

MIGRATION DU CARBONYLE : OBTENTION D'HOMOLOGUES DU GLYOXAL  
À FONCTION CÉTONIQUE PROTÉGÉE

Lucette Duhamel\* et Joë Chauvin

Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences et des Techniques  
de Rouen 76130 Mont Saint Aignan, France.

ABSTRACT : Substituted glyoxals with protected ketogroup 3 were obtained by reaction of  $\alpha$ -chloro- $\alpha$ -(aryl- or alkyl-thio)ketones 1 with sodium methylate in methanol.

Nous avons précédemment décrit (1) que l'action du méthanol sur les  $\alpha$ -chloro  $\alpha$ -(arylthio)cétones 1 conduisait rapidement aux  $\alpha$ -méthoxy  $\alpha$ -(arylthio)cétones 2.

Nous avons généralisé cette réaction à d'autres termes (tableau I).

L'objet de cette publication est de montrer qu'il est possible, à partir des cétones  $\alpha$ -chlorées 1, d'obtenir les  $\alpha$ -méthoxy  $\alpha$ -(aryl- ou alkyl-thio)aldéhydes 3 isomères des cétones 2 par une réaction régiospécifique. Ces aldéhydes 3 sont préparés aisément, avec un bon rendement (2), par action d'un équivalent de méthylate de sodium dans le méthanol sur les cétones  $\alpha$ -halogénées 1 (tableau II) :

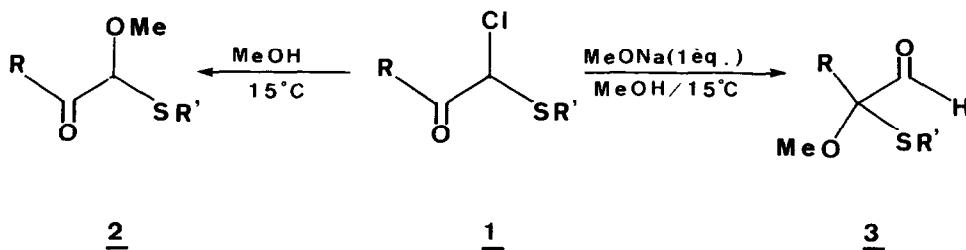
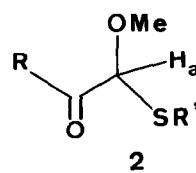


TABLEAU I

C E T O N E S  
 $\alpha,\alpha$ -D I S U B S T I T U E E S  
 préparées à partir des  
 cétones  $\alpha$ -chlorées 1



R	R'	Eb°C	Rdt %	I R * νC=O cm <sup>-1</sup>	R M N * δ Ha
Ph	CH <sub>3</sub>	108/0,5	90	1680	5,5
Ph	Ph	**	95	1695	5,9
CH <sub>3</sub>	Ph	123/0,5	80	1725	4,8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Ph	98/0,2	80	1725	4,9

\* I R : Perkin Elmer 377; film.

R M N : R 12 Perkin Elmer 60 Mc; solvant : CCl<sub>4</sub>; TMS.

\*\* non distillé.

Cette réaction est très sensible aux conditions expérimentales.

Un défaut de méthylate conduit à un mélange d'aldéhyde 3 et de cétone 2. qui évolue lentement de façon quasi totale en cétone 2.

Par contre, en présence d'un excès de méthylate, on observe la formation du produit 4, provenant vraisemblablement de la coupure de l'aldéhyde 3. En effet, le produit 4a a été isolé en soumettant l'aldéhyde 3a aux mêmes conditions (3) :

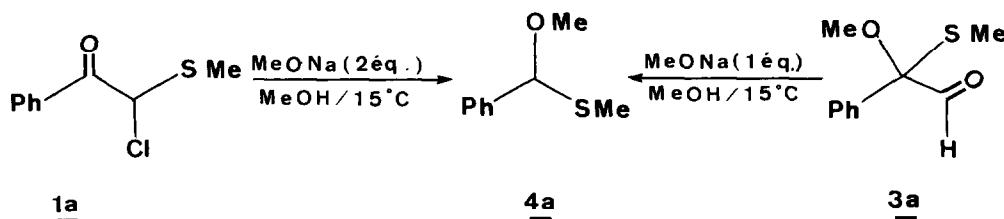
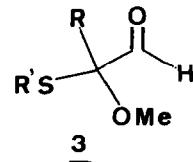


TABLEAU II

A L D E H Y D E S  
 $\alpha,\alpha$ -D I S U B S T I T U E S  
 préparés à partir des  
 cétones  $\alpha$ -chlorées 1



R	R'	Eb °C ou (F°C)	Rdt %	I R * $\nu_{C=O}$ cm <sup>-1</sup>	R M N * $\delta - C = O$ H
Ph	CH <sub>3</sub>	120/1,5	92	1725	9,0
Ph	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	134/0,4	88	1730	9,1
Ph	Ph	(50)	95	1735	9,2
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	**	78	1730	9,1
CH <sub>3</sub>	Ph	106/1,5	75	1740	9,1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	68/0,4	82	1735	9,1

\* voir tableau I.

\*\* non distillé.

Nous disposons donc, à partir des cétones chlorées 1, de conditions expérimentales permettant d'accéder aux homologues du glyoxal, dont la fonction, soit aldéhydique, soit cétonique, est protégée et peut être libérée dans des conditions douces (4).

Ces résultats sont à rapprocher des exemples décrits dans la littérature, à partir d'aldéhydes ou de cétones R-CO-CXY-R', pour lesquels, par action du méthylate de sodium, on observe une migration totale ( X = Y = Cl (5, 6); X = F et Y = Br (7) ) ou partielle ( X = Y = Cl ou Br, X = Cl et Y = Br ou OMe (8) ) du groupe carbonyle.

Des expériences sont en cours pour préciser le mécanisme de ces réactions.

REFERENCES ET NOTES

- (1) L. DUHAMEL, J. CHAUVIN et A. MESSIER, Tetrahedron Letters 1980, 4171.
- (2) On ajoute lentement 0,02 mol de cétone 1 en solution dans 2 à 5 ml d'éther anhydre à une solution de 0,02 mol de  $\text{CH}_3\text{ONa}$  dans 50 ml de  $\text{CH}_3\text{OH}$  anhydre (préparée à partir de 0,02 atg de Na). Après 15 mn d'agitation, à température ambiante, on ajoute de l'eau et extrait l'aldéhyde 3. L'aldéhyde 3a ( $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ ) a ainsi été obtenu en trois étapes à partir de bromure de phénacyle avec un rendement global de 80 %.
- (3) 3a → 4a : Rdt 70 %, Eb :  $73^\circ\text{C}/0,1 \text{ mmHg}$ , identifié par ses caractéristiques spectrales en accord avec : L. SKATTEBØL, B. BOULETTE et S. SOLOMON, J.Org.Chem. 1967, 32, 3111.
- (4) 3 mmol d'aldéhyde 3a sont agitées 4 h dans 15 ml de THF, 3 ml d' $\text{H}_2\text{O}$  et 2 éq. de  $\text{HgCl}_2$  selon (9). Après filtration, on obtient par distillation le phénylglyoxal (Rdt 75 %) identifié avec un échantillon commercial.
- (5) K.R. HENRY-LOGAN et T.L. FRIDINGER, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1968, 130.
- (6) C. RAULET et E. LEVAS, C.R.Acad.Sci. 1967, 269C, 996.
- (7) N. DE KIMPE, R. VERHE, L. DE BUYCK et N. SCHAMP, Tetrahedron Letters 1980, 2257.
- (8) A. FOUGEROUSSE et J.J. RIEHL, Tetrahedron Letters 1973, 3593.
- (9) A.J. MURA Jr, G. MAJETICH, P.A. CRIECO et T. COHEN, Tetrahedron Letters 1975, 4437.

(Received in France 12 January 1982)