

α -ALCOYLATION D'ALLYL-THIOETHERS: COUPLAGE QUEUE-A-QUEUE D'UNITES ISOPRENIQUES

J.F. BIELLMANN et J.B. DUCEP

Laboratoire associé au C.N.R.S.

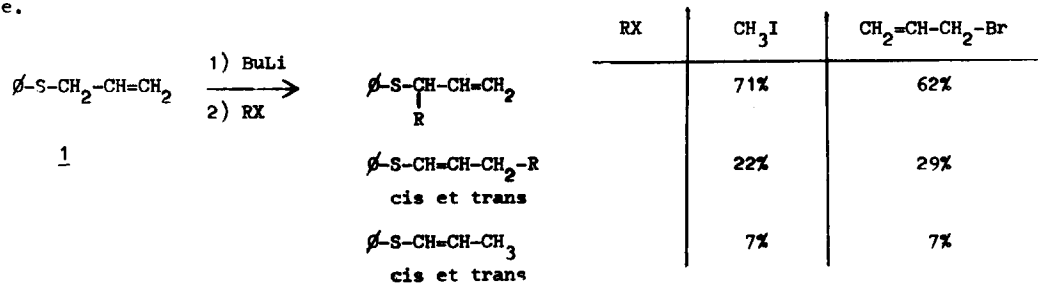
Institut de Chimie, 1 rue Blaise Pascal, 67-Strasbourg, France.

(Received in France 27 September 1968; received in UK for publication 7 October 1968)

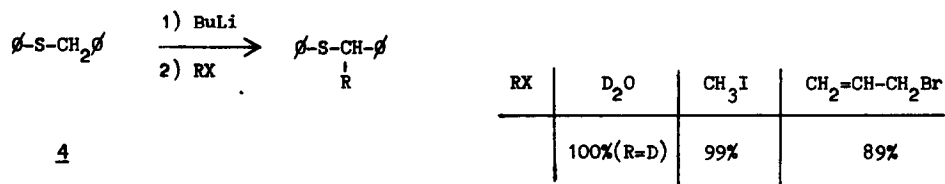
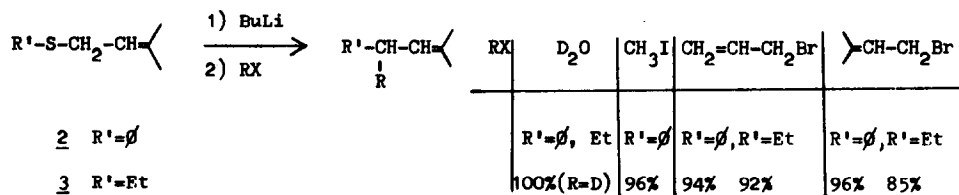
La présence d'orbitales vacantes sur le soufre conduit à la stabilisation d'une charge négative sur le carbone voisin (1). Ainsi, une expérience décrite par Normant et Cuvigny (2) suggère que l'alcoylation d'un carbanion stabilisé d'un côté par un atome de soufre et de l'autre par une double liaison pourrait constituer une méthode fort utile pour la synthèse de molécules telles que le squalène par couplage de deux unités en C₁₅.

Les thioéthers allyliques et benzyliques 1, 2, 3 et 4, traités à -30° dans du THF par du butyllithium en présence de DABCO*(3) donnent une coloration jaune orangée. Après réaction avec l'eau lourde ou un halogénure d'alcoyle, on isole avec un bon rendement le produit mono-deutérié ou monoalcoylé. Le rendement en produit alcoylé en α de l'atome de soufre est élevé dans le cas du radical isopentényle 2 et 3. Dans ce cas, nous n'avons pas pu détecter de produit alcoylé en γ , par contre, avec le phényl-allyl-thioéther 1, à côté de produit alcoylé en α , on isole un produit alcoylé en γ . L'éthyl -isopentényl-thioéther 3 est uniquement deutérié ou alcoylé sur la partie isopentényle; nous n'avons pas pu détecter de trace de réaction sur le radical éthyle.

Cette méthode de couplage, qui ne prétend pas être un modèle de couplage enzymatique du pyrophosphate de farnésyle, présente par rapport à celles publiées récemment, les avantages suivants: le rendement en produit croisé est forcément très élevé et non pas statistique comme c'est le cas des méthodes (4a,b), elle ne nécessite pas lors du couplage la présence de deux unités allyliques comme pour (4b) et vraisemblablement pour (4c), et enfin elle est de mise en oeuvre facile. La méthode décrite ici devrait se prêter fort bien à la synthèse de produits à enchaînements isopréniques, tels que le squalène et ses analogues, moyennant l'hydrogénolyse de la liaison C-S (p.ex. selon la technique de (4c)). Nous comptons explorer cette voie synthétique.



* Diaza-1,4 bicyclo[2:2:2]octane



BIBLIOGRAPHIE

- (1) D.S. TARBELL et M.A. MAC CALL, J. Amer. chem. Soc., 74, 48 (1952); pour la stabilisation d'un carbanion par plusieurs atomes de soufre: E.J. COREY et D. SEEBACH, Ang. Chem., 77, 1134 (1965) et réf. citées; D. SEEBACH, D. STEINMULLER et F. DEMUTH, Ang. Chem., 80, 618 (1968).
- (2) H. NORMANT et T. CUVIGNY, Bull. Soc. chim., 1965, 1881.
- (3) G.G. EBERHARDT et W.A. BUTTE, J. Org. chem., 29, 2928 (1964).
- (4)a. K.B. SHARPLESS, R.P. HANZLIK et E.E. VAN TAMELEN, J. Amer. chem. Soc., 90, 209 (1968);
 b. E.J. COREY et M.F. SEMMELHACK, J. Amer. chem. Soc., 89, 2755 (1967); E.J. COREY, M.F. SEMMELHACK et L.S. HEGEDUS, J. Amer. chem. Soc., 90, 3416 (1968).
 c. J.E. BALDWIN, R.E. HACKLER et D.P. KELLY, J. Amer. chem. Soc., 90, 4758 (1968) et publ. précédentes; W. KIRMSE et M. KAPPS, Chem. Ber., 101, 1004 (1968); R.B. BATES et D. FELD, Tet. Let., 417 (1968); G.M. BLACKBURN, W.D. OLLIS, J.D. PACKETT, C. SMITH et I.O. SUTHERLAND, Chem. Comm., 186 (1968).