

## PREPARATION ET EPOXYDATION DE TRIENES-1,2,4 YNES-6 (ALLENENYNES)

A. DOUTHEAU, J. GORE\* et M. MALACRIA

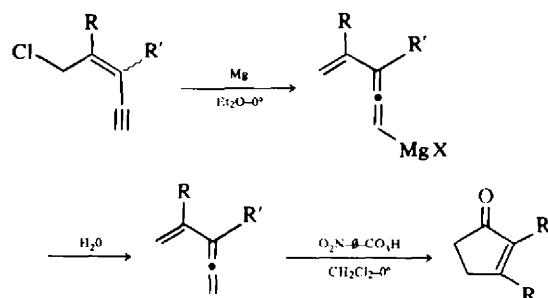
Laboratoire de chimie organique, ERA CNRS No. 611, Université Claude Bernard, 43, Bd du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

(Received in France 26 January 1977; received in the UK for publication 7 April 1977)

**Résumé**—Une méthode générale de préparation des allénénynes 1 est décrite. Son étape déterminante est la déshydratation d'alcools  $\alpha$ -alléniques  $\beta$ -acéténiques qui a pu être réalisée avec des rendements divers par élimination basique de leurs esters sulfoniques. Le traitement de ces allénénynes par les acides *p*-nitro ou *m*-chloro perbenzoïques conduit, dans certains cas seulement, à des éthynyl-4 cyclopentène-2 ones qui sont quantitativement isomérisées en vinylidène-4 cyclopentène-2 ones par une solution aqueuse de carbonate de sodium.

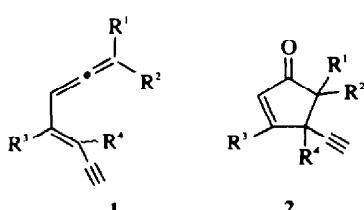
**Abstract**—A general method for the preparation of allenynes 1 involves the dehydration with variable yields of  $\alpha$ -allenic  $\beta$ -acetylenic alcohols by basic elimination of their sulfonic esters. The treatment of these allenynes with *p*-nitro or *m*-chloro-perbenzoic acids leads in several cases to 4-ethynyl cyclopent-2-enones, which are quantitatively isomerized to 4-vinylidene-cyclopent-2-enones by aqueous sodium carbonate.

L'époxydation des triènes-1,2,4 (vinylallènes) constitue une voie d'accès à des cyclopenténones diversément substituées.<sup>1</sup> Cette réaction mise au point par Grimaldi et Bertrand fait de ces hydrocarbures des intermédiaires potentiels pour la synthèse de certains composés naturels. Ceci a été mis en évidence par les préparations récentes des cétones de la famille de la dihydrojasmone<sup>2</sup> et de la jasmone<sup>3</sup> qui combinent le mode l'obtention des vinylallènes mis au point au laboratoire (hydrolyse des magnésiens vinyléniques)<sup>4</sup> avec la réaction d'époxydation.



R = H ou CH<sub>3</sub>, R' = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> ou -CH<sub>2</sub>-C≡C-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Le présent mémoire est consacré à la description d'un mode de préparation des triène-1,2,4 ynes-6 1 (allénénynes). On pouvait envisager en effet que l'époxydation de ces hydrocarbures conduirait aux éthynyl-4 cyclopentène-2 ones 2 pouvant, grâce à la présence de la triple liaison, être utilisées dans la synthèse de prostaglandines A naturelles ou modifiées.



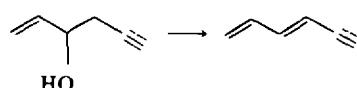
### Préparation des triènes-1,2,4 ynes-6 (hydrocarbures 1)

Le mode de préparation de ces hydrocarbures est représenté dans le Schéma 1. Les magnésiens des éthers tétrahydropyranylés des alcools propargyliques sont condensés sur le formol ou l'acétaldéhyde pour conduire aux alcools 3, oxydés en cétones  $\alpha$ -acéténiques 4 avec d'excellents rendements à l'aide du bioxyde du manganèse dans le chlorure de méthylène. La condensation des magnésiens du bromure de propargyle ou du bromo-3 butyne sur les composés carbonylés 4 permet d'obtenir les alcools 5 qui sont transformés en alcools  $\alpha$ -alléniques 6 par réaction de LiAlH<sub>4</sub> dans l'éther en utilisant la méthode mise au point par Landor *et al.* pour préparer des alcools  $\alpha$ -alléniques plus simples.<sup>5</sup>

Toutes les étapes de la séquence conduisant à ces alcools 6 s'effectuent, dans toutes les séries, avec des rendements de 80 à 95%.

L'obtention des hydrocarbures 1 nécessitait la déshydratation de ces alcools 6. Cette opération, que l'on pouvait prévoir aisée, s'est en fait révélée difficile; c'est ainsi que ces alcools sont récupérés inchangés s'ils sont traités 6 h au reflux de l'éther par 20% d'acide *p*-toluène sulfonique, par 20% de BF<sub>3</sub> ou par un mélange amberlite IR 120-CaSO<sub>4</sub>.<sup>6</sup> De même, ils ne sont pas altérés par l'alumine<sup>7</sup> ou le dicyclohexylcarbodiimide.<sup>8</sup> Enfin, l'iode dans CCl<sub>4</sub><sup>9</sup> ou le mélange POCl<sub>3</sub>-pyridine<sup>10</sup> conduisent à un produit brut qui ne contient pas l'enchaînement allénique et dont les constituants n'ont pas été identifiés.

Nous avons pu réaliser la déshydratation de tous les alcools 6 en hydrocarbures 1 en utilisant les conditions mises au point par Brandsma *et coll.*<sup>11</sup> pour des ène-1



yne-5 ols-3. Elles consistent à traiter les alcools 6 en solution dans l'éther par du chlorure de tosyle (alcools secondaires) ou de mésyle (alcools tertiaires) en présence de triéthylamine. La solution de l'ester sulfonique est alors mise en présence d'un large excès de potasse pulvérisée (voir Partie Expérimentale); on obtient, avec des rendements variables (35-70%), les hydrocarbures 1

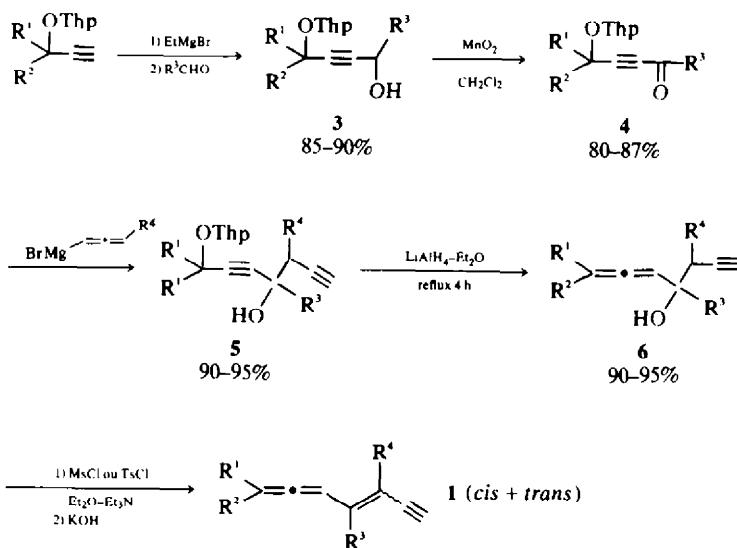


Schéma 1.

Tableau 1.

éther de départ (R = OThp)	Alcool 6 (Rdt global %)†	allénénynes (%)‡
	6a (67)	1a (35)
	6b (63)	1b (39)
	6c (66)	1c (70)
	6d (58)	1d (65)
	6e (57)	1e (52)
	6f (62)	1f (35)

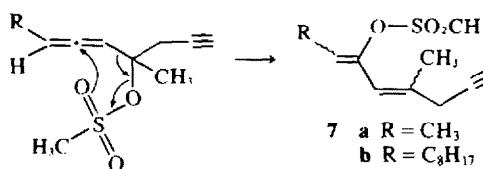
†Les produits 6 sont isolés par distillation.

‡Les produits 1 sont isolés par chromatographie sur colonne. Ce sont des mélanges environ équimoléculaires des deux isomères *cis* et *trans* (RMN—voir partie expérimentale).

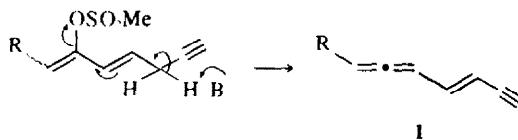
aisément isolés par chromatographie sur colonne de silice (tableau), les meilleurs rendements étant obtenus à partir des alcools 6c, 6d et 6e disubstitués sur le carbone allénique terminal.

Dans le cas des alcools 6a et 6b ne possédant qu'un groupe alkyle dans cette position, les hydrocarbures 1 sont obtenus en moindres proportions. Ils sont accompagnés d'un autre composé dont le spectre IR indique la

présence d'un groupe mésylate. Les spectres de RMN sont en accord avec la structure 7 qui résulterait d'une transposition du mésylate allénique compétitive avec l'élimination.



La présence de deux substituants sur le carbone allénique terminal diminue la probabilité de cette transposition en augmentant la densité électronique au niveau du carbone central allénique. Dans le cas de l'alcool **6f** disubstitué sur le carbone terminal, la transposition est à nouveau prépondérante par suite de la présence d'un méthyle sur le carbone portant l'hydrogène éliminable, l'approche de ce dernier par la base étant rendue plus difficile. L'obtention des allénénynes 1 à partir de ces mésylates d'énols 7 était aussi envisageable mais (a) un traitement prolongé (24 h) par la potasse dans l'éther laisse cet ester inchangé; (b) le reflux de 7 dans une solution de potasse méthanolique à 10% conduit uniquement à des produits de dégradation.

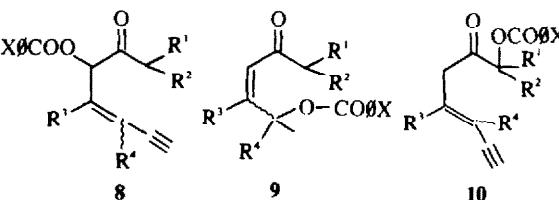
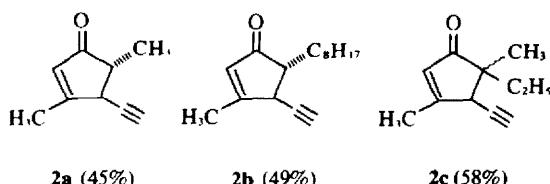


La transposition observée pour les mésylates des alcools **6** apparaissait moins favorable dans le cas des triflates qui possèdent un oxygène moins nucléophile. Le traitement des alcools **6d** et **6e** par l'anhydride ou le chlorure de l'acide trifluorométhanesulfonique dans les conditions décrites dans la littérature<sup>12</sup> conduit à des composés qui se dégradent lors des essais d'isolement. L'utilisation des conditions de Brandsma (voir ci-dessus) conduit à la récupération de faibles quantités d'alcool à côté de produits de dégradation.

#### Epoxydation des allénénynes 1

L'époxydation des allénénynes 1 par les acides *m*-chlore ou *p*-nitro perbenzoïques conduit à deux types de produits: les cyclopenténones 2 et (ou) un mélange de céto-benzoates 8, 9, et 10. Les conditions opératoires utilisées par Anderson *et al.*<sup>13</sup> pour préparer des époxydes fragiles sont, comparées aux autres que nous avons testées, celles qui conduisent aux meilleurs rendements en cétones 2, séparables des céto-esters par chromatographie sur silice.

Seuls trois allénénynes **1a**, **1b** et **1c** donnent lieu à cyclisation pour conduire respectivement aux trois éthynylcyclopenténones suivantes avec les rendements indiqués:

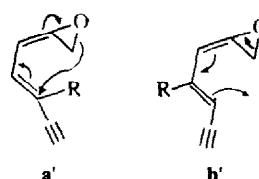
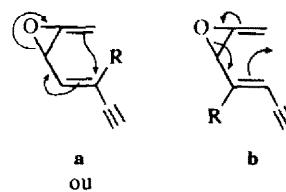


Les hydrocarbures **1d**, **1e** et **1f** conduisent, pour leur part, uniquement au mélange des céto-benzoates. Les trois cyclopenténones obtenues sont homogènes en CPV et CCM. Le spectre de RMN de **2c** montre au niveau du CH<sub>2</sub> du groupe éthyle un dédoublement du quartet qui laisse présager la présence simultanée des deux isomères. De même, celui de **2a** présente un épaulement au niveau du doublet attribuable au méthyle en **5** qui peut s'interpréter par l'existence des deux isomères dont l'un vraisemblablement le *cis*, serait très minoritaire. Il s'avère malheureusement impossible d'équilibrer **2a** et **2b** en le seul isomère *trans*, le traitement basique les transformant en vinylidène-4 cyclopenténones **11** (voir ci-dessous).

On voit donc que deux conditions sont requises pour que la transformation **1** → **2** soit réalisée avec des rendements acceptables.

§ présence d'un substituant sur le carbone **4** de l'enchaînement allénynique,  
§ absence de substituant sur le carbone **5** du même enchaînement

Ce double fait est difficilement interprétable sur un plan purement électronique. Si l'on considère en effet que l'époxyde d'allène formé peut se réarranger en cyclopenténone d'un manière concertée, deux schémas sont envisageables:



La présence d'un alkyle (méthyle en l'occurrence) en position 4 devrait favoriser les cyclisations selon **b** et **b'**, celle d'un alkyle en 5 devrait les favoriser selon **a** et **a'**: que le méthyle soit en 4 ou en 5, son effet devrait être pratiquement le même. On est donc amené à considérer que l'influence différente de ce substituant selon sa position serait d'ordre stérique. Un vinylallène de conformation *s-cis* paraît plus apte à se cycliser qu'un vinylallène de conformation *s-trans* si les réactions de cyclisation ou d'ouverture de l'oxiranane par l'acide benzoïque sont toutes deux rapides. Ceci est envisageable si

l'on admet que l'oxiranne est immédiatement protoné par l'acide benzoïque resté dans son voisinage. La forme protonée pourrait alors se cycliser si la double liaison est en bonne place, ou être attaquée par l'anion benzoate sur l'un de ses carbones électrophiles (Schéma 2).

L'influence du méthyle selon qu'il se trouve en 4 ou 5 pourrait alors s'expliquer par des équilibres conformationnels *s-cis*  $\rightleftharpoons$  *s-trans* différemment déplacés vers l'une des formes, tant au niveau des vinylallènes que de l'époxyde ou de l'époxyde protoné.

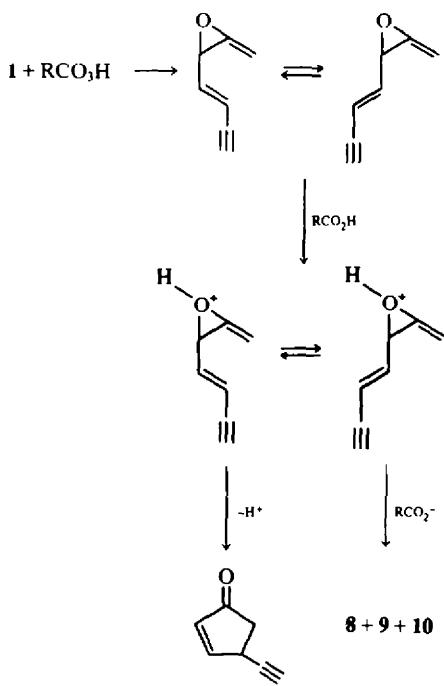


Schéma 2.

La réaction compétitive d'ouverture de l'époxyde pour conduire au mélange des céto-benzoates serait donc principalement due à la présence d'anions benzoates formés lors de la protonation de l'époxyde allénique par l'acide benzoïque. Afin de tenter de réduire ce processus, **1c** a été époxydé en présence d'acide *p*-toluène sulfonylique destiné à protoner l'époxyde; ceci aurait pour effet de laisser l'acide benzoïque inchangé et diminuerait la concentration du milieu en nucléophile. Dans ces conditions, la cyclopenténone **2c** a été obtenue avec un rendement de 42%.

Le mélange de benzoates n'est alors présent qu'à l'état de traces mais le produit de réaction contient des quantités importantes de fractions lourdes non identifiées provenant sans doute de la réaction de l'allényne **1c** avec l'acide *p*-toluène sulfonylique.

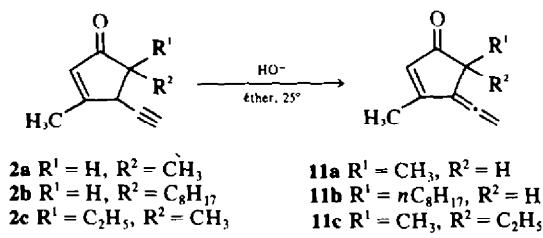
Il semble donc que, dans l'état actuel des résultats, les conditions d'époxydation d'Anderson soient les plus aptes à conduire aux cyclopenténones **2**, mais le succès de la transformation **1**  $\rightarrow$  **2** est étroitement conditionné par le squelette de l'hydrocarbure **1** soumis à époxydation.

#### Isomérisation des éthyneyl-4 cyclopenténones **2** en vinylidène-4 cyclopenténones

La purification des cyclopenténones **2a**, **2b** et **2c** s'accompagne dans certaines conditions de leur isomérisation en vinylidène-4 cyclopentène-2 ones-1. Cette transposition est peu marquée lorsque la purification est

effectuée par chromatographie sur colonne de silice et **2** est alors souillée de seulement 2 à 3% de son isomère **11**. Elle est par contre plus importante lorsque l'isolement est effectué par chromatographie en phase vapeur ou bien lorsque les conditions d'époxydation de **1** sont plus basiques (présence de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  au lieu de  $\text{CO}_3\text{HNa}$ ). Cette isomérisation se rattache au réarrangement prototropique  $\beta$ -ényne  $\rightarrow$  vinylallène qui a été utilisé par Bertrand *et al.*<sup>14</sup> pour préparer divers hydrocarbures vinylalléniques.

Les cyclopenténones **2a**, **2b** et **2c** ont pu être totalement isomérisées en vinylidène-4 cyclopenténones **11a**, **11b** et **11c** en traitant leurs solutions dans l'éther par du carbonate de sodium. Cette transformation s'effectue à température ambiante avec un rendement quantitatif.



Les cétones **11** ont été identifiées par l'ensemble de leurs spectres après isolement par chromatographie sur silice. Ce sont des composés très instables qui, même en solution dans l'éther à  $-20^\circ$ , se polymérisent en quelques jours.

Ce travail a bénéficié de l'aide matérielle de la D.G.R.S.T.

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Les isolements par chromatographie sur colonne ont été réalisés avec le gel de silice Merck 7734. Les études de CPV ont été effectuées sur un Aerograph 1700 à détection par catharomètre. Le gaz vecteur est de l'hydrogène. Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre à réseaux Perkin-Elmer 337, en film sur pastilles KBr ou en solution dans le tétrachlorure de carbone. La position des bandes d'absorption est exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres de RMN du proton ont été déterminés au moyen d'un spectrographe Varian A-60. Le solvant utilisé est le tétrachlorure de carbone. Les signaux décrits sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane. Les lettres s, d, dxd, t, q, qxd, sex., m, M qui suivent la valeur du déplacement chimique signifient respectivement: singulet, doublet, doublet dédoublé, triplet, quadruplet, quadruplet dédoublé, sextuplet, multiplet, massif. Les constantes de couplage *J* sont exprimées en Hz. Pour les composés **5** et **6**, les  $\delta$  du proton de la fonction alcool ne sont pas indiqués. Les spectres ultraviolets ont été enregistrés dans l'hexane.

#### Préparation des alcools **3**

Ces alcools ont été synthétisés selon la méthode décrite par Landor *et al.*<sup>6</sup> Ils présentent en IR les bandes caractéristiques  $\nu_{\text{OH}} 3400$  et  $\nu_{\text{C=O}} 2200$ . Ils ont été purifiés par distillation. **3a**  $E_{10-2} = 93^\circ$ ; **3b**  $E_{10-3} = 145^\circ$ ; **3c**  $E_{10-2} = 115^\circ$ ; **3d**  $E_{10-2} = 110^\circ$ .

#### Préparation des cétones et aldéhydes **4**

A une suspension vigoureusement agitée de 1 mole (87 g) d'oxyde de manganèse fraîchement préparé<sup>15</sup> dans 700 ml de chlorure de méthylène anhydre, on additionne rapidement 0.1 mole d'alcool **3**. Le mélange réactionnel est agité pendant 5 h à température ambiante (l'avancement de la réaction peut être suivi par CCM). Le résidu solide est ensuite filtré, le solvant évaporé et les cétones **4** sont obtenues pures par chromatographie sur colonne de silice (éther de pétrole-éther, 90/10).

Les spectres IR des cétones **4a**, **b** et **c** présentent les bandes caractéristiques à  $\nu_{\text{C=O}} 2200$  et  $\nu_{\text{C=O}} 1680$ . Pour l'aldéhyde **4d**,

on note en plus la présence des bandes caractéristiques à 2730 et 2860. Les spectres de RMN sont en accord avec les structures proposées.

#### Préparation des alcools 5

Préparés par condensation des magnésiens du bromure de propargyle ou du bromo-3 butyne-1<sup>16</sup> sur les composés carbonylés 4 selon le mode opératoire décrit par Gaudemar,<sup>17</sup> ces alcools sont obtenus purs par distillation; **5a** E<sub>10-2</sub> = 89°; **5b** E<sub>10-5</sub> = 145°; **5c** E<sub>10-2</sub> = 115°; **5d** E<sub>10-2</sub> = 110°; **5e** E<sub>10-2</sub> = 115°; **5f** E<sub>10-2</sub> = 125°.

Leurs spectres IR présentent tous les bandes caractéristiques suivantes:  $\nu_{OH}$  3390;  $\nu_{C-H}$  3290;  $\nu_{R-C=C-R}$  2240;  $\nu_{R-C=C-H}$  2120. Les spectres RMN de ces différents composés vérifient leurs structures; à titre d'exemple, ceux de **5d** et **5e** sont décrits: **5d**: 5.1 s (1H); 4.4 t (1H) J = 6; M entre 3.3 et 4.0 (2H); 2.4 dxd (2H) J = 2 et 6; 1.9 t (1H) J = 2; M entre 1.3 et 2.0 (6H); 1.4 s (3H); 0.93 t (3H) J = 7. **5e**: 5.1 s (1H); 4.4 d (1H) J = 6; M entre 3.3 et 4.0 (2H); 2.5 m (1H); 2.0 d (1H) J = 2; M entre 1.4 et 2.0 (6H); 1.4 s (3H); 1.3 d (3H) J = 7; 0.95 t (3H) J = 7.

#### Préparation des alcools 6

Préparés par réduction des alcools 5 par LiAlH<sub>4</sub> dans l'éther selon le mode opératoire décrit par Landor *et al.*<sup>5</sup> Les spectres infrarouges de ces alcools (purifiés par rectification sous vide) présentent les bandes caractéristiques suivantes vers 3400, 3290, 2120, 1960, 1100 pour les alcools tertiaires et 1020 pour les secondaires. **6a** E<sub>10-2</sub> = 46°. Analyse C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O: Calc. C, 79.36; H, 8.88; Tr. C, 79.45; H, 8.94%. RMN: m entre 5.1 et 5.4 (2H); 2.4 d (2H) J = 2; 1.95 t (1H) J = 2; 1.7 dxd (3H) J = 6 et 3; 1.35 s (3H). **6b** E<sub>10-4</sub> = 84°. RMN: m entre 5.1 et 5.5 (2H); 2.35 d (2H) J = 2; 1.95 t (1H) J = 2; M entre 1.9 et 2.1 (2H); M entre 1.3 et 1.5 (15H); 0.95 t (3H) J = 7. Masse: *m/e* 234 (2%), 219 (100%). **6c** E<sub>10-2</sub> = 50°. RMN: 5.25 sex. (1H) J = 3; 2.4 d (2H) J = 2; 1.95 t (1H) J = 2; M entre 1.9 et 2.1 (2H); 1.68 d (3H) J = 3; 1.3 s (3H); 0.97 t (3H) J = 7. **6d** E<sub>10-2</sub> = 55°. RMN: m entre 5.0 et 5.3 (1H); 4.15 q (1H) J = 6; 2.3 dxd (2H) J = 6 et 2; 1.97 t (1H) J = 2; M entre 1.9 et 2.15 (2H); 1.70 d (3H) J = 3; 0.98 t (3H) J = 7. Masse: *m/e* 150 (1%), 135 (100%). **6e** E<sub>10-2</sub> = 62°. Analyse C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O: Calc. C, 80.42; H, 9.82; O, 9.74; Tr. C, 80.59; H, 9.96; O, 9.57%. RMN: m entre 5.1 et 5.4 (1H); 4.05 t (1H) J = 6; M entre 2.3 et 2.7 (1H); M entre 1.95 et 2.15 (3H); 1.7 d (3H) J = 3; 1.20 d (3H) J = 7; 1.0 t (3H) J = 7. Masse: *m/e* 164 (1%), 163 (10%), 111 (100%). **6f** E<sub>10-2</sub> = 60°. Analyse C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O: Calc. C, 80.82; H, 10.20; Tr. C, 80.73; H, 10.29%. RMN: 5.25, sex. (1H) J = 3; M entre 2.3 et 2.7 (1H); 2.0, d (1H) J = 2; entre 1.8 et 2.2 (2H); 1.75 d (3H) J = 3; 1.33 s (3H); 1.25 d (3H) J = 7; 1.0 t (3H) J = 7. Masse: *m/e* 178 (2%), 177 (10%), 125 (100%).

#### Obtention des vinylallénènes 1

A une solution refroidie à 0° de 0.01 m d'alcool dans 25 ml d'éther anhydre et 2 g de triéthylamine, on additionne 0.014 m de chlorure de mésyle (ou de chlorure de tosyle pour les alcools secondaires). On laisse sous agitation jusqu'à disparition totale de l'alcool (IR), puis on ajoute en plusieurs fois 7 g de potasse pulvérisée à vitesse telle que la température du milieu réactionnel se maintienne aux environs de 0°. Après retour à température ambiante, on maintient sous agitation pendant 4 h. On hydrolyse par addition d'eau à 0° jusqu'à dissolution des précipités. Après les traitements habituels, les allénénynes sont obtenus purs par chromatographie sur colonne de silice (éluant: éther de pétrole).

**1a** IR: 3295, 2095, 1940, 1595, 850. RMN: m entre 5.2 et 5.6 (2H); 2 m centrés à 5.85 et 6.5 (1H) (correspondant aux isomères Z et E); 3.03 d (1H) J = 2; 2 s à 1.8 et 1.85 (3H); 1.75 dxd (3H) J = 3 et 6. UV:  $\lambda_{max}$  262 nm (17,500). **1b** IR: 3300, 2095, 1940, 1595, 855. RMN: 2 M centrés à 5.85 et 6.5 (1H) (correspondant aux isomères Z et E); m entre 5.15 et 5.6 (2H); 3.0 d (1H) J = 2; M entre 1.9 et 2.2 (2H); 2 s à 1.8 et 1.85 (3H); M entre 1.1 et 1.6 (12H); 0.85 t (3H) J = 7. UV:  $\lambda_{max}$  262 nm (19,600). **1c** IR: 3300, 2090, 1950, 1595. RMN: 2 m centrés à 5.82 et 6.45 (1H) (correspondant aux isomères Z et E); M entre 5.1 et 5.35 (1H); 2.98 d (1H) J = 2.5; 2.00 qxd (2H) J = 3 et 7; 2 s à 1.8 et 1.85 (3H); 1.73 d (3H) J = 3; 0.98 t (3H) J = 7. UV:  $\lambda_{max}$  262 nm (23,000). **1d** IR: 3290, 3030, 2095, 1940, 1600, 965, 750. RMN: m entre 5.2 et

6.2 (3H) (signaux difficilement interprétables à cause de la présence des deux isomères Z et E); 2 d à 2.85 et 3.10 (1H) (isomères Z et E) J = 2; 1.98 qxd (2H) J = 7 et 3; 1.75 d (3H) J = 3; 1.0 t (3H) J = 7. UV:  $\lambda_{max}$  261 nm (20,800). **1e** IR: 3290, 2090, 1935, 1600. RMN: m entre 5.9 et 6.2 (2H); 2 s à 2.75 et 3.15 (1H) (correspondant aux deux isomères Z et E); 2.0 qxd (2H) J = 7 et 3; 2 s à 1.90 et 1.95 (3H); 1.75 d (3H) J = 3; 1.00 t (3H) J = 7. UV:  $\lambda_{max}$  263 nm (22,000). **1f** IR: 3290, 2090, 1940, 1595. RMN: 2 sex. à 6.1 et 6.6 (1H) J = 3 (correspondant aux isomères Z et E); 2 s à 3.05 et 3.10 (1H); 1.98 qxd (2H) J = 7 et 3; 1.90 s (6H); 1.75 d (3H) J = 3; 1.03 t (3H) J = 7. UV:  $\lambda_{max}$  262 nm (22,000).

Les mésylates d'énois 7 obtenus dans certaines réactions ont été purifiés par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange de 25% d'éther dans l'éther de pétrole comme éluant. Ils possèdent tous dans leur spectre infrarouge les bandes  $\nu_{C-H}$  à 3290,  $\nu_{C=C}$  à 2120 (non conjuguée) et les bandes caractéristiques du groupement mésyle, très intenses, à 1365 et 1180. A titre d'exemple, le spectre RMN de **7a** est décrit: M entre 5.3 et 6 (2H); 3.10 s (3H); 3.05 d (2H) J = 2; 1.85 d (3H) J = 3; 1.70 d (3H) J = 6; 2.10 t (1H) J = 2.

#### Epoxydation des allénénynes 1

A 0.01 m d'allénényne dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, on ajoute 20 ml d'une solution aqueuse de bicarbonate de sodium 0.5 M. Au mélange agité vigoureusement et maintenu à 0°, on additionne par petites portions 0.01 mole de peracide; on laisse 24 h sous agitation à 0°, puis on décante, on lave la phase organique avec une solution aqueuse de soude à 5%. On rince à l'eau jusqu'à neutralité et on sèche sur MgSO<sub>4</sub>. Les cyclopenténones sont isolées par chromatographie sur colonne de silice (éluant: éther sulfurique-éther de pétrole 10/90). **2a** IR: 3280, 2120, 1700, 1630. RMN: 5.8s (1H); 3.10 m (1H); 2.85 m (1H); 2.15 s (3H); 2.10 d (1H) J = 2; 1.2 d (3H) J = 7. **2b** IR: 3285, 2120, 1700, 1630. RMN: 5.85 q (1H) J = 1.5; 3.15 m (1H); 2.8 m (1H); 2.18 d (3H) J = 1.5; 2.10 d (1H) J = 2; M entre 1.2 et 1.8 (14H); 0.85 t (3H) J = 7. **2c** IR: 3280, 2120, 1700, 1630. RMN: 5.89 q (1H) J = 1.5; 3.35 s élargi (1H); 2.20 d (1H) J = 2; 2.16 d (3H) J = 1.5; 2q à 1.46 et 1.50 (2H) J = 7; 1.05 s (3H); 0.80 t (3H) J = 7.

On isole ensuite dans tous les cas les cétobenzoates (éluant: éther sulfurique-éther de pétrole 20/80). En infrarouge, ils présentent tous des bandes caractéristiques vers 3290, 3100-3080, 2100, 1730, 1605 et 1530. En RMN, les déplacements chimiques et les interprétations vérifient les structures proposées, mais la présence des trois isomères **8**, **9** et **10** rend les spectres ininterprétables. A titre d'exemple, celui de la série **c** est décrit: 8.25 s (4H), m entre 2.8 et 0.8 (15H).

#### Isomérisation en milieu basique de 2

Une solution de 0.005 m de **2** dans 25 ml d'éther est agitée pendant 24 h à température ambiante avec une solution aqueuse de carbonate de sodium (10%). Après traitements habituels, on isole les vinylidène-4 cyclopentène-2 ones-1 **11**. Elles sont trop fragiles pour être purifiées; cependant les caractéristiques spectrales des produits bruts sont en accord avec les structures proposées. **11a** IR: 3050, 1940, 1700, 1590, 860. RMN: 5.86 q (1H) J = 2; 5.25 s (2H); 2.83 q (1H) J = 7; 2.10 d (3H) J = 2; 1.18 d (3H) J = 7. UV:  $\lambda_{max}$  268 nm (10,500). **11b** IR: 3050, 1945, 1700, 1590, 865. RMN: 5.85 q (1H) J = 2; 5.25 s (2H); 2.85 t (1H) J = 7; 2.12 d (3H) J = 2; M entre 1.3 et 1.8 (14H); 0.87 t (3H) J = 7. UV:  $\lambda_{max}$  268 nm (9,500). **11c** IR: 3050, 1940, 1695, 1590, 860. RMN: 5.82 q (1H) J = 2; 5.30 s (2H); 2.10 d (3H) J = 2; 1.47 q (2H) J = 7; 1.00 s (3H); 0.66 t (3H) J = 7. UV:  $\lambda_{max}$  267 nm (10,000).

#### REFERENCES

- J. Grimaldi et M. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 957 (1971).
- M. L. Roumestant, M. Malacria, J. Gore, J. Grimaldi et M. Bertrand, *Synthesis* 755 (1976).
- M. L. Roumestant et M. Malacria, *Tetrahedron sous presse*.
- J. P. Dulcere, M. L. Roumestant et J. Gore, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1119 (1974).
- J. S. Cowie, P. Landor et S. R. Landor, *J. Chem. Soc.* 720 (1973).

- <sup>6</sup>V. I. Stenberg, G. F. Vesley et D. Kubik, *J. Org. Chem.* **36**, 2550 (1971).
- <sup>7</sup>J. L. Ripoll, *J.C.S. Chem. Comm.* 235 (1976).
- <sup>8</sup>C. Alexandre et F. Rouessac, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1837 (1971).
- <sup>9</sup>L. A. Paquette, W. P. Melaga et J. D. Kramer, *Tetrahedron Letters* 4033 (1976).
- <sup>10</sup>G. Buchi, N. D. MacLeod et J. Padilla, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4438 (1964).
- <sup>11</sup>L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, p. 132. Elsevier, Amsterdam (1971).
- <sup>12a</sup>M. Hanack, T. Dehesch, K. Hummel et A. Nierth, *Org. Syn.* **54**, 84 (1974); <sup>b</sup>R. K. Crossland, W. E. Wells et V. J. Shiner Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4217 (1971); <sup>c</sup>Tah Mun Su, W. F. Sliwinski et P. v. R. Schleyer, *Ibid.* **91**, 5386 (1969).
- <sup>13</sup>W. K. Anderson et T. Veysoglu, *J. Org. Chem.* **38**, 2267 (1973).
- <sup>14</sup>J. Grimaldi et M. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 947 (1971).
- <sup>15</sup>A. J. Fatiadi, *Synthesis* 65 (1976).
- <sup>16</sup>Réf. 11, p. 159.
- <sup>17</sup>M. Gaudemar, *Ann. Chim.* 161 (1956).