

ALDEHYDES α -IODES (I): PREPARATION, CONSTANTES PHYSICO-CHIMIQUES
ET QUELQUES PROPRIETES CHIMIQUES

J.J. Riehl, A. Fougerousse et Fr. Lamy

Institut de Chimie, 1 rue Blaise Pascal, 67-Strasbourg (France).

(Received in France 18 July 1968; received in UK for publication 22 July 1968)

Des aldéhydes α -halogénés, seuls les aldéhydes α -iodés n'ont pas fait l'objet de travaux précis jusqu'ici. Les indications bibliographiques, peu nombreuses (1-4), montrent qu'ils n'ont jamais été obtenus à l'état pur, et elles ne comprennent aucune donnée physico-chimique autre que quelques points d'ébullition.

Nous avons préparé trois aldéhydes α -iodés (voir tableau) purs (Rdt. 60-70%) en traitant les aldéhydes α -chlorés facilement accessibles (5,6,7), par INa dans l'acétone anhydre, à température ambiante et sous azote. La distillation, sous vide et à l'abri de la lumière, permet d'isoler les aldéhydes α -iodés sous la forme de liquides presque incolores et pratiquement purs en chromatographie en phase vapeur (SE -30 10% sur Chromosorb W, 2 m). Ils sont très sensibles à la lumière mais relativement stables à l'obscurité au réfrigérateur.

	Eb.	n_D^{20}	$\nu_{C=O}^{IR}(CCl_4)$	$\lambda_{max}^{UV}(E)^*$	$(CCl_4, \delta = TMS)$
$C_5H_{11}-CH_bI-CH_aO$	47-48°/0,06mm 63°/0,15mm	1,5052	1740 cm^{-1}	269(456)	$\delta_{H_a} = 9,22(d)$ $J_{H_aH_b} = 2,9$ Hz $\delta_{H_b} = 4,41(s)$
Et- CH_bI-CH_aO	53°/14 mm	1,5050	1740 cm^{-1}	275(-)	$\delta_{H_a} = 9,21(d)$ $J_{H_aH_b} = 2,8$ Hz $\delta_{H_b} = 4,44(s)$
$(Me)_2CI-CH_aO$	40°/14 mm	-	1720 cm^{-1} 1760 cm^{-1}	283(390)	$\delta_{H_a} = 9,15$

* Solvant: Cyclohexane

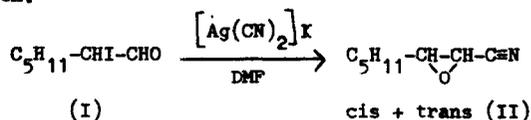
d = doublet
s = sextuplet

Leurs spectres UV révèlent un déplacement bathochrome important de la bande C-I, qui masque à peu près complètement, mis à part un faible épaulement, celle due au carbonyle (cf. $n-C_4H_9I$: $\lambda_{max} = 257$ nm, $\epsilon = 509$).

En IR, relevons le dédoublement, sans doute d'origine conformationnelle, de la bande C = O dans le cas de l' α -iodoisobutanal.

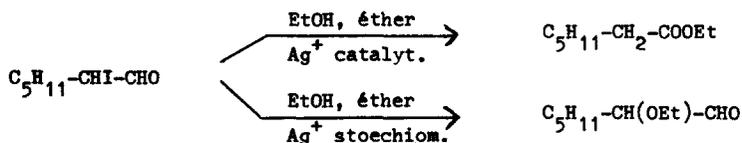
Les spectres de RMN sont en accord avec la structure attribuée à ces composés. Leur comparaison avec ceux des autres aldéhydes α -halogénés fera l'objet d'une communication séparée. Du point de vue chimique, il semble que les aldéhydes α -iodés aient un comportement particulier.

Ainsi par exemple, l'argentocyanure de potassium dans la DMF ou le HMPT (milieux où ce complexe est soluble, ce qui permet d'opérer en phase homogène) réagit à température ambiante sur l'iodoheptanal, alors que sur le dérivé chloré, même dans des conditions plus énergétiques, il reste sans action.



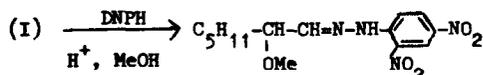
Les époxynitriles * sont ici pratiquement les seuls produits réactionnels, ce qui semble intéressant sur le plan préparatif (leur formation à partir des aldéhydes chlorés par action d'une solution aqueuse de CN^- se fait avec un très mauvais rendement (8), sauf lorsque le chlore est tertiaire). Ces mêmes époxynitriles (II) se forment par action d'un cyanure alcalin sur (I) dans la DMF, en présence de quantités catalytiques d'ions Ag^+ .

L'action de l'éthanol (quantité stoechiométrique) dans l'éther conduit, soit à l'alkoxy-aldéhyde, soit à une transposition de Favorski, suivant la quantité d'ions Ag^+ ajoutés:



L'action de l'acétate d'argent dans la DMF conduit sélectivement aux α -acétoxy-aldéhydes (9).

Enfin, comme dans les cas des analogues chlorés et bromés (10,11), l'halogène subit une solvolysse lors de l'action de la dinitro-2,4 phénylhydrazine.



Nous poursuivons l'étude des réactions de ces aldéhydes α -iodés.

- (1) P. Chautard, Ann. chim. Phys., 16, 145 (1889)
- (2) J. Nef, Ann. Chem., 335, 266 (1904)
- (3) H. Dawson et J. Marshal, J. Chem. Soc., 386 (1914)
- (4) C. Djerassi et C.T. Lenk, J. Am. Chem. Soc., 75, 3493 (1953)
- (5) H.C. Brown et A.B. Ash, ibid., 77, 4019 (1955)
- (6) C.L. Stevens, E. Farkas et B. Gillis, ibid., 76, 2695 (1954)
- (7) J.J. Riehl, Compt. Rend., 245, 1321 (1957)
- (8) J. Cantacuzène et D. Ricard, Bull. Soc. chim. France, 1587 (1967)
- (9) J.J. Riehl et A. Fougerousse, ibid., (sous presse)
- (10) F. Ramirez et A.F. Kirby, J. Am. Chem. Soc., 75, 6026 (1953)
- (11) C.L. Stevens et B. Gillis, ibid., 79, 3448 (1957).

* Tous les composés obtenus ont été piégés par chromatographie en phase gazeuse et caractérisés par leurs spectres de RMN et IR, le plus souvent par comparaison avec des échantillons authentiques.