

PRÉPARATION D' α -ALLYLOXY-ACÉTONITRILES SUBSTITUÉS ET TRANSPOSITIONS SIGMATROPIQUES [2.3] DE LEURS CARBANIONS. SYNTHÈSE DE CÉTONES NÉOPENTYLIQUES β,γ -INSATURÉES.

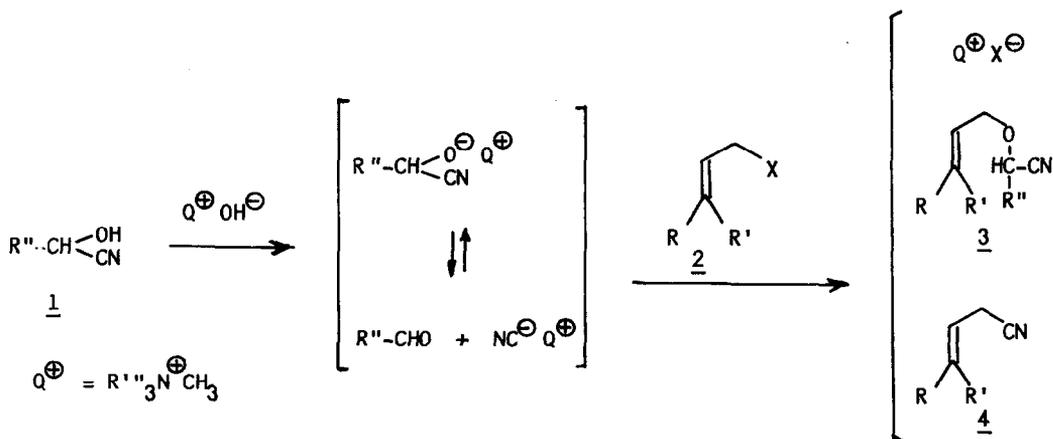
B. Cazes et S. Julia

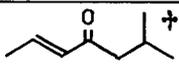
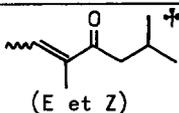
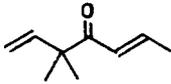
E.R. 12 C.N.R.S. Laboratoire de Chimie, Ecole Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France.

(Received in France 29 April 1974; received in UK for publication 2 May 1974)

Une communication précédente ¹⁾ a montré que les carbanions de benzyloxy-acétonitriles substitués conduisaient aux deux cétones isomères correspondant aux deux transpositions concurrentes des carbanions, l'une faisant intervenir une migration 1.4 par sigmatropie [2.3] et l'autre une migration 1.2 par dissociation-combinaison de nature radicalaire.

Il devenait intéressant d'étudier la réactivité des carbanions d'éther-nitriles analogues en série allylique ²⁾. Les nouveaux composés nécessaires 3 ne sont facilement accessibles que si l'on opère en milieu hétérogène et en présence d'un agent de transfert de phase ^{3,4)}. En effet, le traitement d'une solution agitée de cyanhydrine d'aldéhyde ⁵⁾ 1, d'un halogénure allylique 2 et d'une quantité catalytique de chlorure de méthyl tri-caprylyl ammonium ⁶⁾ (2 à 3% molaire) dans le chlorure de méthylène par un équivalent de soude aqueuse nous a régulièrement donné les éther-nitriles 3 accompagnés de quantités minoritaires de nitriles allyliques 4 ⁷⁾.



	R	R'	R''	Rdt. % <u>3</u>	Rendements en cétones finales		
					%		
a	H	H	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	46	76	<u>5a</u> et <u>6</u> (9 : 1)	
b	CH ₃	H	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	45	65	<u>5b</u> et <u>7</u> (85 : 15) (E et Z)	
c	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	46	90	<u>5c</u>	
d	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -CH-CH ₃ OCH ₃	27	60	<u>8</u>	
e	CH ₃	CH ₃	CH ₃	32	40	<u>5e</u>	
f	(CH ₃) ₂ C=CH-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	37 ‡	58	<u>5f</u>	
g	(CH ₃) ₂ C=CH-(CH ₂) ₂ -	CH ₃	CH ₃	30 ‡	36	<u>5g</u>	

* Les rendements optima ont été obtenus en utilisant les bromures allyliques de préférence aux chlorures et en ajoutant très lentement la soude aqueuse 5 à 10 N au mélange agité à 0°C: (3b, d, e, f et g); (3a et c) ont été préparés à 18°C.

† séparées par chromatographie préparative en phase vapeur.

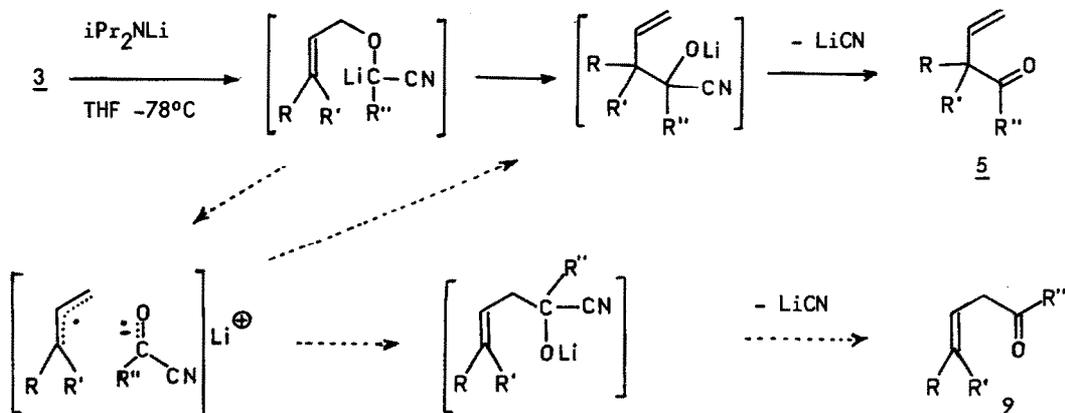
‡ (3f et g) sont des mélanges des isomères géranyle et néryle (9:1).

Tous les composés préparés dans ce travail ont présenté des caractéristiques spectrales (I.R., U.V., R.M.N. et masse) en accord avec leurs structures. En particulier: en I.R. les éther-nitriles 3 ne présentent pas de bande CN (réf. 8) et en R.M.N. les trois protons vicinaux à l'oxygène présentent un massif entre 3,6 et 4,5 p.p.m. Les vinyles terminaux des cétones (5c, e, f, g) et 8 présentent en R.M.N. un système ABX caractéristique: $J_{gem} = 1,5$; $J_{cis} = 10$ et $J_{trans} = 18$. La double liaison conjuguée de 8 est trans ($J = 16$).

Toutes les cétones du tableau sont nouvelles sauf 5e (réf. 9) et leur pureté a été vérifiée en C.P.V.

En U.V. 6, 7 et 8 ont $\lambda_{max} = 222, 229$ et 226 nm avec $\epsilon = 11500, 12500$ et 9000 respectivement.

L'action du diisopropylamidure de lithium (1 à 2 équivalents) dans le tétrahydrofur à -78°C sur les éther-nitriles 3 donne directement les cétones 5 correspondant aux transpositions sigmatropiques [2.3] des carbanions suivies d'une élimination in situ du cyanure de lithium:



Si l'un des groupes R et R' (ou les deux) est un hydrogène, les cétones 5 a et b sont accompagnées de petites quantités de cétones conjuguées correspondantes 6 et 7.

3d traité par 2,5 équivalents de base, donne directement la diméthyl-3,3 heptadièn-1,5 one-4 pure 8 qui provient de la cétone intermédiaire 5d par élimination in situ de méthanol.

Quand R et R' sont tous deux des groupes carbonés, les cétones obtenues (5c, e, f et g) sont pratiquement pures.

Le carbanion lithié de l'éther-nitrile 3c préparé à une température supérieure (0°C), conduit encore à une cétone unique 5c (40%) sans que l'on puisse détecter la présence en C.P.V. de la diméthyl-2,7 octèn-6 one-4 9c¹⁰⁾ issue d'une éventuelle transposition 1.2 de type Stevens.

Ainsi, cette nouvelle utilisation des carbanions d'acyles masqués à partir d' α -allyloxy-acétonitriles substitués 3 pourrait être un procédé général de préparation de cétones du type 5, particulièrement dans les cas où R et R' sont des groupes carbonés. En effet, il est peu probable que ces cétones de type néopentylique puissent être obtenues par alkylation des carbanions de cyanhydrines protégées¹¹⁾ avec des bromures tertiaires dont la déhydrohalogénéation est facile.

Les auteurs remercient le C.N.R.S. et la D.G.R.S.T. pour leur appui financier.

REFERENCES

1. S. Julia, B. Cazes et C. Huynh, C.R. Acad. Sc. Paris, (C) 274, 2019 (1972)
2. J. Cast, T.S. Stevens et J. Holmes, J. Chem. Soc. 3521 (1960) ont indiqué que le traitement de l'éther-nitrile (3, R = R' = H, R'' = C₆H₅) par du n-butylate de sodium à 120° leur avait donné un peu d'acétophénone.
3. Voir des revues récentes par J. Dockx, Synthesis, 441 (1973) et V. Dehmlow, Angew. Chem. internat. Edit. 13, 170 (1974), qui exposent les diverses réactions effectuées en présence de sels d'ammonium quaternaires.
4. Quelques étherifications d'alcools simples ont déjà été réalisées par ce procédé: J. Jarousse, C.R. Acad. Sc. Paris, 232, 1424 (1951); A.W. Herriott et D. Picker, Tetrahedron Letters, 4521 (1972); A. Merz, Angew. Chem. 85, 868 (1973); A. Verstraelen, W. Helsen et J. Dockx, résultats non publiés, réf. 3.
5. Seule, la cyanhydrine 1d est nouvelle; elle a été préparée à partir du méthoxy-3 butyraldéhyde par l'un ou l'autre des deux procédés généraux: E. Pierson, M. Giella et M. Tishler, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1450 (1948); Methoden der Organischen Chemie, Houben Weyl, vol. 8, p. 276 (méthode 4), G. Thieme Verlag (1952).
6. Les groupes alkyles sont un mélange de chaînes linéaires en C₈-C₁₂ avec une moyenne de C₁₀; ce produit "Aliquat 336" a été gracieusement fourni par General Mills Company, Chemical Division, Kankakee, Ill. Voir Ch. M. Starks, J. Amer. Chem. Soc. 93, 195 (1971).
7. Les cyanhydrines sont peu stables sous leur forme oxyanion et il ne semble pas possible d'éviter complètement leur décomposition en aldéhyde et ion cyanure, lequel est responsable de la formation des nitriles 4 (voir schéma).
8. P.A. Argabright et D.W. Hall, Chem. and Ind. 1365 (1964).
9. N.F. Cywinski et H.J. Hepp, J. Org. Chem. 30, 3814 (1965).
10. Cette cétone a été préparée par action du bromo-1 méthyl-3 butène-2 sur l'anion de la cyanhydrine protégée du méthyl-3 butanal par le procédé de Stork et Maldonado, réf. 11.
11. G. Stork et L. Maldonado, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5286 (1971); ce procédé met en oeuvre l'alkylation de carbanions de cyanhydrines protégées par des bromures primaires et secondaires. Voir aussi K. Deuchert, U. Hertenstein et S. HUnig, Synthesis 777 (1973); A. Kalir et D. Balderman, ibid. 358 (1973).