

EXTENSION DE LA REACTION DE WITTIG : CONDENSATION "D'YLURES ENOLATES"
SUR LES CETONES

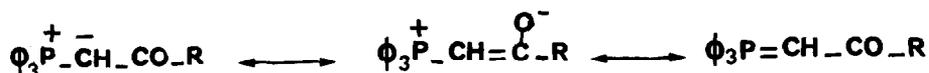
Colette BROQUET et Michel SIMALTY

CNRS - Groupe de Recherches n° 12, 2 rue H. Dunant, 94 - Thiais, France

(Received in France 28 January 1972; received in UK for publication 2 February 1972)

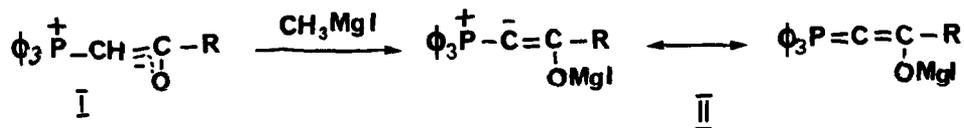
En étudiant la réaction de Wittig, de nombreux auteurs (1, 2, 3) ont montré que les méthylènéphosphoranes à caractère bêtaïnique, et en particulier les acylméthylènetriphénylphosphoranes (I), réagissent lentement avec les aldéhydes et sont inertes vis à vis des carbonyles cétoniques (1b, 2).

On explique cette faible réactivité par une délocalisation de la charge négative qui diminue le caractère d'ylure de ces composés :

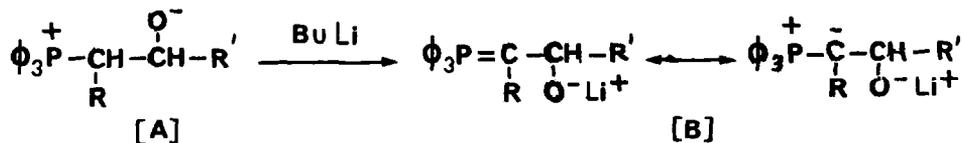


Ces ylures stabilisés possèdent cependant un H mobile mis en évidence par l'action des organométalliques (4). En effet, CH_3MgI réagit sur ces composés en donnant lieu à un dégagement quantitatif de CH_4 .

Nous pouvons, dans ce cas, envisager la formation d'un "ylure énolate" (II) :



On peut rapprocher cet intermédiaire des ylures β -oxydophosphonium (B) obtenus par COREY (5) et SCHLOSSER (6) à partir d'une bêtaïne (A) :



(B) est susceptible de réagir sur un électrophile, qui peut être une fonction carbonylée, pour conduire à des composés éthyléniques trisubstitués.

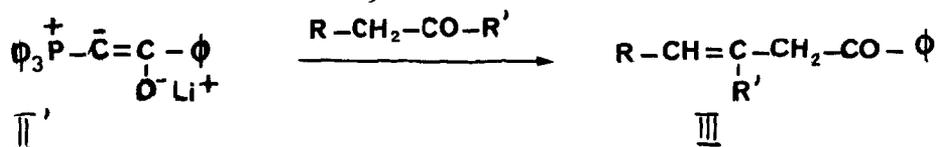
Nous avons alors pensé que "l'ylure énoate" (II) était également susceptible de se condenser sur les cétones; son caractère carbanionique étant forcément plus marqué que dans (I).

L'action de CH_3MgI ou de $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ sur le benzoyleméthylènetriphénylphosphorane (I, $\text{R} = \emptyset$) donne un dégagement quantitatif de carbure correspondant. Cependant, l'insolubilité de l'ylure énoate formé (II), dans les solvants usuels, ne permet pas de réaction ultérieure. L'ylure de départ est régénéré à l'hydrolyse.

Une autre formation "d'ylure énoate" a dû être envisagée. H. NORMANT et ses collaborateurs (7) ont montré que les solutions métallées de HMPT permettent la formation de carbanions même dans le cas d'acides très faibles comme le toluène.

Le benzoyleméthylènetriphénylphosphorane (I) soumis à l'action de HMPT-Li, dans le benzène, a conduit à un ylure énoate de lithium (II'), soluble dans le milieu, qui s'est révélé réactif vis à vis des cétones aliphatiques (*). La condensation a été effectuée par un reflux prolongé dans le benzène.

Mais alors que le phosphorane correspondant (I) dans la réaction de Wittig sur les aldéhydes, conduit généralement aux cétones α, β -éthyléniques, nous avons chaque fois obtenu la cétone β, γ -éthylénique correspondante (III) accompagnée de $\emptyset_3\text{P}=\text{O}$.



Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

cétone de départ	R	III	R'	Eb	n_D	D.N.P.	Rdt %
Pentanone-3	CH_3		C_2H_5	$135^\circ/10$	1,532	134°	30 (8)
Heptanone-4	C_2H_5		C_3H_7	$146^\circ/15$	1,521	144°	52
Cyclohexanone	Δ_1 -cyclohexényl			$120^\circ/0,8$	1,558	168°	32 (8)
tBu-4 cyclohexanone	Δ_1 , tBu-4,			$140^\circ/0,2$	1,528	182°	30
	cyclohexényl)						

(*) La même réaction est actuellement appliquée aux cétones aromatiques.

La structure de ces différents composés a été vérifiée :

Les spectres I.R. ont tous une forte bande $\nu_{C=O}$ 1685 cm^{-1} ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{Ø}$)

Ils absorbent en U.V. vers 240 nm comme l'acétophénone

Les spectres R.M.N. montrent la présence du méthylène δ 3,6 ppm
(2 H, multiplet), le proton vinylique résonnant à δ 5,4 ppm.

Cette réaction fournit le composé le moins stable. En effet, la propyl-3 phényl-1 penten-3 one-1 (R = C_2H_5 , R' = C_3H_7) traitée à 25° par une solution de méthylate de sodium dans le méthanol (0,45 N) s'isomérisé en partie en cétone α,β -éthylénique.

L'équilibre est rapidement atteint et le mélange des 2 cétones est dans le rapport $\alpha\text{-}\beta/\beta\text{-}\gamma = 70/30$.

La cétone $\alpha\text{-}\beta$ éthylénique présente alors les caractéristiques suivantes :

I.R. $\nu_{C=O}$ 1660 cm^{-1}

U.V. λ 260 nm

L'étude de cette réaction se poursuit.

Nous remercions Melle B. TCHOUBAR pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et pour les discussions fructueuses que nous avons eu avec elle.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) a) F. RAMIREZ et S. LEVY, J.amer.chem.Soc., 79, 67, (1957)
- b) F. RAMIREZ et S. DERSHOWITZ, J.Org.Chem., 22, 41, (1957).
- (2) S. TRIPPET et D.M. WALKER, J.Chem.Soc., 1961, 1266.
- (3) M. SIMALTY-SIEMIATYCKI, J. CARRETTO et F. MALBEC, Bull.Soc.chim.Fr., 1962, p. 125.
- (4) A.W. DOMBROWSKI et W.N. LISTMAN, Zh.Ob.Khim., 37, 2273, (1967).
- (5) E.J. COREY et H. YAMAMOTO, J.amer.chem.Soc., 92, 226, (1970).
- (6) M. SCHLOSSER et D. COFFINET, Synthésis, 1971, p. 380.
- (7) H. NORMANT, T. CUVIGNY, J. NORMANT et B. ANGELO, Bull.Soc.chim.Fr., 1965, p. 3446.
- (8) M. FARROW et G. KON, J.Chem.Soc., 1926, p. 2128.