

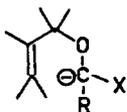
NOUVELLE PREPARATION ET TRANSPOSITION D'YLURES DE PHENYLTHIOMETHYL-AMMONIUM ET SULFONIUM  $\beta, \gamma$ -INSATURÉS. FIXATION SÉLECTIVE D'UN GROUPE FORMYLE MASQUÉ.

S. Julia, C. Huynh et D. Michelot

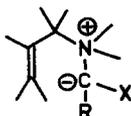
Laboratoire de Synthèse des Produits Naturels\*, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre et Marie Curie, 75- Paris 5ème, France.

(Received in France 19 July 1972; received in UK for publication 24 July 1972)

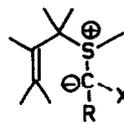
Dans le cadre d'un programme de recherches<sup>1)</sup>, nous avons commencé l'étude de carbanions d'éthers I<sup>2)</sup>, d'ylures d'ammonium II<sup>3)</sup> et d'ylures de sulfonium III  $\beta, \gamma$ -insaturés et portant un groupe fonctionnel X, capables de conduire par transposition avec ou sans élimination du groupe X à des composés carbonylés ou à leur forme masquée.



I



II



III

Ainsi, des sels de phénylthiométhyl-diméthyl-ammonium  $\beta, \gamma$ -insaturés traités par une base ont conduit par transposition des ylures (II R=H, X=S-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) à des amino-thiocétals facilement hydrolysés en aldéhydes<sup>3)</sup>.

La présente communication porte sur un autre procédé de préparation des ylures II (R=H, X=S-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) et III (R=H, X=S-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

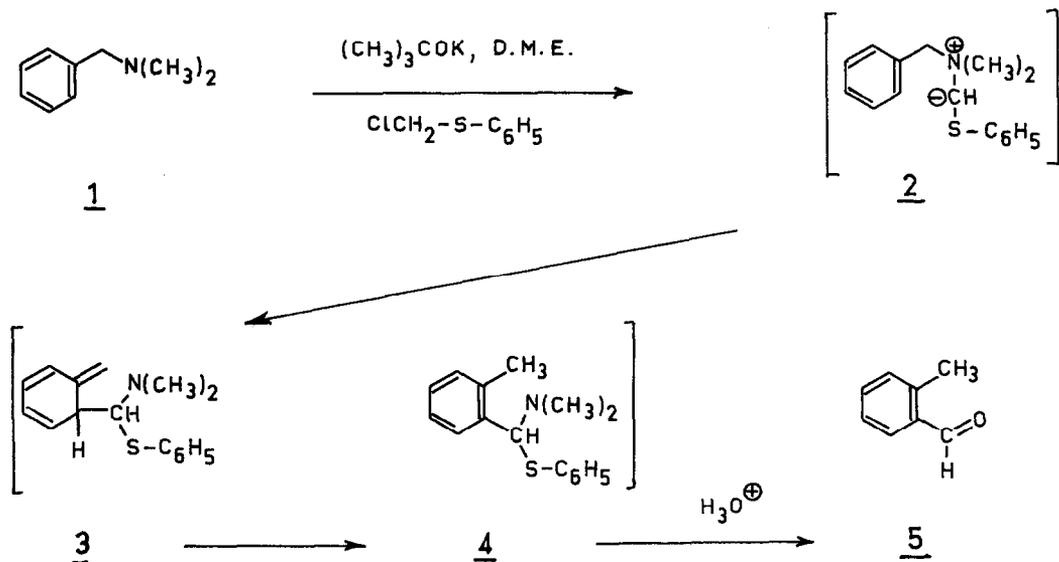
En ce qui concerne les amines tertiaires benzyliques ou allyliques, on avait déjà étudié leurs réactions avec certains carbènes et carbénoïdes<sup>4)</sup>. Il paraissait donc possible par action de la benzyldiméthylamine sur le phénylthiocarbène<sup>5)</sup> de préparer in situ l'ylure d'ammonium 2 et de comparer son évolution avec celle que nous avons déjà observée à partir des sels d'ammonium traités par une base<sup>3)</sup>.

Le traitement d'un mélange de benzyldiméthylamine (1 mole) et de tertio-butylate de potassium (2 moles) dans le diméthoxy-1,2 éthane par le sulfure de chlorométhyle et de phényle (2 moles) à -10°C puis à température ordinaire a donné, après hydrolyse acide, 74% d'ortho-tolualdéhyde 2, à côté de bisphénylthiométhane (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-S)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (51 %) <sup>\*\*\*</sup>, de petites quantités de disulfure (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S)<sub>2</sub>

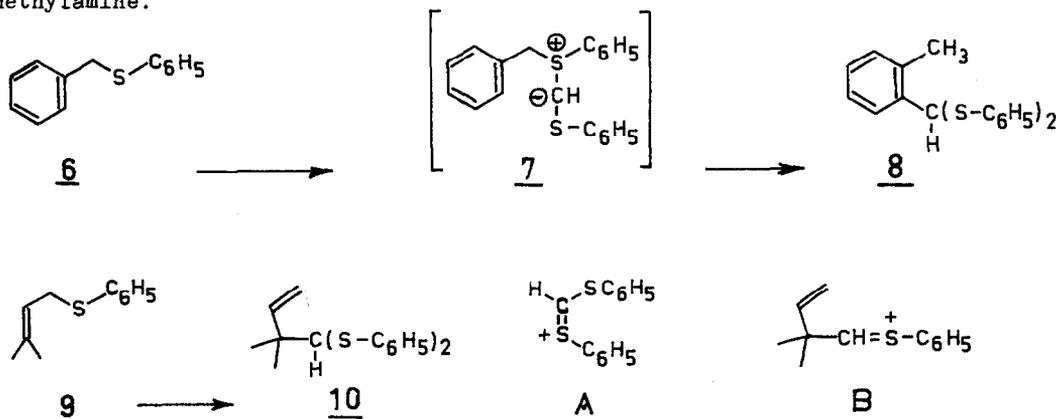
\*Equipe de Recherche du C.N.R.S.

<sup>\*\*\*</sup> Les rendements de 2 et de (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-S)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> ont été déterminés par rapport à 1 et au sulfure de chlorométhyle et de phényle respectivement.

et de phénylthio- t. butyloxy-méthane  $C_6H_5-S-CH_2-O-C(CH_3)_3$ <sup>6)</sup>. L'ylure d'ammonium 2 formé in situ a ainsi évolué de la même manière (2 → 3 → 4) que celui préparé par l'autre voie<sup>3)</sup>.



Le résultat précédent nous a conduit à étudier la réaction analogue du phénylthiocarbène avec des sulfures  $\beta, \delta$ -insaturés<sup>7)</sup>. En faisant agir le sulfure de chlorométhyle et de phényle (1,5 mole) sur un mélange de sulfure de phényle et de benzyle 6 (1 mole) et de t-butylate de potassium (2 moles) dans le tétrahydrofurane à  $-10^\circ C$ , on obtient 70% de diphénylthioacétal 8 \*,<sup>6)</sup>. Les produits secondaires sont les mêmes que ceux obtenus ci-dessus à partir de la benzyldiméthylamine.



\*identique (R.M.N.) à un échantillon préparé par une autre voie classique.

La même opération sur le sulfure de phényle et de méthyl-3 butèn-2 yle 9 a donné 80% de diphénylthioacétal 10 bien caractérisé par son spectre de R.M.N.  $\delta_{\text{TMS}}^{\text{CCl}_4}$ : 1,27 (6H, s) ; 4,13 (1H, s) ; 4,99 (1H, d. de d.,  $J_{\text{gem}} = 1,5$  et  $J_{\text{cis}} = 10$ ) ; 5,05 (1H, d. de d.,  $J_{\text{gem}} = 1,5$  et  $J_{\text{trans}} = 17,5$ ) ; 6,03 (1H, d. de d.,  $J_{\text{cis}} = 10$  et  $J_{\text{trans}} = 17,5$ ) et son spectre de masse\*.

Il est ainsi possible de réaliser les transformations 6  $\rightarrow$  8 et 9  $\rightarrow$  10 en une seule étape. Ce travail étant en cours, une publication<sup>8)</sup> a porté sur la préparation de sels de méthylthiométhyl sulfonium benzylique et allylique et a en particulier annoncé l'intérêt d'une étude du comportement en milieu basique de ces sels pour ainsi produire en deux étapes la migration d'un groupe formyle masqué. Par ailleurs, un réarrangement analogue vient d'être signalé pour obtenir un dithio-ester homoallylique<sup>9)</sup>.

## REFERENCES

1. Contrat D.G.R.S.T. n° 7173151 du 23 Décembre 1971
2. Quelques résultats sur la formation de cétones et d'aldéhydes à partir de carbanions de benzyloxyacétonitriles substitués ont été publiés : S. Julia, B. Cazes et C Huynh, C.R. Acad. Sci. (C), 274, 2019 (1972).
3. C. Huynh, S. Julia, R. Lorne et D. Michelot, Bull. Soc. Chim. Fr., 1972, sous presse.
- 4.<sup>a</sup> comme ceux issus du diazofluorène : W.R. Bamford et T.S. Stevens, J. Chem. Soc., 4675 (1952) ; G. Wittig et M. Schlosser, Tetrahedron, 18, 1023 (1962) ; du fluorenylure de triméthylammonium : V. Franzen, Chem. Ber., 93, 557 (1960) ; du diazoacétate d'éthyle : V. Franzen et H. Kuntze, Ann. Chem., 627, 15 (1959) ; G. Wittig et M. Schlosser, loc. cit. ; et le dichlorocarbène : W.E. Parham et J.R. Potoski, J. Org. Chem., 32, 275 (1967).
5. dont la préparation et les propriétés vis à vis des oléfines ont été étudiées par U. Schöllkopf, G.J. Lehman, J. Paust et H-D. Härtl, Chem. Ber., 97, 1527 (1964).

\* sur Varian CH7 (avec abondances relatives) m/e : 300 (3,85) ; 231 (fragment A) (6,9) ; 191 (fragment B) (50) ; 149 (16,9) ; 135 (33,8) ; 110 (30) ; 109 (36,9) ; 81 (100) ; 79 (58,4) ; 67 (61,6) ; 65 (60,7).

6. Tous les composés mentionnés dans ce travail ont donné des spectres I.R., de R.M.N. et de masse conformes à leurs structures.
7. dont jusqu'à présent on connaissait les réactions avec
  - le diazoacétate d'éthyle : W. Ando, T. Yagihara, S. Kondo, K. Nakayama, H. Yamato, S. Nakaido et T. Migita, J. Org. Chem., 36, 1732 (1971) ;
  - le diazomalonate d'éthyle : W. Ando, K. Nakayama, K. Ichibori et T. Migita, J. Amer. Chem. Soc., 91, 5164 (1969) , W. Ando, T. Yagihara et T. Migita, Tetrahedron Letters, 1983 (1969) , W. Ando, S. Kondo, K. Nakayama, K. Ichibori, H. Kohoda, H. Yamato, I. Imai, S. Nakaido et T. Migita, J. Amer. Chem. Soc., 94, 3870 (1972) ;
  - le diazométhane : W. Kirmse et M. Kapps, Chem. Ber., 101, 994, 1004 (1968) ; L. Véniard et G. Pourcelot, C.R. Acad. Sci. (C), 273, 1190 (1971) ;
  - le dichlorocarbène : W.E. Parham et S.H. Groen, J. Org. Chem., 29, 2214 (1964).
8. D.W. Hansen Jr et R.A. Olofson, Tetrahedron, 27, 4221 (1971).
9. J.E. Baldwin et J.A. Walker, Chem. Comm. 354 (1972).