REACTION DE L'IODURE DE METHYL MAGNESIUM SUR QUELQUES DERIVES D'ALCOOLS PROPARGYLIQUES par Jacques GORE et Marie Louise ROUMESTANT

Département de Chimie Organique, Faculté des Sciences de Lyon 43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69 - VILLEURBANNE (France)

(Received in France 2 December 1969; received in UK for publication 4 February 1970)

L'attaque par un réactif Y, le plus souvent nucléophile d'un acétylénique asubstitué par un groupement X adéquat constitue une méthode usuelle de préparation des composés alléniques ; elle a été d'ailleurs très récemment appliquée par divers auteurs en utilisant différents "couples X-Y" (Réf. † à 5).

$$X - C - C = CH + Y \longrightarrow C = C = C + X$$

Les réactifs de Grignard ont été parfois utilisés en tant que Y mais uniquement pour préparer des allènes terminaux à partir du bromure de propargyle (6), (7), (8) ou de dérivés halogénés du butynediol -1,4 (9) (10).

En liaison avec d'autres travaux actuellement en cours au laboratoire, la réaction de l'iodure de méthylmagnésium sur les dérivés I d'alcools propargyliques IV, notamment sur les acétates (X = OAc) et les dérivés chlorés (X = C1), a été étudiée. Les résultats peuvent être résumés comme suit :

L'influence du solvant et de la température a été systématiquement examinée dans le cas des dérivés la de l'éthynylcyclohexanol, aisément accessibles avec un bon degré de pureté; les résultats, rassemblés dans le tableau 1, appellent les remarques suivantes:

- Le pourcentage relatif des divers produits dépend beaucoup des conditions expérimentales et plus spécialement de la température et de la nature du solvant. Cette dépendance permet, dans le cas du dérivé chloré notamment, d'orienter sélectivement la réaction vers un des hydrocarbures, soit acétylénique IIIa en opérant à reflux dans le tétrahydrofurane, soit allénique en opérant dans l'éther à -10° (Ia non transformé est séparable de l'hydrocarbure allénique par distillation). Un effet catalytique de l'iodure de magnésium a été remarqué et utilisé à -10°, mais l'allongement du temps de réaction se traduit par la seule obtention de produits de

dégradation.

- Pour tenter de favoriser la formation des hydrocarbures, le benzoate de l'éthymylcyclohexanol (Ia, X=0000) a été soumis à la même réaction : seul le groupement ester est alors attaqué par le réactif de Grignard et IVa est récupéré quantitativement.

TABLEAU	1 *
---------	-----

Ia X =	CONDITIONS **	Ia Récupéré	IIa	IIIa	ΙVa
	(Reflux		42%	28%	30%
0Ac	éther (1000			
	THF Reflux	95%			5%
	Reflux		25%	75%	
Cl	} o•	•	60%	40%	
	6ther -10° (8 heures) en présence de MgI ₂	60%	40%		
	(=10° (8 heures) (sans MgI ₂	85%	15%		
	(Reflux		5%	95%	
	<u>THF</u> (35°	85%	5%	10%	
o_coø	éther Reflux (2,2 équivalents de IMgCH;)				100%

- * Les pourcentages sont basés sur des quantités de produits isolés par distillation ou par chromatographie en phase vapeur préparative.
- ** Sauf indication contraire, toutes les réactions ont été faites avec 1,2 équivalent de IMgCH3, le temps de réaction étant de 2 heures.

Les acétates de quelques autres alcools α-acétyléniques ont été soumis à la même réaction; les divers résultats consignés dans le tableau 2 sont ceux d'essais effectués dans l'éther à reflux avec 1,2 équivalent de IMgCH₃ (temps de réaction : 2 heures).

Dans le cas de Ib et Ic, cette réaction constitue une préparation des dérivés alléniques II qui sont aisément isolés par distillation des autres produits de réaction, notamment de leurs isomères acétyléniques III ; par contre, le t-butylacétylène IIIb ($E_{760} = 39^{\circ}$) ne se sépare que difficilement de l'éther. Dans le cas de l'acétate de l'éthynylcyclopentanol Ic (X = 0Ac) on trouve 19% d'éthynylcyclopentène à côté des produits habituels IIc, IIIc et IVc.

TABLEAU 2

]	(X = OAc)	I récupéré	II	III	IA
Ιb	$R_1 = R_2 = CH_3$		38%	32%	17%
Ic	$R_1, R_2 = -(CH_2)_4$		35%	24%	22%
Iđ	R ₁ =CH ₃ , R ₂ = H				
Ie	$R_1 = C_6 + C_5$, $R_2 = H$	100%			
If	$R_1 = R_2 = H$				

Enfin, en ce qui concerne ces acétates, l'inertie de Id, e, f dérivant d'alcools primaires ou secondaires mérite d'être mentionnée.

Les dérivés chlorés de ces cinq derniers alcools n'ont pas été étudiés dans le cadre du présent travail. La réaction des dérivés halogénés de certains alcools primaires était d'ailleurs déjà décrite, la présence de l'acétylénique III à côté de l'allénique II ayant été parfois signalée mais différemment expliquée (6 à 10). Quant aux dérivés chlorés des alcools tertiaires Ib et Ic (X = Cl), leur obtention s'avère difficile à cause de leur fragilité. La méthode générale (11) employée pour préparer le dérivé chloré de l'éthynylcyclohexanol conduit, dans le cas de l'éthynylcyclopentanol, à un mélange comprenant surtout des composés diéniques. Dans le cas du méthyl-3 butyne-1 ol-3 (IVb R₁=R₂=CH₃), la distillation du produit de la réaction donne un mélange environ équimoléculaire des deux dérivés chlorés V et VI (dosage basé sur l'intégration du spectre RMN du mélange).

Bien que ces deux composés soient séparables par distillation (11), la réaction a été menée sur le mélange sous diverses conditions. Dans l'éther, à 0°, le produit majoritaire est le t-butylacétylène IIIb obtenu avec un rendement voisin de 75%; il est accompagné de seulement 5% de son isomère allénique IIb et de traces de dérivés chlorés de départ. A plus haute température, et notamment à reflux dans le THF, le produit de la réaction est surtout constitué de polymères qu'accompagnent un peu de t-butylacétylène IIIb et du dérivé chloré VI.

L'ensemble de ces résultats permet d'envisager le schéma réactionnel suivant :

La variation de la composition du mélange d'hydrocarbures en fonction des conditions expérimentales s'expliquerait par un effet plus marqué de la température sur la constante de vitesse k₁ que sur son homologue k₂; comme l'ont déjà montré dans leur cas ARENS et Coll. (8) le schéma réactionnel inspiré de (7) faisant intervenir un ion ambident et un carbène allénique ne permet pas de rendre compte des présents résultats. Il semble douteux par ailleurs que l'attaque du réactif sur les dérivés chlorés soit de type nucléophile (SN'₂): la différence nette de réactivité entre acétates et benzoates et l'inertie totale des acétates lorsque la réaction est menée dans le THF vont à l'encontre d'une telle hypothèse. Il semble que, dans les deux cas, les mécanismes cycliques représentés ci-dessous dans lesquels la "force motrice" serait l'attaque nucléophile par le groupement X de l'atome de magnésium (plus électrophile dans l'éther que dans le THF), apparaitraient plus satisfaisants. Une étude est actuellement en cours pour tenter de confirmer cette suggestion.

(tous les produits décrits dans cette note ont été identifiés par leurs constantes physiques et leurs spectres de masse, infra-rouge et de RMN. Les composés nouveaux ont donné des résultats satisfaisants en analyse centésimale).

REFERENCES

- 1 V.J. SHINER Jr et J.S. HUMPHREY J. amer. chem. Soc. 89, 622, (1967).
- 2 J.S. COWIE, P.D. LANDOR et S.R. LANDOR Chem. Comm. 541, (1969).
- 3 W.T. BORDEN et E.J. COREY Tetrahedron Letters, 313, (1969).
- 4 a) S.W. RUSSELL et B.C.L. WEEDON Chem. Comm. 85, (1969).
 b) T.E. DEVILLE, M.B. HURSTHOUSE, S.W. RUSSELL et B.C.L. WEEDON Chem. Comm. 755, (1969).
- 5 P. RONA et P. CRABBE <u>J. amer. chem. Soc</u>. <u>90</u>, 4733 (1968) et <u>91</u>, 3289 (1969).
- 6 C. PREVOST, M. GAUDEMAR et J. HONIBERG C.R. Acad. Sci. 230, 1186 (1950). Voir aussi M. GAUDEMAR, Thèse Paris 1956 (Ann. Chim. 1, 161 (1956).
- 7 F. SERRATOSA Tetrahedron Letters, 895, (1964).
- 8 L. BRANDSMA et J.F. ARENS Rec. Trav. chem. 86, 734, (1967).
- 9 N. LUMBROSO-BADER, E. MICHEL et C. TROYANOWSKY Bull. Soc. chim. 189 (1967).
- 10 S. GELIN, R. GELIN et M. ALBRAND C.R. Acad. Sci. 1183, (1967).
- 11 G.F. HENNION et A.P. BOISSELLE J. org. Chem. 26, 725 (1961).