

MECANISMES DE LA PROTONOLYSE DES ORGANO-CHROMIQUES ISSUS DE
BROMURES PROPARGYLIQUES.

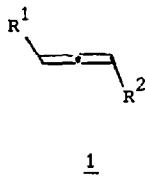
Bernard CAZES, Catherine VERNIERE et Jacques GORE*

Laboratoire de Chimie Organique I, ERA 611,
Université Claude Bernard Lyon I, E.S.C.I.L.,
43 Bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex (France).

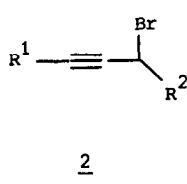
Abstract.

The reaction of CrCl_2 with propargylic bromides leads to an allenic organo-chromic derivative protonated without rearrangement by carboxylic acids. Alcohols like menthol transform this metallic to its propargylic isomer and then protonate it with rearrangement ($S_E i'$ type mechanism).

Nous avons montré dans nos précédents travaux que l'allène 1a et les vinylallènes 1b et 1c pouvaient être obtenus énantiométriquement enrichis par protonolyse, à l'aide d'agents chiraux, d'organo-chromiques dérivés des bromures propargyliques 2 correspondants (1). La pureté optique de 1a avait pu être estimée sur une donnée de la littérature (2) et elle variait entre 0 et 25 % en fonction notamment de la nature de l'agent chiral utilisé.



1



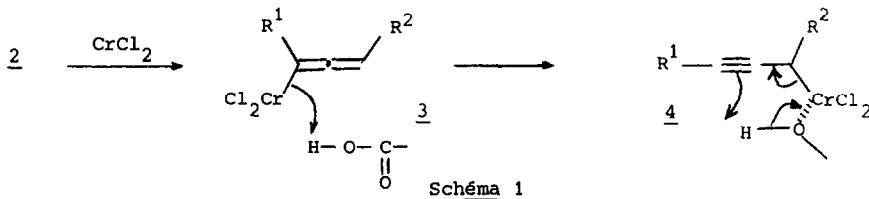
2

a	$R^1 = \emptyset$	$R^2 = \text{CH}_3$
b	$R^1 = \text{CH}_2=\text{CH}-$	$R^2 = n\text{C}_3\text{H}_7$
c	$R^1 = \text{C}_6\text{H}_5-$	$R^2 = \text{CH}_3$
d	$R^1 = n\text{C}_6\text{H}_{13}$	$R^2 = \text{CH}_3$
e	$R^1 = t\text{Bu}$	$R^2 = \text{C}_5\text{H}_{11}$

Nos tentatives d'extension de cette méthode à d'autres squelettes nous ont conduits à diverses conclusions concernant, d'une part la structure des organo-chromiques issus des bromures 2, et d'autre part le mécanisme de leur protonolyse. Ces conclusions reposent sur les résultats de réactions effectuées sur 2a et sur deux autres bromures 2d et 2e (Tableau).

1) La protonolyse par l'acide campholique (3) conduit dans tous les cas spécifiquement à l'allène correspondant (exp. 1, 5 et 10) doté d'un pouvoir rotatoire très faible ou nul. Celle utilisant le menthol donne des pourcentages d'allènes qui dépendent de la nature des substituants (exp. 2, 8 et 13), mais l'allène obtenu possède une activité optique notable. Ces protonolyses étant effectuées "in situ" (l'agent protonant est présent lors de la formation de l'organo-chromique), on peut proposer que l'acide campholique, agent protonant fort mais faiblement donneur, agit par un mécanisme de type S_E^2 sur l'organo-chromique allénique 3 initialement formé. Pour sa part le menthol, agent protonant faible mais beaucoup plus donneur laisserait le temps d'une transformation de 3 en son isomère propargylique 4 qu'il protonerait

selon un processus de type S_Ei' (schéma 1). Les rendements optiques observés sont compatibles avec cette hypothèse de deux mécanismes pour la protonolyse ; par ailleurs, nous avions déjà avancé celle d'une isomérisation 3 → 4 pour expliquer les résultats enregistrés lors de l'addition des mêmes organométalliques sur les aldéhydes et les cétones (4).



2) La vitesse de la transformation 3 → 4 paraît dépendre beaucoup de l'encombrement stérique du groupe R¹. Lors de protonolyses "in situ" par le menthol, l'acétylénique 5 qui résulterait d'un processus S_Ei' sur le métallique allénique 3 est largement majoritaire lorsque R¹ est un alkyle primaire (exp. 2) ; lorsque R¹ est un phényle, les deux hydrocarbures 1 et 5 sont formés en égale quantité (exp. 8). Par contre, lorsque R¹ est un t-butyle, la réaction conduit spécifiquement à l'allène (exp. 13).

3) Cette facilité de la transformation 3 → 4 est aussi influencée par des facteurs électroniques comme le montre l'influence comparée du temps écoulé entre la formation de l'organo-chromique et sa protonolyse lorsque R¹ est un groupe phényle (exp. 6) ou lorsque R¹ est un t-butyle (exp. 11). L'allongement de ce temps aboutit dans le premier cas à un accroissement net du pourcentage d'allène via l'organo-chromique 4 mais le rendement de la réaction chute alors considérablement (exp. 9). Seul ce dernier effet reste observable dans le cas où R¹ est un alkyle primaire (exp. 4) (5).

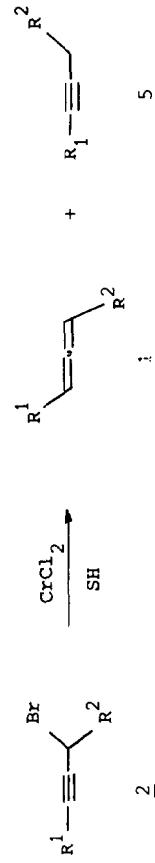
4) La présence de HMPT favorise cette isomérisation comme le montrent les comparaisons des expériences 2 et 3, 6 et 7, 11 et 12. Elle ne suffit pas toutefois à la rendre totale dans des temps qui restent compatibles avec l'observation de bons rendements.

Par ailleurs, dans tous les cas étudiés, cette présence du HMPT s'est traduite par une inversion du pouvoir rotatoire (exp. 2 et 3 et réf. 1), ce qui vérifie qu'il se complexe à l'atome de chrome de l'organo-métallique 3 (ou 4). On peut en conséquence proposer que cette complexation est un élément qui favorise l'isomérisation 3 → 4.

5) Le menthol, par son pouvoir complexant vis à vis du chrome, peut provoquer la même isomérisation comme le montre par exemple la comparaison des expériences 5 et 8 d'une part, 10 et 13 d'autre part. Toutefois, compte tenu de l'effet plus faible du HMPT (comparaison des exp. 12 et 13), il apparaît difficile d'attribuer celui du menthol au seul fait qu'il favorise l'isomérisation 3 → 4. Il devient logique de proposer que l'existence d'une telle complexation établit un équilibre entre les organométalliques 3a et 4a qui évolue lentement avec le temps, mais dans lequel 3a reste majoritaire (7). Lorsque l'agent complexant est en même temps protonant, la vitesse plus rapide de protonolyse de 4a (logique au vu des distances interatomiques) provoquerait un déplacement de l'équilibre vers 4a et en conséquence vers l'allène (schéma 2).

Exp. n°	Bromure	Agent protonant	Conditions	Nb. équiv. mol. HMPT	Rdt global	t 1	t 5	$[\alpha]_D^{20}$ de 1
1		(+) ac.campholique	in situ	0	60 %	100	0	0°1
2	<u>2d</u>	(-) menthol	in situ	0	58 %	8	92	+4°
3		"	in situ	6	68 %	18	82	-10°
4		"	après 30 mn	6	35 %	0	100	-
5		(+) ac.campholique	in situ	0	57 %	100	0	+1°6
6		Acide acétique	après 20 mn	0	77 %	85	15	-
7	<u>2a</u>	"	après 20 mn	6	85 %	64	36	-
8		(-) menthol	in situ	0	64 %	50	50	+27°4
9		isopropanol	après 90 mn	0	25 %	89	11	
10		(+) ac.campholique	in situ	0	84 %	100	0	-v0°
11		"	après 20 mn	0	66 %	100	0	-v0°
12	<u>2e</u>	"	après 20 mn	6	67 %	80	20	-v0°
13		(-) menthol	in situ	0	57 %	100	0	-8°

TABLEAU



Toutes les réactions ont été effectuées à 20° dans le THF en présence de 2,2 équivalents molaires de CrCl_2 fraîchement préparé selon HIYAMA et coll. (6).

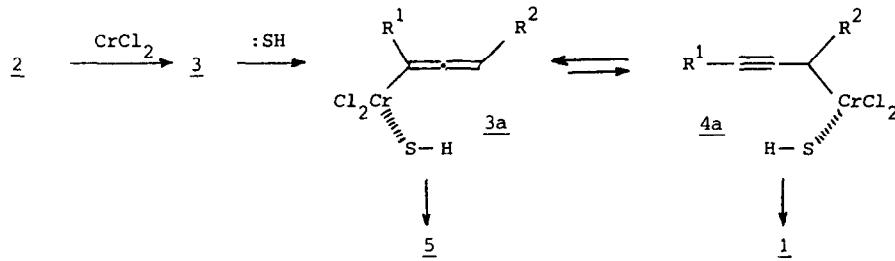


Schéma 2

Ce déplacement de l'équilibre 3a \rightleftharpoons 4a est, en outre, d'autant plus marqué qu'il existe une interaction stérique plus sévère entre R¹ et les ligands de l'atome de chrome. L'absence d'une telle interaction interdit d'ailleurs l'obtention de l'allène 1 avec de bons rendements optique et chimique (exp. 2 à 4).

Ce travail a donc permis de montrer :

- que la réaction du chlorure chromeux avec un bromure propargylique conduit uniquement à un organochromique de structure allénique, transformable en allène par protonation "in situ" à l'aide d'un acide carboxylique. La méthode constitue en ce sens une voie d'accès spécifique à des allènes à partir des alcools propargyliques primaires et secondaires quel que soit l'encombrement du carbone acétylénique terminal (8).
- que l'obtention d'allènes de pureté optique acceptable implique une isomérisation de l'organochromique allénique en organochromique propargylique. Nos travaux actuels sont consacrés à la recherche de conditions qui puissent accélérer cette isomérisation même dans le cas où R¹ et R² sont des alkyles primaires. La méthode constituerait alors une voie d'accès générale à des allènes partiellement dédoublés plus facile à mettre en oeuvre que celles précédemment décrites (8) (9).

REFERENCES

- 1) C.VERNIERE, B.CAZES et J.GORE, Tetrahedron Letters, 1981, 22, 103.
 - 2) G.TADEMA, R.H.EVERHADUS, H.WESTMIJZE et P.VERMEER, Tetrahedron Letters, 1978, 3935.
 - 3) M.D.MC CREAMY, D.W.LEWIS, D.L.WERNICK et G.M.WHITESIDES, J.Amer.Chem.Soc., 1974, 96, 1038.
 - 4) P.PLACE, C.VERNIERE et J.GORE, Tetrahedron, 1981, 37, 1359.
 - 5) Le produit de réaction contient alors des quantités notables d'un mélange d'hydrocarbures éthyléniques (IR et RMN) dont l'analyse n'a pas été poussée plus avant.
 - 6) Y.OKUDA, S.HIRANO, T.HIYAMA et N.NOZAKI, J.Amer.Chem.Soc., 1977, 99, 3179.
 - 7) Ce point est en parfait accord avec une étude infra-rouge réalisée sur l'organochromique issu d'un bromure de type 2 : B.LE DOUSSAL, A.LE COQ, A.GORGUES et A.MEYER, Tetrahedron, sous presse.
- Nous remercions A.GORGUES de nous avoir communiqué cet article avant publication.
- 8) La réaction des donneurs d'hydrure avec les bromures et les sulfonates propargyliques conduit généralement à des mélanges des hydrocarbures alléniques et acétyléniques : A.CLAESSON et L.I.OLSSON, J.Amer.Chem.Soc., 1979, 101, 7302 et réf. citées.
 - 9) a. R.ROSSI, et P.DIVERSI, Synthesis, 1973-25.
b. J.L.LUCHE, E.BARREIRO, J.M.DOLLAT et P.CRABBE, Tetrahedron Letters, 1975, 4615.

(Received in France 7 June 1982)