

METHODE SIMPLE DE PREPARATION D'ALDEHYDES α -ETHYLENIQUES R-CH=CH-CHO
 A PARTIR DES ALDEHYDES R-CH₂-CH₂-CHO

par J.J. RIEHL et F. JUNG

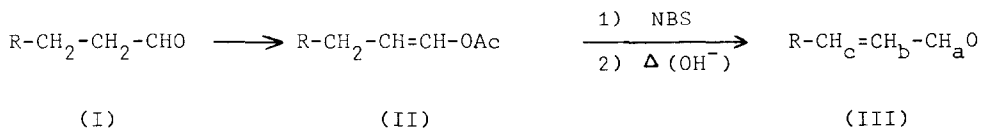
Laboratoire de Chimie Organique, Institut de Chimie,
 1 rue Blaise Pascal, 67-Strasbourg (France).

(Received in France 27 June 1969; received in UK for publication 4 July 1969)

Il n'existait jusqu'ici aucune méthode simple de préparation d'aldéhydes α -éthyléniques du type R-CH=CH-CHO (III), mis à part les deux premiers termes (R=H et R=Me).

L'action de bases variées, dans différents milieux, sur les aldéhydes α -halogénés ne conduit pas aux composés (III), sans doute parce que l'aldolisation est ici, contrairement au cas des cétones α -halogénées, un processus plus favorable que l'élimination. Des essais de pyrolyse d' α -acétoxy-aldéhydes ne nous ont donné l'élimination attendue qu'avec de mauvais rendements (2,3). En fait la méthode courante mais ayant l'inconvénient de comporter quatre étapes, consistait à passer par l'intermédiaire d'acétals α -halogénés (4). Les deux dernières méthodes publiées nécessitent aussi plusieurs étapes (5,6).

Une nouvelle méthode simple consiste à traiter les acétates d'énol (II) dérivés des aldéhydes (I) par la NBS (N-bromosuccinimide). Le produit brut de cette réaction est instable et conduit, soit thermiquement, soit par un traitement basique, aux aldéhydes α -éthyléniques (III).



Nous avons ainsi préparé de façon très satisfaisante les aldéhydes (III) en C₆, C₇ et C₈ (R=C₃H₇, C₄H₉ et C₅H₁₁) dont les données spectrales sont en accord avec la structure. Les trois composés étaient connus (4), sans que

leur configuration ait été précisée.

Exemple : pour $R=C_5H_{11}$

IR (cm^{-1} , CCl_4): $\nu_{C=O}=1690$, $\nu_{C=C}=1640$, $\nu_{C-H_a}=2730$ et 2810

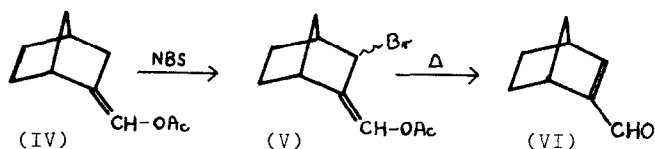
RMN (60MHz, CCl_4 , TMS): doublet $\delta_{H_a}=9,43$; $\delta_{H_b}=6,02$; $\delta_{H_c}=6,81$; $J_{H_aH_b}=15,5Hz$.

Dans les trois cas nous n'avons pu déceler qu'un seul isomère auquel nous assignons la structure trans sur la base de la constante de couplage $J_{H_aH_b}=15,5Hz$.

L'action de la NBS sur les acétates d'énol, dans le CCl_4 et en présence d'un initiateur radicalaire, démarre brutalement vers 50° et porte le solvant à ébullition; tout le réactif est consommé au bout de quelques minutes. Un entraînement à la vapeur, précédé éventuellement d'un traitement basique à température ambiante, donne un produit brut dont la distillation se fait avec des pertes variables. Les rendements en produit pur sont en tous cas supérieurs à 50%.

L'étude du mécanisme, en particulier de la structure des intermédiaires, est en cours. Dès à présent, nous jugeons utile de donner les résultats préliminaires suivants :

- les acétates s'énol (IV) (cis + trans) dérivés du formyl-2 bicyclo[2,2,1]heptane sont bromés en 3 par la NBS, nous montrant que dans ce cas il y a bromation allylique sans transposition :



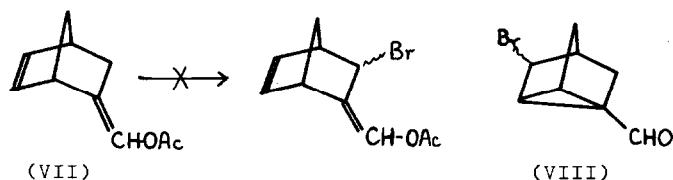
Les acétates d'énol bromés (V), dont les propriétés spectrales sont en accord avec les structures, sont relativement stables et conduisent thermiquement au formyl-2 bicyclo[2,2,1]heptène-2 (VI), dont nous avons isolé un échantillon pur par chromatographie en phase gazeuse préparative :

IR : $\nu_{C=O}=1670$, $\nu_{C=C}=1585$

RMN : $\delta_{H_a}=9,60$ (s) et $\delta_{H_b}=7,10$ (d).

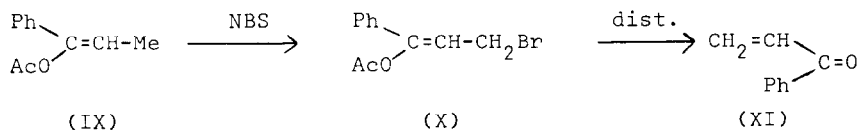
- dans le cas des acétates d'énol (VII) dérivés du formyl-2 bicyclo[2,2,1]

heptène-5 (*) par contre la réaction évolue différemment, avec participation de la double liaison en 5



Les spectres UV, IR, RMN et de masse sont en accord avec la structure proposée (VIII); des essais de corrélation par voies chimiques sont en cours, en vue de la confirmation de cette structure.

- l'application de cette méthode aux cétones peut être intéressante dans certains cas. A titre d'exemple, le traitement de l'acétate d'énol (IX) de la propiophénone par la NBS donne un produit brut unique (X) identifié, dont la distillation fournit avec un rendement de l'ordre de 80% la cétone conjuguée (XI)



Sur le plan synthétique, à l'échelle du laboratoire, la méthode est incontestablement intéressante, compte tenu de la facilité de préparation des acétates d'énol de départ et des rendements supérieurs à 50% en produit pur d'ores et déjà obtenus, et sans doute améliorables. En quelques heures, il est ainsi possible de préparer des quantités raisonnables d'aldéhydes $R-CH=CH-CHO$ à partir des aldéhydes saturés correspondants; d'autre part l'extension de la méthode à certaines cétones présentera sans doute de l'intérêt.

(*) Nous remercions la Société Ugine-Kuhlmann pour la fourniture gracieuse d'un échantillon de cet aldéhyde.

Références

- 1) J.J. RIEHL, Thèse d'Ing.-Docteur, Paris, 1958.
- 2) J.J. RIEHL et A. FOUGEROUSSE, Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, 4083.
- 3) J.J. RIEHL et A. FOUGEROUSSE, Travaux non publiés.
- 4) E. ELKIK, *ibid.*, 1968, 283 et références citées.
- 5) W. NAGATA et Y. HAYASE, Tetr. Letters, 1968, 4359.
- 6) A.I. MEYERS et all., J. Amer. Chem. Soc., 1968, 91, 764.