

REACTION DU TRIMETHYLALUMINIUM SUR DES ESTERS GLYCIDIQUES

MM. David Abenheïm et Jean-Louis Namy

Laboratoire de Chimie Organométallique
 Université Paris-Sud, Centre d'Orsay (91)
 France

(Received in France 4 February 1972; received in UK for publication 7 February 1972)

On sait que les trialkoaluminiums réagissent sur les époxydes (1,2,3,4). Selon l'époxyde utilisé, la stéréochimie observée est une inversion de configuration exclusive (2), ou une rétention de configuration prédominante (3) ou exclusive (4).

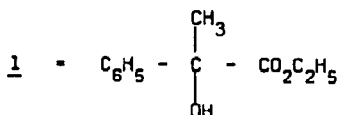
Nous avons alors abordé l'étude de la réaction d'organoaluminiques sur des composés bifonctionnels tels que les esters glycidiques. Ces composés sont aisément préparables par la réaction de Darzens. Ils possèdent à la fois une fonction ester et une fonction époxyde. Indiquons que Pasynkiewicz a étudié la réaction des trialkoaluminiums sur les esters (5). J.M. Normant et J. Cantecuzene ont, en outre, montré que le triméthylaluminium réagit sur le cycle époxydique des époxynitriles (6).

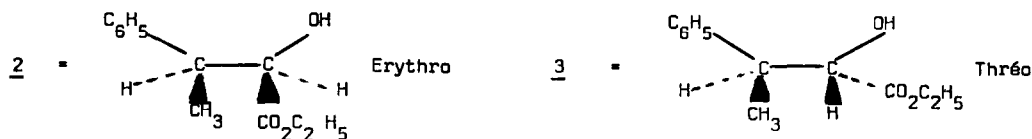
Les cis et trans phényl-3 glycidate d'éthyle : $C_6H_5-CH-CH-CO_2C_2H_5$

ont été synthétisés, puis isolés purs par CPG préparative. La réaction du triméthylaluminium sur ces esters conduit au résultat suivant (tableau) :

Ester	Aluminique/Ester	Produits obtenus			
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>2/3</u>
trans	2 / 1	0 %	66 %	22 %	3,10
"	1 / 1	traces	41 %	37 %	1,10
cis	2 / 1	19 %	19 %	42 %	0,46
"	1 / 1	19 %	27 %	8 %	3,45

(ester) = 0,25 M
 t°C = 35
 temps = 4 h
 solvant = Hexane

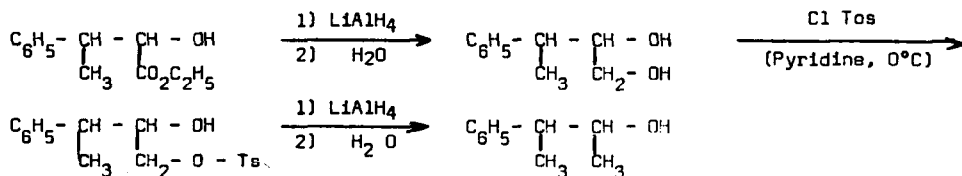




L'organoaluminium réagit uniquement sur l'époxyde, le groupe ester est inattaqué.

Dans le cas de l'ester cis, on obtient le phényl-2 hydroxy-2 propionate d'éthyle, correspondant à l'addition sur le phényl pyruvate d'éthyle isomère du composé de départ. En outre, il se forme les phényl-3 hydroxy-2 butyrate d'éthyle thréo et erythro issus de l'attaque du triméthylaluminium sur le carbone 3.

Ces deux composés sont seuls obtenus au départ de l'ester trans. Nous avons pu les identifier grâce à leurs spectres IR et RMN et en transformant pour chaque diastéréoisomère le groupe ester en groupe méthyle par la suite de réactions : (7)



Les phényl-2 butanol-2 sont aisément identifiables (3, 8).

Nous constatons que lorsque le rapport aluminium/ester égale 2, l'ouverture du cycle époxydique se fait avec rétention de configuration prédominante. Le rapport erythro/thréo varie avec le rapport des réactifs; ainsi dans le cas de l'ester cis pour un rapport aluminium/ester égal à 1, c'est l'inversion qui est prédominante.

Le triméthylaluminium réagit donc de façon intéressante sur les esters glycidiques. En effet, les organomagnésiens utilisés dans l'éther conduisent principalement à des résines, ainsi que nous l'avons vérifié dans notre cas. Notre étude se poursuit avec d'autres esters glycidiques et dans le but de préciser le mécanisme de ces réactions.

références :

- | | | |
|---|--------------------------------|-----------------------|
| (1) J.L. Namy, E. Henry-Basch et P. Fréon, | <u>Bull. Soc. Chim. Fr.</u> , | 2249 (1970) |
| (2) A.J. Lundeen et A.C. Delschlagar, | <u>J. Organometal. Chem.</u> | <u>25</u> 337 (1970) |
| (3) J.L. Namy, D. Abenhaïm, G. Boireau | <u>Bull. Soc. Chim. Fr.</u> , | 2943 (1971) |
| (4) J.L. Namy, G. Boireau, D. Abenhaïm | <u>Bull. Soc. Chim. Fr.</u> , | 3191 (1971) |
| (5) S. Pasynkiewicz, L. Kozerski, B. Guebowski, | <u>J. Organometal. Chem.</u> , | <u>8</u> 233 (1967) |
| (6) J. Cantacuzene, J.M. Normant, | <u>Tetrahedron Letters</u> , | 2947 (1970) |
| (7) H.L. Goering, C. Serres Jr, | <u>J. Amer. Chem. Soc.</u> , | <u>74</u> 5908 (1952) |
| (8) D.J. Cram et Abd El Hafez, | <u>J. Amer. Chem. Soc.</u> , | <u>74</u> 5828 (1952) |