

SUR UNE VOIE D'ACCES COMMODE AUX ALDEHYDES, CETONES ET AMIDES α -ALLENIQUES.

M. BERTRAND, G. GIL et J. VIALA

Laboratoire Associé au C.N.R.S. n° 109 - Faculté des Sciences et Techniques -
Rue Henri Poincaré - 13397 MARSEILLE CEDEX 4

α -allenic aldehydes, ketones or amides are easily prepared from 1,1-bisubstituted α -allenic alcohols by nickel peroxide oxidation.

Alors qu'on dispose d'un éventail assez large de méthodes utilisables pour la synthèse des cétones alléniques conjuguées (1), les aldéhydes (1a, 2) et amides α -alléniques (3) sont plus rarement mentionnés, et leur accès paraît plus difficile.

Or, la synthèse des alcools α -alléniques est maintenant aisée (4). De ce fait, la recherche d'un réactif facile à préparer qui permettrait d'oxyder spécifiquement les alcools α -alléniques primaires en aldéhydes ou en dérivés d'acides carboxyliques présente un réel intérêt.

Il est connu que le peroxyde de nickel (5) a la propriété d'oxyder certains alcools allyliques en aldéhydes α , β -éthyléniques avec de bons rendements (6). On sait également que les alcools benzyliques ou allyliques peuvent être convertis directement en amides si l'oxydation par le peroxyde de nickel est conduite en présence d'ammoniac (7).

Les résultats que nous apportons ici montrent que ces deux réactions peuvent être étendues à certains alcools α -alléniques qui s'oxydent alors spécifiquement soit en aldéhydes ou cétones, soit en amides.

A - OXYDATION EN ALDEHYDES OU CETONES.

Le peroxyde de nickel n'altère par l'enchaînement allénique et il est possible, en utilisant au maximum 3 équivalents de $\text{NiO}_{1,4}$ et en opérant dans l'éther à 20°C, d'obtenir directement après séparation du solide résiduel et évaporation du solvant le dérivé carbonylé α -allénique suffisamment pur pour être utilisable directement. Les rendements sont généralement élevés.

Comme le montre le Tableau I, les meilleurs résultats sont obtenus avec des alcools α -alléniques bisubstitués en -1,1 ($R_1, R_2 = \text{alkyle}$).

TABLEAU I

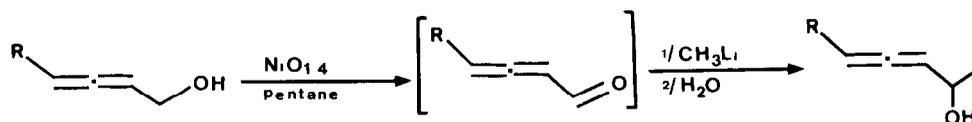


l	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Rdt pour 2	Rdt pour 3	t° fusion 3
a	H	H	H	H	-	-	
b	H	H	CH ₃	H	-	-	
c	H	CH ₃	H	H	-	-	
d	CH ₃	CH ₃	H	H	90	60	122°C
e	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	88	68	103°C
f	C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	60	-	
g	(CH ₂) ₅		H	H	75	55	176°C
h	(CH ₂) ₅		H	CH ₃	74		
i	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	89		
j	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	85		

Les données spectroscopiques (IR, RMN) et les masses moléculaires des produits isolés sont conformes aux structures proposées.

L'oxydation des alcools 1a, 1b et 1c dans l'éther ne donne pas de résultat exploitable.

L'oxydation en solution pentanique des alcools 1g et 1h donnant des rendements légèrement supérieurs à ceux obtenus dans l'éther (respectivement 77 et 82 %), le même protocole d'oxydation a été appliqué aux alcools 1a et 1c, le produit de la réaction étant ensuite opposé directement au méthyllithium à basse température. Il est possible, dans ces conditions d'isoler une petite quantité d'alcool allénique attendu (Schéma I).



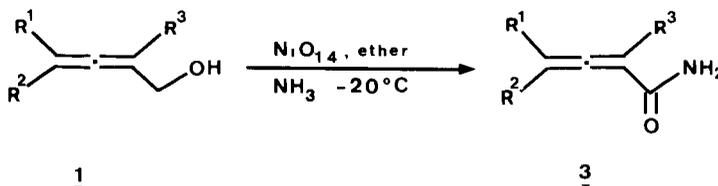
R = H ou CH₃

SCHEMA I

Ce résultat montre que l'oxydation en aldéhyde 2a ou 2c a lieu, mais le produit formé est trop fragile pour que son isolement ultérieur soit possible dans les conditions standard utilisées.

B - OXYDATION EN AMIDES

Les alcools α -alléniques 1d, 1e et 1g mis en solution dans l'éther saturé d'ammoniac sont oxydés en amides par traitement au peroxyde de nickel à -20°C pendant 4 heures. Les produits 3d, 3e et 3g sont isolés après filtration, évaporation du solvant et recristallisation dans l'acétate d'éthyle (Schéma II).



SCHEMA II

Les rendements et les points de fusion des amides α -alléniques obtenus sont indiqués dans le Tableau I.

Les alcools 1a, 1b et 1c ne réagissent pas et sont récupérés en partie (40 à 50 %) en fin de réaction. L'alcool 1f et l'aldéhyde correspondant 2f ne sont pas convertis en amides dans les conditions opératoires standard utilisées

En conclusion, le peroxyde de nickel se présente comme un excellent agent d'oxydation des alcools α -alléniques. Les cétones, aldéhydes et amides α -alléniques disubstitués en -1,1 sont accessibles avec de bons rendements. Le produit obtenu après séparation du solide résiduel et évaporation du solvant est suffisamment pur pour être utilisé directement.

Alors que le bioxyde de manganèse activé doit être utilisé en grand excès (8), le peroxyde de nickel est engagé à raison de 2,5 à 3 fois la quantité stoechiométrique, et une fois usé il peut être réactivé et réutilisé plusieurs fois (6,9).

La technique décrite pour l'obtention des aldéhydes et des cétones est supérieure à l'oxydation au chlorochromate de pyridinium (10) qui donne le dérivé allénique attendu souillé de produits d'isomérisation.

Ce travail a été réalisé dans le cadre du contrat n° 77.7.0768 avec l'aide financière de la D.G.R.S.T.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - a) J.C. CLINET et G. LINSTRUMELLE, N. J. Chim., 1, 373, (1977).
b) B. CAZES et S. JULIA, Synth. Commun., 273, (1977).
J.L. LUCHE, J.C. DAMIANO, P. CRABBE, N. J. Chim., 1, 32, (1977).
J.L. LUCHE et P. CRABBE, Tetrahedron Letters, 779, (1976).
R. COUFFIGNAL et M. GAUDEMAR, Bull. Soc. Chim. Fr., 898, 3218, 3550, (1969) et 3157, (1970).
M. BERTRAND et C. ROUVIER, Ibid, 2533, (1968).
M. BERTRAND et J. LE GRAS, Ibid, 2136, (1962).
- 2 - P.D. LANDOR, S.R. LANDOR et S. MUKASA, Chem. Commun., 1638, (1971).
H. SCHELHORN, H. FRISCHLEDER et S. HAUPTMANN, Tetrahedron Letters, 4315, (1970).
- 3 - a) Amides primaires : P.M. GREAVES, P.D. LANDOR, S.R. LANDOR et O. ODYER
Tetrahedron, 30, 1427, (1974) et Tetrahedron Letters, 219, (1973).
b) Amides tertiaires : K.A. PARKER et J.J. PETRAITIS, Tetrahedron
Letters, 4561, (1977).
- 4 - Préparation des alcools α -alléniques - voir mise au point de M. HUCHE,
Bull. Soc. Chim. Fr., 2369, (1975) et références citées.
- 5 - M.V. GEORGE et K.S. BALACHANDRAN, Chem. Rev., 75, 491, (1975).
- 6 - K. NAKAGAWA, R. KONAKA et T. NAKATA, J. Org. Chem., 27, 1592, (1962).
- 7 - K. NAKAGAWA, H. ONOUE et K. MINAMI, Chem. Commun., 17, (1966).
K. NAKAGAWA, H. ONOUE, K. MINAMI et S. MINEO, Yakugaku Zasshi, 95,
1167, (1975). Chem. Abst., 84, 30122 t, (1976).
- 8 - J. ATTENBURROW, A.F.B. CAMERON, J.H. CHAPMAN, R.M. EVANS, B.A. HEMS,
A.B.A. JANSEN et T. WALKER, J. Chem. Soc., 1094, (1952).
- 9 - MARBET, ROMAN, Chem. Abst., 85, 177685 h, (1976).
- 10 - E.J. COREY et J.W. SUGGS, Tetrahedron Letters, 2647, (1975).

(Received in France 16 February 1979)