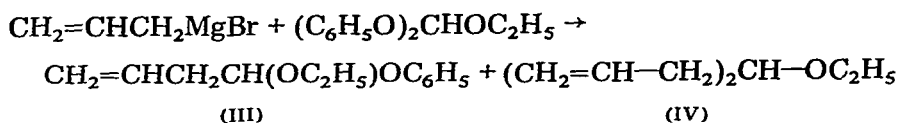
(I)

(II)

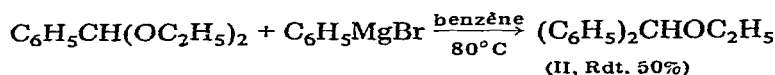
Dans ce travail, nous décrivons les résultats que nous avons obtenus lorsque nous avons envisagé de généraliser cette réaction à divers organométalliques.

Lors de nos premiers essais avec le magnésien du bromure d'allyle préparé

dans l'éther, nous avons eu la surprise de constater qu'en réalisant à température ambiante la réaction entre un équivalent d'orthoester I et deux équivalents de magnésien on obtient essentiellement l'acétal mixte III résultant d'une réaction de monosubstitution (Rdt. 65%) à côté d'une minorité de l'éther IV résultant d'une double réaction de substitution (une chromatographie en phase gazeuse donne III/IV = 80/20).

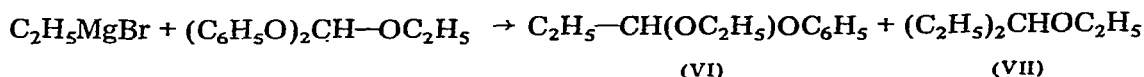


Devant ce résultat surprenant, nous avons renouvelé la réaction décrite [1] à partir du magnésien du bromobenzène afin de nous assurer que le produit formé était bien l'éther de disubstitution II et non l'acétal de monosubstitution $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{OC}_6\text{H}_5$ (V). Nous avons effectivement constaté qu'on obtient bien l'éther II (Rdt. 75%), identique à un échantillon préparé selon la réaction:

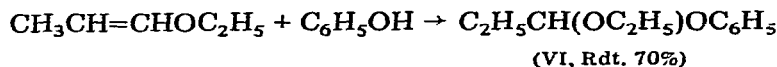


La différence observée entre les magnésiens dérivant du bromobenzène et du bromure d'allyle lors de leur action sur l'orthoester I semble due au fait que l'acétal mixte V, formé dans un premier temps lors de l'action du magnésien du bromobenzène, est à la fois de type benzylique et porteur d'un groupement $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ "bon groupe partant", ce qui facilite une deuxième réaction de substitution conduisant à l'éther II.

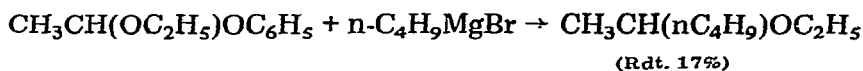
Nous avons également constaté que dans les mêmes conditions opératoires, le magnésien du bromure d'éthyle préparé dans l'éther conduit principalement à l'acétal de monosubstitution VI (Rdt. 70%) à côté d'une petite quantité d'éther de disubstitution VII (Rdt. 15%).



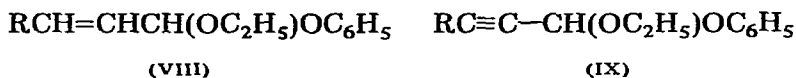
L'acétal VI obtenu a été identifié grâce à un échantillon préparé selon la réaction suivante [2,3]:



L'obtention prépondérante de l'acétal VI à partir du magnésien du bromure d'éthyle montre que cet acétal, dans lequel la fonction acétal est portée par un atome de carbone saturé, est assez peu sensible à l'attaque d'une deuxième molécule de métallique. Ce résultat est d'ailleurs en accord avec le faible rendement observé dans la réaction suivante [4]:



A la suite de ces résultats et tenant compte de la grande réactivité de l'acétal mixte benzylique V, il apparaissait comme très probable qu'un acétal mixte α -éthylénique VIII, dérivant de l'action d'un magnésien vinylique sur l'ortho-ester I, ou qu'un acétal mixte α -acétylénique IX, dérivant de l'action d'un magnésien d'alcyne-1, serait également très réactif et conduirait d'office à un éther.



De même, il semblait qu'un acétal mixte ayant la fonction acétal portée par un atome de carbone saturé soit assez peu réactif vis à vis d'un organométallique.

Afin de vérifier ces hypothèses et de mettre au point d'intéressantes applications en synthèse, nous avons étudié le comportement d'organométalliques dérivant de bromures α -éthyléniques, α -acétyléniques, vinyliques et dérivant d'alcynes-1.

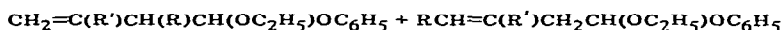
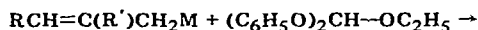
(1) Organométalliques allyliques

(a) *Organomagnésiens allyliques.* Après nos premiers essais avec le bromure d'allylmagnésium, nous avons constaté qu'en opérant non plus à 25 mais à 5°C, on diminue sensiblement la proportion d'éther de disubstitution, ce qui permet d'obtenir l'acétal mixte pratiquement pur avec un bon rendement. Pour les autres magnésiens allyliques, nous avons constaté qu'en opérant à 25°C, seul prend pratiquement naissance l'acétal mixte (Tableau 1).

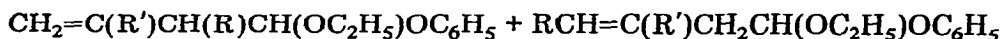
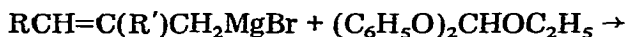
Dans le cas des magnésiens allyliques substitués $\text{RCH}=\text{C}(\text{R}')\text{CH}_2\text{MgBr}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{n-C}_4\text{H}_9, \text{R}' = \text{H}$), la réaction de formation de l'acétal mixte se fait principalement avec transposition allylique au niveau du magnésien de départ: l'acétal X est majoritaire.

TABLEAU 1

MAGNÉSIENS ET ZINCIQUES DÉRIVANT DE BROMURES α -ÉTHYLÉNIQUES



M	R	R'	Conditions (h/°C)	X/XI	Rdt. (%)
MgBr/éther	H	H	3/ 5		80
MgBr/éther	H	CH ₃	5/25		65
MgBr/éther	CH ₃	H	5/25	95/5?	70
MgBr/éther	C ₂ H ₅	H	5/25	95/5?	70
MgBr/éther	n-C ₄ H ₉	H	5/25	92/8	70
ZnBr/THF	H	H	5/60		75
ZnBr/THF	H	CH ₃	5/60		70
ZnBr/THF	CH ₃	H	5/60	100	75
ZnBr/THF	C ₂ H ₅	H	5/60	100	60
ZnBr/THF	n-C ₄ H ₉	H	5/60	97/3?	85



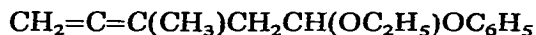
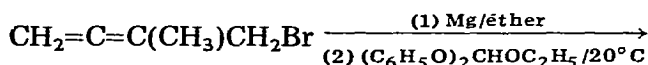
(X)

(XI)

Dans le cas où $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ et $\text{R}' = \text{H}$, le produit obtenu renferme 8% de l'acétal XI ($\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{R}' = \text{H}$) résultant d'une réaction sans transposition (ce composé a été identifié après avoir été isolé par chromatographie préparative en phase gazeuse). Dans les cas où $\text{R} = \text{CH}_3$ et C_2H_5 , $\text{R}' = \text{H}$, le produit obtenu renferme environ 5% d'un composé ayant, lors d'une chromatographie en phase gazeuse, un temps de rétention plus long que celui de l'acétal X: il s'agit très vraisemblablement, ici aussi, des acétals XI ($\text{R} = \text{CH}_3$ et C_2H_5 , $\text{R}' = \text{H}$) résultant d'une réaction sans transposition.

Dans le cas du magnésien du bromure de crotyle, nous avons pu identifier dans les têtes de distillations l'éther de disubstitution [$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}_2\text{H}_5$ (XII) en très faible proportion, grâce à un échantillon préparé par synthèse aluminique (voir plus loin).

Signalons enfin, dans un domaine voisin, que le magnésien dérivant d'un bromure α -allénique agit de même sur l'orthoester I en conduisant à un acétal mixte [33]:



(Rdt. 45%)

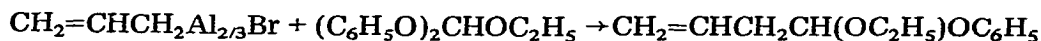
(b) *Organozinciques allyliques*. Ces organométalliques, préparés au sein du THF, se sont avérés moins réactifs que les dérivés magnésiens; cependant, en maintenant le mélange réactionnel durant 5 h à 60°C après condensation, on obtient avec un bon rendement l'acétal résultant d'une réaction de monosubstitution (Tableau 1).

A partir des zinciques allyliques substitués $\text{RCH}=\text{C}(\text{R}')\text{CH}_2\text{ZnBr}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{R}' = \text{H}$), la réaction a lieu avec transposition allylique au niveau du zincique de départ: on obtient le seul acétal de type X. Dans le cas où $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ et $\text{R}' = \text{H}$, on note la présence, dans le produit principal, d'environ 3% d'un composé ayant, lors d'une chromatographie en phase gazeuse, même temps de rétention que l'acétal XI ($\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{R}' = \text{H}$) dont nous avons déjà signalé la formation, en petite quantité, à partir du magnésien du bromo-1 heptène-2.

(c) *Organoaluminiques allyliques*. Nous avons montré dans un précédent mémoire [5] qu'un aluminique allylique préparé dans l'éther agit à -70°C sur l'orthoformiate mixte $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ en conduisant à un acétal diéthylique:

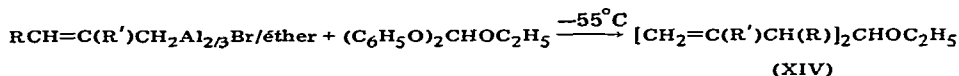


Il était donc prévisible qu'en opérant à la même température à partir de l'orthoester I, on obtiendrait dans un premier temps un acétal mixte tel XIII:



(XIII)

TABLEAU 2

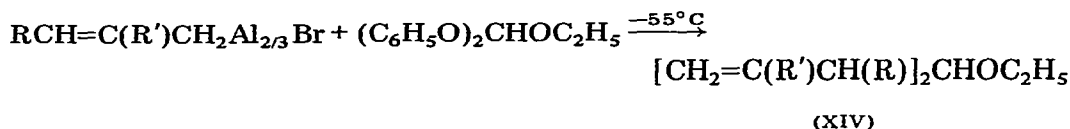
ALUMINIQUES DÉRIVANT DE BROMURES α -ETHYLENIQUES

R	R'	Rdt. (%)
H	H	50
H	CH ₃	65
CH ₃	H	70
C ₂ H ₅	H	80
n-C ₄ H ₉	H	40 ^a

^a Ce faible rendement est dû aux nombreux fractionnements que nécessite la séparation de l'éther attendu des carbures de doublement qui se forment lors de la préparation du dérivé aluminique.

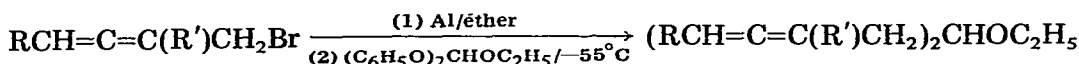
Cependant, compte tenu de la très grande réactivité des aluminiques α -éthyléniques vis à vis des acétals [6] et compte tenu du caractère "bon groupe partant" du groupement C₆H₅O, il fallait également envisager l'éventualité d'une deuxième réaction de substitution au niveau de l'acétal mixte ainsi formé.

En pratique, nous avons constaté qu'en opérant à -70°C , on obtient un mélange renfermant à la fois l'acétal mixte résultant d'une réaction de monosubstitution et l'éther résultant d'une réaction de disubstitution. Par contre, en opérant à -55°C , seul prend naissance l'éther XIV de disubstitution (Tableau 2).



Il est à noter que les deux molécules d'aluminique entrées en réaction ont réagi avec transposition allylique. Précisons qu'un aluminique allylique préparé au sein du THF est sans action sur l'orthoformiate I; il en est d'ailleurs de même avec l'orthoformiate C₆H₅OCH(OC₂H₅)₂ [5].

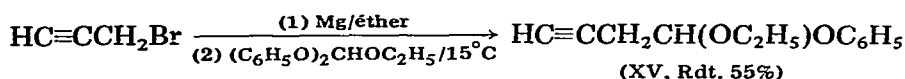
Signalons enfin que l'aluminique dérivant d'un bromure α -allénique, préparé au sein de l'éther, agit à -55°C sur l'orthoester I en conduisant également à l'éther résultant d'une réaction de disubstitution [33]:



(R = H, R' = CH₃, Rdt. 70%; R = CH₃, R' = H, Rdt. 55%)

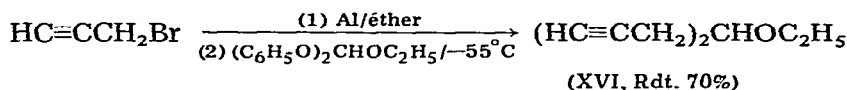
(2) Organométalliques dérivant du bromo-1 propyne-2

Le magnésien du bromo-1 propyne-2, préparé dans l'éther, conduit, en présence de deux équivalents de l'orthoester I et en maintenant le mélange réactionnel à 15°C , à l'acétal mixte XV.

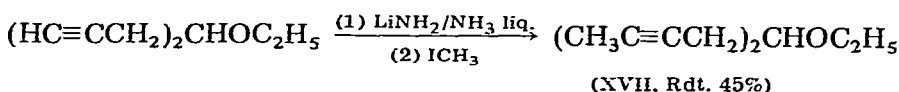


Le zincique du bromo-1 propyne-2, préparé dans le THF, s'est avéré sans action à température ordinaire. Un chauffage ultérieur ne nous a conduits qu'à un mélange complexe, ce qui est certainement lié à l'instabilité thermique de ce dérivé zincique [7].

L'aluminique du bromo-1 propyne-2, préparé dans l'éther, réagit à -55°C en conduisant à l'éther XVI qui provient d'une double réaction de substitution.

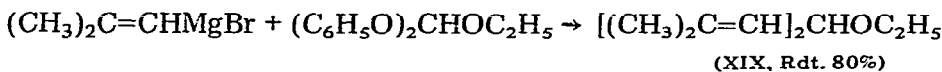
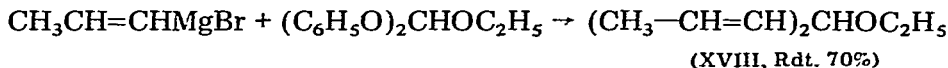


Signalons enfin que l'éther XVI a pu être alkylé, au sein de l'ammoniac liquide, en l'éther XVII.

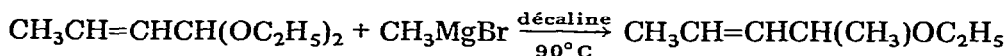


(3) Organomagnésiens vinyliques

Les magnésiens du bromo-1 propène-1 et du bromo-1 méthyl-2 propène-1, préparés au sein du THF, sont sans action à température ambiante sur l'orthoformiate I; par contre, en opérant à 60°C , nous avons obtenu avec un bon rendement les éthers XVIII et XIX qui dérivent d'une double réaction de substitution.

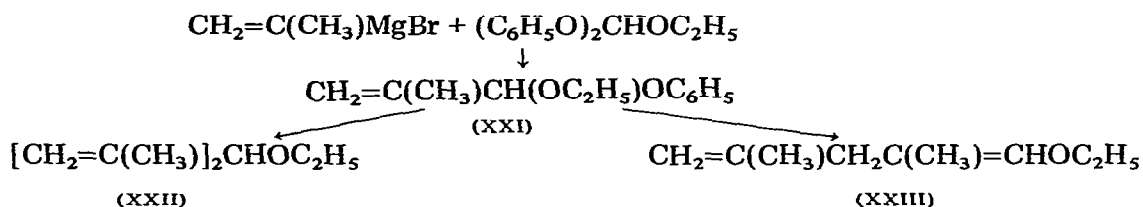


La formation du seul produit de disubstitution peut s'expliquer par le fait que l'acétal intermédiairement formé, par exemple l'acétal $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{OC}_6\text{H}_5$ (XX), est à la fois de type α -éthylénique et porteur d'un "bon groupe partant"; il est donc normal qu'il soit réactif. On peut rappeler ici qu'un magnésien saturé n'agit dans des conditions satisfaisantes sur un acétal α -éthylénique qu'à condition de chauffer le mélange réactionnel à 90°C [8]:

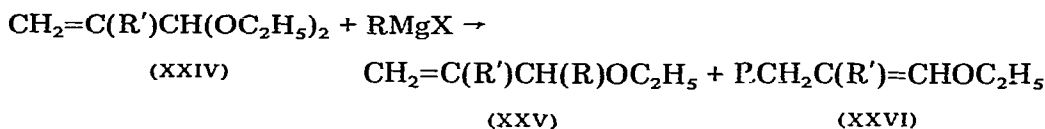


Ce n'est qu'en opérant en présence d'un acide de Lewis tel TiCl_4 qu'une telle réaction peut être réalisée à basse température [9,10].

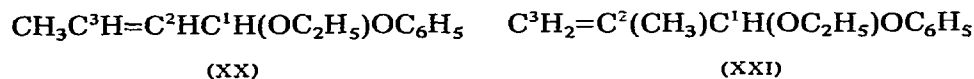
A partir du magnésien du bromo-2 propène-1, nous avons obtenu, toujours en opérant à 60°C , un mélange (Rdt. 40%) des deux éthers XXII et XXIII (XXII/XXIII, 40/60) provenant d'une réaction de disubstitution; l'éther XXII correspond à une réaction sans transposition au niveau de l'acétal intermédiaire XXI, tandis que l'éther XXIII correspond à une réaction avec transposition allylique.



Ce schéma réactionnel est en accord avec le fait qu'à température suffisamment élevée (90°C), un organomagnésien saturé agit sur un acétal de type XXIV en conduisant à un mélange d'éther α -éthylénique XXV et d'éther vinylique XXVI [8,11,12]:

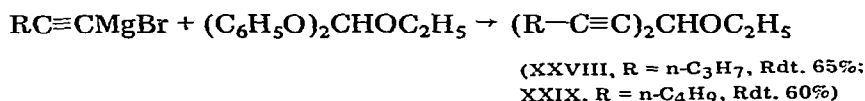


Nous avons vu qu'à partir du magnésien du bromo-1 propène-1 seul était obtenu l'éther XVIII provenant d'une double réaction sans transposition; l'absence de réaction avec transposition s'explique par un encombrement stérique au niveau de l'atome de carbone 3 plus important chez l'acétal XX que chez l'acétal XXI.



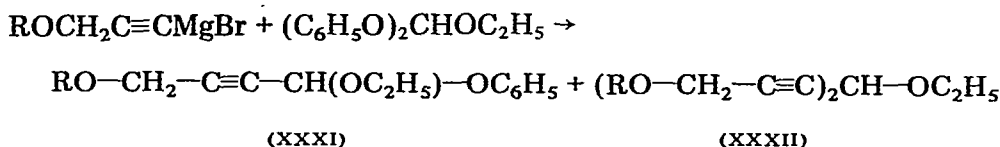
(4) Organomagnésiens dérivant d'alcynes-1

En faisant agir dans l'éther et à 25°C deux équivalents des magnésiens dérivant des alcynes $\text{RC}\equiv\text{CH}$ ($\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9$) sur un équivalent de l'orthoformiate I, nous avons obtenu les éthers XXVIII et XXIX qui proviennent d'une double réaction de substitution.

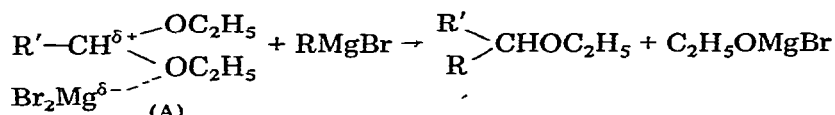


Comme dans le cas des magnésiens vinyliques, la formation du produit de disubstitution correspond au fait que l'acétal intermédiaire, par exemple $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{C}\equiv\text{CCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{OC}_6\text{H}_5$ XXX, est à la fois de type α -acétylénique et porteur d'un "bon groupe partant".

Par contre, à partir des magnésiens $\text{ROCH}_2\text{C}\equiv\text{CMgBr}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$), nous avons obtenu (Rdt. 60–70%) un mélange renfermant essentiellement l'acétal mixte XXXI à côté d'environ 10% de l'éther de disubstitution XXXII.

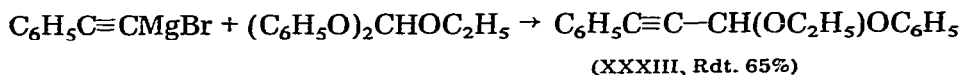


Il s'avère donc que, dans les conditions où nous avons opéré, un magnésien $\text{ROCH}_2\text{C}\equiv\text{CMgBr}$ est assez peu réactif vis à vis de l'acétal XXXI, bien que celui-ci soit de type α -acétylénique et porteur d'un "bon groupe partant". Cette observation semble pouvoir s'expliquer en tenant compte du mécanisme probable de l'action d'un magnésien sur un acétal $\text{R}'\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ [11,13]. Dans un premier temps, il y a vraisemblablement formation d'un complexe polarisé A entre une molécule d'acétal et une molécule de MgBr_2 (ou de magnésien RMgBr) qui joue le rôle d'un acide de Lewis. Ce complexe subirait alors l'attaque d'une molécule de magnésien pour conduire à un éther.



Dans notre cas, la faible réactivité de l'acétal XXXI pourrait être due à l'effet déstabilisant du groupement électron-attracteur RO , qui rendrait difficile, dans les conditions expérimentales utilisées, la formation d'un complexe de type A.

A partir du magnésien $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CMgBr}$ préparé dans l'éther, nous avons obtenu l'acétal mixte XXXIII pur.



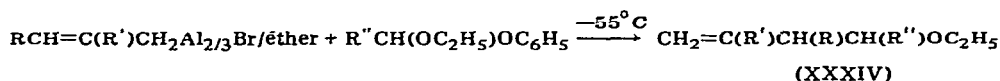
L'absence de réaction ultérieure à partir de l'acétal XXXIII pourrait être attribuée à une délocalisation, au niveau d'un éventuel complexe de type A, de la charge positive à la fois sur la triple liaison et sur le noyau aromatique, ce qui rendrait peu efficace l'attaque d'une molécule de magnésien.

Précisons enfin que le magnésien $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CMgBr}$ préparé dans le THF est sans action sur l'orthoester $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{CHOC}_2\text{H}_5$ même en maintenant le mélange réactionnel à 60°C .

Applications

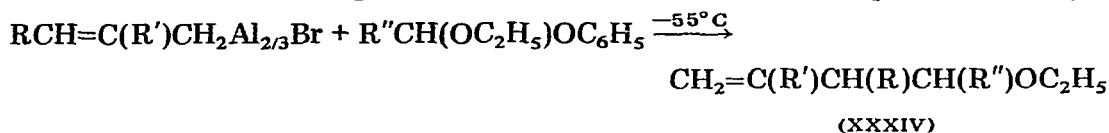
(1) En faisant agir un aluminique α -éthylénique sur quelques uns des acétals mixtes que nous avons préparés, nous avons pu obtenir des éthers mixtes XXXIV difficilement accessibles par une autre voie. On notera que l'aluminique

TABLEAU 3
ACTION DES ALUMINIQUES ALLYLIQUES SUR LES ACÉTALS MIXTES

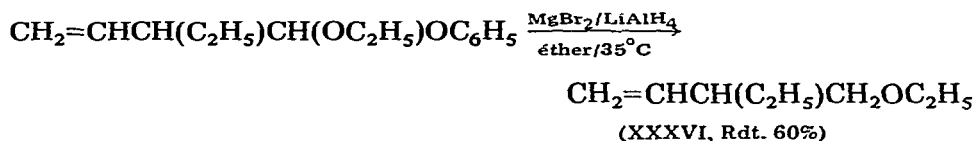


R	R'	R''	Rdt. (%)
H	CH ₃	CH ₂ =CHCH(CH ₃)	65
H	H	CH ₂ =CHCH(CH ₃)	65
H	CH ₃	CH ₂ =CHCH ₂	75
CH ₃	H	C ₆ H ₅ C≡C	60

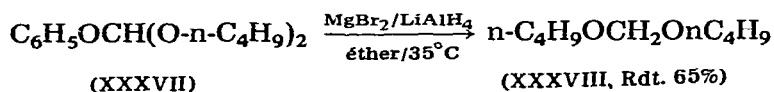
du bromo-1 butène-2 réagit ici encore avec transposition allylique (Tableau 3).



(2) On sait qu'un acétal peut être réduit en éther à l'aide de l'hydrure LiAlH_4 à condition d'opérer en présence d'un acide de Lewis relativement fort tel AlCl_3 [14,15] ou TiCl_4 [16]. Un acétal mixte $\text{RCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{OC}_6\text{H}_5$ devant être plus réactif qu'un acétal symétrique $\text{RCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, compte tenu de la présence d'un "bon groupe partant", nous avons essayé de mettre à profit cette réactivité accrue pour réaliser la réduction d'un acétal mixte en opérant en présence d'un acide de Lewis plus faible que AlCl_3 ou TiCl_4 . Nous avons ainsi constaté qu'il est possible d'obtenir l'éther XXXVI en traitant l'acétal mixte XXXV par trois équivalents de bromure de magnésium et d'hydrure LiAlH_4 .

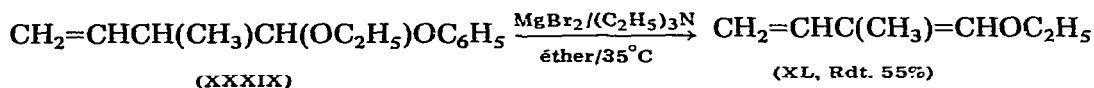


Nous avons d'ailleurs constaté qu'il est également possible d'opérer dans les mêmes conditions douces pour réduire l'orthoester mixte XXXVII en acétal XXXVIII.



Rappelons que la réduction d'un orthoester symétrique en acétal par l'hydrure LiAlH_4 ne peut se faire qu'en opérant au reflux du benzène [17].

(3) Nous avons mis à profit la réactivité de l'acétal mixte XXXIX pour préparer l'alcoxydiène XL par une réaction d'élimination.



Rappelons que nous avons déjà préparé ce même alcoxydiène XL à partir de l'acétal symétrique $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ XLI, mais en opérant en présence d'un acide de Lewis plus fort que MgBr_2 , à savoir AlCl_3 [18].

(4) On sait que l'addition d'un alcool sur un alcoxydiène conduit à un acétal α -éthylénique [19].



On pouvait espérer, en réalisant une réaction analogue avec du phénol, préparer des acétals mixtes α -éthyléniques qui, nous l'avons vu, ne peuvent être obtenus en faisant agir un magnésien vinylique sur l'orthoformiate I. Malheureusement,

tous les essais que nous avons réalisés à partir de l'alcoxydiène XL se sont soldés par des échecs: nous n'avons pas pu obtenir l'acétal $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{OC}_6\text{H}_5$ (XLII).

Conclusion

En résumé, cette étude nous a permis de mettre en évidence les principaux facteurs qui conditionnent l'obtention soit d'un acétal mixte soit d'un éther lors de l'action d'un organométallique sur l'orthoester $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{CHOC}_2\text{H}_5$.

Partie expérimentale *

Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées avec un appareil 90 P3 Aerograph (détecteur à conductibilité thermique) équipé de colonnes analytiques (longueur 1.5 ou 3 m, diamètre 0.63 cm, remplissage, soit SE 30, soit Carbowax 20M) ou de colonnes préparatives (longueur 3 ou 6 m, diamètre 0.95 cm) avec les mêmes phases actives. Les spectres IR ont été enregistrés sur les produits à l'état pur entre lames de chlorure de sodium avec un appareil IR 8 Beckman. Les spectres RMN ont été enregistrés en solution dans CCl_4 à 60 MHz sur un appareil Perkin—Elmer R 24A. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence.

Tous les produits obtenus ont donné des résultats analytiques correspondant à la formule à $\pm 0.3\%$. Les spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire sont en accord avec les structures proposées.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{CHOC}_2\text{H}_5$: il est préparé selon réf. 1. On chauffe à reflux sous 70 Torr un mélange de phénol (4 moles) et de $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (2 moles) en présence de 10 à 15 gouttes d'une solution saturée de gaz chlorhydrique dans l'éthanol, en distillant lentement l'éthanol formé, jusqu'à ce qu'on ait recueilli sensiblement la quantité théorique. Après refroidissement, le résidu est lavé avec une solution aqueuse de soude (5 N) puis à l'eau. Après séchage sur K_2CO_3 , le produit est distillé. Rdt. 60%. Eb. $133^\circ\text{C}/0.5$ Torr. $n_D^{20} = 1,5400$ RMN: 6.6—7.3 (m, 10, C_6H_5); 6.06 (s, 1, $\text{HC}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$); 3.6—4.05 (q, 2, CH_2); 1.0—1.4 (t, 3, CH_3).

Matières premières: les composés suivants ont été préparés selon des méthodes décrites dans la littérature: bromo-1 méthyl-2 propène-2 [20], bromo-1 pentène-2 [21], bromo-1 heptène-2 [22], bromo-1 méthyl-2 propène-1 [23,24], bromo-1 propyne-2 [7,25], bromo-1 méthyl-2 butadiène-2,3 [34], bromo-1 pentadiène-2,3 [34], pentyne-1 [26], hexyne-1 [26,27], $\text{ROCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (R = CH_3 , C_2H_5) [26], $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ [28]. Les autres composés utilisés sont des produits commerciaux qui ont été redistillés avant usage.

Préparation des organométalliques: les magnésiens dérivant des bromures suivants ont été préparés dans l'éther: bromobenzène, bromoéthane, bromures α -éthyléniques [29], bromo-1 méthyl-2 butadiène-2,3 [34], bromo-1 propyne-2 [7]. Les magnésiens dérivant de bromures vinyliques [30], les zinciques dérivant de bromures α -éthyléniques [31] et le zincique dérivant du bromo-1 propyne-2

* Avec, pour certaines expériences, la collaboration technique de L. Poncini.

[7] ont été préparés au sein du THF. Les aluminiques dérivant de bromures α -insaturés ont été préparés dans l'éther [7,32,34]. Les magnésiens dérivant des alcynes $\text{RC}\equiv\text{CH}$ ont été préparés dans l'éther ($\text{R} = \text{n-C}_3\text{H}_7, \text{n-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5$) ou dans un mélange éther/dichlorométhane ($\text{R} = \text{CH}_3\text{OCH}_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2$) en réalisant une métallation à l'aide du magnésien du bromoéthane; en pratique, dans le cas des magnésiens dérivant de $\text{ROCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, on chauffe le magnésien dérivant de 0.1 mole de bromoéthane, 0.1 mole de magnésium et 50 cm^3 d'éther jusqu'à ce qu'on ait distillé 20 cm^3 d'éther. Après refroidissement et tout en maintenant le mélange à température ambiante, on introduit lentement et successivement 30 cm^3 de CH_2Cl_2 puis 0.1 mole de $\text{ROCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; on agite ensuite jusqu'à cessation du dégagement d'éthane.

Réactions de condensation avec $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{CHOC}_2\text{H}_5$: à l'organométallique préparé à partir de 0.1 mole de bromure ou d'alcyne-1, on ajoute, dilué de son volume d'éther, 0.035 mole de I. Dans le cas des magnésiens dérivant de bromures α -insaturés, on maintient le milieu à $t^\circ\text{C}$ durant l'introduction de I puis on agite 5 h à cette même température ($t = 5$ pour le bromure d'allyle, $t = 15$ pour le bromo-1 propyne-2, $t = 25$ pour les autres bromures α -insaturés). Dans le cas des magnésiens dérivant de bromures vinyliques et dans le cas des zinciques dérivant de bromures α -éthyléniques, on introduit I à température ambiante puis on chauffe le mélange durant 5 h à 60°C . Dans le cas des aluminiques, on introduit I dans le métallique refroidi à -55°C puis après avoir maintenu le mélange encore 2 h à -55°C , on laisse revenir à température ambiante. Dans le cas des magnésiens dérivant d'alcynes-1, l'introduction de I entraîne une légère élévation de température; on agite ensuite 5 h à température ambiante.

Le mélange réactionnel est ensuite jeté sur une solution saturée et glacée de chlorure d'ammonium dans le cas d'un magnésien, sur une solution glacée d'ammoniaque dans le cas d'un zincique, sur de l'eau glacée dans le cas d'un aluminique. Après extraction à l'éther, la phase organique est lavée avec une solution de soude (5 N) puis séchée et distillée.

Action de $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$: au magnésien préparé à partir de bromobenzène (23.5 g, 0.15 mole), de magnésium (3.7 g, 0.15 mole) et d'éther (70 cm^3), on ajoute du benzène (170 cm^3) puis on distille de l'éther jusqu'à obtention d'une température interne de 80°C . On introduit alors l'acétal $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (12.6 g, 0.07 mole) puis chauffe à reflux du benzène durant 3 h. Après refroidissement, hydrolyse sur une solution saturée et glacée de NH_4Cl , extraction et séchage, l'éther II est distillé.

Caractéristiques des acétals mixtes (Tableau 4).

Caractéristiques des éthers $\text{R}_2\text{CHOC}_2\text{H}_5$ (Tableau 5).

$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{OC}_6\text{H}_5$. Ce composé a été isolé par chromatographie préparative en phase gazeuse. RMN: 6.6–7.3 (m, 5, C_6H_5); 5.25–5.6 (m, 2, $\text{CH}=\text{CH}$); 4.9–5.25 (t, 1, $\text{CH}(\text{O}-)_2$); 3,3–3,9 (m, 2, $\text{O}-\text{CH}_2$); 2.3–2.7 (m, 2, $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-)_2$); 1.75–2.2 (m, 2, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$); 0.7–1.6 (m, 10, C_3H_7 et $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

$(\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2)_2\text{CHOC}_2\text{H}_5$. A une suspension d'amidure de lithium préparée à partir de lithium (0.5 g, 0.07 mole) dans de l'ammoniac liquide (100 cm^3), on ajoute l'éther XVI (4.1 g, 0.03 mole) dilué de son volume d'éther. Après agitation (0.5 h) on introduit de l'iodure de méthyle (14.2 g, 0.1 mole) dilué de son volume d'éther. Après agitation (1 h), on laisse l'ammoniac s'évaporer (1 nuit).

On introduit alors une solution glacée saturée de NH_4Cl (100 cm^3). Après traitement usuel, le produit est distillé. On recueille en tête une certaine quantité de produit de départ non alkylé.

$(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3))_2\text{CHOC}_2\text{H}_5$. Ce composé a été isolé par chromatographie préparative en phase gazeuse à partir du mélange (Eb. $72-80^\circ\text{C}/55 \text{ Torr}$) des deux composés qui prennent naissance lors de l'action du magnésien du bromo-2 propène-1 sur l'orthoester I. IR (cm^{-1}): 3080, 1645, 900 ($\text{CH}_2=\text{C}$); RMN: 4.8–5.1 (d, 4, $\text{CH}_2=$); 3.9 (s, 1, $\text{CH}-\text{O}$); 3.1–3.6 (q, 2, $\text{O}-\text{CH}_2$); 1.6 (s, 6, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$); 1–1.4 (t, 3, CH_3-CH_2).

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHOC}_2\text{H}_5$. IR (cm^{-1}): 3075, 1650 (ép.), 885 ($\text{CH}_2=\text{C}$); 1679 ($\text{C}=\text{CH}-\text{O}$). RMN: 5.7–5.8 (m, 1, $=\text{CH}-\text{O}$); 4.7 (s, 2, $=\text{CH}_2$); 3.4–3.9 (q, 2, $\text{O}-\text{CH}_2$); 2.45 (s, 2, $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$); 1.6 (s, 3, $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$); 1.45 (s, 3, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}$); 1–1.4 (t, 3, CH_3-CH_2).

Action de $\text{ROCH}_2\text{C}\equiv\text{CMgBr}$ sur l'orthoester I. Le produit obtenu renferme environ 10% d'un produit ayant, lors d'une chromatographie en phase gazeuse un temps de rétention plus court que celui du produit principal. On observe en RMN un multiplet de faible intensité à 4.95 ppm qui correspond au proton $\text{CH}-\text{O}$ de l'éther $(\text{ROCH}_2\text{C}\equiv\text{C})_2\text{CHOC}_2\text{H}_5$.

Action d'aluminiques allyliques sur les acétals mixtes (Tableau 6). A l'alumine préparé dans l'éther à partir de 0.1 mole de bromure et maintenu à -55°C , on ajoute une solution de 0.05 mole d'acétal mixte dilué de son volume d'éther. On agite encore 2 h à cette même température puis on laisse revenir à température ambiante. Après hydrolyse sur eau glacée, extraction, lavage de la

TABLEAU 4
CARACTÉRISTIQUES DES ACÉTALS MIXTES $\text{RCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{OC}_6\text{H}_5$

R	Eb. ($^\circ\text{C}/\text{Torr}$)	n_{D}^{20}	Analyse (trouvée (calc.) (%))		RMN (δ ppm) $\text{H}-\text{C}(\text{OR})_2$
			C	H	
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	113/14	1.4940	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ 74.91 (74.97)	8.42 (8.39)	5.1 t ^a
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$	118/12	1.4945	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ 75.73 (75.79)	8.82 (8.79)	5.25 t
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)$	114/11	1.4930	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ 75.60 (75.79)	8.73 (8.79)	4.85 d ^a
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{C}_2\text{H}_5)$	123/12	1.4890	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$ 76.40 (76.32)	9.11 (9.15)	4.95 2d ^{a,b}
$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{n}-\text{C}_4\text{H}_9)$	153/19	1.4910	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2$ 77.45 (77.38)	9.70 (9.74)	5.0 2d ^{a,b}
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2$	78/ 0.05	1.5080	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ 75.63 (75.76)	7.38 (7.42)	5.25 t
C_2H_5	103/19	1.4845	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ 73.20 (73.30)	8.99 (8.95)	5.0 t
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{C}^c$	155/10				5.9 t
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{C}^c$	115/0.05				5.85 t
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}$	148/0.1	1.5645	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$ 80.81 (80.92)	6.27 (6.39)	6.0 s
$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$	70/ 0.07	1.5031	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ 76.92 (77.03)	8.35 (8.31)	5.2 t

^a Superposition avec le motif $=\text{CH}_2$. ^b Présence de deux diastéréoisomères. ^c Produit pur à 90%

TABLEAU 5
CARACTÉRISTIQUES DES ÉTHERS $R_2CHOC_2H_5$

R	Eb. (°C/Torr)	n_D^{20}	Analyse (trouvée (calc.) (%))		RMN (δ ppm) $R_2CH-OC_2H_5$	
			C	H		
C_2H_5	41/70	1.3880			2.85–3.35 m	
$C_6H_5^a$	114/ 0.5	1.5581	$C_{15}H_{16}O$	84.60 (84.87)	7.65 (7.60)	5.2 s
$CH_2=CH-CH_2$	59/50	1.4260	$C_9H_{16}O$	77.21 (77.09)	11.42 (11.50)	3 –3.5 m ^b
$CH_2=C(CH_3)-CH_2$	57/25	1.4370	$C_{11}H_{20}O$	78.72 (78.51)	11.80 (11.98)	3.2 –3.6 m ^b
$CH_2=CH-CH(CH_3)$	53/12	1.4495	$C_{11}H_{20}O$	78.46 (78.51)	12.02 (11.98)	2.7 –3 m
$CH_2=CH-CH(C_2H_5)$	80/10	1.4410	$C_{13}H_{24}O$	79.50 (79.53)	12.27 (12.32)	2.8 –3.1 m
$CH_2=CHCH(nC_4H_9)$	129/15	1.4490	$C_{17}H_{32}O$	80.61 (80.88)	12.67 (12.78)	2.7 –3 m
$CH_2=C=C(CH_3)-CH_2$	45/ 0.1	1.4838	$C_{13}H_{20}O$	81.03 (81.20)	10.55 (10.48)	3.2 –3.65 m ^b
$CH_3-CH=C=CH-CH_2$	55/ 0.05	1.4962	$C_{13}H_{20}O$	81.31 (81.20)	10.37 (10.48)	3.1 –3.65 m ^b
$H-C\equiv C-CH_2$	95/70	1.4515	$C_9H_{12}O$	79.15 (79.37)	8.95 (8.88)	3.25–3.75 m ^b
$CH_3-C\equiv C-CH_2$	103/18	1.4665	$C_{11}H_{16}O$	80.39 (80.44)	9.91 (9.82)	3.1 –3.7 m ^b
$CH_3-CH=CH$	87/70	1.4380	$C_9H_{16}O$	77.21 (77.09)	11.55 (11.50)	4.15–4.85 m
$(CH_3)_2C=CH$	74/10	1.4500	$C_{11}H_{20}O$	78.37 (78.51)	12.03 (11.98)	4.25–4.65 m
$n-C_3H_7-C\equiv C$	120/12	1.4590	$C_{13}H_{20}O$	81.05 (81.20)	10.45 (10.48)	4.7 –4.9 m
$nC_4H_9-C\equiv C$	145/11	1.4620	$C_{15}H_{24}O$	81.80 (81.76)	11.07 (10.98)	4.7 –4.9 m

^a Litt.: réf. 1, 35. ^b Superposition avec le motif $O-CH_2$.

phase organique avec une solution de soude (5 N) et séchage, l'éther est distillé.

$CH_2=CHCH(C_2H_5)CH_2OC_2H_5$. On prépare une solution de bromure de magnésium à partir de magnésium (1.2 g, 0.05 mole), de dibromo-1,2 éthane (9.4 g, 0.05 mole) et d'éther (30 cm³). On introduit $LiAlH_4$ (1.9 g, 0.05 mole), ce qui entraîne une élévation de température. Quand le milieu est revenu à température ambiante, on introduit lentement une solution de l'acétal X ($R = C_2H_5$, $R' = H$) (3.9 g, 0.018 mole) dans son volume d'éther. La réaction est exothermique. On laisse revenir à température ambiante puis on introduit très lentement de l'eau (8 cm³). Le précipité formé est essoré, lavé à l'éther. L'ensemble des phases organiques est lavé avec une solution de soude (5 N), séché puis distillé. Eb. 37°C/22 Torr. $n_D^{20} = 1.3770$. RMN: 4.7–6 (m, 3, $CH=CH_2$); 3.1–3.6 (m, 4, CH_2-O); 1.8–2.4 (m, 1, $=CH-CH$).

$CH_2(O-n-C_4H_9)_2$. On prépare une solution à partir des mêmes quantités de $MgBr_2$ et de $LiAlH_4$ que ci-dessus puis on y introduit une solution de $C_6H_5OCH(O-n-C_4H_9)_2$ (7.55 g, 0.03 mole) [5] dans son volume d'éther. On opère ensuite comme ci-dessus. Eb. 73°C/17 Torr. RMN: 4.5 (s, 2, $CH_2(O-)$); 3.3–3.6 (t, 4, $O-CH_2-CH_2$); 1.2–1.7 (m, 8, $CH_2-CH_2-CH_3$); 0.7–1.1 (t, 6, CH_3); Litt. [36].

TABLEAU 6

CARACTÉRISTIQUES DES ÉTHERS $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}')\text{CH}(\text{R})\text{CH}(\text{R}'')\text{OC}_2\text{H}_5$ (XXXIV)

R	R'	R''	Eb. (°C/Torr)	n_D^{20}	Analyse (trouvée (calc.) (%))		RMN (δ , ppm) CH—O
					C	H	
H	CH ₃	CH ₂ =CHCH(CH ₃)	48/20	1.4350	C ₁₁ H ₂₀ O (78.51)	78.25 (11.98)	12.05 (11.98) 3.1— 3.7 m ^a
H	H	CH ₂ =CHCH(CH ₃)	45/15	1.4375	C ₁₀ H ₁₈ O (77.87)	77.67 (11.76)	11.70 (11.76) 2.9—3.4 m ^a
H	CH ₃	CH ₂ =CHCH ₂	51/45	1.4415	C ₁₀ H ₁₈ O (77.87)	78.01 (11.76)	11.81 (11.76) 3.15— 3.7 m ^a
CH ₃	H	C ₆ H ₅ C≡C	146/15	1.5203	C ₁₅ H ₁₈ O (84.07)	84.18 (7.46)	7.57 (7.46) 3.9—4.1 2t

^a Superposition avec le motif O—CH₂. ^b Présence de deux diastéréoisomères.

$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CHOC}_2\text{H}_5$. On prépare une solution de MgBr₂ à partir de magnésium (2.4 g, 0.1 mole), de dibromo-1,2 éthane (18.8 g, 0.1 mole) et d'éther (60 cm³). Après avoir ajouté de la triéthylamine (10.1 g, 0.1 mole), on introduit l'acétal X (R = CH₃, R' = H) (10.3 g, 0.05 mole) puis on chauffe à reflux durant 24 h. Après hydrolyse sur une solution saturée et glacée de NH₄Cl, extraction, lavage par une solution de soude (5 N) et séchage, le produit est distillé. Eb. 58°C/45 Torr RMN: isomère E: 5.8—6.4 (2d, 1, CH₂=CH); 6.1 (m, 1, C=CH); 1.65 (d, 3, CH₃—C=); 1.25 (t, 3, CH₂—CH₃); isomère Z: 6.5—7.1 (2d, 1, CH₂=CH); 5.85 (m, 1, C=CH); 1.55 (d, 3, CH₃—C=); 1.25 (t, 3, CH₂—CH₃). E/Z = 50/50, évalué par intégration des signaux du groupe CH₃—C= [37—39].

Bibliographie

- 1 H. Stetter et E. Reske, Chem. Ber., 103 (1970) 643.
- 2 M.F. Shostakovskii, Zhur. Obshchei Khim., 20 (1950) 608; Chem. Abstr., 44 (1950) 7754.
- 3 H. Meerwein dans Houben-Weyl (Réf.), Methoden der organischen Chemie, Vol. 6/3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, 229.
- 4 M.F. Shostakovskii, Zhur. Obshchei Khim., 28 (1958) 578; Chem. Abstr., 52 (1958) 18285f; K. Nutzel dans Houben-Weyl (Réf.) Methoden der organischen Chemie, Vol. 13/2a, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, vierte Auflage, 1973, 331.
- 5 F. Barbot, L. Poncini, B. Randrianoelina et Ph. Miginiac, J. Chem. Res., à paraître.
- 6 F. Barbot et Ph. Miginiac, J. Organometal. Chem., 170 (1979) 1.
- 7 M. Gaudemar, Ann. Chim., [13] 1 (1956) 161.
- 8 R. Quelet et J. D'angelo, Bull. Soc. Chim. Fr., (1967) 1503.
- 9 Brevet japonais 76.125.012 (01/11/1976); Chem. Abstr., 86 (1977) 171070c.
- 10 T. Mukaiyama et H. Ishikawa, Chem. Lett., (1974) 1077.
- 11 R. Quelet P. Bercot et J. D'angelo, Bull. Soc. Chim. Fr., (1966) 3258.
- 12 L.I. Zakharkin et L.A. Savina, Izv. Akad. SSSR, (1963) 1693; Chem. Abstr., 59 (1963) 15181c.
- 13 B.A. Trofimov et S.E. Korostova, Rus. Chem. Rev., 44 (1975) 41.
- 14 E.E. Eliel, V.G. Badding et M.N. Rerick, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 2371.
- 15 H.J.J. Loozen et M.S. De Winter, Recl. Trav. Chim. Pays Bas, 98 (1979) 484.
- 16 H. Ishikawa et T. Mukaiyama, Bull. Chem. Soc. Japan, 51 (1978) 2059; Chem. Abstr., 89 (1978) 128826d.
- 17 C.J. Claus et J.L. Morgenthau, J. Amer. Chem. Soc., 73 (1951) 5005.
- 18 F. Barbot et Ph. Miginiac, Helv. Chim. Acta, 62 (1979) 1451.
- 19 S.M. Makin, Rus. Chem. Rev., 38 (1969) 237.
- 20 R. Delaby, Bull. Soc. Chim. Fr., (1937) 749.

- 21 W.G. Young, L. Richards et J. Azorlosa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61 (1939) 3070.
- 22 M. Bouis, *Ann. Chim.*, [10] 9 (1928) 10.
- 23 E.A. Braude et C.J. Timmons, *J. Chem. Soc.*, (1950) 2000.
- 24 E.A. Braude et J.A. Coles, *J. Chem. Soc.*, (1950) 2012.
- 25 A. Kirrman, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1926) 698.
- 26 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971.
- 27 K.N. Campbell et B.K. Campbell, dans N. Rabjohn (Réd.), *Organic Syntheses, Coll. Vol. IV*, Wiley, New York, 1963, 117.
- 28 R. Mantione, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 4514.
- 29 R.A. Benkeser, *Synthesis*, (1971) 347.
- 30 H. Normant, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1957) 728.
- 31 M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 974.
- 32 L. Miginiac, *Ann. Chim.*, [13] 6 (1961) 1071.
- 33 B. Randrianoelina Thèse de 3ème Cycle, Poitiers, juillet 1980.
- 34 J. Pornet B. Randrianoelina et L. Miginiac, *J. Organometal. Chem.*, 174 (1979) 1.
- 35 N.T. Farinacci et L.P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 2544.
- 36 A.I. Vogel, *J. Chem. Soc.*, (1948) 616.
- 37 A.F. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3281.
- 38 G.J. Martin et M.L. Martin, dans Eds. J.W. Emsley, J. Feeney et L.H. Sutcliffe, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. 8/3, Pergamon Press, Oxford, 1972, 163.
- 39 G.J. Martin, J.P. Gouesnard et M. Martin, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 264 (1967) 794.