

SUR LA SYNTHESE DE QUELQUES α -GLYCOLS BISECONDAIRES β - β 'DIACETYLENIQUES

Roland EPSZTEIN et Nicole LE GOFF

Centre National de la Recherche Scientifique et
Institut National de Recherche Chimique Appliquée

91- VERT LE PETIT

(Received in France 4 April 1970; received in UK for publication 10 April 1970)

Un certain nombre de travaux ont été consacrés, ces dernières années, à la propargylation des α -dicétones, des o-quinones ainsi que des α -cétoéthers (1)(2)(3). Dans plusieurs cas, la stéréochimie de la réaction a été étudiée et comparée en particulier avec l'alcynylation des mêmes composés.

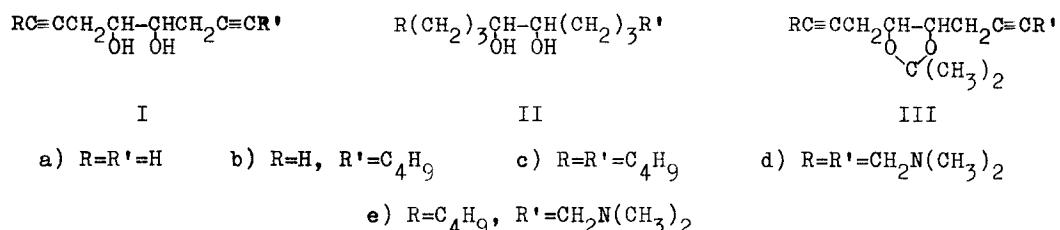
Il nous a paru intéressant, comme suite à nos recherches sur la condensation des magnésiens acétyléniques avec le glyoxal (4), d'entreprendre la propargylation de ce dialdéhyde, dans le but, d'une part de préparer quelques paires d' α -glycols β - β 'diacétyléniques diastéréoisomères (I) en vue d'effectuer une étude comparée de leurs propriétés, d'autre part de déterminer la stéréosélectivité de la condensation et de chercher à l'interpréter dans le cadre des règles qui ont été proposées pour expliquer l'induction asymétrique qui régit ce type de réaction.

La propargylation a été conduite dans l'éther, suivant les conditions usuelles: transformation du bromure de propargyle en bromure d'allénylaluminium et introduction à -10° de glyoxal dépolymérisé (4a). Elle a donné, avec un rendement de 50%, un mélange des octadiynediols racémique et méso (Ia), dont la composition a été déterminée après transformation en acétonide (IIIa) et chromatographie gazeuse de celui-ci. Par comparaison avec les deux acétonides préparés séparément, il a été établi que le mélange était constitué par 72% de racémique et 28% de méso.

L'isolement des deux glycols diastéréoisomères a été réalisé à

partir du mélange avec un rendement de 50% : la recristallisation a conduit à l'isomère racémique. La transformation du résidu en mélange de dibenzoates a fourni, après recristallisation et saponification, le glycol méso. Les deux diastéréoisomères ont pu être identifiés par hydrogénéation catalytique puis comparaison avec les octanediols (IIa) racémique (5) et méso (6) connus, et également par les spectres de RMN de leurs acétonides (III) qui montrent pour les deux méthyles un pic à 1,34 p.p.m. pour le racémique et deux pics à 1,27 p.p.m. et 1,38 p.p.m. pour le méso (7).

L'allongement de la chaîne de ces glycols par l'amidure de lithium et le bromure de butyle dans l'ammoniac liquide (8) a fourni les glycols mono et disubstitués correspondants, respectivement Ib et Ic. L'aminométhylation des glycols mono et diacétyléniques vrais a conduit aux mono et diamines correspondantes, respectivement Ie et Id. Les constantes de ces produits ainsi que celles de certains de leurs dérivés sont représentées dans le tableau ci-dessous.



I F°	II F°	III Eb°/mm	n_D^{20}
a) méso 82-4, dibenzoate 143-4 d/l 97-8, dibenzoate 95	123-5 (5) 28-9 (6)	101/15 99,5/17	1,4665 1,4590
b) érythro 72 thréo 75	- -	- 65-7/0,01	- 1,4625
c) méso 92 d/l 77	- -	- 121-3/0,1	- 1,4670
d) méso 81-3, dibenzoate 120-3 d/l 73-5	72-5 49-52	- -	- -
e) thréo Eb 144/0,05 n_D^{20} 1,4935	-	-	-

La stéréosélectivité de la propargylation du glyoxal est, comme on voit, intermédiaire entre celle observée lors de la condensation du glyoxal avec les magnésiens acétyléniques qui donnent 65% d'isomère d/l, et aromatiques ou saturés qui conduisent exclusivement ou presque au dérivé d/l (9).

Ces deux derniers cas sont en parfait accord avec la règle de CRAM (10). En effet, si l'on considère le centre d'asymétrie créé lors de l'addition d'une première molécule de magnésien sur le glyoxal, les deux mécanismes cyclique et non cyclique prévus vont dans le même sens si le groupement alcoolate est le substituant moyen (magnésiens saturés), et se contrarient s'il est le plus gros (magnésiens acétyléniques).

Pour la propargylation, on devrait s'attendre normalement à un bilan voisin de l'alkylation, or ce n'est pas le cas. On pouvait alors supposer que c'est l'aluminium qui est responsable de la différence observée.

Il est connu en effet qu'un changement de métal peut entraîner une modification de la stéréosélectivité (11). C'est le cas, en particulier, lorsque l'on passe d'un magnésien propargylique à l'aluminique correspondant (12).

Nous avons alors condensé le glyoxal avec le magnésien du bromure de propargyle. Le rendement de l'opération a été d'environ 15% seulement. De plus, le produit obtenu contenait une certaine quantité de glycol allénique. La chromatographie gazeuse du mélange d'acétonides correspondants a montré la présence de quatre produits mal séparés, mais avec une très nette prédominance de l'octadiynediol d/l. Le bilan stéréochimique a pu être effectué après hydrogénéation catalytique en mélange d'acétonides saturés. Il montre un rapport dl/méso d'environ 70 à 30.

La stéréochimie de la réaction devait être conditionnée ici par les aldéhydes alcoolates acétylénique et allénique ci-dessous:



Compte tenu du fait que l'octadiynediol est nettement prépondérant, le premier de ces deux composés doit donc être le plus abondant. Comme il doit normalement orienter l'addition du magnésien vers la formation presqu'exclusive de glycol diacétylénique ou allénique-acétylénique thréo, on pourrait s'attendre ici à une

stéréosélectivité plus grande qu'avec l'aluminique.

Cependant, étant donné le mauvais rendement de l'opération, on ne peut exclure entre autres l'hypothèse de la formation majoritaire de glycols aléniques peu stables et qui se décomposeraient rapidement, ce qui fausserait le bilan stéréochimique. Il semble donc que dans ces conditions, il est difficile de tirer des conclusions. Nous nous proposons de poursuivre l'étude de la condensation du glyoxal avec le magnésien du bromure de propargyle afin de chercher à en améliorer le rendement.

Références

- (1) J.COGNACQ, R.SKOWRONSKI, W.CHODKIEWICZ et P.CADIOT, Bull.Soc.Chim.Fr. 880 (1967)
R.SKOWRONSKI, Bull.Soc.Chim.Fr. 2036 (1968)
- (2) D.DRON, M.L.CAPMAU et W.CHODKIEWICZ, C.R.Acad.Sci.,Ser.C, 264, 1883 (1967)
- (3) M.MIOCQUE et J.P.DUCLOS, C.R.Acad Sci.,Ser.C, 265, 1178 (1967)
- (4)(a) I.MARSZAK, M.KOULKES, R.EPSZTEIN et S.HOLAND, Bull.Soc.Chim.Fr. 1895 (1967)
(b) R.EPSZTEIN, S.HOLAND et I.MARSZAK, Bull.Soc.Chim.Fr. 4175 (1968)
(c) S.HOLAND, R.EPSZTEIN et I.MARSZAK, C.R.Acad.Sci.,Ser.C, 265, 936 (1967)
- (5) C.GLACET, Ann.Chim. 12, 2, 292 (1947)
- (6) J.WIEMANN, Ann.Chim. 5, 11, 267 (1936)
- (7) F.I.CAROLL, J.Org.Chem. 31, 368 (1966)
- (8) J.A.GAUTIER, M.MIOCQUE et M.DUCHON d'ENGENIERES, Bull.Soc.Chim.Fr. 1368 (1963)
- (9) H.WREN, J.C.STILL, J.Chem.Soc. 103, 1772 (1913)
H.van RISSEGHEM, Bull.Soc.Chim.Belge 194 (1938)
- (10) D.J.CRAM, K.R.KOPECKY, J.Amer.Chem.Soc. 81, 2748 (1959)
- (11) D.J.CRAM, D.R.WILSON, J.Amer.Chem.Soc. 85, 1245 (1963)
- (12) W.CHODKIEWICZ, Communication privée.

-:-:-:-:-!-!-!-!-:-