

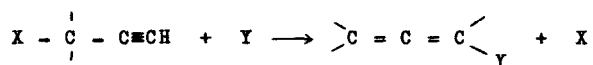
REACTION DE L'IODURE DE METHYL MAGNESIUM SUR
 QUELQUES DERIVES D'ALCOOLS PROPARGYLIQUES

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)

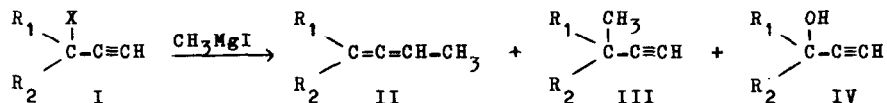
(Received in France 2 December 1969; received in UK for publication 4 February 1970)

L'attaque par un réactif Y, le plus souvent nucléophile, d'un acétylénique α -substitué 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. 1 à 5).



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 = Cl), a été étudiée. Les résultats peuvent être résumés comme suit :



$\underline{\underline{a}}$: $\text{R}_1, \text{R}_2 = -(\text{CH}_2)_5-$; $\underline{\underline{b}}$: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = -\text{CH}_3$; $\underline{\underline{c}}$: $\text{R}_1, \text{R}_2 = -(\text{CH}_2)_4-$

L'influence du solvant et de la température a été systématiquement examinée dans le cas des dérivés Ia 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'éthynylcyclohexanol (Ia, X = OCO \emptyset) 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 *

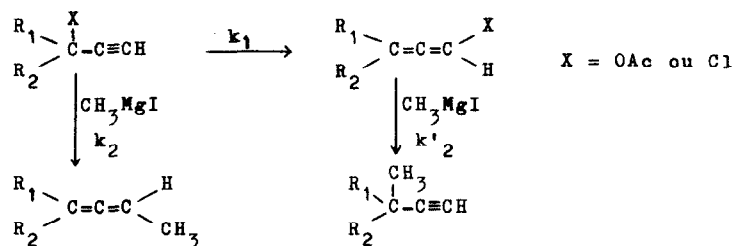
Ia X =	CONDITIONS **	Ia Récupéré	IIa	IIIa	IVa
OAc	(Reflux <u>éther</u> { 0°	100°	42%	28%	30%
	<u>THF</u> Reflux	95%			5%
Cl	(Reflux 0°		25%	75%	
	<u>éther</u> { -10° (8 heures) en présence de MgI ₂	60%	60%	40%	
	{ -10° (8 heures) (sans MgI ₂	85%	15%		
	<u>THF</u> { (Reflux 35°	85%	5%	95%	
			5%	10%	
O-CO \emptyset	<u>éther</u> Reflux (2,2 équivalents de IMgCH ₃)				100%

* - Les pourcentages sont basés sur des quantités de produits isolés par distillation ou par chromatographie en phase vapeur préparative.

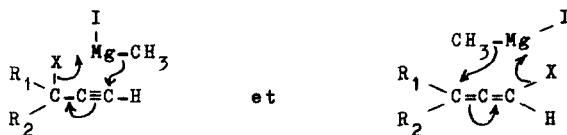
** - Sauf indication contraire, toutes les réactions ont été faites avec 1,2 équivalent de IMgCH₃, le temps de réaction étant de 2 heures.

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 = OAc) on trouve 19% d'éthynylcyclopentène à côté des produits habituels IIc, IIIc et IVc.



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 k_1 , que sur son homologue k_2 ; 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), apparaîtraient 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 - J. amer. chem. Soc. **90**, 4733 (1968) et **91**, 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. chim. **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).