

NOUVELLE VOIE D'ACCES AUX CETONES, ESTERS,  
NITRILES  $\alpha$  - ALLENIQUES

G. BUONO

I.U.T. de Marseille, Traverse Susini - 13 MARSEILLE (13)

(Received in France 29 June 1972; received in UK for publication 3 July 1972)

L'addition de composés cétoniques du type :  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHRR}'$  à la dibromotriphénylphosphine en présence de triéthylamine conduit aux composés alléniques suivants :  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CRR}'$ .

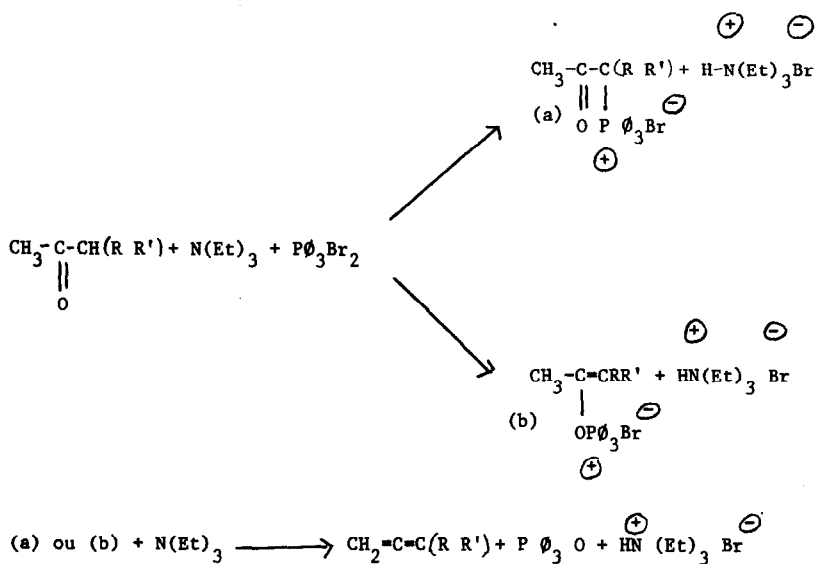
Ont ainsi été obtenus les dérivés ci-dessous :

R	R'	E °C/mm Hg	$n_d^t$	$R_{dt}$
Me	COMe	55/58	1,4715 à 19°C	65
Et	COMe	50/17	1,4685 à 21°C	70
Me	CO <sub>2</sub> Et	60/70	1,4585 à 20°C	50
Et	CO <sub>2</sub> Et	60/10	1,4582 à 21°C	53
iPr	CO <sub>2</sub> Et	57,5/6	1,4588 à 20°C	36
nPr	CO <sub>2</sub> Et	64/19	1,4595 à 16,5°C	46
CH <sub>3</sub>	C≡N	30/16	1,4610 à 25°C	10

Ce type de réaction consitue le point commun entre la formation des ylènes (1) et l'action de la triphénylphosphine dihalogénée aux amides (2,3).

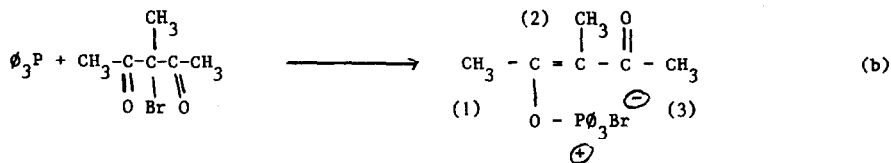
Nous proposons pour interpréter ces résultats un mécanisme faisant ressortir la dualité entre la formation d'un sel d'énol phosphonium et celle d'un sel de phosphonium  $\beta$ - acylé (schéma 1).

Schéma 1



Bestmann (4) indique que des intermédiaires du type (a) ( $\text{R}'=\text{CO}_2\text{Et}$ ) conduisent à des esters  $\alpha$ -alléniques par transyluration suivie d'une  $\gamma$ -élimination.

L'intermédiaire (b) est synthétisé quantitativement en additionnant la triphénylphosphine à la bromo-3, méthyl-3 pentanedione 2-4 : le solvant utilisé est soit le benzène, soit le chloroforme.



Ce sel a été identifié par RMN du proton à 60 MHz (solvant  $\text{CDCl}_3$ , référence interne TMS,  $\delta$  en ppm, J en Hz).

$$\begin{array}{l}
 \delta_1 = 2,42 \text{ quadruplet, } 3\text{H, } J = 0,75 - \delta_2 = 1,98 \text{ quadruplet, } 3\text{H, } J = 0,75 \\
 -\delta_3 = 2,2 \text{ singulet, } 3\text{H.}
 \end{array}$$

L'action de la triéthylamine sur (b) conduit à la méthyl-3, one-4, pentadiène 1-2 avec des rendements de 70 %.

Les composés alléniques peuvent être aussi synthétisés en additionnant les composés cétoniques ci-dessus à un mélange de triphénylphosphine, de tétrachlorure de carbone et de triéthylamine. Le solvant utilisé est le chlorure de méthylène. Ce même procédé a été employé par R. Appel (5 - 7) dans le cas des amides et thioamides pour l'obtention des nitriles, imines cétène-imines.

Nous avons obtenu quant à nous et selon cette technique les cétones  $\alpha$ -alléniques avec un rendement de l'ordre de 70 %.

#### REFERENCES

- (1) L. HORNER et H.OEDIGER, Chem, Ber. 91 , 437 (1958)
- (2) L. HORNER, H OEDIGER, H. HOFFMANN, Liebigs Ann. Chem. 626 , 26 (1959)
- (3) H.J. BESTMANN, J. LIENERT et L.MOTT , Liebigs Ann. Chem 718, 24 (1968)
- (4) H.J. BESTMANN et H. HARTUNG. Angew. Chem. 75 , 297 (1963)  
Angew. Chem. internat. Edit, 2 , 214 (1963)
- (5) R.APPEL, R. KLEINSTUCK et K.D. ZIEHN, Chem. Ber. 104 , 1030 (1971)
- (6) Id, Angew. Chemie, 83 , 143 (1971)
- (7) Id, Chem. Ber., 104 , 1335 (1971).

-----