

## ACTION D'ALUMINIQUES DERIVANT DE BROMURES $RC\equiv CCH_2Br$ SUR LES ACETALS; PREPARATION D'ETHERS $\alpha$ -ALLENIQUES

F. BARBOT et Ph. MIGINIAC\*

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

(Reçu le 15 octobre 1985)

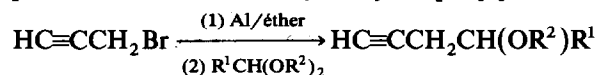
### Summary

Organoaluminium compounds prepared in ether from  $RC\equiv CCH_2Br$  react with acetals to give solely  $\alpha$ -allenic ethers.

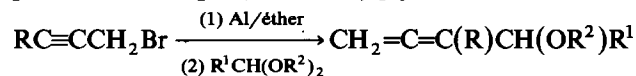
### Résumé

Les aluminiques préparés dans l'éther à partir de bromures  $RC\equiv CCH_2Br$  réagissent avec les acétals en donnant uniquement des éthers  $\alpha$ -alléniques.

Dans un travail précédent, nous avons montré que les aluminiques dérivant de bromures  $\alpha$ -éthyléniques, préparés au sein de l'éther, étaient très réactifs vis à vis des acétals, permettant ainsi d'obtenir aisément des éthers  $\beta$ -éthyléniques. De même, l'aluminique du bromo-1 propyne-2, préparé au sein de l'éther, agit sur les acétals pour conduire à un éther  $\beta$ -acétylénique [1]:

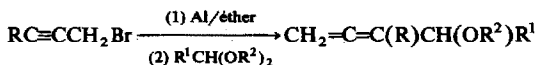


Nous venons de constater que l'aluminique dérivant d'un bromure  $RC\equiv CCH_2Br$  ( $R = CH_3, C_2H_5, n-C_4H_9$ ) conduit, lors de son action sur un acétal, à un éther purement allénique (Tableau 1) [2]:



La température à laquelle doit être réalisée la condensation de l'acétal est fonction de la nature de ce dernier. A partir d'acétals dérivant du formaldéhyde, on opère à reflux de l'éther. Lorsque l'acétal présente au moins un atome d'hydrogène sur le carbone en  $\alpha$  du groupement fonctionnel acétal, on obtient, en opérant à température ambiante, non seulement l'éther  $\alpha$ -allénique mais également une proportion non négligeable d'éther vinylique provenant d'une réaction d'élimination au niveau de l'acétal de départ.

TABLEAU 1

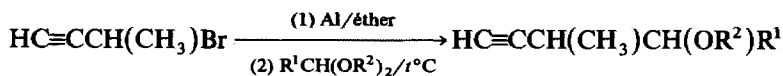
ACTION DES ALUMINIQUES DERIVANT DE BROMURES  $RC\equiv CCH_2Br$  SUR DES ACETALS

Essai	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	T (°C)	Rdt. (%)	Eb. (°C/Torr)	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
1	CH <sub>3</sub>		dioxolane-1,3	35	71 <sup>a</sup>	90/15	1.4757
2	CH <sub>3</sub>	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	35	36 <sup>b</sup>	56/12	1.4459
3	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	35	75	70/14	1.4724
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		dioxolane-1,3	35	75 <sup>a</sup>	70/0.1	1.4735
5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	35	64	85/16	1.4721
6	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub>	35	70	60/20	1.4490
7	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	35	76	69/0.07	1.4712
8	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-40	56	69/20	1.4448
9	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CH(CH <sub>3</sub> )	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-40	55	80/14	1.4515
10	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-40	74	108/18	1.4497
11	CH <sub>3</sub>	BrCH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	35	70	76/12	1.4877
12	CH <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	35	60	103/1	1.4530
13	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	35	66	75/13	1.4476
14	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	BrCH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	35	57	97/17	1.4847
15	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	-40	80	102/12	1.5302
16	CH <sub>3</sub>	Furyl-2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-80	65	87/11	1.4927
17	CH <sub>3</sub>	Thiényl-2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-80	79	109/12	1.5330

<sup>a</sup> L'éther formé a pour structure  $CH_2=C=C(R)CH_2OCH_2CH_2OH$ . <sup>b</sup> Ce faible rendement est dû à la difficulté rencontrée pour séparer par distillation le butanol-1 (sous produit) de l'éther formé.

Par contre, comme à partir des aluminiques dérivant de bromures  $\alpha$ -éthyléniques [1], cette réaction d'élimination n'intervient pas lorsqu'on opère à  $-40^\circ\text{C}$ . Dans le cas des acétals du brométhane, de l'éthoxyéthane et du n-butoxy-3 propanal, la réaction parasite d'élimination n'intervient pas, sans doute à cause de la présence d'un hétéroatome; on peut alors opérer au reflux de l'éther. A partir de l'acétal diméthylé du benzaldéhyde et des acétals diéthyliques du furfural et du thiophène-2 carbaldéhyde, on observe une réaction de polymérisation lorsque la réaction de condensation de l'acétal est réalisée à  $0^\circ\text{C}$ ; par contre, en opérant à plus basse température (voir Tableau 1), on obtient l'éther allénique avec un bon rendement.

Nous avons également envisagé l'emploi de l'aluminique dérivant du bromo-3 butyne-1: il se forme alors un éther  $\beta$ -acétylénique:



(R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>; t  $-40^\circ\text{C}$  Rdt. 85%;

R<sup>1</sup> = furyl-2, R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; t  $-80^\circ\text{C}$  Rdt. 85%)

Nous avons enfin utilisé l'aluminique dérivant du bromo-2 pentyne-3  $CH_3C\equiv CCHBrCH_3$ ; en opérant à température ambiante avec l'acétal diéthylique du brométhane et avec le dioxolane-1,3, nous avons obtenu les éthers  $\beta$ -acétyléniques 1 et 2 (Rdt. 40%):  $CH_3C\equiv CCH(CH_3)CH(OC_2H_5)CH_2Br$  (1),  $CH_3C\equiv CCH(CH_3)CH_2OCH_2CH_2OH$  (2). Malheureusement, ces produits ne sont purs qu'à 90%:

les impuretés présentes n'ont pu être identifiées mais les spectres IR et RMN montrent qu'il ne s'agit pas d'un éventuel isomère allénique.

En résumé, il apparaît que l'action des aluminiques dérivant de bromures  $RC\equiv CCH_2Br$  sur les acétals permet de préparer aisément de nombreux éthers  $\alpha$ -allénique, composés le plus souvent difficiles à obtenir par une autre voie [3].

### Partie expérimentale

Spectres IR (exprimés en  $cm^{-1}$ ): spectrographe Beckman IR-8, film liquide entre lames de NaCl. Spectres RMN (exprimés en  $\delta$ , ppm, référence interne: tétraméthylsilane): spectrographe Perkin-Elmer R-24A, 60 MHz, solvant  $CCl_4$ . Toutes les manipulations sont réalisées sous courant d'azote sec.

*Préparation des acétals.* Le dioxolane-1,3, les acétals  $CH_2(OCH_3)_2$  et  $BrCH_2CH(OC_2H_5)_2$  sont des produits commerciaux qui ont été distillés avant usage. Les acétals  $CH_2(O-n-C_4H_9)_2$  [4],  $CH_2(OCH_2CH_2Cl)_2$  [5],  $C_2H_5OCH_2-CH(OC_2H_5)_2$  [6] et  $(CH_3)_2CHCH_2CH(OC_2H_5)_2$  [7] ont été préparés selon des méthodes décrites dans la littérature. L'acétal  $n-C_4H_9OCH_2CH_2CH(O-n-C_4H_9)_2$  (Eb.  $152^\circ C/14$  Torr) a été préparé d'après réf. 8 en remplaçant l'éthanol par du butanol-1 (Rdt. 33%). Les acétals  $n-C_3H_7CH(CH_3)CH(OC_2H_5)_2$  (Eb.  $67^\circ C/15$  Torr) (Rdt. 75%),  $n-C_6H_{13}CH(OC_2H_5)_2$  (Eb.  $93^\circ C/15$  Torr) (Rdt. 80%) ainsi que les acétals diéthyliques du furfural (Eb.  $81^\circ C/16$  Torr) (Rdt. 55%) et du thiophène-2 carbaldéhyde (Eb.  $95^\circ C/11$  Torr) (Rdt. 90%) ont été préparés à partir de l'aldéhyde correspondant en opérant d'après réf. 9. L'acétal  $C_6H_5CH(OCH_3)_2$  (Eb.  $77^\circ C/12$  Torr) a été préparé en introduisant lentement de l'orthoformiate de méthyle (1.2 mol) dans un mélange d'aldéhyde benzoïque (1 mol), de méthanol (150 mol) et d'acide *p*-toluènesulfonique (2.5 g) maintenu à température ambiante. Après une nuit d'agitation, l'acétal est distillé (Rdt. 95%).

*Pentyne-3 ol-2.* Cet alcool a déjà été préparé à partir du magnésien du propyne et d'éthanal [10,11]. Nous avons opéré à partir de butyne-1 ol-3 et d'iodure de méthyle. Dans une suspension d'amidure de lithium (2.2 mol) dans de l'ammoniac liquide (1500 ml), on introduit du butyne-1 ol-3 (1.1 mol, 77 g). Après 1 h 30 d'agitation on introduit sous azote de l'iodure de méthyle (1 mol, 142 g). Après 2 h d'agitation, on laisse l'ammoniac s'évaporer durant la nuit puis introduit successivement, et tout en agitant vigoureusement, de l'éther anhydre (200 ml), du chlorure d'ammonium (10 g) et enfin de l'eau (400 ml). Après extraction du mélange à l'éther ( $4 \times 150$  ml) l'ensemble des phases organiques est lavé à l'acide sulfurique 2.5 *M* (100 ml) puis à l'eau (100 ml). Après séchage ( $K_2CO_3$ ), l'alcool est distillé: Eb.  $43^\circ C/10$  Torr Rdt. 50%.

*Préparation des bromures  $\alpha$ -acétyléniques et de leur dérivé aluminique.* Les bromures  $RC\equiv CCH_2Br$  ( $R = CH_3, C_2H_5, n-C_4H_9$ ) [12] et  $CH_3C\equiv CCHBrCH_3$  [10,11] ont été préparés selon des méthodes décrites dans la littérature. Leur dérivé aluminique a été préparé dans l'éther en opérant comme pour le dérivé aluminique du bromo-1 propyne-2 [13].

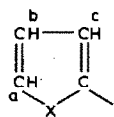
*Réaction des dérivés aluminiques.* A l'aluminique préparé au sein de l'éther à partir de bromure  $\alpha$ -acétylénique (0.1 mol) on ajoute l'acétal (0.05 mol) dilué de son volume d'éther. Pour les essais 1-7 et 11-14 la réaction est exothermique et entraîne le reflux de l'éther. On maintient ensuite 3 h à  $35^\circ C$ . On jette ensuite sur de l'eau glacée (200 ml). Après extraction à l'éther, la phase organique est lavée avec de la

soude 5 M (2 x 50 ml) puis avec une solution saturée de chlorure de sodium. Après séchage (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), l'éther est distillé. Lors des essais 8-10 et 15, l'aluminique est maintenu à -40°C durant l'introduction de l'acétal. On maintient ensuite 2 h à -40°C, puis 2 h à -30°C puis 2 h à -20°C avant de jeter sur eau glacée. Pour les essais 16 et 17 l'aluminique est maintenu à -80°C. 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.

*Ethers alléniques* CH<sub>2</sub>=C=C(R)CH(OR<sup>2</sup>)R<sup>1</sup>. IR: 1960 et 850 cm<sup>-1</sup>. RMN: 4.5-4.9 (m, 2H, CH<sub>2</sub>=C); de 1.5 à 1.65 (t, J 3 Hz, =C(CH<sub>3</sub>)); 1.65-2.3 (m, 2H, =C(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ou =C(CH<sub>2</sub>-n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)); 3.9 (t, J 2 Hz, =CCH<sub>2</sub>(OR<sup>2</sup>)); 3.5-3.9 (m, 1H, =CCH(OR<sup>2</sup>)R<sup>1</sup>) sauf 4.9-5 (m, 1H, =CCH(2-thiényl)OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 4.85-4.95 (m, 1H, =CCH(2-furyle)OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 4.6-4.8 (m, 1H, =CCH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)OCH<sub>3</sub>) et 3.75-4.15 (m, 1H, =CCH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>Br).

X = O RMN: 7.3-7.5 (m, 1H, H<sub>a</sub>); 6.2-6.4 (m, 2H, H<sub>b</sub> et H<sub>c</sub>).

X = S RMN: 6.95-7.2 (m, 1H, H<sub>a</sub>); 6.7-6.9 (m, 2H, H<sub>b</sub> et H<sub>c</sub>).



HC≡CCH(CH<sub>3</sub>)CH(OCH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Eb. 101°C/13 Torr; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.5081. IR: 3300, 2120 et 660 cm<sup>-1</sup>. RMN (deux diastéréoisomères): 0.9-1.3 (2d, 3H, C(CH<sub>3</sub>)); 1.75-2 (2d, 1H, HC≡); 2.5-3 (m, 1H, ≡CCH); 3.15 (2s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 3.8-4.1 (2d, 1H, CH(OCH<sub>3</sub>)); 7.1-7.3 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

HC≡CCH(CH<sub>3</sub>)CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(2-furyle). Eb. 81°C/11 Torr; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.4662. IR: 3300, 2120 et 660 cm<sup>-1</sup>. RMN (deux diastéréoisomères): 1.9-2.1 (2d, 1H, HC≡); 2.6-3.1 (m, 1H, ≡CCH); 4.1-4.3 (2d, 1H, CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)).

## Bibliographie

- 1 F. Barbot et Ph. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 170 (1979) 1.
- 2 Ce résultat est à rapprocher de l'obtention d'une majorité d'amine α-allénique lors de l'action des aluminiques dérivant de bromures RC≡CCH<sub>2</sub>Br sur des *gem*-aminoéthers: G. Courtois, M. Harama et L. Miginiac, *J. Organomet. Chem.*, 198 (1980) 1.
- 3 Pour les principales méthodes de préparation des éthers α-alléniques voir F. Barbot, B. Dauphin et Ph. Miginiac, *Synthesis*, (1985) 768.
- 4 A.I. Vogel, *J. Chem. Soc.*, (1948) 616.
- 5 R.M. Anker et A.H. Cook, *J. Chem. Soc.*, (1948) 806.
- 6 S.M. McElvain et C.H. Stammer, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 915.
- 7 F. Barbot, L. Poncini, B. Randrianoelina et Ph. Miginiac, *J. Chem. Res.*, (S), (1981) 343, (M) (1981) 4016.
- 8 *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 3, (1955) 371.
- 9 F.M. Hamer et R.J. Rathbone, *J. Chem. Soc.*, (1945) 595.
- 10 L.I. Smith et J.S. Swenson, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2962.
- 11 E.N. Marvell, J.L. Stephenson et J. Ong, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 1267.
- 12 L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1971, p. 158.
- 13 M. Gaudemar, *Ann. Chimie*, [13] 1 (1956) 161.