

UNE NOUVELLE REACTION DES ISONITRILES. I - ADDITION AUX ALDEHYDES ET  
CETONES  $\beta$ -ALLENIQUES.

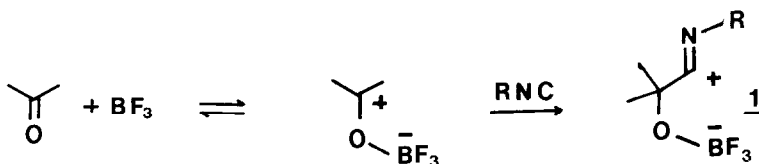
GERARD GIL et JEAN-PIERRE ZAHRA

Laboratoire Associé au C.N.R.S. n° 109 -Faculté des Sciences et Techniques  
Rue Henri Poincaré - 13397 MARSEILLE CEDEX 13.

Addition reaction between isocyanide and  $\beta$ -allenic aldehydes or ketones  
gives rise to five-membered cyclic compounds 4 or 5.

La chimie des isonitriles a connu un grand essor durant ces dernières  
années et nombreuses sont les publications concernant leur synthèse et leur  
réactivité (1 et références citées).

L'addition des isonitriles aux cétones et aldéhydes en présence d'acide  
de Lewis se fait selon le schéma 1. L'intermédiaire 1 peut réagir avec un  
dérivé carbonylé, un isonitrile ou un alcool pour conduire aux produits de  
la réaction (2).

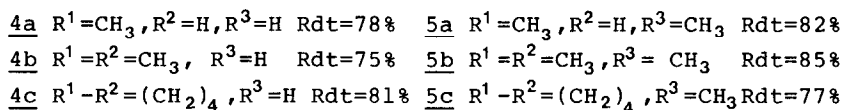
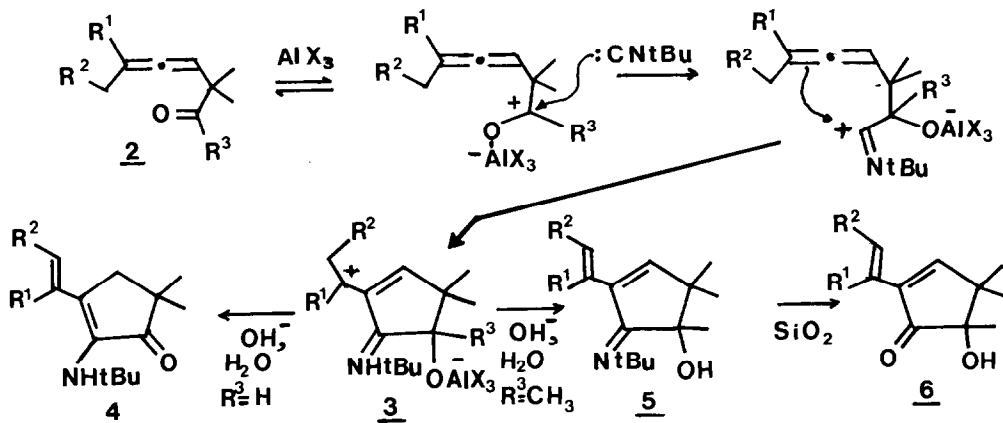


SCHEMA 1

L'idée directrice de ce travail consiste à utiliser le caractère  
électrophile de l'intermédiaire 1, pour réaliser une addition  
intramoléculaire sur une double liaison carbone-carbone.

Si avec les aldéhydes et les cétones  $\beta$  ou  $\gamma$ -insaturés, cette réaction de  
participation conduit dans chaque cas à un mélange de produits non  
identifiables, les produits  $\beta$ -alléniques 2 (3) se sont révélés être des  
réactifs de choix pour l'étude de cette nouvelle réaction d'addition  
électrophile (pour une mise au point : voir (4)).

Si l'acide de Lewis utilisé est un dérivé de l'aluminium ( $\text{AlCl}_3$  ou  
 $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ) on peut écrire la suite de réactions du schéma II pour expliquer la  
formation de 4 et 5 à partir des aldéhyde ou cétone  $\beta$ -alléniques 2.



L'intermédiaire 3 peut évoluer, selon les conditions, en  $\beta$ -cétamines 4 ou hydroxydièneimines 5 qui peuvent être hydrolysées en  $\alpha$ -cétols correspondants 6 (5,6).

Nous tentons maintenant d'exploiter le potentiel synthétique de ces nouvelles molécules particulièrement faciles d'accès.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 - H.M.Walborsky, M.P.Periasamy, *The Chemistry of Functional Groups* Supplement C, Chapitre 20, p.935, S.Patai et Z.Rappoport Ed.1983, J.Wiley et son.
- 2 - B.Zeeh, *Synthesis*, 1969, 65.
- 3 - S.R.Landor, "The Chemistry of Allenes", Academic Press, 1982, vol.1, 2, 3.
- 4 - W.Smadja, *Chem.Rev.*, **83**, 1983, 263.
- 5 - Données physiques de 4a :  
 Analyse cent.-cal.:C=75,97%;H=10,47%;N=6,33% -tr.:C=75,62%;H=10,51%;N=6,22%.  
 Infra Rouge(cm-1): 3300, 3100, 2980, 2940, 2890, 1695, 1640, 1600.  
 RMN H :1,00(s,15H);1,85(s,3H);2,32(s,2H);2,88(s,1H);4,85(s,1H);5,09(s,1H).  
 C<sup>13</sup>:20,5(CH<sub>3</sub>);25,5(2CH<sub>3</sub>);30,4(CH<sub>3</sub>);40,7(CH<sub>2</sub>);44,2(C);54,5(C);  
 116,8(=CH<sub>2</sub>);142,2(=C);139,7(=C);149,6(=C);209,9(C=O).
- 6 - Données physiques de 5a :  
 Analyse cent.-cal.:C=76,55;H=10,705;N=5,951 -tr.:C=76,32;H=10,71;N=6,06.  
 Infra Rouge (cm-1):3300, 3100, 2990, 2970, 2880, 1660.  
 RMN H :0,88(s,3H);1,02(s,6H);1,20(s,9H);1,75(s,3H);4,75(s,1H);4,85(s,1H);  
 6,20(s,1H).  
 C<sup>13</sup>:21,0;22,5;23,2;24,0(4CH<sub>3</sub>);30,4(CH<sub>3</sub> du tBu);45,8(C);55,4(C);  
 83,7(C-OH);114,8(=CH<sub>2</sub>);140,7(C=);141,2(C=);152,1(=C);172,2(C=N).

(Received in France 13 April 1984)