

SYNTHESE DE CETONES ET D'ESTERS α -CETENIMINES

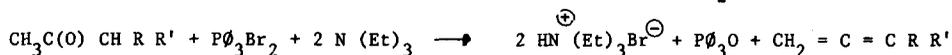
G. BUONO

I.U.T. DE MARSEILLE, rue des G raniums - MARSEILLE (14^o)

ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MARSEILLE

(Received in France 9 November 1973; received in UK for publication 15 November 1973)

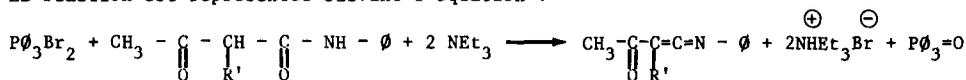
Les composés cétoniques du type $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH R R}'$ ($\text{R}' = \text{CO}, \text{C} \equiv \text{N}, \text{COOEt}$) conduisent en présence de dibromotriph nylphosphorane aux composés alléniques $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{C R R}'$ (1)



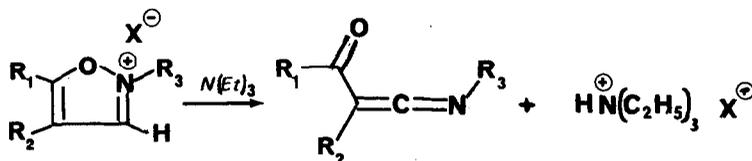
Depuis cette réaction a été étendue à la synthèse des composés alléniques tri et tétra substitués fonctionnels (2).

Des essais de préparation d'amides α -alléniques ($\text{R}' = \text{NH} - \phi$) suivant la méthode décrite (1) nous ont permis de constater la formation de cétones céténimines.

La réaction est représentée suivant l'équation :

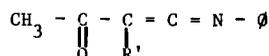


Ces composés ne sont pas inconnus dans la littérature; en effet, WOODWARD et WOODMANN (3), en traitant par la triéthylamine les sels N-Alkyl isoxazolium non substitués en position 3, ont obtenu les premières céténimines.



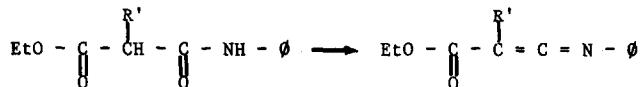
Les auteurs ont pu montrer l'importance des substituants sur la stabilité des produits.

Les rendements obtenus en c t nimine selon notre méthode, sont de 40 à 50 %. Les produits ont été isolés par distillation. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-après :



R'	D n t	T°C/mm	Rdt %
Me	1,5800 à 23°C	120/3,2	40
Et	1,5795 à 24°C	120/3	50
nPr	1,5718 à 22°C	98/0,05	45

La méthode s'applique aussi à la synthèse d'esters α -céténimines.



R'	D n t	T°C/mm	Rdt %
Me	1,5490 à 22°C	120/2	80
Et	1,5494 à 23,5°C	118/1,6	76

MODE OPERATOIRE

On additionne sous atmosphère d'azote, à 0,1 mole (26,2 g) de triphénylphosphine dans 100 ml de benzène anhydre, 0,1 mole (16 g) de brome dans 50 ml de benzène. Le mélange réactionnel étant agité et l'addition est réglée de telle façon que la température n'excède pas 10°C.

Au dibromotriphénylphosphorane formé, on additionne un mélange de 0,1 mole d'amide en solution ou en suspension dans 50 ml de benzène et 20,2 g de triéthylamine.

L'addition terminée, on agite à température ambiante pendant 1h.

Le chlorhydrate de triéthylamine est filtré, on chasse le solvant à l'évaporateur rotatif et on précipite l'oxyde de triphénylphosphine par addition d'un mélange éther de pétrole/éther éthylique.

Les céténimines sont isolées par distillation.

REFERENCES

- (1) G. BUONO, Tetrahedron Letters, 1972, p. 3257
- (2) G. BUONO (à paraître)
- (3) a) R.B. WOODWARD et D.J. WOODMANN, J. Amer. Chem. Soc., 1966, 88, 3169
b) R.B. WOODWARD et R.A. OLAFSON, J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, 1007
c) D. KEMP et R.B. WOODWARD, Tetrahedron, 1965, 21, 3019.