

OBTENTION ET REACTIONS DE CARBENES VINYLALLENIQUES

Jacques GORE et Alain DOUTHEAU

Département de Chimie Organique, UNIVERSITE CLAUDE BERNARD  
43, Bd du 11 Novembre 1918, 69621 VILLEURBANNE (France)

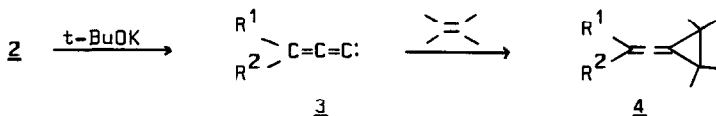
(Received in France 12 December 1972; received in UK for publication 14 December 1972)

Nous avons récemment montré que les propriétés des halogéno-5 ene-3 ynes-1 1 étaient voisines de celles des halogénures propargyliques 2 dont ils sont vinylogues et que certaines réactions qui, à partir de 2 conduisent à des allènes, permettent de préparer des composés vinylalléniques à partir de 1 (1) (2).



Ces réactions font de ces halogénoéynes 1, assez aisément accessibles (3), des composés de choix pour l'obtention de l'enchaînement vinylallénique.

A la suite d'une hypothèse de HENNION et MALONEY (4), les travaux de HARTZLER (5) et ceux d'autres groupes (6) ont montré que le traitement de 2 par une base forte engendre le carbène allénique 3 qui s'additionne aux alcènes pour conduire aux vinylidèncyclopropanes 4 avec des rendements qui peuvent atteindre 50%.



Il a par ailleurs été montré que le carbène 3 pouvait être aussi engendré par réaction de t-BuOK sur certains acétates d'alcools propargyliques (7).

La réaction du t-butylate sur les halogénoéynes 1 était, compte tenu de la vinylogie entre 1 et 2, susceptible de conduire au carbène vinylallénique 5 et par suite, à des adduits de structure 6. C'est ce que nous avons tenté de vérifier sur divers exemples en partant d'halogénoéynes 1 secondaires ( $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{H}$ ) ou primaires ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ) l'accès aux halogénures tertiaires étant plus difficile en raison de leur instabilité.

Les résultats suivants ont été enregistrés :

- le traitement (3h,  $-10^{\circ}$ ) par t-BuOK dispersé dans le pentane du chlorényne secondaire 1a (mélange d'isomères Z et E) en présence de deux alcènes, conduit dans chaque cas à deux produits (voir table) : l'adduit 6 et le chlorovinylallène 7a, ce dernier étant de loin le produit majoritaire.

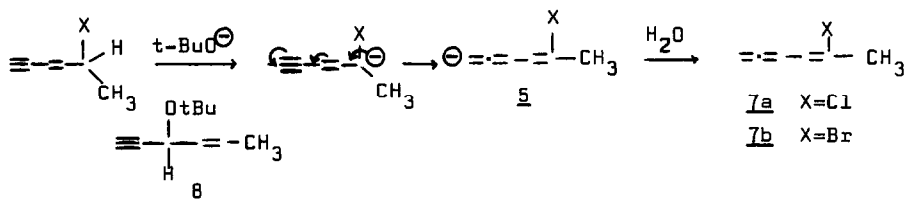
Les structures de 6 et 7a ont été démontrées par les méthodes spectrales usuelles, par exemple :

7a masse  $M^+$  à m/e 114 et 116  
IR  $\nu_{C=C=C}$  1940  $cm^{-1}$  ;  $\nu_{C=C}$  1640  $cm^{-1}$   
RMN 1 signal complexe entre 5,8 et 6,3 ppm (2H)  
 1 massif centré à 4,85 ppm (2H)  
 2 doublets ( $J \sim 2,5$  Hz) à 2,15 et 2,20 ppm (3H)

6a masse  $M^+$  à m/e 182  
IR  $\nu_{C=C=C}$  2005 et 2015  $cm^{-1}$  ;  $\nu_{C=C}$  1640  $cm^{-1}$   
RMN 2 singulets à 7,1 et 7,2 ppm (5H)  
 1 massif complexe entre 5 et 6,6 ppm (3H)  
 1 massif centré à 2,9 ppm (1H)  
 1 massif centré à 1,8 ppm (2H)  
 1 doublet ( $J \sim 5,5$  Hz) à 1,75 ppm (3H)

Les spectres RMN sont rendus complexes par la présence simultanée de plusieurs diastéréoisomères. Dans le cas de 7a, l'existence de deux doublets de méthyle d'intensité approximativement égale prouve que les deux isomères cohabitent dans le produit de la réaction. Le fait que les adduits 6 soient eux aussi des mélanges d'isomères rend généralement impossible la détermination des diverses constantes de couplage.

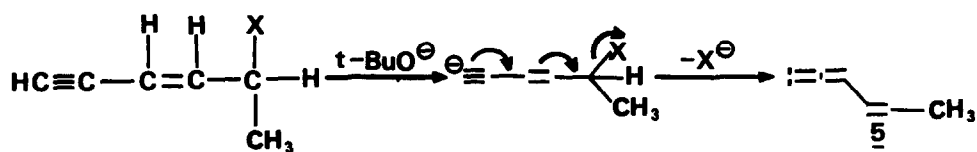
L'obtention de 6 vérifie la formation intermédiaire du carbène 5. Celle de 7a est due à une isomérisation prototropique de 1a selon le schéma :



Cette hypothèse est vérifiée par le fait que le traitement de 1a par t-BuOK ( $-10^{\circ}$ , 3h, solvant : pentane) suivi d'hydrolyse conduit à 7a (42%) qu'accompagne 6 (5%) et des goudrons abondants.

Les composés vinylalléniques 6 et 7 sont stables en solution dans l'éther ou le THF et peuvent être alors conservés à  $0^{\circ}$  sans dégradation importante. Par contre, à température ambiante et à l'état pur, 6 et surtout 7 sont assez fragiles.

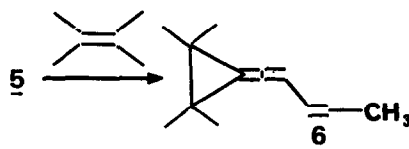
- La même réaction de t-BuOK sur le broményne secondaire 1b en présence d'alcènes divers conduit presque exclusivement aux adduits 6 qui sont obtenus



**1a** X=Cl

**1b** X=Br

**1c** X=OAc



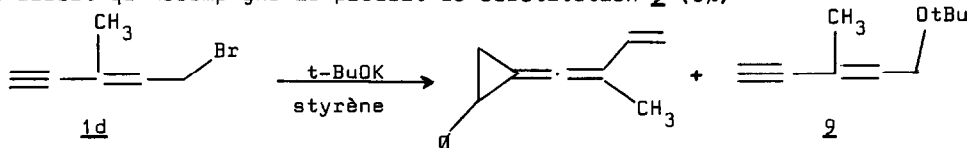
Halogénure de départ	Alcène	Produit de la réaction	Rdt
<b>1a</b>	$\emptyset$ -CH=CH <sub>2</sub>	 <b>6a</b> + <b>7a</b> + <b>8</b>	12%  51% traces
		 <b>6b</b> + <b>7a</b> + <b>8</b>	7%  40% traces
<b>1b</b>	$\emptyset$ -CH=CH <sub>2</sub>	<b>6a</b> + <b>7b</b> et <b>8</b>	41% traces
		 + <b>7b</b> et <b>8</b>	43% traces
		 + <b>7b</b> et <b>8</b>	23% traces
		<b>6b</b> + <b>7b</b> et <b>8</b>	16% traces

Les rendements indiqués sont calculés à partir de **1** sur les quantités de produits récupérés par chromatographie sur colonne de silice.

avec de bons rendements (table). Seules des traces de 7b et de 8 accompagnent 6 dans le produit de la réaction.

L'absence de quantités notables de 7b est probablement liée au fait que, le brome étant un meilleur groupement libérable que le chlore, sa présence facilite le processus dans lequel intervient une ionisation de la liaison carbone-halogène (processus qui conduit au carbène vinylallénique). Ceci entraîne que l'hydrogène porté par le carbone 5 est beaucoup moins acide dans le cas de 1b que dans celui de 1a, ce qui est vérifié par le fait que le traitement de 1b par t-BuOK (-10°, 3h, pentane) suivi d'hydrolyse ne donne que 6% de 7b qu'accompagnent 8 (34%) et de nombreux goudrons.

- Le traitement du broményne primaire 1d par t-BuOK dans le styrène conduit à 42% d'adduit qu'accompagne le produit de substitution 2 (5%)



- L'acétate secondaire 1c traité par t-BuOK en présence de styrène ne donne aucune trace de l'adduit 6. Après hydrolyse, seul est récupéré l'alcool correspondant.

L'ensemble de ces résultats vérifie que les halogénoénynes 1 sont, comme nous l'avions supposé, des précurseurs de carbènes vinylalléniques et par suite de vinyl vinylidène cyclopropanes 6. Sur le plan de la synthèse de ces derniers composés, les bromoénynes 1 (X=Br) s'avèrent de bien meilleurs composés de départ que leurs homologues chlorés.

La même réaction est actuellement en cours d'étude sur divers autres bromoénynes secondaires et chloroénynes tertiaires.

#### Références

- 1 - J. GORE et J.P. DULCERE, Chem. Comm., 1972, 866.
- 2 - J.P. DULCERE, M.L. ROUMESTANT et J. GORE, Tetrahedron letters, 1972, 4465.
- 3 - a) I.M. HEILBRON, E.R.H. JONES, R.N. LACEY, J.T. McCOMBIE et R. RAPHAEL  
J. chem. Soc., 1945, p. 77  
b) H.B. HENBEST, E.R.H. JONES et I.M.S. WALLS, J. chem. Soc., 1950, p. 3646  
c) M. SANTELLI, Thèse, Marseille, Mai 1972
- 4 - G.F. HENNION et D.E. MALONEY, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 4735
- 5 - H.D. HARTZLER, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 2024 ; 1961, 83, 4990 et 1961, 83, 4997.
- 6 - a) G. LEANDRI et C. SANTELLI-ROUVIER, Bull. Soc. chim., 1970, 1515  
b) R.W. MILLS, R.D.H. MURRAY et R.A. RAPHAEL, Chem. Comm., 1971, 555
- 7 - H.D. HARTZLER, J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 3155 ; 1971, 93, 4527.