

A2

**DEMANDE
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

⑫

N° 81 12300

Se référant : au brevet d'invention n° 81 04600 du 9 mars 1981.

⑤4

Procédé de préparation de composés carbonyle δ -éthyléniques.

⑤1

Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 C 49/203; B 01 J 23/04, 23/06;
C 07 C 45/51, 49/647.

②2

Date de dépôt..... 23 juin 1981.

③3 ③2 ③1

Priorité revendiquée :

④1

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 51 du 24-12-1982.

⑦1

Déposant : RHONE-POULENC INDUSTRIES, société anonyme, résidant en France.

⑦2

Invention de : Norbert Bluthé, Jacques Gore et Max Malacria.

⑦3

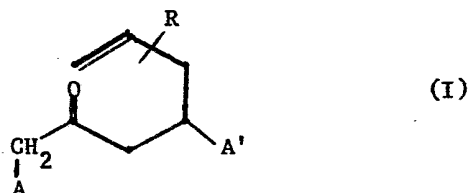
Titulaire : RHONE-POULENC SANTE, résidant en France.

⑦4

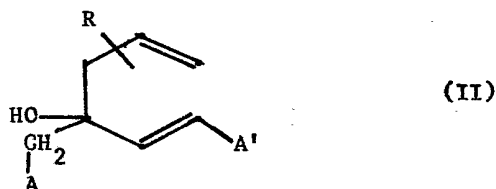
Mandataire :

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

Dans le brevet principal a été décrit un procédé de préparation de composés carbonylés δ -éthyléniques de formule générale :



dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un ou plusieurs radicaux hydrocarbonés, A et A' représentent chacun un atome d'hydrogène ou forment ensemble un radical éthylène, par transposition d'un alcool diéthylénique de formule générale :



dans laquelle R, A et A' sont définis comme précédemment, à une température comprise entre -5 et 30°C en présence d'une quantité pratiquement stoechiométrique d'un sel mercurique.

Il a maintenant été trouvé, et c'est ce qui fait l'objet de la présente addition, que la transposition d'oxy-Cope pouvait être avantageusement réalisée en opérant avec des quantités catalytiques de sel mercurique en présence d'une quantité pratiquement stoechiométrique d'un sel de lithium à une température comprise entre -40°C et la température de reflux du mélange réactionnel et de préférence entre -5 et 30°C.

Selon la présente addition, la transposition est réalisée de préférence en présence de trifluoroacétate mercurique qui présente l'avantage d'être soluble dans des solvants organiques tels que le chlorure de méthylène ou le benzène.

Le sel mercurique est généralement utilisé à raison de 0,01 à 0,3 mole par mole d'alcool diéthylnique de formule (II) mis en oeuvre. De préférence un rapport molaire voisin de 0,2 convient particulièrement bien.

- 5 Les sels de lithium qui permettent d'obtenir les meilleurs résultats sont choisis parmi le trifluoroacétate ou le trifluorométhanesulfonate. Généralement, le sel de lithium est utilisé à raison de 1 mole environ par mole d'alcool diéthylnique de formule (II).

La réaction est généralement complète après 1 à 30 heures à
10 une température comprise entre -5 et 30°C.

- La cétone δ -éthylénique de formule générale (I) est généralement isolée après traitement du mélange réactionnel par une solution aqueuse basique, telle qu'une solution saturée de bicarbonate de sodium. Le sel mercurique utilisé comme catalyseur peut être éventuellement
15 régénéré et mis en oeuvre pour la réalisation ultérieure de transposition d'oxy-Cope.

Il est possible également de traiter le mélange réactionnel par un agent réducteur en milieu basique tel que le borohydrure de sodium dans une solution aqueuse de soude.

- 20 La cétone δ -éthylénique de formule générale (I) peut être purifiée par application de méthodes physiques telles que la distillation ou la chromatographie.

Les exemples suivants, donnés à titre non limitatif, montrent comment l'invention peut être mise en pratique.

25 EXEMPLE 1 -

- On maintient à une température voisine de 20°C sous atmosphère inerte un mélange de 0,630 g [$5 \cdot 10^{-3}$ mole] de diméthyl-3,5 hétéradiène-1,5 ol-3, de 0,600 g [$5 \cdot 10^{-3}$ mole] de trifluoroacétate de lithium et de 0,427 g [10^{-3} mole] de trifluoroacétate mercurique dans 70 cm³ de chlorure de méthylène fraîchement distillé. Après 5 heures de réaction, le mélange réactionnel
30 est lavé par 3 fois 25 cm³ d'une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium. Après séchage de la phase organique sur sulfate de magnésium, le solvant est évaporé sous pression réduite (20 mm de mercure ; 2,7 kPa).

On obtient ainsi, avec un rendement de 90 %, 0,567 g de méthyl-6 heptène-6 one-2 dont les caractéristiques sont les suivantes :

- P.E. 101,3 kPa = 142-144°C
- spectre infra-rouge à partir d'un film liquide : bandes
- 5 caractéristiques à 3070, 1720, 1650 et 890 cm^{-1}
- spectre de RMN (CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz) : 1,65 (s, 3H) ; 1,7 à 2,0 (mt, 4H) ; 2,10 (s, 3H) ; 2,30 (t, J = 7, 3H) et 4,65 (s, élargi, 2H).

Les caractéristiques de ce produit sont en accord avec celles
 10 qui ont été décrites par Viola et coll., J. Amer. Chem. Soc., 89, 3462 (1967).

EXEMPLE 2 -

On opère dans les conditions de l'exemple 1, mais à partir de 0,126 g [10^{-3} mole] de diméthyl-3,4 hexadiène-1,5 ol-3, de 0,120 g [10^{-3} mole]
 15 de trifluoroacétate de lithium et de 0,120 g [$0,28 \cdot 10^{-3}$ mole] de trifluoroacétate mercurique dans 7,5 cm^3 de chlorure de méthylène. Après 24 heures de réaction, on obtient, avec un rendement de 35 %, 0,044 g d'octène-6 one-2 dont les caractéristiques sont les suivantes :

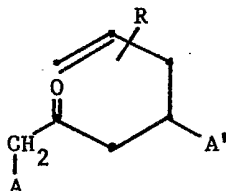
- spectre infra-rouge à partir d'un film liquide : bandes
- 20 caractéristiques à 3020, 1720 et 970 cm^{-1}
- spectre RMN [CDCl_3 , δ en ppm, J en Hz] 1,65 (dd, J = 5 et 2, 3H) ; 1,7 à 2,0 (mt, 4H) ; 2,1 (s, 3H) ; 2,35 (t, J = 7, 2H) ; 5,25 - 5,50 (mt, 2H).

EXEMPLE 3 -

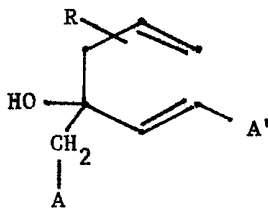
On opère dans les conditions de l'exemple 1 mais à partir de 0,126 g [10^{-3} mole] de diméthyl-3,4 hexadiène-1,5 ol-3, de 0,160 g [10^{-3} mole]
 25 mole] de trifluorométhanesulfonate de lithium et de 0,100 g [$0,23 \cdot 10^{-3}$ mole] de trifluoroacétate mercurique dans 10 cm^3 de chlorure de méthylène. Après 3 heures de réaction, on obtient avec un rendement de 52 %, 0,065 g
 30 d'octène-6 one-2 dont les caractéristiques sont identiques à celles du produit décrit dans l'exemple 2.

REVENDICATION

1. Procédé de préparation de composés carbonylés δ -éthyléniques de formule générale :

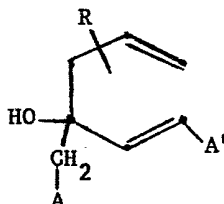


dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un ou plusieurs radicaux hydrocarbonés, A et A' représentent chacun un atome d'hydrogène ou forment ensemble un radical éthylène, par transposition d'un alcool diéthylénique de formule générale :



- dans laquelle R, A et A' sont définis comme précédemment, caractérisé en ce que l'on effectue la transposition à une température comprise entre -40 et 50°C en présence d'une quantité catalytique de sel mercurique et d'une quantité stoechiométrique d'un sel de lithium et isole le produit obtenu, éventuellement après traitement du mélange réactionnel par une solution aqueuse basique ou par un agent réducteur en milieu basique.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le sel mercurique est utilisé à raison de 0,01 à 0,3 mole par mole d'alcool diéthylénique mis en oeuvre.
3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le sel mercurique est le trifluoroacétate.

4. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le sel de lithium est le trifluoroacétate ou le trifluorométhanesulfonate.
5. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on met en oeuvre un alcool diéthylénique de formule générale :



dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle contenant 1 à 20 atomes de carbone, alcényle ou alcynyle contenant 2 à 20 atomes de carbone et A et A' représentent chacun un atome d'hydrogène ou forment ensemble un radical éthylène.