

VINYLLALLENES - IV. -

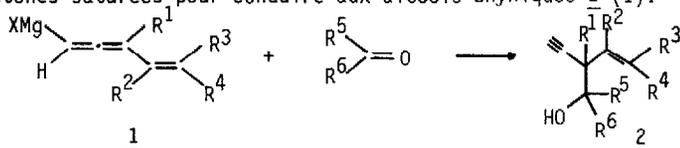
PREPARATION ET TRANSPOSITION DE COPE DE DIVERS ETHYNYL-4 HEXADIENE-1,5 OLS-3

M.L. ROUMESTANT, P. PLACE et J. GORE

Département de Chimie Organique - UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I  
43, Boulevard du 11 Novembre 1918 69621 VILLEURBANNE (France).

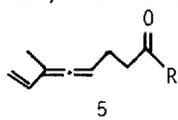
(Received in France 16 December 1975; received in UK for publication 19 January 1976)

Récemment, nous avons montré que les magnésiens vinylalléniques 1 réagissaient sur les cétones saturées pour conduire aux alcools ényaniques 2 (1).

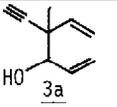
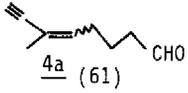
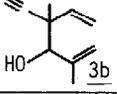
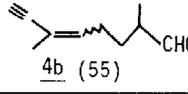
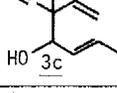
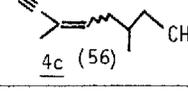
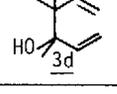
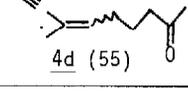


§ La solution étherée de ces magnésiens réagit à 0° en 2 heures sur les cétones et aldéhydes α-éthyléniques pour conduire, exclusivement, dans la majorité des cas, aux alcools de structure 3. Le tableau donne les rendements obtenus pour quatre alcools dérivés du même magnésien 1a (R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>; R<sup>2</sup>=R<sup>3</sup>=R<sup>4</sup>=H). Ces alcools peuvent être aisément séparés des hydrocarbures de duplication du magnésien par distillation ou chromatographie. Ce sont des mélanges environ équimoléculaires des isomères érythro et thréo dont la présence simultanée est révélée par les spectres de RMN.

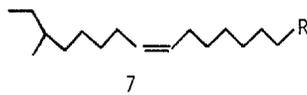
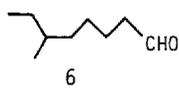
§ Ces alcools 3 sont transformés par chauffage au reflux du diglyme (160°) en composés carbonylés δ-éthyléniques ζ-acétyléniques 4. La transposition de Cope est particulièrement aisée, le temps de reflux nécessaire n'étant jamais supérieur à 2 heures (contrôle par CCM). Dans les exemples rapportés ici, les cétones 5 correspondant à une possibilité de transposition de Cope vers la triple liaison (2) n'ont jamais été observées. Les composés carbonylés 4, isolables par distillation ou chromatographie sur colonne, sont des mélanges d'isomères Z et E séparables par chromatographie en phase vapeur; les structures Z et E peuvent être attribuées au vu des déplacements chimiques du proton acétylénique (3). L'hypothèse la plus vraisemblable est que le rapport %Z/%E est le reflet de la présence des deux isomères de l'alcool 3; afin de la vérifier, une étude stéréochimique de la transposition est en cours sur d'autres squelettes.



§ L'ensemble des deux réactions décrites permet donc d'accéder, rapidement et avec de bons rendements, aux composés 4. Certains de ceux-ci sont des intermédiaires potentiels de synthèse de diverses phéromones. Ainsi, l'hydrogénation de 4a (Pd - 25° - 1 atm. - acétate d'éthyle, Rdt 96 %) conduit à l'aldéhyde 6; cet aldéhyde, déjà préparé par une méthode plus longue, est l'intermédiaire clef de la synthèse des attractants sexuels 7 de "Trogoderma inclusum le conte" (4).

Préparation des alcools <u>3</u> à partir de $\text{XMg} \sim \text{C} \sim \text{C} \sim$			Transposition de <u>3</u>				
cétone ou aldéhyde $\alpha$ -éthylénique	<u>3</u> (%)	E/mm Hg	temps mn	<u>4</u> (%)	E/mm Hg	%Z	%E
acroléïne	 (60)	43/0.2	120	 (61)	$32/10^{-4}$	55	45
méthacroléïne	 (61)	47/0.2	120	 (55)	$48/10^{-4}$	55	45
crotonaldéhyde	 (53)	48/0.2	120	 (56)	65/0.2	50	50
méthyl- vinylicétone	 (40)	$33/10^{-4}$	15	 (55)	67/0.2	60	40

Tous les composés 3 et 4 donnent des spectres IR, RMN et de masse qui vérifient les structures proposées.



R =  $-\text{CH}_2\text{OH}$  ou  $-\text{CO}_2\text{Me}$

D'autres applications de la séquence 1  $\rightarrow$  3  $\rightarrow$  4 sont actuellement en cours d'étude.

Ce travail a bénéficié de l'aide matérielle de la D.G.R.S.T. que nous remercions.

#### Références

- 1 - M.L. ROUMESTANT, J.P. DULCERE et J. GORE  
Bull. Soc. chim., 1974, 1124.
- 2 - A. VIOLA et J.H. MAC MILLAN  
J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 6141.
- 3 - M. JULIA, S. JULIA, B. STALLA-BOURDILLON et C. DESCOINS  
Bull. Soc. chim., 1964, 2533.
- 4 - J.I. DEGRAW et J. OTTO RODIN  
J. org. chem., 1971, 36, 2902.