

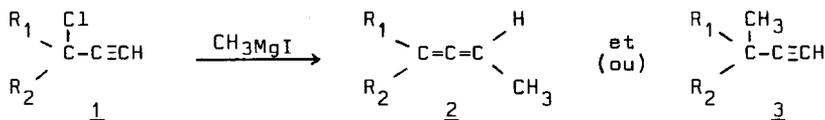
PREPARATION D'IODOALLENES

par Jacques GORE et Marie-Louise ROUMESTANT

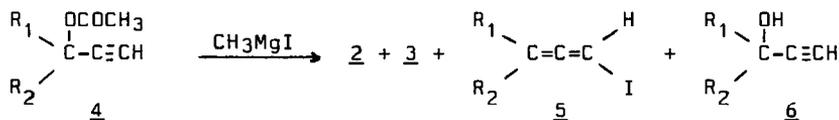
Département de Chimie Organique
 Université LYON I - 43, Bd du 11 Novembre 1918
 69 - VILLEURBANNE (France)

(Received in France 18 January 1971; received in UK for publication 16 March 1971)

Dans une récente note (1), nous avons rapporté quelques résultats concernant l'obtention de composés alléniques par réaction du magnésien de ICH_3 sur des dérivés d'alcools propargyliques tertiaires, acétates et chlorures notamment. Dans le cas des chlorures 1, le choix des conditions expérimentales (solvant et température) permettait d'orienter sélectivement la réaction vers l'allène méthylé 2 ou vers l'acétylénique méthylé 3



L'étude approfondie de cette même réaction sur les acétates 4, nous a permis de mettre en évidence la présence de deux composés alléniques dans le produit de réaction : le méthylallène 2 et l'iodoallène 5 à côté de 3 et de l'alcool propargylique 6 résultant de l'addition normale du magnésien sur l'ester.



Le pourcentage relatif des divers composés dépend étroitement du mode opératoire et plus particulièrement de deux facteurs :

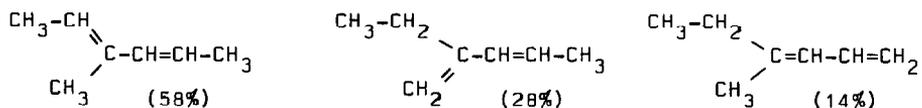
- présence et concentration dans le milieu réactionnel d'iodure de magnésium préparé selon (2) ;
- mode de fabrication du réactif de Grignard : dans la "réaction normale", l'acétate est ajouté à la solution étherée du réactif ; dans la réaction "in situ", CH_3I est ajouté selon le mode opératoire primitif de BARBIER (3) à une suspension de magnésium dans la solution étherée de l'acétate contenant éventuellement de l'iodure de magnésium.

Les résultats obtenus à partir de l'acétate de l'éthynylcyclohexanol sont rassemblés dans le tableau 1. Ils mettent en évidence la grande influence des deux facteurs précités et montrent qu'en agissant sélectivement sur eux, il

est possible d'orienter la réaction vers le méthyl-allène 2 (conditions 5) ou vers l'iodo-allène 5 (conditions 4). Sur le plan de la synthèse de composés alléniques, ce résultat est particulièrement intéressant car si l'on dispose d'un certain nombre de réactions pour préparer 2 (voir 1 et réf. citées), on ne trouve dans la littérature (4) qu'une seule méthode d'obtention des iodo-allènes 5.

La réaction a été aussi étudiée dans le cas des acétates de trois autres alcools propargyliques (tableau 2) et il apparaît que son déroulement est assez nettement influencé par la nature des radicaux R_1 et R_2 :

- lorsque $R_1=R_2=CH_3$, les résultats sont en tous points comparables à ceux donnés dans le tableau 1 ;
- lorsque $R_1=CH_3$ et $R_2=C_2H_5$, des diènes accompagnent les deux composés alléniques. Dans les conditions 5, ces diènes ont pu être isolés par C.P.V. et identifiés (IR, masse, RMN) comme étant :



nés vraisemblablement d'isomérisation de l'allène méthylé 2 ($R_1=CH_3$, $R_2=C_2H_5$) en présence de MgI_2 (la stéréochimie de ces diènes n'a pas pu être précisée).

Dans le cas de l'acétate de l'éthynyl cyclopentanol, ces dérivés diéniques iodés ou méthylés deviennent les produits majeurs de la réaction lorsqu'elle est effectuée en présence de MgI_2 ; l'allène iodé n'a pu être mis en évidence que dans les conditions 1.

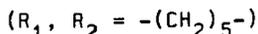
La réaction du magnésien de ICH_3 sur les acétates d'alcools propargyliques tertiaires constitue donc une voie d'accès aux iodo-allènes 5 aisément séparés (filtration sur silice puis distillation sous 10^{-2} mm) des autres produits de la réaction.

Ces iodo-allènes sont des liquides incolores qui noircissent aussitôt après distillation sans que leurs propriétés paraissent altérées. Ils peuvent être conservés plusieurs semaines à température ambiante et sont caractérisés par :

- leur spectre IR : $\nu_{C=C} 1950 \text{ cm}^{-1}$
- leur spectre de masse : M^+ et $M-I^+$ assez intenses
- leur spectre de RMN : le proton allénique donne un signal vers $\delta 5,5$ ppm (légèrement déblindé par rapport à celui des méthyl-allènes 2 correspondants) dans lequel est nettement visible la constante $^5J_{\alpha} \sim 2,5$ c.p.s. de couplage avec les protons du groupement $R-CH_2-$ situé en α du système allénique
- leur analyse pondérale.

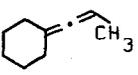
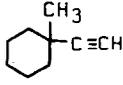
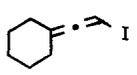
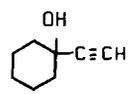
Le mécanisme des réactions compétitives de formation de 2, 3, 5 et 6

Tableau 1



Dans tous les cas : 1 mole d'acétate ; 1,2 mole de réactif de Grignard.

Solvant : éther ; temps de réaction : 1 à 2 heures.

Cond. n°	Préparation du réactif de Grignard	Nbr de moles de MgI ₂	% 2 	% 3 	% 5 	% 6 
1	normale	0		18	20	30
2	"in situ"	0	10	15	20	50
3	normale	1 à 2	20 à 25	10	20	25 à 30
4	normale	4			50	6
5*	"in situ"	1	50	5		15

(les pourcentages sont calculés par rapport à l'acétate de départ sur la base de quantités de produits isolés lors de réactions effectuées à l'échelle préparative)

* - Le produit de réaction contient environ 20% d'un diène, vraisemblablement :

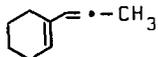
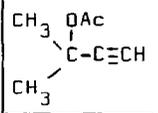
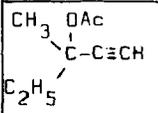
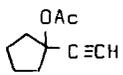
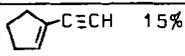
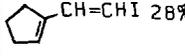
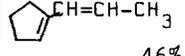


Tableau 2

Acétate de départ	Conditions	% 2	% 3	% 5	% 6	autres produits
	1		17	25	32	
	4			43	12	
	5	52		7	8	
	1		14	30	24	
	4			38	19	diènes 6%
	5	24		5	15	diènes 26%
	1		12	23	28	 15%
	4				24	 28%
	5		5	11	15	 46%

est actuellement à l'étude et sera donné dans un prochain mémoire. Il semble en particulier que le rôle de MgI_2 soit double :

- influence sur la structure du réactif de Grignard par déplacement de l'équilibre de Schlenk (5) vers le magnésien mixte
- production, lors de l'hydrolyse, d'ions I^- qui par une attaque nucléophile du système propargylique conduisent à l'allène iodé (il a été vérifié que 5 ne se forme qu'au moment de l'hydrolyse).

Quoiqu'il en soit, cette réaction contrôlée du magnésien de ICH_3 sur les acétates d'alcools propargyliques tertiaires constitue une voie d'accès pratique et générale aux méthyl et aux iodoallènes.

REFERENCES

- 1 - J. GORE et M.L. ROUMESTANT
Tetrahedron letters, 1970, 891.
- 2 - L.F. FIESER et M. FIESER
"Reagents for organic syntheses", John Wiley and Sons New-York, 1967, p. 630.
- 3 - P. BARBIER
C.R. Acad. Sci., 1898, 128, 110.
- 4 - C.S.L. BAKER, P.D. LANDOR, S.R. LANDOR et A.N. PATEL
J. chem. Soc., 1965, 4348.
- 5 - W. SCHLENK et W. SCHLENK Jr.
Ber., 1929, 62, 920.