

STEREOCHIMIE DE L'ADDITION D'ORGANOMETALLIQUES

SUR LE (+) CAMPHRE

Par Melle M.L. CAPMAU, MM. W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT

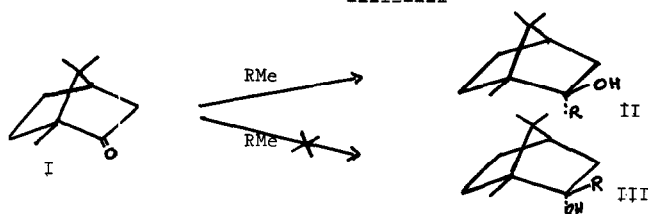
Laboratoire de Recherches de Chimie organique
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris

(Received 19 March 1965)

Certains réactifs organométalliques ne sont pas susceptibles de réduire les cétones encombrées. Leur addition sur le camphre a été peu étudiée jusqu'à présent. L'addition des bromures de phényl- et de naphtyl-magnésium a été examinée (1) (2), ainsi que l'éthynylation (3). Le cas le mieux étudié est celui de l'action de l'iodure de méthyl-magnésium, la configuration du produit obtenu a été déterminée (4).

La réaction d'un organométallique α ou β insaturé (acétylénique, vinylique, propargylique, allylique) avec le (+) camphre conduit à la formation d'un alcool tertiaire unique possédant le groupe hydroxyle en position exo. Dans les conditions utilisées (Tableau I) pour l'alcylation, le second isomère (OH endo) ne se forme qu'en traces. Ces résultats sont analogues à ceux obtenus à partir du méthyl-lithium et du bromure de méthyl-magnésium. Ils sont groupés dans le tableau I.

TABLEAU I



Organométalliques			Alcools exo II				
R	Me(b)	Solvants	T°C	tH(g)	Rdt%(a)	F°C(d)	$[\alpha]_D^{25}$ (i)
CH ₃ -	Li	éter	35	1	30	168	-(e)
	MgX	éter	35	24	60		
CH ₂ =CH-	MgX	THF	20	87	48	(k)	-44°87
CH ₂ =CH-CH ₂ -	MgX	éter	20	12	100	-	-14°28
	Na	morpholine	20	24	96(j)		
CH≡C-	MgX	THF	20	20	7,8	50	+15°31(f)
	KOH	NMP	20	1.1/2	96		
	Li	morpholine	20	51	0		
CH ₃ -C≡C-	Na	morpholine	20	22	18		
	K	morpholine	20	17	10	80	+20°89
	MgX	THF	20	20	37		
CH≡C-CH ₂ -	KOH(c)	NMP	20	12	90		
	MgX	éter	20	17	37		
CH≡C-CH ₂ -	Al ₂ Br ₃	éter	0	1/4	100	(k)	-7°92
CH ₃ -C≡C-C≡C-	MgX(h)	THF	20	3	40	-	-

(a) évalué en moles % par chromatographie en phase vapeur.

(b) magnésiens employés à raison de 2 à 3 moles par mole de cétone, acétylure excès : 0,5 à 1 mole.

(c) 4 moles par mole de camphre.

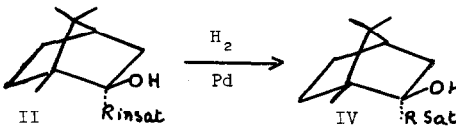
- (d) composés sublimables, PF° peu nets dans cette série
 (e) $F = 167-168^\circ$ $[\alpha]_D^{20} = -14,80$ (4)
 (f) $F = 68-69^\circ$ $[\alpha]_D^{20} = +16,35$ (3)
 (g) temps au bout duquel le rendement ne paraît plus croître.
 (h) avec la potasse sèche il se forme les 2 isomères. Le second (OH endo) atteint la proportion de 30 % après 1 heure.
 (i) $[\alpha]_D$ déterminés dans l'éthanol absolu, concentration de l'ordre de 4%.
 (j) l'oxydation permanganique fournit l'hydroxy acide correspondant
 $F = 173^\circ$ $[\alpha]_D^{25} = -23,27$.
 (k) produits liquides à température ambiante.

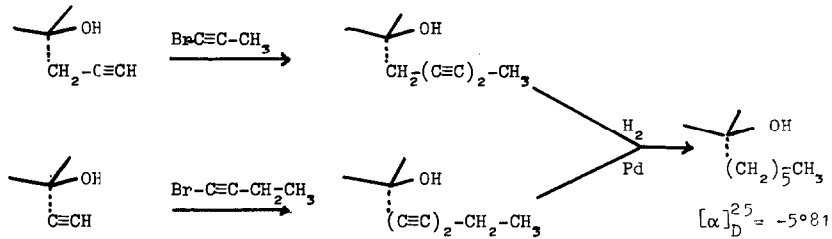
Tous les alcools II du tableau I possèdent la même configuration, cette similitude a pu être établie :

- pour tous les produits II de même condensation en carbone par comparaison de leurs produits d'hydrogénation totale (tableau II).

- pour les alcools II acétyléniques vrais de condensation en carbone différente, par réaction avec un bromo-1 acétylénique convenable (5), puis hydrogénation totale et comparaison des produits formés (tableau II).

TABLEAU II

			
II	IV		
R insat.	R sat.		
<u>alcools II</u>	<u>alcools IV</u>	F°	$[\alpha]_D^{25}$
R insat.	R sat.		
$CH_2=CH-$ $HC\equiv C-$	CH_3-CH_2-	32°	$-7,09$
$CH_2=CH-CH_2-$ $CH=C-CH_2-$ $CH_3-C\equiv C-$	$CH_3-CH_2-CH_2-$	31°	$-9,44$



Les exemples de produits alcynylés du tableau I correspondent à des isomères cinétiques.

Parmi les réactions précédentes, seule l'alcynylation est susceptible de présenter le phénomène de réversibilité (5) (6).

L'équilibration des alcynyl hydroxy exo bornanes V et de leurs isomères VI peut être réalisée en traitant les premiers par de la potasse sèche (4 moles/mole) dans la N.méthyl pyrrolidone en présence d'un excès de carbure acétylénique vers 20°.

Les proportions des isomères V et VI et du camphre semblent évoluer vers une même limite, quelle que soit la nature des constituants du mélange initial.

TABLEAU III



système initial camphre %	t H	concentration:		système final			[α] _D ²⁵	
		moles/litre	camphre %	R	alcools V %	alcools VI ^(a) %		F
100	48 (b)	1	3,5	H	58,2	37,9	118	-26°15
100	122	1	3,7	CH ₃	63	33,3	46	-47°73

(a) en mole % évalué par chromatographie en phase vapeur.

(b) temps au delà duquel le système n'évolue plus.

Mälkönen (4) a apporté la preuve de la configuration exo de l'hydroxyle du méthyl bornanol formé par réaction de l'iodure de méthyl-magnésium sur le camphre.

Il est logique d'admettre également dans les cas étudiés ici (ex. tableau I) une attaque bateau axial par l'organométallique. L'examen du temps de rétention des couples d'alcools obtenus apporte une confirmation à cette hypothèse. En effet, le groupe OH est nettement plus encombré en position exo qu'en position endo. Par conséquent lors d'une chromatographie en phase vapeur sur colonne polaire, les composés présentant OH en position exo doivent avoir un temps de rétention inférieur à celui de leurs épimères. Ce fait est vérifié pour le couple isobornéol-bornéol.

Les alcools cinétiques II du tableau I et leurs produits d'hydrogénation fournissent des temps de rétention inférieurs à ceux de leurs isomères endo III obtenus jusqu'à présent (tableau IV). De plus, les alcynyl-2 bornanols-2 de la série exo V paraissent se décomposer en camphre plus rapidement en milieu alcalin que leurs isomères VI (OH endo) et se O-méthyle plus lentement (soude, sulfate de méthyle).

TABLEAU IV

<u>alcools II attribution</u>			<u>alcools III attribution</u>	
	<u>OH exo</u>		<u>OH endo</u>	
R	t.r.(a)	δCH_3 du méthoxy(b)	t.r.(a)	δCH_3 du méthoxy(b)
H-	13'36"	3,17	16'19"	3,23
$\text{CH}\equiv\text{C}-$	24'28"	3,22	30'46"	3,28
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	22'46"	2,92	26'10"	2,99
C_2H_5-	19'53"	3,03	25'30"	3,10
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-$	29'14"	3,16	33'29"	3,23
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	17'30"		19'33"	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-$	48'57"		61'	

(a) colonne de tricyanoéthoxypropane à 20% sur célite, éluant hydrogène 2 litres/heure, + 155°.

(b) δ ppm CCl_4 200 mg/cm³ Varian A.60

Les déplacements chimiques des protons du groupe méthoxy de cinq couples d'alcools, O-méthylés sont de façon constante inférieurs lorsque OCH_3 est en position exo (tableau IV).

Il est permis de considérer ce phénomène comme un critère possible d'attribution de configuration au moins dans la série étudiée ici.

REFERENCES

- (1) N.C. DENO, P.T. GROVES, J.J. JARUSELSKI et M.N. LUGASCH, J. Amer. Chem. Soc. 82 (1960) 4719
- (2) S. LEDUC, C.R. 180 (1925) 1502
- (3) B. GÖRLICH et G. HILDEBRANDT, Ber. 91 (1958) 2388
- (4) P. MÄLKONEN, Ann. Acad. Sci. Fennicae 128 (1964) 22
- (5) W. CHODKIEWICZ, Ann. Chim. 11 (1957) 819
- (6) W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT et A. WILLEMART, C.R. 259 (1961) 956