

REACTIVITE D'ESTERS  $\alpha$ -ALLENIQUES.

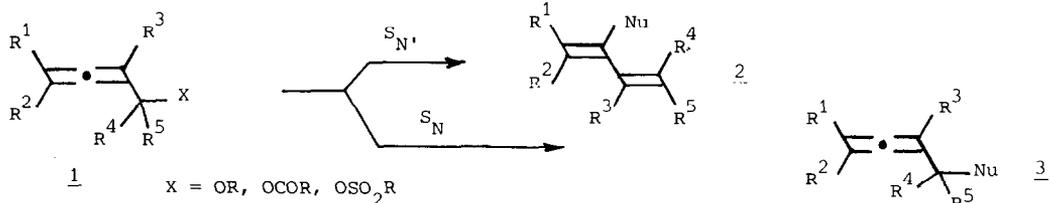
SYNTHESE REGIOSPECIFIQUE DE DIESTERS  $\gamma$ -ALLENIQUES ET DE DIENES-1,3.

Dariouche DJAHANBINI, Bernard CAZES et Jacques GORE.

Laboratoire de Chimie Organique 1, ERA 611 du CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1,  
 E.S.C.I.L., 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cédex, France.

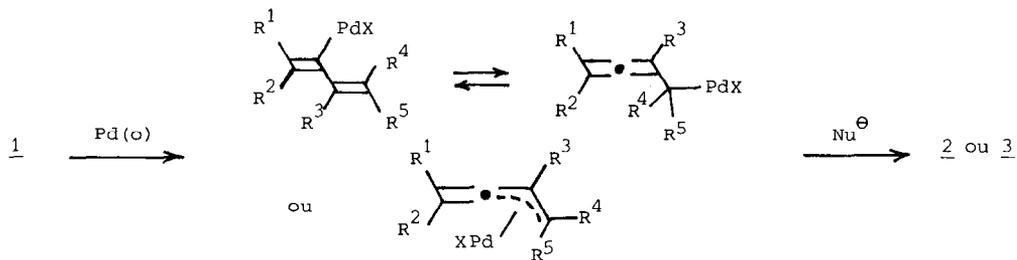
**Summary :** The palladium (0) catalyzed reaction of sodium ethylmalonate with  $\alpha$ -allenic acetates and  $\alpha$ -allenic phosphates leads exclusively to  $\beta$ -allenic malonates. The uncatalyzed reaction of Grignard reagents with the same phosphates gives 1,3-dienes regiospecifically and with high stereoselectivity.

Les dérivés d'alcools  $\alpha$ -alléniques, dont l'accès est maintenant relativement aisé (1), peuvent être potentiellement, par mise en jeu de réactions de substitution, les précurseurs de deux types de composés : des diènes conjugués et des allènes plus élaborés .



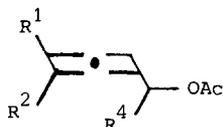
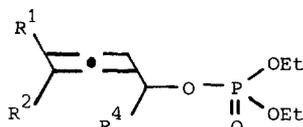
On trouve dans la littérature quelques exemples ponctuels concernant l'obtention de diènes (2) mais la substitution directe n'a pas, à notre connaissance, été encore décrite.

De nombreux travaux ont été consacrés ces dernières années aux substitutions allyliques catalysées par des complexes de palladium (0) et notamment à la régiosélectivité de l'attaque de nucléophiles sur des  $\pi$ -allyl-palladium différemment substitués sur leurs deux carbones électrophiles (3). Les dérivés d'alcools  $\alpha$ -alléniques constituent en fait un cas particulier de composés allyliques fonctionnels ; on peut alors concevoir que les complexes du palladium en dérivant ( $\sigma$  ou  $\pi$ ) aient deux pôles de réactivité nettement différenciée et que les deux types de produits ci-dessus mentionnés puissent être sélectivement obtenus en fonction de la nature du nucléophile utilisé.



Un travail très partiel dans ce domaine vient d'être publié par VERMEER et coll. (4) qui ont montré que des diènes conjugués étaient exclusivement obtenus par réaction d'organozinciques sur certains esters  $\alpha$ -alléniques en présence de quantités catalytiques de palladium(o).

Dans cette note, nous donnerons nos premiers résultats concernant la réaction de deux types de nucléophiles (anion du malonate d'éthyle et organomagnésien) sur des acétates 4 et sur des phosphates 5 d'alcools  $\alpha$ -alléniques diversément substitués (5).

45

\* Comme attendu, l'anion du malonate d'éthyle laisse inchangés, tant l'acétate 4a que le phosphate 5a qui sont par contre totalement engagés si la réaction est menée en présence de 4% de  $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$  (6) : elle conduit alors à un mélange des deux composés 6a et 7a correspondant respectivement à une mono et à une di-alkylation du diester. L'organopalladique intermédiaire est donc *régiospécifiquement* alkylé sur le carbone  $\alpha$ -allénique et aucun composé diénique n'est obtenu. On peut noter que l'utilisation du phosphate correspond à un pourcentage fortement décri du composé 7a.

Comme le montre le tableau, la réaction paraît générale, quelle que soit la substitution du carbone fonctionnel de 4 et 5 et elle s'effectue dans tous les cas au niveau de ce carbone, le produit de bis-alkylation 7 étant inexistant lorsque l'ester de départ provient d'un alcool secondaire (5c, 4d, 5d).

\* En présence de 4% de  $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$ , le magnésien du bromure d'heptyle (1,2 équivalent molaire) réagit sur l'acétate 4a et sur le phosphate 5a en conduisant au diène-1,3 8a mais en quantité faible (8 à 10%). Le produit de la réaction de 4a est majoritairement constitué des alcools résultant de l'attaque de la fonction ester, le produit de la réaction de 5a contenant surtout des polymères et du tétradécane. Comme déjà signalé précédemment pour des complexes de même type (4) (7), l'organopalladique intermédiaire est donc *régiospécifiquement* attaqué au niveau du carbone vinylique, mais cette réaction est, dans notre cas, dénué d'intérêt synthétique à cause de son faible rendement.

En l'absence de complexe de palladium (o) seule la fonction acétate de 4 est attaquée mais le phosphate 5a est par contre converti en diène 8a avec un rendement élevé. La réaction paraît générale, quel que soit l'encombrement du carbone central allénique comme le montrent les exemples du schéma 1, mais le rendement est plus faible si ce carbone est fortement encombré (5d).

Comme on peut le constater, la transformation est stéréospécifique dans le cas de 5b conduisant exclusivement au diène de configuration Z (8) correspondant à l'attaque de l'organomagnésien par la face la plus dégagée du carbone central allénique ; elle est aussi hautement stéréosélective dans le cas de 5d mais les raisons de la formation très préférentielle de l'isomère Z de 8d paraissent plus difficiles à déterminer. Dans leur ensemble ces résultats montrent que cette réaction des organomagnésiens sur les phosphates  $\alpha$ -alléniques constitue une méthode valable d'obtention des diènes conjugués.



Références et Notes

- (1) pour revue, voir M.HUCHE, Bull.Soc.chim.France, 1975, 2369.
- (2) a. H.G.RICHEY et S.S.SZUCS, Tetrahedron Letters, 1971, 3785.  
b. J.G.DUBOUDIN, B.JOUSSEAUME et A.BARAKDON, C.R.Acad.Sci., Série C, 1977, 284, 351.  
c. H.KLEIJN, H.WESTMIJZE, J.MEIJER et P.VERMEER, Rec.Trav.Chim., Pays-Bas, 1979, 98, 27.
- (3) Voir, par exemple :  
a. B.M.TROST, Tetrahedron, 1977, 33, 2615.  
b. T.TSUJI, H.UENO, Y.KOBAYASHI et H.OKUMOTO, Tetrahedron Letters, 1981, 22, 2573.  
c. J.MUZART, P.PALE et J.P.PETE, Tetrahedron Letters, 1983, 24, 4567 et références citées.
- (4) H.KLEIJN, H.WESTMIJZE, J.MEIJER et P.VERMEER, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas, 1983, 102, 378.
- (5) Les alcools  $\alpha$ -alléniques utilisés ont été préparés selon J.S.COWIE, P.D.LANDOR et S.R.LANDOR J.Chem.Soc. Perkin I, 1973,270.
- (6) Le complexe  $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$  est préparé in situ par réduction de  $\text{PdCl}_2$  par deux équivalents de Dibah selon E.J.NEGISHI, A.O.KING et N.OKUKADO, J.Org.Chem., 1977, 42, 1821.
- (7) La réaction de phosphates d'énols de cétones  $\alpha$ -éthyléniques avec les organomagnésiens en présence de complexes de Nickel a été très récemment rapportée pour donner exclusivement des diènes-1,3 : C.SAHLBERG, A.QUADER et A.CLAESSON. Abstracts de OMCOS II, Dijon Août 1983, p.137.
- (8) La configuration de 8b a été établie par étude des effets Overhauser en différence en irradiant le méthyle d'une part, le méthylène du substituant heptyle d'autre part. Ces mesures ont été effectuées sur un appareil Bruker 250 MHz par le Dr F.GOBERT (Sté Rhône Poulenc) que nous remercions très vivement.
- (9) Les pourcentages des deux isomères ont été déterminés par chromatographie gazeuse sur colonne capillaire (OV 101 - 25m). La configuration des deux isomères a été attribuée au vu de la constante de couplage des deux protons vinyliques mesurée sur les doublets correspondant à l'hydrogène porté par le carbone 4 ( $J_{\text{cis}} = 11 \text{ Hz}$  ;  $J_{\text{trans}} = 16 \text{ Hz}$ ).

(Received in France 19 October 1983)