

HYDROXYALKYLATION DE LA METHYLVINYLCETONE ET DE L'ACRYLONITRILE
EN PRESENCE DE DIAZA-1,4 BICYCLO [2.2.2] OCTANE

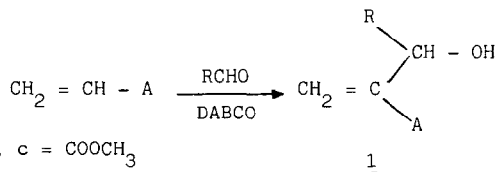
Hassen AMRI et Jean VILLIERAS

Laboratoire de Synthèse Organique Sélective, associé au CNRS n° 475
Faculté des Sciences, 2, rue de la Houssinière, F 44072 NANTES Cedex

Summary : Pure methyl vinyl ketone and acrylonitrile react with aldehydes in the presence of 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octane (DABCO) to give high yields of α -methylene- β -hydroxyketones and nitriles respectively. Michael addition occurs with methyl vinyl ketone and gives rise to 3-methylene-2,6 heptadione.

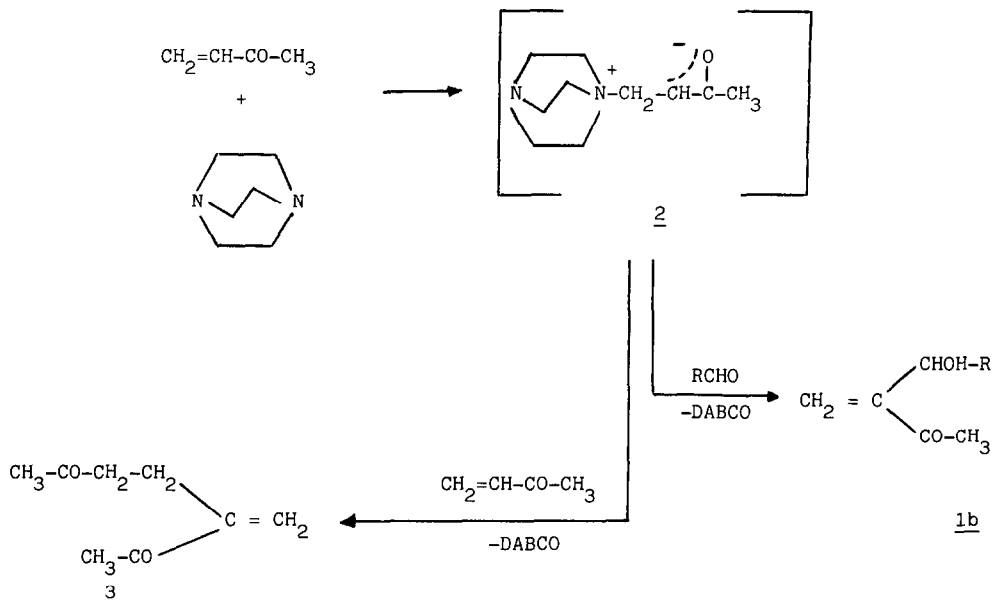
L'utilisation des amines tertiaires bicycliques tel que le diaza-1,4 bicyclo [2.2.2] octane (DABCO) (**1**) comme catalyseur dans les réactions de fonctionnalisation des esters acryliques a eu un succès considérable ces derniers temps. Appliquées aux aldéhydes (**2**) et aux tosylamines (**3**), la réaction conduit respectivement aux β -hydroxy et β -aminoalkylacrylates servant de précurseurs en synthèse organique (**4**, **5**).

Dans le cadre d'une étude de la réactivité électrophile (**6**) et nucléophile (inversion de polarité) (**7**) de tels substrats, nous avons dû étendre cette synthèse aux groupements fonctionnels $A=CO-CH_3$ et CN , les composés où $R = H$ ayant été préparés par réaction de WITTIG-HORNER (**8**).




A: a = CN, b = $CO-CH_3$, c = $COOCH_3$

Une publication récente de **BASAVIAH et coll.** (**9**) dans ce journal nous amène à publier rapidement nos résultats relatifs à cette réaction à partir de la méthylvinylcétone et de l'acrylonitrile. La rapidité de la réaction dépend de l'électrophilie du composé vinylique (1a : 40 heures, 1b : 30 heures, 1c : 7 jours (**2**)). Par contre l'emploi de solvant (THF) préconisé par **BASAVIAH et coll.** (**9**) entraîne l'apparition de produits secondaires. En milieu concentré les résultats dépendent essentiellement du mode d'introduction des réactifs (**10**), l'intermédiaire 2 pouvant conduire facilement au composé d'addition conjuguée sur le produit de départ ($A = CO-CH_3$). Des résultats similaires ont été obtenus avec la triphénylphosphine comme catalyseur (**11**).



Dans ces conditions, les rendements en produits isolés sont élevés et reproductibles (72-84 %, A = CO-CH₃) et (51-79 %, A = CN).

R	A = CN					A = CO-CH ₃				
	CH ₃	CH ₃ -CH=CH		C ₆ H ₅	o.ClC ₆ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	nC ₇ H ₁₅	C ₆ H ₅	MVC(*)
Temps de réaction	40 h	2 j	6 j	40 h	6 h	24 h	24 h	24 h	30 h	7 j
Rdt % <u>1</u>	76	59	51	79	55	81	84	83	72	80

(*) Méthylvinylcétone

REFERENCES ET NOTES

- 1 - A.B. BAYLIS, M.E. HILLMAN, Brevet allemand, 2155113 (mai 1972), (Chem. Abstr., 1972, 77, 341749).
- 2 - H.M.R. HOFFMANN et J. RABE, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1983, 22, 796 et références citées.
- 3 - P. PERLMUTTER et C. CHIN TEO, Tetrahedron Lett., 1984, 25, 5951.
- 4 - H.M.R. HOFFMANN et J. RABE, J. org. Chem., 1985, 50, 3849.
- 5 - J. RABE et H.M.R. HOFFMANN, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1983, 22, 795.
- 6 - H. AMRI, M. RAMBAUD et J. VILLIERAS, J. organomet. Chem., 1983, 26, 299.
- 7 - C. BELAUD, C. ROUSSAKIS, Y. LETOURNEUX, N. EL ALAMI et J. VILLIERAS, Synthetic Comm., 1985, 15, 1233.
- 8 - J. VILLIERAS et M. RAMBAUD, Synthesis, 1982, 924.
- 9 - D. BASAVAIHAH et V.V.L. GOWRISWARI, Tetrahedron Lett., 1986, 27, 2031.
- 10 - α -méthylène β -hydroxypentanone : 100 mmol de méthylvinylcétone sont ajoutées goutte à goutte durant 8 h environ à 100 mmol d'éthanal et 11 mmol de DABCO. Le mélange résultant est agité pendant 24 h. Après addition d'éther (100 ml) et lavage successivement avec une solution d'acide chlorhydrique (1N) et de bicarbonate de sodium, la solution étherée est alors séchée sur MgSO₄. Nous distillons 9,24g. Rdt : 81 %.
- 11 - M. TUTEO, O. HIROAKI et S. SHOJIRO, Nippon Kagaku Kaishi, 1980, 44.

(Received in France 20 June 1986)