

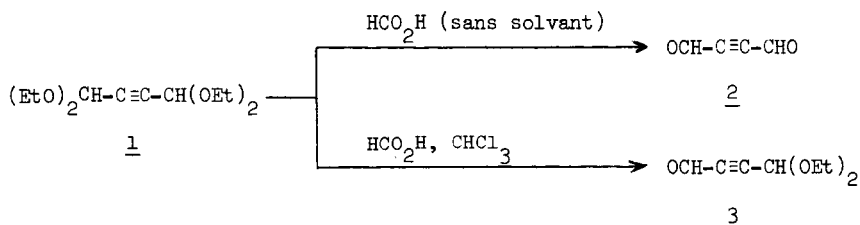
Monoacétal de l'acétylènedicarbaldéhyde :
utilisation de quelques propriétés diénophiles et dipolarophiles de la triple liaison

par Alain GORGUES et André LE COQ

Laboratoire de Synthèse Organique, Université de Rennes, Avenue du Général Leclerc,
35042 RENNES, FRANCE

Dienophilic and dipolarophilic properties of the title compound are reported. The use of the free and potential aldehydic groups in the adducts obtained is exemplified by two successive Wittig reactions involving two different ylides.

Nous avons récemment décrit la préparation de l'acétylènedicarbaldéhyde 2 par formolyse de son diacétal 1, et donné quelques exemples du potentiel synthétique de ce nouveau composé⁽¹⁾. Toutefois, les difficultés rencontrées pour l'isoler de l'acide formique au sein duquel il est préparé et le fait que de nombreuses réactions sont souvent incompatibles avec la présence d'un acide, nous ont incité à mettre au point la première préparation du monoacétal 3, composé stable et facilement isolable⁽²⁾ :

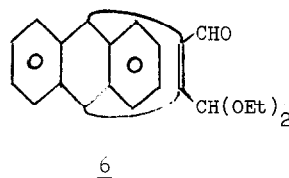
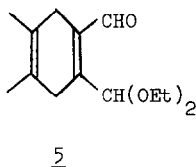
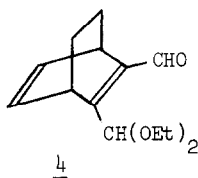


Après avoir étudié dans la précédente Note les propriétés des fonctions aldéhyde libre et bloquée de 3, nous mettons ici en évidence les possibilités d'utilisation des propriétés diénophiles et dipolarophiles de la triple liaison de ce composé. Nous montrons également le profit que l'on peut tirer en synthèse de la présence des groupements aldéhyde libre et potentiel au niveau des adduits formés.

1 - Propriétés diénophiles.

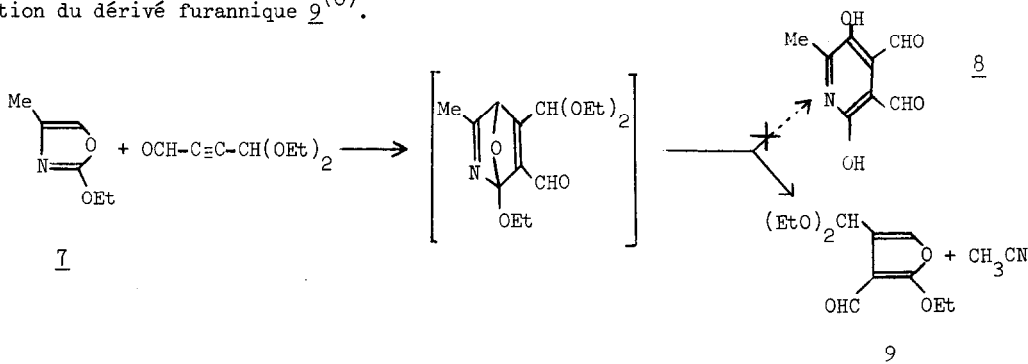
Comme prévu, vis à vis des diènes conjugués (cycloaddition 4 + 2), la réactivité de 3 est intermédiaire entre celle du dialdéhyde 2 (très importante, comparable à celle de MeOCO-C≡C-COOMe⁽³⁾) et celle du diacétal 1 (peu prononcée). Par exemple, avec le cyclohexadiène-1,3, 2 réagit quantitativement à 0° en quelques minutes et 3 plus lentement (obtention quantitative de 4 après 3 jours à 80°⁽⁴⁾) ; avec le diméthyl-2,3 butadiène-1,3, on obtient 5

avec un rendement de 95% après chauffage 24 h à 100°, alors que dans les mêmes conditions 1 ne réagit pas ; enfin, l'antracène donne 6 (rendement 17% après chauffage 8 jours au reflux de CH_3CN solvant).



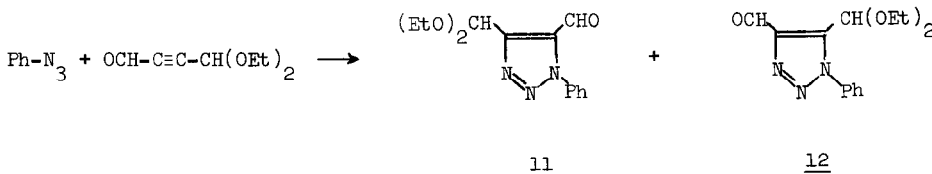
Exemple : 4, liquide jaune-pâle. Purifié par chromatographie sur gel de silice (éther-pentane éluant) (non distillé⁽⁴⁾). $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$; spectre de masse, M^+ th. 236,1412, tr. 236,1406 ; i.r. ν cm^{-1} (liq.) 1670 (C=O) ; r.m.n. ^1H δ 10^{-6} (CCl_4) 1,21 (t, CH_3), 1,35 (m, CH_2 pont) 3,55 (m, CH_2O), 4,03 (m, tête de pont), 5,60 (s, $\text{CH}(\text{OEt})_2$), 4,33 (m, tête de pont), 6,37 (dd, $\text{CH}=\text{CH}$), 10,09 (s, CHO).

Dans le cadre de cette étude, il nous a paru intéressant de condenser 3 avec le méthyl-4 éthoxy-2 oxazole 7⁽⁵⁾ dans le but d'accéder au produit d'oxydation 8 de la pyridoxine (vitamine B_6)⁽⁶⁾. L'addition procède très facilement à la température ambiante, mais elle s'accompagne d'une réaction de rétro-Diels-Alder⁽⁷⁾, avec élimination d'acétonitrile et formation du dérivé furannique 9⁽⁸⁾.



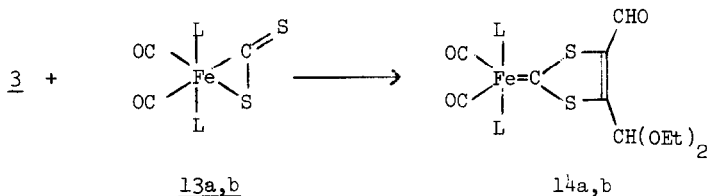
2 - Propriétés dipolarophiles.

Alors qu'en raison de leur protonation, les dipôles-1,3 ne peuvent pas réagir avec les solutions formiques de 2, la cycloaddition devient au contraire possible avec 3 isolable à l'état pur. Par exemple, réaction facile et totale avec le phénylazide qui ne réagit que lentement avec le diacétal 1⁽⁹⁾ (3 h au lieu de 24 h au reflux du benzène) ; on obtient un mélange de 11 et 12 (dans le rapport 60/40) que l'on sépare par chromatographie sous pression sur colonne de gel de silice (éluant pentane-éther).



La structure de ces adduits résulte de l'analyse de leurs spectres r.m.n. ^1H qui montrent notamment le blindage par le noyau phényle des protons voisins (CHO dans 11 et $\text{CH}(\text{OEt})_2$ dans 12) : $\text{CH}(\text{OEt})_2$, s à 6,13 (pour 11) et 5,82 (pour 12) et CHO , s à 10,30 (pour 12) et 10,22 (pour 11) (scl. CCl_4).

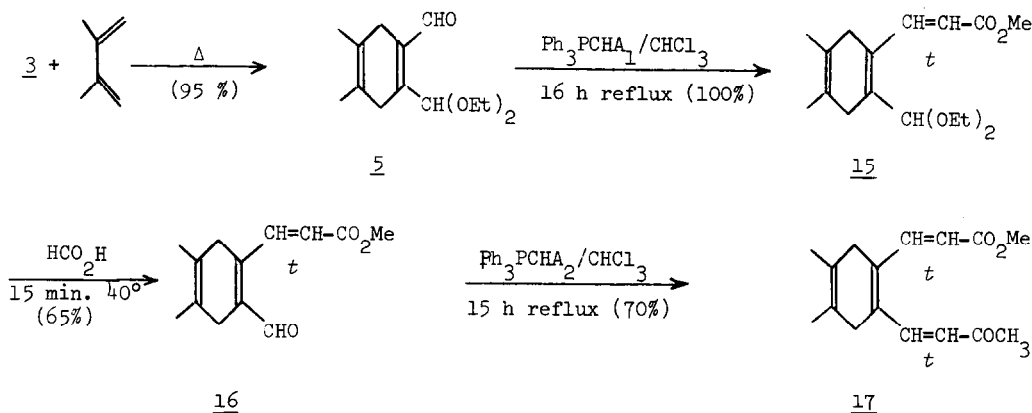
Une solution benzénique de 3 réagit instantanément à froid avec le complexe $\pi\text{-CS}_2$ du fer 13a ($\text{L}=\text{P}(\text{OMe})_3$)⁽¹⁰⁾ pour donner le complexe du fer à ligand carbène 14a, dans des conditions analogues (température, temps) à celles utilisées lors de l'addition de l'acétylène dicarboxylate de méthyle⁽¹¹⁾.



Une réaction identique est observée avec 13b ($\text{L}=\text{PPh}_3$). Les adduits 14a et 14b sont intéressants dans la mesure où ils peuvent constituer des précurseurs de tétrathiafulvalènes (TTF)⁽¹¹⁾ porteurs de groupements formylés⁽¹²⁾.

3 - Utilisation en synthèse des deux groupements aldéhyde (libre et potentiel) de 3.

A la différence du dialdéhyde 2, l'aldéhydeacétal 3 permet l'action successive de deux réactifs différents, la deuxième fonction aldéhyde n'étant régénérée par formolyse qu'après la première transformation. A titre d'exemple, nous avons préparé à partir du diméthyl-2,3 butadiène-1,3 le composé 17 en utilisant successivement deux ylures différents $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{-CHA}$ ($\text{A}_1=\text{CO}_2\text{Me}$, $\text{A}_2=\text{COCH}_3$).



L'aldéhyde 16 est isolé du brut de formolyse grâce à sa faible solubilité dans l'éther. 17 est isolé par chromatographie sur gel de silice (éluant pentane-éther-chloroforme) ; c'est un solide blanc, $F = 124-5^\circ$ (éther) ; spectre de masse $C_{16}H_{20}O_3 M^+$ th. 260,1412, tr.260,1414 i.r. (CHCl₃) 1700 et 1665 (CO ester et cétone) ; r.m.n. ¹H (CDCl₃) 1,73 (s, CH₃C=) 2,37 (s, CH₃CO), 2,92 (s, CH₂), 3,83 (s, OMe), les protons éthyléniques donnent deux systèmes AX se chevauchant avec deux J=16 Hz caractéristiques d'une configuration trans-trans, doublets à 6,06, 6,32, 7,96 et 8,11.

Références et Notes

- (1) A. GORGUES et A. LE COQ, *Brevet français* du 20 Juin 1979, n° 79.15781.
A. GORGUES et A. LE COQ, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, sous presse.
- (2) A. GORGUES et A. LE COQ, *Tetrahedron Letters*, sous presse.
- (3) Voir les articles de E. WINTERFELDT p. 267, et de R. FUKS et H.G. VIEHE p. 425, dans *Chemistry of Acetylenes* par H.G. VIEHE, Marcel Dekker Ed., New-York, 1969.
- (4) A température supérieure, la réaction de rétro-Diels-Alder (perte d'éthylène) devient importante et l'on obtient l'acétal-aldéhyde orthophtalique (cf (7)) ; c'est la raison pour laquelle le produit n'a pas été distillé.
- (5) I. NAITO, Y. MORITA, S. ONISHI, I. TABARA, *Brevet japonais*, 70.01.263 du 16 Janvier 1970 ; le procédé décrit par E.E. HARRIS, R.A. FIRESTONE, K. PFISTER, R.R. BOETICHER, F.J. CROSS R.B. CURRIE, M. MONACO, E.R. PETERSONN et W. REUTER, *J. Org. Chem.*, 27, 2705, 1962, ne donne pas les rendements annoncés, cf ref. (6).
- (6) R.A. FIRESTONE, E.E. HARRIS et W. REUTER, *Tetrahedron*, 23, 943, 1967.
- (7) K. ALDER et H.F. RICKERT, *Ann. Chem.*, 524, 180, 1936.
- (8) Cette réaction est à rapprocher de celle que donne l'acétylènedicarboxylate de méthyle avec le furanne, R. GRIGG et J.L. JACKSON, *J. Chem. Soc. (C)*, 552, 1970.
- (9) K. HENKEL et F. WEYGAND, *Ber.*, 76B, 812, 1943.
- (10) H. LE BOZEC, P. DIXNEUF, N.J. TAYLOR et A.J. CARTY, *Inorg. Chem.*, 9, 2568, 1978.
- (11) H. LE BOZEC, A. GORGUES et P. DIXNEUF, *J. amer. chem. Soc.*, 100, 3946, 1978 ; *J. chem. Soc., Chem. Commun.* 573, 1978 et travaux à paraître.
- (12) Pour une revue bibliographique récente sur les TTF, voir M. NARITA et C.U. PITTMAN Jr., *Synthesis*, 490, 1976.

(Received in France 2 July 1979)