

ACTION DES IONS METHYLATE SUR LES ALDEHYDES

α,α -DIHALOGENES : ASPECTS SYNTHETIQUES ET MECANISTIQUES (x) (xx)

A. FOUGEROUSSE et J.J. RIEHL (xxx)

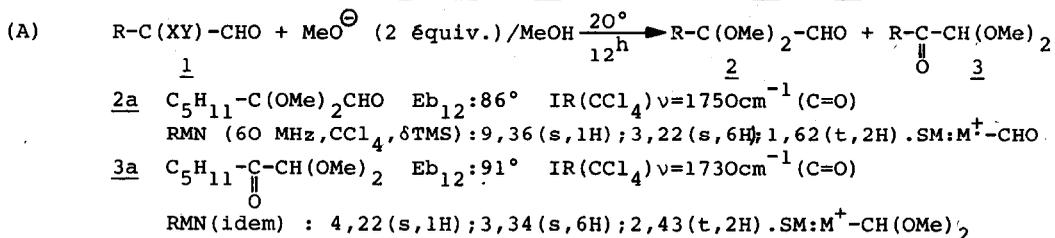
Institut de Chimie, Université Louis Pasteur

67 - STRASBOURG (France)

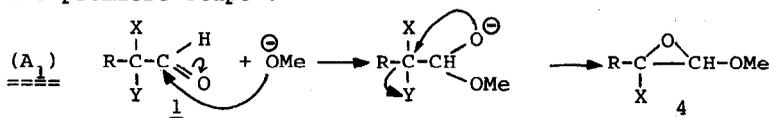
(Received in France 17 July 1973; received in UK for publication 31 July 1973)

Contrairement aux termes α -monohalogénés, les aldéhydes α,α -dihalogénés n'ont été que très peu étudiés jusqu'ici (1, 2). Nous nous sommes proposés d'étudier le comportement de ces composés vis-à-vis de quelques réactifs nucléophiles, et décrivons ici les résultats préliminaires obtenus lors de l'action des ions méthylate sur des aldéhydes R-CXY-CHO 1 (R=C₅H₁₁ 1a, C₆H₁₃ 1b et Ph 1c, avec soit X=Y=Cl, X=Y=Br ou X=Cl et Y=Br).

Dans le méthanol comme solvant, la réaction conduit avec un rendement global sup. à 80% à deux produits isomères 2 et 3 dont les proportions relatives dépendent de R. (=1:1 pour 2a et 3a, 2b et 3b et =2:1 pour 2c et 3c)



1) Par analogie avec les résultats observés dans les mêmes conditions avec les dérivés monohalogénés (3-5), l'interprétation de ces résultats expérimentaux nous a amenés à supposer la formation d'un époxyde bifonctionnel 4 lors d'une première étape :



puis d'envisager comment 4 pourrait se transformer en 2 et 3.

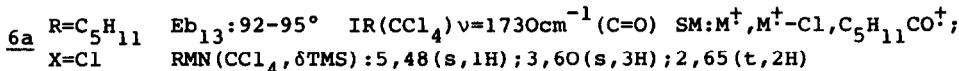
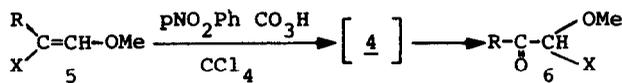
Nous avons ainsi tenté de synthétiser un époxyde de type 4 afin de tester son évolution dans les mêmes conditions expérimentales. En fait, nous avons constaté que ce type d'époxydes 4, composés nouveaux à notre connaissance, sont

(x) travail constituant une partie de la thèse de doctorat ès sciences de l'un de nous (A.F., Strasbourg, mars 1973) et ayant fait partiellement l'objet d'une communication orale aux Journées de Chimie Organique, ORSAY, sept. 1971.

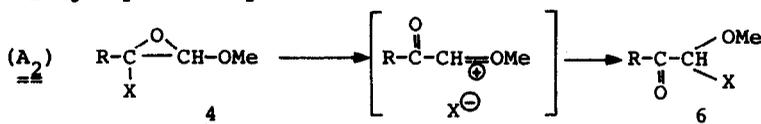
(xx) avec la collaboration technique de Madame M. WITTMANN.

(xxx) à qui toute correspondance est à adresser.

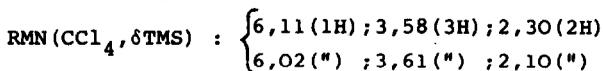
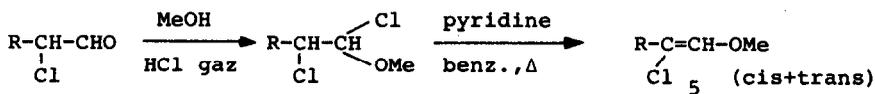
très instables, même à basse température, et n'avons isolé que des cétones de transposition de type 6, également non encore décrites :



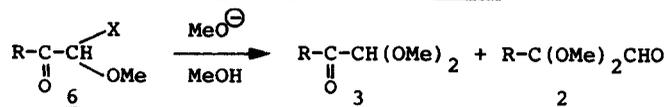
La transposition 4 → 6 n'est pas étonnante compte tenu de l'isomérisation facile connue des α-chloro (bromo) époxydes (5,6). Le passage par une paire d'ions chlorure-ion cétocarbanium invoqué (6) pour justifier certains résultats expérimentaux paraît ici d'autant plus plausible que ce dernier serait stabilisé par le groupe méthoxy : (xxx)



Les éthers d'énols β-halogénés 5 ont été préparés soit selon des méthodes classiques (7), soit selon le schéma suivant :



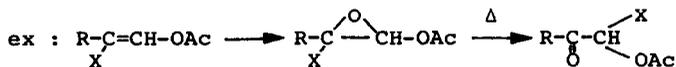
Effectivement, les chlorométhoxycétones 6, traitées avec un équivalent de méthylate de sodium, dans les mêmes conditions que l'expérience originale, ont conduit aux mêmes produits 2 et 3 dans les mêmes proportions relatives :



Ce résultat étaye sérieusement notre hypothèse.

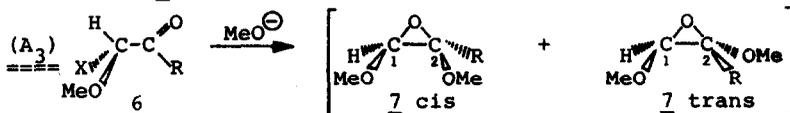
2) Nous avons ensuite envisagé des mécanismes permettant de passer de cétones du type 6 aux produits réactionnels 2 et 3, en tenant compte du fait expérimental que pour R=alkyle, les deux isomères 2 et 3 se forment en quantités à peu

(xxx) Les époxydes mixtes α-halo α'-acétates semblent nettement plus stables, étant caractérisables à température ambiante et se transposant thermiquement (10).

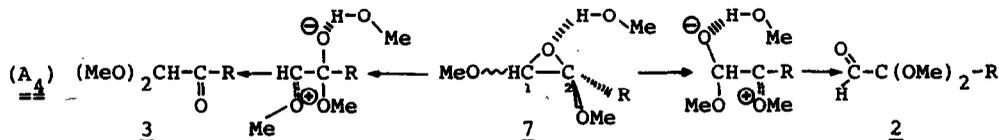


près égales, ce qui suggère un intermédiaire commun (pouvant évoluer soit vers 2 soit vers 3.)

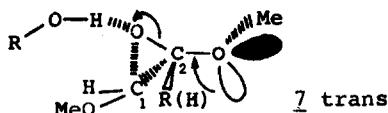
Ce dernier pourrait être un époxydiéther-1,2 (7) résultant d'une attaque de la cétone 6 par le second équivalent de méthylate :



La rupture de la liaison C₂-O de ces époxydes, électroniquement favorisée par rapport à C₁-O, conduirait à l'isomère aldéhydique 2, alors que celle de la liaison C₁-O conduirait à l'isomère cétonique 3 :



Le fait de ne pas observer uniquement la formation de 2 laisse supposer une assistance complémentaire à celle de la liaison hydrogène déjà envisagée sur le schéma précédent, et nécessitant, elle, un facteur géométrique favorable, différenciant ainsi les isomères 7 cis et trans. Nous supposons l'intervention d'une orbitale non liante de l'oxygène d'un groupe méthoxy dans une conformation où elle se trouve antipériplanaire à la liaison C-O de l'époxyde qui va se rompre (8)



Les modèles moléculaires des isomères 7 cis et trans montrent que :

- dans l'isomère trans, le groupe méthoxy sur le C₂ peut facilement se mettre dans une telle conformation (voir schéma ci-dessus)
- par contre, dans le cis, le MeO sur le C₂ est gêné à la fois par R et le MeO du C₁, rendant une conformation du type précédent très improbable, alors que le MeO du C₁ peut s'orienter de la bonne façon et engendrer ainsi la rupture de la liaison C₁-O

Il suffirait maintenant, pour accorder cette hypothèse avec les résultats expérimentaux, de justifier la formation possible des isomères 7 cis et trans en proportions sensiblement égales. Or ceci est très plausible en supposant que la cétone 6 réagisse dans la conformation privilégiée dessinée dans le schéma (A₂) et dotant la molécule d'un moment dipolaire minimum : le réactif nucléophile, par suite de la similitude des groupes OMe et X, a des chances voisines d'attaquer d'un côté ou de l'autre du plan du carbone sp².

Afin de tester la validité de cette hypothèse, à savoir le passage par un époxydiéther-1,2 de type 7, nous avons tenté d'en synthétiser un terme afin de le soumettre aux mêmes conditions réactionnelles que celles de la réaction (A).

