

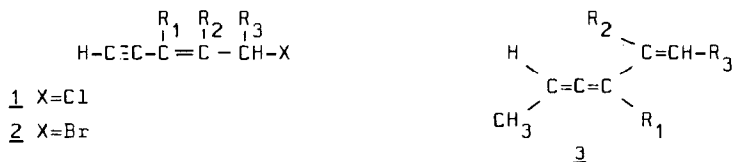
PREPARATION ET REACTIONS DE MAGNESIENS VINYLALLENIQUES

par J.P. DULCERE, M.L. ROUMESTANT et J. GORE

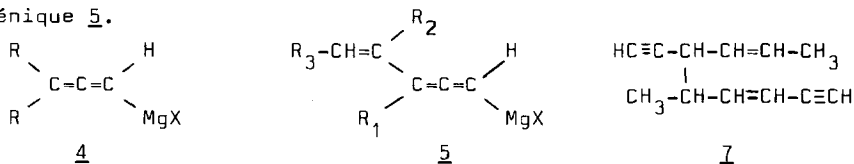
Département de Chimie Organique, UNIVERSITE CLAUDE BERNARD
43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69-VILLEURBANNE (France)

(Received in France 19 September 1972; received in UK for publication 25 September 1972)

Les chloro-5 ene-3 ynes-1 1 sont des composés aisément accessibles par éthynylation d'une cétone α -éthylénique suivie du traitement de l'énynol par HCl (1) ; leurs homologues bromés 2 peuvent être obtenus de la même manière avec des rendements satisfaisants en faisant réagir HBr conc. sur le même ényngol.



Dans une précédente note (2), nous avons montré que la réaction de CH_3MgI sur les chlorénynes 1 conduisait exclusivement, et avec de bons rendements, aux vinylallènes 3. Cette réaction s'apparente étroitement à celle des magnésiens sur les halogénures propargyliques (3) dont 1 et 2 sont vinylogues. Cette considération nous a amenés à étudier la préparation et les réactions des magnésiens de divers halogéno-énynes 1 et 2 : les organométalliques issus des halogénures propargyliques ayant, pour la plupart, une structure allénique 4 (4) (5), on pouvait attendre pour les magnésiens de 1 et de 2, une structure vinylallénique 5.



Les chlorénynes primaires 1a et 1b réagissent sur le magnésium à 0° dans l'éther. Après consommation du magnésium, la solution étherée présente en IR une bande intense $\nu_{C=C=C}$ à 1875 cm^{-1} comparable à celle décrite pour 4 (4). Cette bande permet d'attribuer à l'organométallique la structure 5. Les chlorénynes secondaires étudiés (1, $R_3=CH_3$) n'ont donné aucune réaction, ni dans l'éther à reflux, ni dans le THF à l'inverse de leurs homologues bromés (2, $R_3=CH_3$) qui conduisent à 5 ($X=Br$) dans l'éther à 0°. Compte tenu de l'instabilité déjà signalée (6) d'un organomagnésien de structure voisine, les solutions étherées de 5 ont été utilisées immédiatement après leur préparation.

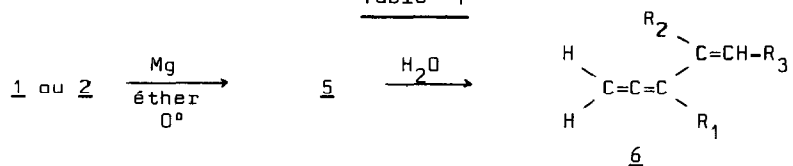
L'hydrolyse des solutions étherées des magnésiens vinylalléniques 5 donne avec de bons rendements les vinylallènes 6 (voir table 1), souillés de 10 à 20% de l'halogéno-ényne de départ dont ils sont aisément séparés par chromatographie sur colonne ou en couche mince. Ces vinylallènes ont été identifiés par leurs divers spectres : masse (M^+) ; IR : $\nu_{C=C} = 1940 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{C=C} = 1620 \text{ cm}^{-1}$; RMN : présence de deux protons alléniques. 6a et 6c ont des caractéristiques semblables à celles précédemment décrites (8). Les vinylallènes obtenus se révèlent instables, notamment 6d et ils se décomposent rapidement à température ambiante (apparition dans le spectre IR d'une bande carbonyle intense à 1710 cm^{-1}). L'hydrolyse des magnésiens provenant des chlorénynes primaires s'effectue en ajoutant rapidement de l'eau au milieu réactionnel. Celle des magnésiens provenant des broménynes secondaires doit être faite en versant la solution de 5 dans de la soude aqueuse à 5%, une hydrolyse plus lente à l'eau pure se traduisant par l'obtention d'un produit de duplication : à partir de 2c par exemple, le seul produit isolable (Rdt : 40%) après avoir ajouté lentement de l'eau à la solution étherée de 5 présente des spectres qui vérifient la structure 7 (mélange d'isomères).

La réaction sur l'acétone et l'acétaldéhyde des magnésiens 5 issus de 1 ou de 2 conduit exclusivement aux alcools 9 avec des rendements de 70 à 85% (table 2). L'obtention d'un alcool de même structure avait d'ailleurs déjà été signalée à partir du plus simple des broménynes (2, $R_1=R_2=R_3=H$) (6) (7).

La structure des alcools 9 a été établie au vu des spectres de masse, IR et de RMN. Dans le cas de 9'a et 9'b, le spectre de RMN contient les signaux des isomères thréo et érythro présents en quantités approximativement égales. Le spectre de RMN de 9'c montre la présence des quatre isomères possibles mais en quantités notablement différentes. Les essais de séparation de ces quatre isomères sont actuellement en cours et devraient permettre de trancher entre les deux mécanismes possibles pour cette réaction : soit $S_E i'$ analogue à celui proposé pour les réactions d'organométalliques alléniques sur les cétones (9), soit $S_E 2'$ semblable à celui démontré pour la réaction des magnésiens allyliques sur les cétones (10).

Les deux réactions qui viennent d'être décrites montrent donc que les halogéno-énynes 1 et 2 conduisent à un magnésien vinylallénique. Compte tenu du fait qu'un halogénure propargylique et un halogéno-allène isomères donnent naissance au même organométallique (5), nous avons tenté les mêmes réactions à partir de l'iodovinylallène 8c, les tentatives d'obtention d'un chlorovinylallène à partir d'un chlorényne dans les conditions décrites pour transposer un chlorure de propargyle en chloro-allène (11) n'ayant conduit à aucun résultat. 8c a été obtenu à partir de 1c par réaction de MgI_2 dans l'éther suivie d'hydrolyse selon un mode opératoire précédemment décrit pour transformer un chlorure saturé ou benzylique en l'iodure correspondant (12). 8c est un composé très fragile qui se décompose rapidement à température ambiante. Sa structure a été prouvée par IR

Table 1



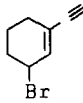

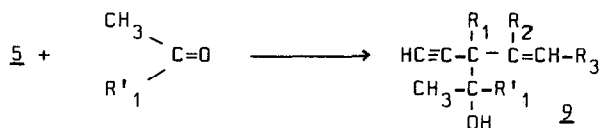
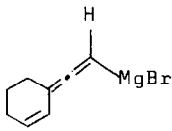
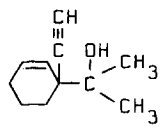
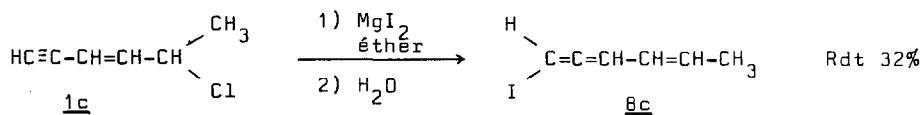
Composé de départ	produit obtenu	Rdt
<u>1a</u> $R_1=\text{CH}_3, R_2=R_3=\text{H}$	<u>6a</u>	47%
<u>1b</u> $R_1=R_2=\text{CH}_3, R_3=\text{H}$	<u>6b</u>	55%
<u>2c</u> $R_1=R_2=\text{H}, R_3=\text{CH}_3$	<u>6c</u>	40%
<u>2d</u> 	<u>6d</u> 	30%

Table 2



Réactif de Grignard	composé carbonylé	alcool obtenu	Rdt
<u>5a</u> $R_1=\text{CH}_3$ $X = \text{Cl}$	acétone	<u>2a</u> $R'_1 = \text{CH}_3$	75%
$R_2=R_3=\text{H}$	acétaldéhyde	<u>2'a</u> $R'_1 = \text{H}$	70%
<u>5b</u> $R_1=R_2=\text{CH}_3$	acétone	<u>2b</u> $R'_1 = \text{CH}_3$	85%
$R_3=\text{H}$ $X = \text{Cl}$	acétaldéhyde	<u>2'b</u> $R'_1 = \text{H}$	82%
<u>5c</u> $R_1=R_2=\text{H}$ $X = \text{Br}$	acétaldéhyde	<u>2'c</u> $R'_1 = \text{H}$	70%
$R_3=\text{CH}_3$			
<u>5d</u> 	acétone	<u>2d</u> 	70%



($\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1927 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1638 \text{ cm}^{-1}$) et par RMN (1 massif centré à δ 5,8 ppm et deux doublets à δ 1,82 et 1,77 ppm, $J \sim 5\text{Hz}$). Ce spectre RMN, enregistré dans CCl_4 à -20° , à cause de la fragilité du composé montre que 8c est un mélange d'isomères cis et trans en quantités approximativement égales.

8c ne réagit sur le magnésium qu'au reflux de l'éther. La solution obtenue ne présente aucune bande vers 1875 cm^{-1} et son hydrolyse ne conduit qu'à des traces du vinylallène 6c à côté de forts pourcentages du produit de duplication 7. La réaction du magnésien sur l'acétone donne surtout 7 accompagné d'un mélange d'alcools inséparables qui n'ont pu être identifiés. Compte tenu de ces faits, aucune conclusion n'a pu être tirée quant à la structure du magnésien de 8c et à son éventuelle identité avec celui issu de 2c. Malgré cela, la structure vinylallénique 5 des magnésiens des halogéno-énynes 1 et 2 ne semble faire aucun doute. Leur hydrolyse constitue une voie d'accès rapide et à bons rendements aux vinylallènes 6 pour lesquels peu de méthodes de synthèse sont à ce jour décrites (voir 8 et références citées).

Les auteurs remercient le Professeur M. BERTRAND de l'Université de Provence pour d'utiles suggestions.

REFERENCES

- 1 - M. SANTELLI, Thèse, Marseille, Mai 1972, voir aussi réf. 7
- 2 - J. GORE et J.P. DULCERE, Chem. Comm., 1972, p. 866
- 3 - a) M. GAUDEMAR, Ann. chim., 1956, 1, 161.
b) Y. PASTERNAK, C.R. Acad. Sci., 1962, 255, 3429
c) F. SERRATOSA, Tetrahedron letters, 1964, p. 895
d) L. BRANDSMA et J.F. ARENS, Rec. trav. chim., 1967, 86, 734
- 4 - E. FAVRE et M. GAUDEMAR, Bull. Soc. chim., 1968, p. 3724 et réf. citées
- 5 - Y. PASTERNAK et J.C. TRAYNARD, Bull. Soc. chim., 1966, p. 356 et réf. citées
- 6 - L. MIGINIAC-GROIZELEAU, P. MIGINIAC et C. PREVOST, Bull. Soc. chim., 1965, p. 3560
- 7 - H.B. HENBEST, E.R.H. JONES et I.M.S. WALLS, J. chem. Soc., 1950, p. 3646
- 8 - J. GRIMALDI et M. BERTRAND, Bull. Soc. chim., 1971, p. 947
- 9 - M. GAUDEMAR, Bull. Soc. chim., 1962, p. 974 et 1963, p. 1475
- 10 - a) H. FELKIN, Y. GAULT et G. ROUSSI, Tetrahedron, 1970, p. 3761
b) H. FELKIN et C. FRAJERMAN, Tetrahedron letters, 1970, p. 1045
- 11 - a) Y. PASTERNAK, C.R. Acad. Sci., 1963, 257, 2121
b) T.L. JACOBS et W.F. BRILL, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 1314
- 12 - M.L. ROUMESTANT et J. GORE, Bull. Soc. chim., 1972, p. 598