Tetrahedron Letters No. 11, pp 825 - 828, 1976. Pergamon Press. Printed in Great Britain.

Nouveaux diylures dérivés de l'acétone, utilisation comme intermédiaires pour la synthèse de β-cétophosphonates éthyléniques et de β-cétophosphoranes époxydiques et cyclopropaniques

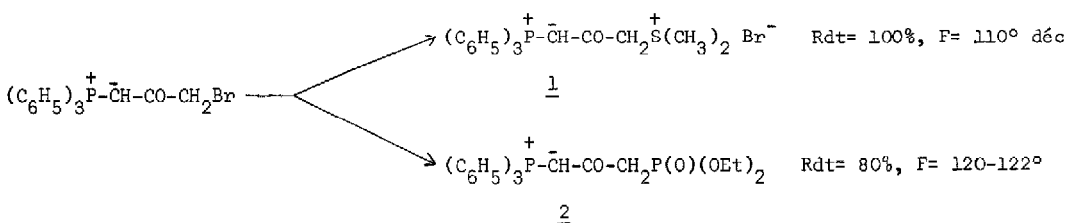
Alain HERCOUET et Maurice LE CORRE

(Laboratoire de Synthèse organique)

U.E.R. "Structure et propriétés de la matière, Université de Rennes I, FRANCE

(Received in France 4 December 1975; received in UK for publication 2 February 1976)

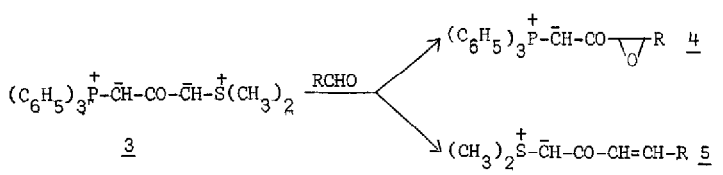
Le monoylure $(C_6H_5)_3\overset{+}{P}-\bar{C}H-CO-CH_2Br$ porteur d'un halogène très réactif (1) permet d'accéder dans d'excellentes conditions, par action du sulfure de méthyle ou du phosphite triéthylique, respectivement au sel de sulfonium 1 et au phosphonate 2



qui, par action d'une base, mènent aux diylures correspondants

Le rendement élevé observé dans le cas du cétophosphonate est *a priori* inattendu, l'action du phosphite triéthylique sur les α-halogénocétones donnant le plus souvent un mélange de phosphonate β-cétonique (réaction d'Arbuzov) et de phosphate d'énol (réaction de Perkow) Il est cependant facilement explicable la réaction parasite de Perkow qui fait appel, selon le mécanisme le plus communément admis (2), à une attaque nucléophile du carbonyle ne peut avoir lieu ici, ce dernier étant, comme dans tous les phosphoranes β-carbonylés, insensible aux attaques nucléophiles en raison de l importance de la forme oxanion $\phi_3\overset{+}{P}-CH=C(R)-O^-$.

Dans le cas du phosphorane-sulfurane 3 (obtenu par action du *t*-amylate de sodium sur 1) on peut envisager deux types de condensations avec les aldéhydes selon que l'une ou l'autre des deux fonctions réagit

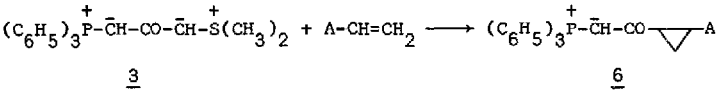


L'expérience a montré que dans le cas du butanal et du benzaldéhyde le produit principal est l'époxyphosphorane 4 obtenu sans difficulté avec un rendement d'environ 50% (R= C_3H_7, F= 126-128°, R= C_6H_5, F= 228-230°) La formation concomitante du sulfurane 5 a pu être également mise en évidence dans le cas de R= C_6H_5, il a été isolé en dépit de sa faible stabilité (le produit se décompose dès 60°) avec un rendement de 25%. Les deux condensations sont stéréospécifiques et mènent à des dérivés 4 et 5 de configuration E.

La synthèse d'α-époxycétones effectuée ici dans des conditions très douces (15 à 30 mn à -70°), n'avait jamais encore été réalisée de manière satisfaisante à partir des sulfuranes β-cétoniques . par exemple l'action de $(CH_3)_2S{=}CH{-}CO{-}C_6H_5$ sur le *p*-nitrobenzaldéhyde ne donne après 27 h de reflux qu'un rendement de 10% en époxycétone (3) Cette exaltation de la réactivité du sulfurane β-cétonique 3 est évidemment liée à la "désactivation" du groupement carbonyle par la fonction phosphorane voisine.

Les époxyphosphoranes 4, bien que peu réactifs, se condensent normalement avec les aldéhydes on a isolé, par exemple, après action du *p*-nitrobenzaldéhyde, la cétone *p*-NO_2-C_6H_4-CH=CH-CO-CH(O)-CH-C_6H_5 (F= 171-172°) avec un rendement de 88%. Le spectre de RMN révèle pour ce composé une structure *trans* aussi bien pour la double liaison ($^3J_{H-H}$= 16 Hz) que pour le cycle époxydique ($^3J_{H-H}$= 2,0 Hz).

Opposé à des alcènes activés *le phosphorane-sulfurane* 3 permet également d'accéder à des cétophosphoranes cyclopropaniques



3 6

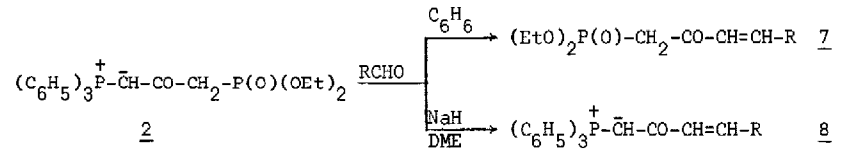
6a A= CO_2Me, Rdt= 60%, F= 121-124°

6b A= $COCH_3$, Rdt= 53%, F= 172-174°.

L'absence de la réaction d'époxydation lors de la condensation avec la butènone montre que l'ylure 3, malgré sa grande réactivité, présente un comportement plus proche

des sulfuranes substitués (dérivés acylés ou carboéthoxylés) que du méthylènesulfurane

Dans le cas du phosphorane-phosphonate 2, l'orientation de la condensation avec les aldéhydes dépend, comme on pouvait s'y attendre, des conditions opératoires En l'absence d'agent alcalin on observe exclusivement la condensation de Wittig (la condensation de Knoevenagel qui prédomine dans le cas de $\phi_3\overset{+}{P}-\bar{C}H-CO-CH_2-CN$ (4) est ici absente), par contre, en présence d'hydrure de sodium dans le diméthoxy-1,2 éthane, on obtient uniquement le produit résultant d'une réaction de Horner. Ces deux condensations sont stéréospécifiques et mènent exclusivement à des dérivés 7 et 8 de configuration E.



7 R= CCl_3, $Eb_{0,6}$= 152°, R= CCl_2=CCl, $Eb_{0,45}$= 175°, R= C_3H_7, $Eb_{0,7}$= 125-126°, R= C_6H_5, $Eb_{0,4}$= 196°.

8 R= C_6H_5, F= 100-102°, litt. (5), F= 99-102°

Ce changement d'orientation, selon que l'on opère ou non en présence d'une base, illustre bien la différence très nette de réactivité des carbanions phosphorane et phosphonate et confirme les observations faites à ce sujet antérieurement (6).

Rappelons que les voies d'accès aux β-cétophosphonates γ-éthyléniques 7 sont encore peu nombreuses, les seules synthèses actuellement connues font appel soit à des phosphonates ényniques (7), soit à l'éther d'énol $(EtO)_2P(O)-CH_2-C(OEt)=CH-P(O)(OEt)_2$ (8).

Références

(1) M. LE CORRE *C.R. Acad. Sci., Série C.*, 1971, 273, 81

(2) I.J. BOROWITZ et R K CROUCH, *Phosphorus*, 2, 1973, 209

(3) A W JOHNSON et R T AMEL, *J Org chem*, 1969, 34, 1240
(4) M LE CORRE, *Bull Soc. chim*, 1974, 1951.
(5) R F HUDSON et P A CHOPARD, *J Org chem*, 1963, 28, 2446
(6) L HORNER, W KLINK et H HOFFMANN, *Chem Ber*, 1963, 96, 3133
(7) G PEIFFER et P COURBIS, *Can J Chem*, 1974, 52, 2894
(8) H NORMANT et G STURTZ, *C.R. Acad. Sci., Série C*, 1965, 260, 1984.