

TRANSPOSITIONS DE SELS D'HALOMAGNESIUM DERIVES  
D'HALOHYDRINES AVEC MIGRATION D'UN GROUPE ETHYNYLE

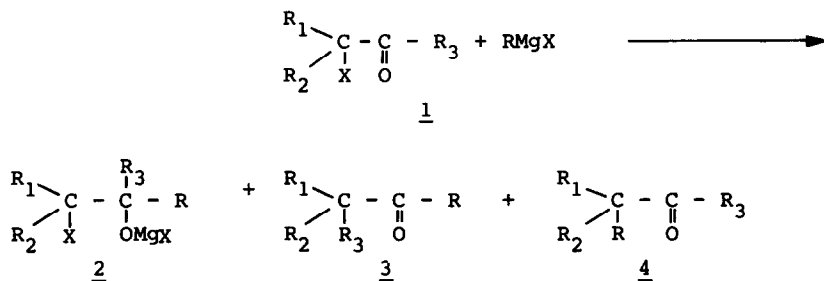
J.J. RIEHL, A. SMOLIKIEWICZ et L. THIL

Institut de Chimie, Université Louis Pasteur  
1, rue Blaise Pascal 67 STRASBOURG FRANCE

(Received in France 26 February 1974; received in UK for publication 5 March 1974)

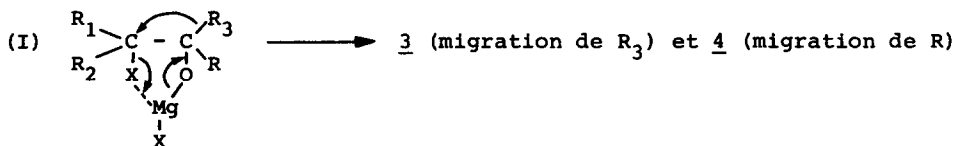
Les sels d'halomagnésium dérivés d'halohydrines 2 résultent soit de l'addition nucléophile normale de réactifs de Grignard sur des composés carbonylés  $\alpha$ -halogénés 1, soit de l'action d'un équivalent de ces réactifs sur une halohydrine.

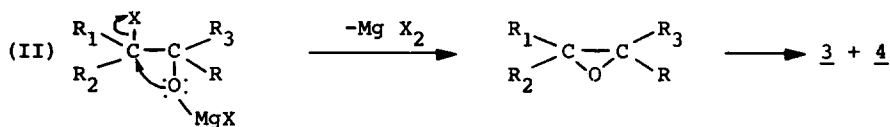
Le premier type de réaction a été l'objet d'un grand nombre de travaux, surtout de TIFFENEAU et ses collaborateurs (1, 2), qui ont montré que les composés 2 sont souvent accompagnés, en proportions variables, de cétones ou d'aldéhydes de transposition 3 et 4.



GEISSMANN et AKAWIE (3) en ont proposé une interprétation raisonnable, étayée par leurs propres expériences.

Le deuxième type de préparation des sels 2 a été utilisé notamment par HOUSE pour préciser le mécanisme d'isomérisation d'époxydes par Mg X<sub>2</sub> (4). En effet, il est apparu (3, 4) que les composés 2 sont susceptibles de se transposer en composés carbonylés 3 et 4 selon deux mécanismes, l'un pseudo pinacolique (I) avec arrachement électrophile de X par Mg et l'autre dit époxydique (II)





L'intervention de l'un ou l'autre de ces mécanismes dépend d'un certain nombre de facteurs structuraux (2), le mécanisme (I) semblant être le plus général. Ces transpositions ont des applications synthétiques intéressantes, en particulier l'alkylation (2,5) et l'arylation (6) stéréospécifique de cétones, ainsi qu'un mode d'extension de cycle (7).

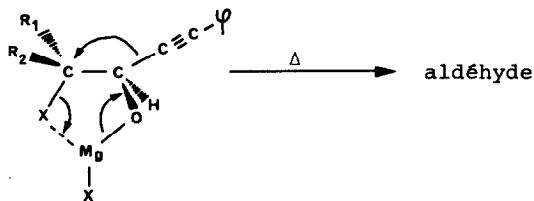
Dans le cadre d'une étude de la stéréochimie de l'addition de réactifs nucléophiles sur les aldéhydes  $\alpha$ -substitués (8), nous nous sommes proposé d'étudier l'induction asymétrique accompagnant l'action des organomagnésiens RMgX

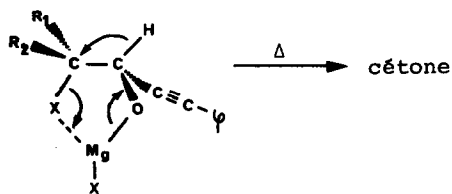
sur des aldéhydes  $\alpha$ -substitués chiraux  $\begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ CX \\ \diagup \\ R_2 \end{array} - CHO$  ( $R_3 = H$ ) conduisant en

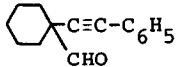
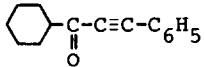
principe à deux alcoolates diastéréoisomères  $\begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ CX \\ \diagup \\ R_2 \end{array} - \begin{array}{c} CH \\ | \\ OMgX \end{array} - R$  (9).

Dans le cas du magnésien dérivé du phénylacétylène ( $R = -C \equiv C - C_6H_5$ ) nous avons été amené à constater, pour la première fois à notre connaissance, la migration d'un groupe éthyne vers un carbone voisin lors d'une transposition du type WAGNER - MEERWEIN. (voir tableau). (10)

Qu'on envisage le mécanisme de type pinacolique (I) ou le mécanisme époxydique (II) [ce dernier *a priori* peu probable compte tenu de l'encombrement du carbone porteur de l'halogène (2)], les aldéhydes de transposition ne peuvent résulter que d'une migration du groupe phényl-éthyne. En tenant compte des contraintes énergétiques existant dans les états de transition (4, 11), les aldéhydes et les cétones sont formés respectivement de la façon suivante :





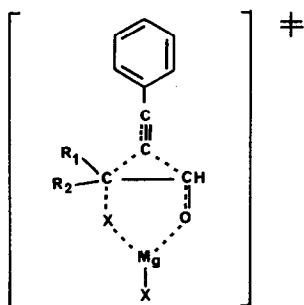
$\begin{array}{l} R_1 \\ \diagdown \\ CX-CHO \\ \diagup \\ R_2 \end{array} \xrightarrow{C_6H_5-C\equiv C-MgX} \begin{array}{l} R_1 \\ \diagdown \\ CX-CH-C\equiv C-C_6H_5 \\ \diagup \\ OMgX \end{array} \xrightarrow{\Delta} \text{aldéhyde} + \text{cétone}$				
$\begin{array}{l} R_1 \\ \diagdown \\ CX-CHO \\ \diagup \\ R_2 \end{array}$	aldéhyde résultant de la migration de $-C\equiv C-C_6H_5$		cétone résultant de la migration de H-	
$R_1 = t\text{-Bu}$ $R_2 = H$	$\begin{array}{l} t\text{-Bu}-CH-C\equiv C-C_6H_5 \\   \\ CHO \end{array}$	21% (*)	$t\text{-Bu}-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-C\equiv C-C_6H_5$	79%
$R_1 = Me$ $R_2 = C_6H_5$	$\begin{array}{l} Me \\ \diagdown \\ C-C\equiv C-C_6H_5 \\ \diagup \\ C_6H_5 \\   \\ CHO \end{array}$	87%	$\begin{array}{l} Me \\ \diagdown \\ CH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-C\equiv C-C_6H_5 \\ \diagup \\ C_6H_5 \end{array}$	13%
$R_1 = R_2 = Me$	$\begin{array}{l} Me \\ \diagdown \\ C-C\equiv C-C_6H_5 \\ \diagup \\ Me \\   \\ CHO \end{array}$	15%	$\begin{array}{l} Me \\ \diagdown \\ CH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-C\equiv C-C_6H_5 \\ \diagup \\ Me \end{array}$	85%
$R_1 \text{ et } R_2 = (CH_2)_5$		10%		90%

(\*) Pourcentages relatifs

Le pourcentage très élevé d'aldéhyde obtenu lorsque  $R_1 = Me$  et  $R_2 = C_6H_5$  peut s'expliquer par la stabilisation de l'état de transition par le groupe phényle du carbone porteur de l'halogène.

Par ailleurs, l'état de transition relatif à la transposition (sans doute concertée) en aldéhyde ressemble à un carbocation vinylique stabilisé par résonance grâce au groupe phényle du groupe migrant (voir schéma ci-dessous). Le passage par une telle entité a été envisagé et étayé en particulier par HANACK (12) dans l'interprétation de réactions de solvolysse de substrats du type homopropargylique

$$\begin{array}{c} >C-C-C\equiv C-Ar \\ | \\ X \end{array}$$



### Bibliographie

- (1) pour une revue, voir M. TIFFENEAU Bull. Soc. Chim. France 1945 (5) 12, 621
- (2) A. KRATTIGER Bull. Soc. Chim. France 1953, 222 et réf. citées
- (3) T.A. GEISSMANN et I. AKAWIE J. Amer. Chem. Soc. 1951, 73, 1993
- (4) H.O. HOUSE J. Amer. Chem. Soc. 1955, 77, 3070 et 5083
- (5) A.J. SISTI Tetrahedron Letters 1969, 2269
- (6) A.S. HUSSEY et R.R. HERR J. Org. Chem. 1959, 24, 843
- (7) A.J. SISTI et M. MEYERS *ibid* 1973, 38, 4431 et réf. citées
- (8) J.J. RIEHL et L. THIL Tetrahedron Letters 1969, 1913
- (9) J.J. RIEHL, A. SMOLIEKIEWICZ et L. THIL, à paraître (Ces travaux ont fait l'objet d'une communication aux Journées de Chimie Organique, ORSAY, 1970, par J.J. RIEHL, D. GANDAR, B. LESTARQUIT et L. THIL)
- (10) Les aldéhydes  $\alpha$ -chlorés ont été ajoutés à la solution d'organomagnésien à 0°. Quelques minutes après la fin de l'addition, du benzène anhydre est ajouté au mélange et l'éther est évaporé. Le mélange est chauffé sous reflux pendant deux heures puis hydrolysé de la façon habituelle. Les couples d'aldéhydes et de cétones acétyléniques isomères ont été séparés par chromatographie sur colonne ou en phase vapeur préparative. Les données analytiques des composés cités sont en accord avec leur structure.
- (11) D.Y. CURTIN et E.K. MEISLICH J. Amer. Chem. Soc. 1952, 74, 5905
- (12) M. HANACK Accounts of Chemical Research, 1970, 3, 209.