

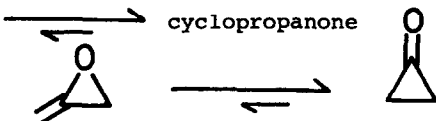
EPOXYDATION DES VINYLALLENES
FORMATION DE CYCLOPENTENONES CONJUGUEES

J. GRIMALDI et M. BERTRAND
Laboratoire associé au C.N.R.S. N° 109
Faculté des Sciences - Place Victor Hugo

13 - MARSEILLE 3°

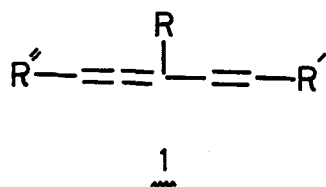
(Received in France 16 June 1969; received in UK for publication 14 July 1969)

L'étude de l'époxydation des allènes (1) connaît actuellement un regain d'intérêt (2), (3), (4), (5), (6), et l'existence d'une tautomérisation de valence oxyde d'allène



invoquée pour expliquer certains résultats (2) vient de recevoir tout récemment une confirmation décisive (5), (6).

Les résultats que nous rapportons ici sur la réaction de l'acide p.nitroperbenzoïque sur divers vinylallènes 1 constituent une preuve indirecte

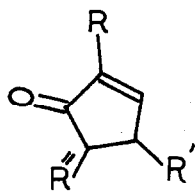
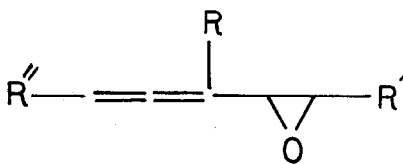


- | | | |
|----|------------------------------------|------------|
| 1a | R=CH ₃ | ; R'=R''=H |
| 1b | R=nC ₃ H ₇ | ; R'=R''=H |
| 1c | R''=nC ₃ H ₇ | ; R=R'=H |
| 1d | R=R'=CH ₃ | ; R''=H |

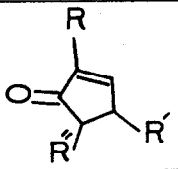
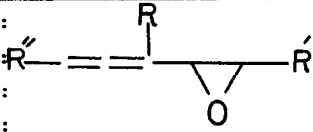
de la formation d'un oxyde d'allène, suivie de sa transposition en vinylcyclopropanone qui évolue enfin par cycloaddition intramoléculaire.

Il a été montré dans un travail antérieur (7) que l'action d'un peracide sur les vinylallènes non alcoylés sur l'enchaînement allénique (1 où R=R''=H et R'=H ou alcoyle) conduit uniquement aux oxiranes α alléniques 3. Les résultats obtenus sont différents lorsqu'on traite 1a, 1b, 1c, ou 1d par l'acide p.nitroperbenzoïque dans le chlorure de méthylène.

Dans ce cas, le produit unique ou largement prépondérant est une cyclopenténone conjuguée 2, l'oxiranne 3 constituant le produit mineur (voir tableau).

23

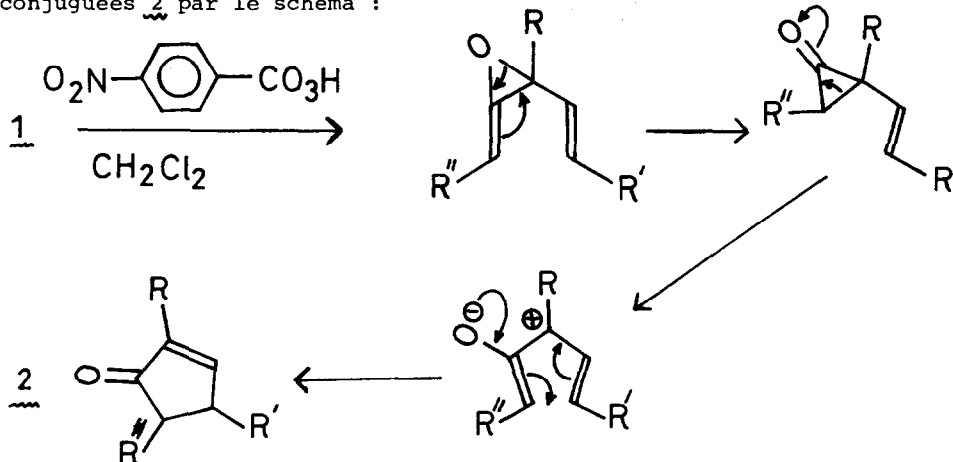
REPARTITION DES PRODUITS OBTENUS

Hydrocarbure traité	Rdt global		
		<u>2</u>	<u>3</u>
<u>1a</u>	60%	<u>2a</u> R=CH ₃ ; R'=R''=H 100%	non décelable
<u>1b</u>	60%	<u>2b</u> R=nC ₃ H ₇ ; R'=R''=H 100%	non décelable
<u>1c</u>	55%	<u>2c</u> R''=nC ₃ H ₇ ; R=R'=H 95%	<u>3c</u> R''=nC ₃ H ₇ ; R=R'=H 5%
<u>1d</u>	60%	<u>2d</u> R=R'=CH ₃ ; R''=H 65%	<u>3d</u> R=R'=CH ₃ ; R''=H 35%

Les composés mentionnés dans ce tableau ont fourni des résultats analytiques corrects et possèdent des propriétés spectrales (U.V., I.R., R.M.N.) en accord avec les structures proposées.

Il est bien connu que les cyclopropanones donnent avec les diènes et les oléfines des réactions de cycloaddition qui peuvent s'interpréter sur la base d'intermédiaires du type "ions dipolaires" (8), (9).

Compte tenu de l'existence maintenant démontrée de l'isomérisation oxyde d'allène \longrightarrow cyclopropanone (5), (6) et des propriétés des cyclopropanones (8), (9), et en admettant que les oxydes d'allène 4 sont les produits primaires de la réaction d'oxydation des vinylallènes 1 par l'acide p.nitroperbenzoïque, il est possible de rendre compte de la formation des cyclopenténones conjuguées 2 par le schéma :



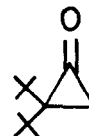
un schéma analogue permet également d'expliquer la formation de la cétone 2c à partir du vinylallène 1c.

Nous essayons à présent d'étendre cette nouvelle méthode de cyclisation à la synthèse des hydrindanones.

BIBLIOGRAPHIE

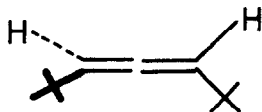
- (1) J. BOESEKEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 54, 657 (1935)
- (2) J.K. CRANDALL, W.H. MACHLEDER, *Tetrahedron Letters*, 6037 (1966)
- (3) J.K. CRANDALL, W.H. MACHLEDER, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 7292 (1968)
- (4) J.K. CRANDALL, W.H. MACHLEDER, M.J. THOMAS, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 7346 (1968)
- (5) J.K. CRANDALL, W.H. MACHLEDER, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 7347, (1968)

l'oxydation du ditert.butyl-1,1 allène
par l'acide péricétique dans CH_2Cl_2
donne directement la ditert.butyl-2,2 cyclopropanone

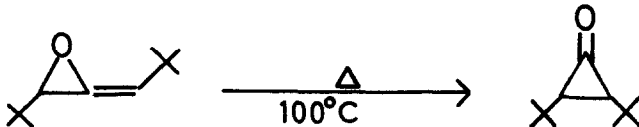


- (6) R.L. CAMP, F.D. GREENE, J. Am. Chem. Soc. 90, 7349 (1968)

Le ditert.butyl-1,3 allène
m.chloroperbenzoïque donne
l'oxyde d'allène qui
cyclopropanone par



traité par l'acide
comme unique produit
s'isomérisé en
chauffage à 100°C.



- (7) M. BERTRAND, J. GRIMALDI, C.R. Acad. Sci. 265, 19 (1967)
 (8) N.J. TURRO, W.B. HAMMOND, Tetrahedron, 24, 6017 (1968)
 (9) N.J. TURRO, S.S. EDELSON, J.R. WILLIAMS, T.R. DARLING, W.B. HAMMOND,
J. Am. Chem. Soc. 91, 2283 (1969)