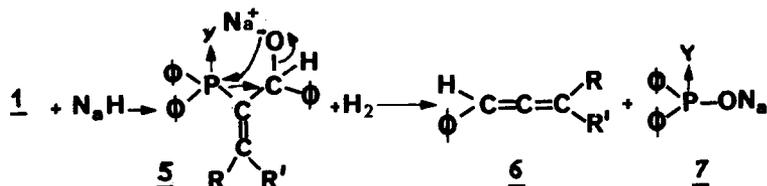


duit à l'alcool 1.

Les ylures carbanions de WITTIG-HORNER sont généralement préparés par action, sur les oxydes de phosphines, de diverses bases telles que H^- , NH_2^- , $tert-C_4H_9O^-$ associées à des cations métalliques tels que Na^+ ou K^+ (5). Ces carbanions s'additionnent sur les aldéhydes et les cétones et par l'intermédiaire des alcoolates correspondants, conduisent aux oléfines par élimination de diphénylphosphinate de Na^+ ou de K^+ . En revanche, les alcoolates de lithium (carbanion préparé avec BuLi) sont stables dans le milieu réactionnel et après hydrolyse redonnent la matière première (5).

Il nous est donc devenu clair que, pour réussir l'élimination de WITTIG-HORNER à partir des alcools 1 il fallait préparer l'alcoolate de Na^+ ou de K^+ , cations ne donnant guère lieu à la formation de covalence avec l'oxygène. En effet, l'action de NaH sur les alcools 1 conduit aux hydrocarbures alléniques 6 selon le schéma :



Les réactions sont effectuées dans le THF à la température ambiante. La formation d'alcoolate est suivie par la mesure du volume d'hydrogène dégagé. Les hydrocarbures alléniques 6 sont purifiés par chromatographie sur gel de silice Merck 0,05-0,2 mm. La quantité d'acide diphényl-phosphinique ($Y=O$) ou thiophosphinique ($Y=S$) libérée de son sel 7 indique également le rendement de l'élimination.

Ainsi nous avons obtenu des hydrocarbures alléniques 6 souvent avec de bons rendements allant de 60 à 85% pour $R = R' = CH_3$; $R = CH_3$, $R' = C_6H_5$ et $R = R' = C_6H_5$ à partir des alcools 1 indépendamment de la nature de Y.

Notons à ce sujet qu'à notre connaissance, les réactions de WITTIG-HORNER à partir de sulfures de phosphines n'ont pas été signalées.

Sur le tableau ci-dessous sont indiquées les vibrations caractéristiques en I.R. et les données de R.M.N. des composés alléniques 6 obtenus.

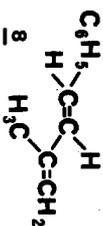
La nouvelle méthode de synthèse des hydrocarbures alléniques que nous venons de décrire permet d'éviter au maximum les isomérisations et polymérisations. Elle est réalisée en deux étapes à partir des oxydes et des sulfures de phosphines acétyléniques. Nous nous proposons de la développer, de l'approfondir et de déterminer les limites de son application.

Tableau des données spectrales

Allènes <u>6</u>	I.R. en cm^{-1} de la bande allénique *	R.M.N. en ppm Solvant CDCl_3			constante de couplage Hz $\text{H}_b\text{-H}_c$
		Le t.m.s. est pris comme référence interne			
		H aromatiques a	H alléniques b	H méthylléniques c	
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{H} > \text{C} = \text{C} < \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	1935	6,93 - 7,15	6,65		
(6)		multiplet 15 protons		singulet 1 proton	
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{H} > \text{C} = \text{C} < \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{H}^b < \text{C} = \text{C} < \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3^c \end{array}$	1940	7,1 - 7,6	6,46	2,26	
		multiplet 10 protons:quadruplet 1 proton:		doubllet 3 protons	3
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{H} > \text{C} = \text{C} < \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1960	6,85 - 7,57	5,93	1,76	
(1b) **		multiplet 5 protons		multiplet 1 proton	doubllet 6 protons

* Nous ne pouvons attribuer avec certitude la fréquence de la bande allénique dans la région 1060 cm^{-1}

** A côté de l'allène 6 nous mettons en évidence la présence d'un diène conjugué isomère 8



Le rapport allène/diène conj. = 1/2. Ce rapport est peu modifié lorsque le mélange est soumis à l'action d'un excès de NaH dans les mêmes conditions. Le mélange se situerait aux environs de l'équilibre thermodynamique allène-diène conjugué. Le spectre de R.M.N. du diène dont les valeurs sont reproduites ci-dessous est en accord avec les spectres décrits de produits très voisins (7). A 7,26 ppm, multiplet de protons aromatiques; à 6,90 ppm et à 6,46 deux doublets de deux protons éthyléniques couplés en trans ($J = 16 \text{ Hz}$), un multiplet partiellement résolu à 5,03 ppm de deux protons méthyléniques et à 1,95 ppm un singulet de trois protons d'un méthyle.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) a) G. AKSNES et P. FRYEN, Acta chem.scand., 1968, 22, 2347. b) R.M. FANTAZIER et M.M. POUTSMA, J.amer.chem.Soc., 1968, 90, 5490. c) P. RONA et P. CRABBE, J.amer.chem.Soc., 1969, 91, 3289.
- (2) M. SIMALTY et J.J.MOURA RAMOS, C.R.Acad.Sci., 1972, 274c, 2105.
- (3) A.M. AGUIAR et J.R.S. IRELAN, J.Org.Chem., 1969, 34, 4030.
- (4) J. NORMANT, Synthesis, 1972, p. 63-80.
- (5) A.W. JOHNSON, "Ylid Chemistry", Academic Press, N.Y. and London, 1966, p. 193-211.
- (6) T.L. JACOBS, D. DANKNER et S. SINGER, Tetrahedron, 1964, 20, 2177.
- (7) H.O. HOUSE, D.D. TRAFICANTE et R.A. EVANS, J.Org.Chem., 1963, 28, 348.