

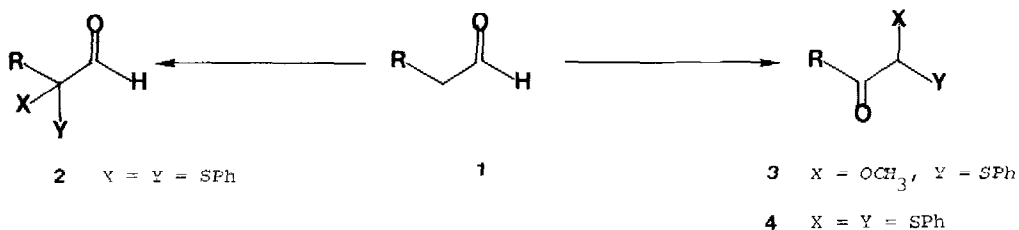
## $\alpha$ -CÉTOALDÉHYDES À GROUPEMENT ALDÉHYDIQUE OU CÉTONIQUE PROTÉGÉ

Lucette Duhamel\*, Joe Chauvin et Angela Messier

Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences et des Techniques de Rouen  
76130 Mont Saint Aignan, France

**ABSTRACT** .  $\alpha$ -Ketoaldehydes with protected ketogroup **2** or protected aldehydgroup **3** are obtained by reaction of thiophenol or methanol with  $\alpha$ -chloro- $\alpha$ -(phenylthio)aldehydes **7**

Les composés  $\alpha$ -dicarbonylés, dont l'un des groupes carbonyles est protégé, constituent des intermédiaires clefs pour la synthèse organique. Pour leur préparation, on distingue les méthodes par synthèse, qui font intervenir une soudure de la chaîne carbonée (1), et celles qui font intervenir des transformations fonctionnelles, sans modification du squelette carboné (2). Le procédé que nous décrivons se rattache au deuxième groupe de méthodes, il en diffère par le fait qu'il permet d'obtenir à partir d'un même aldéhyde de départ **1**, soit un aldéhyde à groupement  $\alpha$ -cétonique protégé **2**, soit une cétone à groupement aldéhydique protégé **3** ou **4** (3).

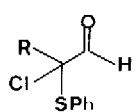
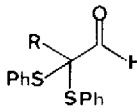
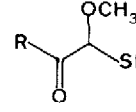
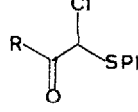
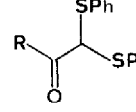


Les aldéhydes **1** sont transformés en aldéhydes  $\alpha$ -bromés **5** (4). L'action du chlorure de sulfuryle sur les  $\alpha$ -(phénylthio)aldéhydes **6**, issus de **5** (5), conduit aux dérivés chlorés **7** (6). Les aldéhydes **7** constituent la plaque tournante à partir de laquelle on peut obtenir soit les aldéhydes de type **2** (par action du thiophénol), soit les cétones de type **3** (par action du méthanol) (8).

A notre connaissance, cette dernière réaction, qui s'accompagne d'une migration du groupement thiophénolique, n'était pas décrite. Elle présente les avantages suivants : conditions très douces (réaction immédiate à température ambiante, dans un excès de méthanol) et rendements quantitatifs.

Bien que le chemin suivi pour les transformations **1**  $\rightarrow$  **2** et **1**  $\rightarrow$  **3** présente plusieurs étapes, les rendements globaux sont élevés, si on n'isole pas les composés

TABLEAU 1

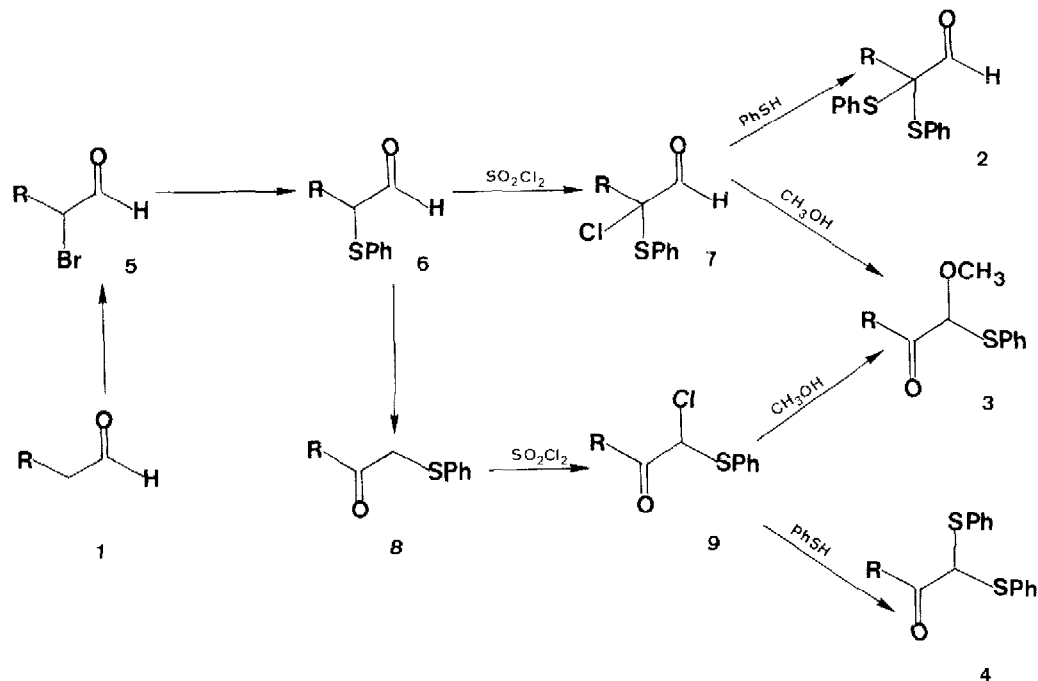
R						
		7	2	3	9	4
CH <sub>3</sub>	Rdt *	<u>6</u> → <u>7</u> 85 %	**** <u>7</u> → <u>2</u> 60 %	<u>7</u> → <u>3</u> 80 % <u>9</u> → <u>3</u> 80 %	<u>8</u> → <u>9</u> 85 %	**** <u>9</u> → <u>4</u> 50 %
	Eb°C/mmHg	88/0,3		92/0,3	86/0,3	
	IR cm <sup>-1</sup> **	1725	1710	1725	1730	1710
	RMN **	9,15 (s)	9,3 (s)	4,75 (s)	5,3 (s)	4,7 (s)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Rdt *	<u>6</u> → <u>7</u> 85 %	<u>7</u> → <u>2</u> 65 %	<u>7</u> → <u>3</u> 80 % <u>9</u> → <u>3</u> 80 %	<u>8</u> → <u>9</u> 75 %	<u>9</u> → <u>4</u> 65 %
	Eb°C/mmHg	84/0,2	145/0,3	98/0,2	102/0,3	120/0,2
	IR cm <sup>-1</sup> **	1730	1710	1725	1730	1710
	RMN **	9,1 (s)	9,2 (s)	4,9 (s)	5,35 (s)	5,2 (s)
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Rdt *	*** <u>6</u> → <u>7</u> 85 %	**** <u>7</u> → <u>2</u> 80 %	*** <u>7</u> → <u>3</u> 100 %		
	Eb°C/mmHg					
	IR cm <sup>-1</sup> **	1730	1715	1725		
	RMN **	9,05 (s)	9,2 (s)	4,8 (s)		

\* Rdt en produit distillé, sauf indication contraire

\*\* IR JCO film, RMN CCl<sub>4</sub>/TMS δ<sub>CHO</sub> pour 7, 2, δ<sub>CO-CH</sub> pour 3, 4, 9

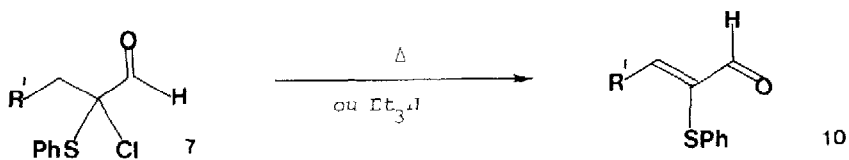
\*\*\* Rdt en produit brut

\*\*\*\* Rdt en produit chromatographié



intermédiaires. Ainsi, dans ces conditions, à partir de l'aldéhyde bromé 5 (R = Et), on obtient l'aldéhyde 2 (R = Et) avec un rendement de 80 %, et la cétone 3 (R = Et) avec un rendement de 82 %

Les aldéhydes 7 sont facilement déshydrohalogénés. Seuls, les termes les plus volatiles (R = Me et Et) ont été distillés sans décomposition. Un chauffage prolongé les transforme en aldéhydes éthyléniques 10, en présence ou non de triéthylamine (9)



En outre, nous avons vérifié que les  $\alpha$ -chloro- $\alpha$ -(phénylthio)cétone 9 isomères (10) des aldéhydes 7 étaient transformées par les mêmes réactifs, en cétones 3 et 4 à groupe aldéhydique protégé.

## REFERENCES ET NOTES

- 1) a - E.E. ROYALS, A G ROBINSON, J Amer Chem Soc 1956, 78, 4161, b - P SEIFERT, F VOGEL, A ROSSI et H.SCHINZ, Helv Chim Acta 1950, 725, c - J L HERRMANN, J.E RICHMAN, P.J WEPPLIO et R H SCHLESSINGER, Tetrahedron Letters 1973, 4707, d - D SEEBACH et E J. COREY, J Org.Chem 1975, 40, 231, e - F HUET, M PELLET et J M CONIA, Tetrahedron Letters 1976, 3579, f - T CUVIGNY et H NORMANT, Synthesis 1977, 198, g - T CUVIGNY, M.LARCHEVEQUEF et H.NORMANT, Synthesis 1978, 857
- 2) a - E A BRAUDE et E.A EVANS, J Chem Soc 1955, 3324, b - W E PARHAM et M D BHAVSAR, J.Org Chem 1963, 28, 2686, c - C RAULET et E LEVAS, C R.Acad Sci. 1967, 269C, 996, d - R.B WOODWARD, I J PACTER et M L SCHEINBAUM, J Org Chem 1971, 36, 1137 e - S. RICHTER, I BREGOVEC et D.E SUNKO, J Org.Chem 1976, 41, 785, f - E J. COREY et S KNAPP, Tetrahedron Letters 1976, 4687, g - B M. TROST et G S MASSIOT, J.Amer Chem Soc 1977, 99, 4405, h - Y NAGAO, K KANEKO et E FUJITA, Tetrahedron Letters 1978, 4115, i - D PAPILLON-JEGOU, B BARRIOU, N. SOYER et M KERFANTO, Bull Soc Chim 1977, 977, j - N DE KIMPE, R. VERHE, L DE BUYCK et N. SCHAMP, Tetrahedron Letters 1980, 2257, k - F HUET, A. LECHEVALLIER et J M. CONIA, Synthetic Communications 1980, 10, 83, l -A FOUGE-ROUSSE, J J RIEHL, Tetrahedron Letters 1973, 3593, m-A FOUCEROUSSE, Th Sc Phys, Strasbourg, 1973
- 3) A MESSIER, Thèse 3 ène Cycle, Rouen 1979
- 4) P DUHAMEL, L. DUHAMEL et J.Y. VALNOT, Bull Soc.Chim 1973, 1465
- 5) Les aldéhydes **6** sont obtenus selon (11), par action de thiophénol sur les aldéhydes  $\alpha$ -bromés dans l'éther, en présence de triéthylamine.
- 6) On ajoute 0,1 M de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  à 0,1 M d'aldéhyde **6** ou de cétone **8** dans 30 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , entre 0 et 5°C On laisse revenir à température ambiante (dégazage) et neutralise par une solution saturée de  $\text{NaHCO}_3$ . On extrait à l'éther et isole **7** ou **9**. Pour la préparation d' $\alpha$ -(alkyl ou arylthio),  $\alpha$ -halocétones, voir F WEYGAND et H J. BESTMAN, Chem Ber. 1957, 90, 1230 et A. PUSINO, V ROSNATI, A SABA, F SOCCOLINI et A SELVA, Gazz.Chim Ital 1978, 10, 531 et 557
- 7) On ajoute 0,01 M de thiophénol à 0,01 M d'aldéhyde **7** ou de cétone **9** dans 25 ml d'éther, à température ambiante, sous azote. Après 3 heures, on isole **2** ou **4**
- 8) On ajoute 0,01 M d'aldéhyde **7** ou de cétone **9** dans 20 ml de méthanol anhydre. Après 30 mn, on évapore le solvant et distille **3**
- 9) **10** R' =  $\text{CH}_3$ , Rdt 65 %, Eb 105/0,4; IR 1605, 1695, RMN  $\text{C}_6\text{D}_6$  CHO 9,2 (s),  $\text{C}=\text{CH}$  6,5 (q)  
R' =  $\text{nC}_4\text{H}_9$ , Rdt 65 %, Eb 135/0,4, IR 1600, 1700; RMN  $\text{C}_6\text{D}_6$  CHO 9,2 (s),  
 $\text{C}=\text{CH}$ . 6,6 (m).
- 10) La cétone **8** (R =  $\text{CH}_3$ ) est obtenue par action du thiophénol sur l' $\alpha$ -chloroacétone, selon (5), (11). La cétone **8** (R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) est obtenue par isomérisation de l'aldéhyde **6** en milieu acide, selon  
A. KIRRMANN, L. VIO, J. CANTACUZENE et M MARTIN, C.R.Acad Sci 1962, 255, 728 et  
P. DUHAMEL, L. DUHAMEL et J. CHAUVIN, C.R.Acad.Sci. 1972, 274C, 1233
- 11) J.Y. VALNOT, Thèse ès Sciences Physiques, Rouen 1977.

(Received in France 15 July 1980)