

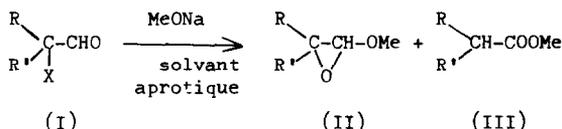
STEREOCHIMIE DE L'ADDITION DE REACTIFS NUCLEOPHILES  
 SUR LES ALDEHYDES  $\alpha$ -HALOGENES. I) ADDITION DU METHYLATE  
 DE SODIUM SUR LES ALDEHYDES  $\alpha$ -BROMES.

par J.J. RIEHL et L. THIL

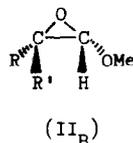
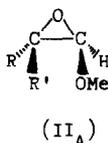
Laboratoire de Chimie Organique, Institut de Chimie  
 1 rue Blaise Pascal, 67-Strasbourg (France).

(Received in France 28 March 1969; received in UK for publication 21 April 1969)

L'action du méthylate de sodium sur les aldéhydes  $\alpha$ -halogénés (I) conduit essentiellement, dans un solvant aprotique, à des époxyéthers (II) (1,2,3), accompagnés, en quantité variable mais souvent négligeable, d'esters (III) résultant d'une transposition de Favorski (4,5).



Nous nous sommes intéressés à la configuration de ces époxyéthers (II), dans le but d'établir une corrélation avec la stéréochimie de l'addition du réactif nucléophile sur le carbonyle des composés (I). En effet, dans le cas général où  $\text{R} \neq \text{R}'$ , les composés (II) peuvent être obtenus sous la forme de deux isomères  $\text{II}_A$  et  $\text{II}_B$ .



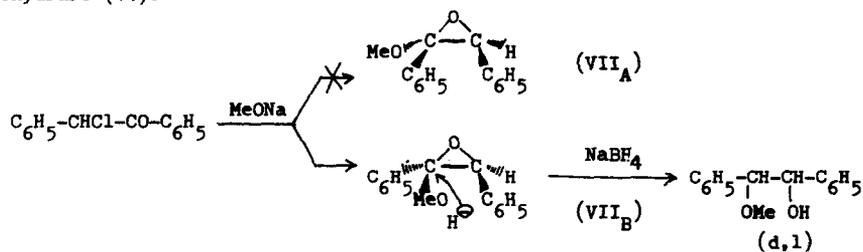
La méthode de choix pour déterminer la stéréochimie de ces époxydes est la R.M.N., particulièrement aisée dans le cas courant où  $\text{R}'=\text{H}$  ( $\text{R}-\text{CH}_b-\text{CH}_a-\text{OMe}$ ).

En effet les études antérieures de spectres d'époxydes s'accordent pour établir que la constante de couplage  $J_{\text{H}_a\text{H}_b}^{\text{cis}}$  est plus grande que  $J_{\text{H}_a\text{H}_b}^{\text{trans}}$  (6,7). Par ailleurs, la différence de déplacement chimique de  $\text{H}_a$  dans les deux isomères, ainsi que celle des groupes méthoxy, est suffisante pour permettre à l'aide de l'intégration, un dosage d'un mélange de ces deux isomères.

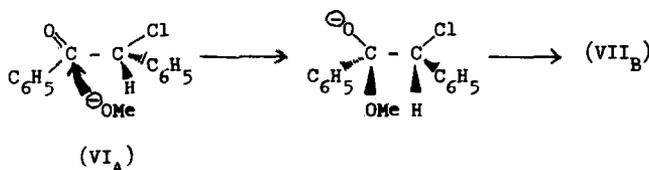
Une observation antérieure faite par l'un de nous (8) a été à l'origine de ce travail: lors de l'étude de la variation de la constante de couplage  $J_{\text{H}_a\text{H}_b}$  dans une série d'époxydes  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_b-\text{CH}_a-\text{X}$  en fonction de l'électronégativité du substituant X, nous avons remarqué que l'aldéhyde (IV) conduit, par action d'une suspension de méthylate de sodium dans l'éther, de façon stéréospécifique à l'époxyéther trans:



Il convient de remarquer que des époxyéthers dérivés de cétones halogénées préparés par STEVENS, un seul (VII<sub>B</sub>) a fait l'objet d'une détermination de sa configuration, précisée par réduction au borohydrure (11):

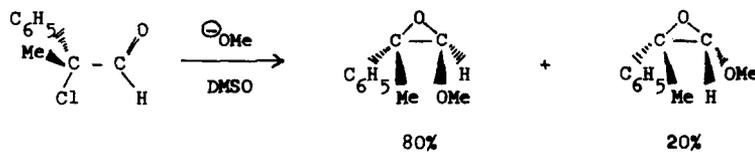


Suivant nos hypothèses faites plus haut, l'isomère (VII<sub>A</sub>) aurait dû se former de façon stéréosélective. La formation de (VII<sub>B</sub>) pourrait s'expliquer en attaquant cette cétone dans une conformation (VI<sub>A</sub>) par la face la plus dégagée:



Cette conformation (VI<sub>A</sub>) serait la plus stable d'une cétone halogénée d'après les conclusions d'une étude basée sur des données IR faite par BELLAMY (12). Nous ne voyons pas pour l'instant de raison vraiment valable pour expliquer la différence de ce résultat et ceux de CORNFORTH et de nous-mêmes.

Remarquons que l'aldéhyde α-chlorohydratropique (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = Me) conduit à un mélange d'époxyéthers (II<sub>A</sub>) et (II<sub>B</sub>), avec une stéréosélectivité encore très grande, en accord avec nos hypothèses:



La différence de comportement de cet aldéhyde dans l'éther et dans le DMSO nous a amenés à entreprendre l'étude de cette réaction en fonction de la nature du solvant d'une part et de la nature de l'halogène d'autre part (X = Cl, Br, I).

#### Bibliographie:

- (1) C.L. STEVENS, E. FARIAS et B. GILLIS, J. Amer. Chem. Soc., 76, 2695 (1954).
- (2) A. KIRRMANN et J.J. RIEHL, C.R.Acad.Sci.Paris, 243, 808 (1956).
- (3) C.L. STEVENS et B.T. GILLIS, J. Amer. Chem. Soc., 79, 3448 (1957).
- (4) A. KIRRMANN et H.I. JOSCHEK, Bull. Soc. chim. Fr., 1963, p. 2483.

- (5) A. KIRRMANN et F. DRUESNE, Bull. Soc. chim. Fr., 1964, p. 1098.
- (6) C.A. REILLY et J.D. SWALEN, J. chem. Phys., 34, 980 (1961).
- (7) M. KARPLUS, J. chem. Phys., 30, 11 (1959).
- (8) J.M. LEHN et J.J. RIEHL, Mol. Physics, 8, 33 (1964).
- (9) J.W. CORNFORTH, R.H. CORNFORTH et K.K. MATHEW, J. Chem. Soc., 1959, p. 112.
- (10) D.J. CRAM et D.R. WILSON, J. Amer. Chem.Soc., 85, 1245 (1963).
- (11) C.L. STEVENS et T.H. COFFIELD, J. Org. Chem., 23, 336 (1958).
- (12) L.J. BELLAMY et R.L. WILLIAMS, J. Chem. Soc., 1957, p. 4294.