

YLURES DE γ -CÉTOPHOSPHONIUMS THIOACÉTALISÉS
COMME ÉQUIVALENTS SYNTHÉTIQUES DES ANIONS β -ACYLÉTHYLES ET β -ACYLVINYLES

Henri-Jean CRISTAU^{*}, Jean-Pierre VORS et Henri CHRISTOL

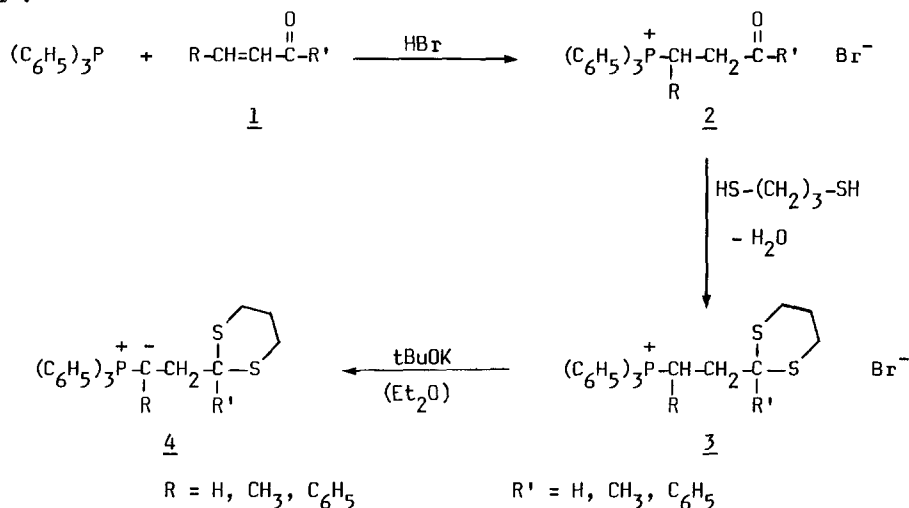
Laboratoire de Chimie Organique E.N.S.C.M. (Equipe de Recherche Associée au CNRS N° 610)
8, rue de l'École Normale - F 34075 MONTPELLIER (France)

α,β -Ethylenic ketones can be alkylated or acylated β to the carbonyl group, after inversion of polarity of these substrates using γ -thioacetalised phosphonium ylides as intermediates. The Wittig reaction carried out with these ylides provides a way to thioacetalised β,δ -ethylenic ketones.

Depuis quelques années les concepts de changement de polarité (Umpolung) et d'équivalents synthétiques se sont avérés très fructueux en synthèse organique. Leur application pour l'activation des composés carbonylés en anions acyles, β -acyléthyles ou β -acylvinyles a fait, en particulier, l'objet de très nombreux travaux¹⁾. La diversité des méthodes proposées, le plus souvent complémentaires, traduit bien l'intérêt pratique de ce type de transformations pour la synthèse de produits naturels.

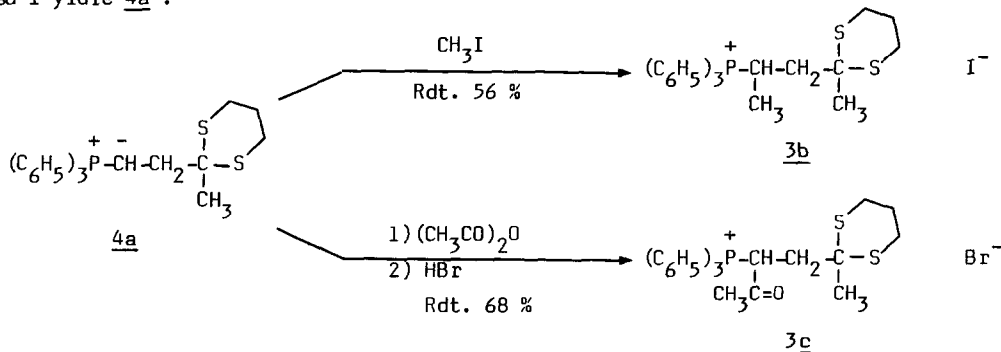
Pour notre part, dans le cadre d'une étude de sels de phosphoniums fonctionnalisés²⁾, nous avons cherché à utiliser l'activation classique par le groupe triphénylphosphonio pour activer les cétones α,β -éthyléniques en conférant un caractère nucléophile au carbone en β du carbonyle. A cet effet, nous avons synthétisé³⁾ les sels de γ -cétosphosphoniums 2 en exploitant la facilité d'addition des phosphines tertiaires sur les doubles liaisons activées⁴⁾. Mais, les sels γ -cétoniques ne peuvent généralement pas fournir d'ylures stables, car sous l'action de bases ils se prêtent le plus souvent à une élimination d'Hofmann⁵⁾ ou à une réaction de Wittig intermoléculaire⁶⁾. Nous avons donc thioacétalisé³⁾⁷⁾ les sels 2 pour désactiver les hydrogènes en β du phosphore, tout en protégeant la fonction carbonyle, et pouvoir ainsi obtenir les

ylures 4, équivalents des anions β -acyléthyles ou β -acylvinyles suivant le substrat électrophile choisi :

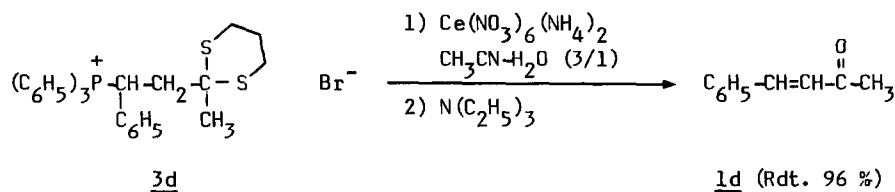


Des inversions de polarité similaires ont déjà été proposées pour les cétones ou aldéhydes α,β -éthyléniques. Elles font intervenir des couples de groupes activants et de groupes protecteurs du carbonyle différents des nôtres : groupe sulfonyle et acétal⁸⁾, groupe phosphore et sulfure vinylique⁹⁾ ou acétal¹⁰⁾, groupe phosphonio et éther vinylique¹¹⁾¹²⁾. Par suite, elles présentent des différences avec notre voie, en ce qui concerne non seulement la réactivité carbanionique mais aussi les étapes finales de déblocage.

Les ylures 4 constituent des équivalents d'anions β -acylvinyles lorsque le groupe phosphoré ne participe pas directement à la réactivité carbanionique, ce qui est le cas, en particulier, pour les réactions d'alkylation ou d'acylation. Nous avons pu ainsi réaliser la méthylation et l'acétylation de l'ylure 4a pour former respectivement les sels 3b et 3c¹³⁾, correspondant en fait à la méthylation et à l'acétylation de la méthylvinylcétone 1a, dont est issu l'ylure 4a :



En effet, nous avons vérifié, sur l'exemple du sel 3d, que les groupes protecteurs des sels 3 peuvent être éliminés pour régénérer presque quantitativement les cétones α,β -éthyléniques correspondantes :



Les ylures 4 constituent des équivalents d'anions β -acylvinyles lorsque le groupe phosphoré participe à la réactivité carbanionique, comme dans la réaction de Wittig¹⁴). Ainsi, les aldéhydes réagissent avec les ylures 4 pour fournir les cétones β,δ -éthyléniques thioacétalisées 5, avec d'excellents rendements (Tableau I) :

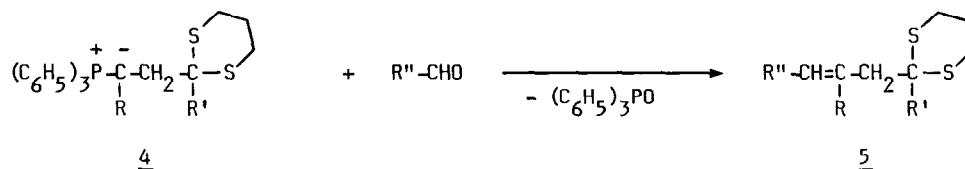


Tableau I - Réaction de Wittig des ylures 4 avec les aldéhydes.

	R	R'	R''	Rdt. (%)
<u>5a</u>	H	CH ₃	H	93
<u>5b</u>	CH ₃	CH ₃	H	98
<u>5c</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	44
<u>5d</u>	H	CH ₃	C ₆ H ₅	90
<u>5e</u>	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	92

Nous poursuivons ce travail en l'étendant aussi aux aldéhydes α,β -éthyléniques (R' = H), qui nous ont déjà fourni plusieurs sels de phosphoniums thioacétalisés 3.

Nous remercions vivement la Société RHÔNE-POULENC pour l'aide financière qu'elle a apportée à la réalisation de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- 1) B.T. GRÖBEL et D. SEEBACH, *Synthesis*, 1977, 357.
- 2) H.J. CRISTAU, H. CHRISTOL et D. BOTTARO, *Synthesis*, 1978, 826.
- 3) H.J. CRISTAU, J.P. VORS et H. CHRISTOL, soumis pour publication à *Synthesis*.
- 4) M.A. SHAW et R.S. WARD, *Topics in Phosphorus Chemistry*, Edit. E.J. Griffith et M. Grayson, Interscience Publishers (New-York), Vol. 7, p. 1 (1972).
- 5) a) C.E. GRIFFIN et G. WITSCHARD, *J. Org. Chem.*, 29, 1001 (1964).
b) H.J. BESTMANN, H. HABERLEIN et I. PILS, *Tetrahedron*, 20, 2079 (1964).
c) P.A. CHOPARD, R.F. HUDSON et G. KLOPMAN, *J. Chem. Soc.*, 1965, 1379.
- 6) C.E. GRIFFIN et G. WITSCHARD, *J. Org. Chem.*, 27, 3334 (1962).
- 7) Initialement nous avons protégé la fonction carbonyle par formation d'un cycle dioxolanne; mais certains sels ainsi acétalisés présentent une faible stabilité thermique, nous avons donc préféré utiliser les sels 3 thioacétalisés.
- 8) a) M. JULIA et B. BADET, *Bull. Soc. Chim. France*, 1975, 1363.
b) K. KONDO et D. TUNEMOTO, *Tetrahedron Letters*, 1975, 1007.
c) K. KONDO et D. TUNEMOTO, *Tetrahedron Letters*, 1975, 1397.
d) K. KONDO, E. SAITKO et D. TUNEMOTO, *Tetrahedron Letters*, 1975, 2275.
- 9) F. BLATCHER, J.I. GRAYSON et S. WARREN, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1978, 657.
- 10) A. BELL, A.H. DAVIDSON, C. FARNSHAW, H.K. NORRISH, B.S. TORR et S. WARREN, *J.C.S. Chem. Comm.*, 1978, 988.
- 11) S.F. MARTIN et P.J. GARRISON, *Tetrahedron Letters*, 1977, 3875.
- 12) A noter aussi la synthèse d'un sel γ -fonctionnalisé par D.A. EVANS, L.K. TRUESDALE, K.G. GRIMM et S.L. NESBITT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 5009 (1977).
- 13) Tous les composés ont fourni des analyses centésimales satisfaisantes ainsi que des spectres I.R. et R.M.N. (^1H , ^{31}P) en accord avec les structures indiquées.
- 14) Il faut noter que la réaction de Wittig peut également correspondre à une alkylation indirecte d'anion β -acylvinyle, si la cétone β,δ -éthylénique 5 formée initialement est isomérisée par la suite en cétone α,β -éthylénique.

(Received in France 19 March 1979)