

SYNTHÈSE D'ÉNONES CYCLIQUES ET
D'ACIDES DIENIQUES PAR RÉACTION DE WITTIG HORNER EMMONS

J.C. CANÉVET* et F. SHARRARD

U.E.R. de Chimie, 2, rue de la Houssinière 44072 NANTES CEDEX - FRANCE

Abstract : Enol lactones react with methyl diethylphosphonacetate to give directly cyclic 2-en-1-ones with a carbomethoxy substituent in the 2 position, while 5-OH 2(5H) furanones afford stereospecifically Z,E-dienic acids.

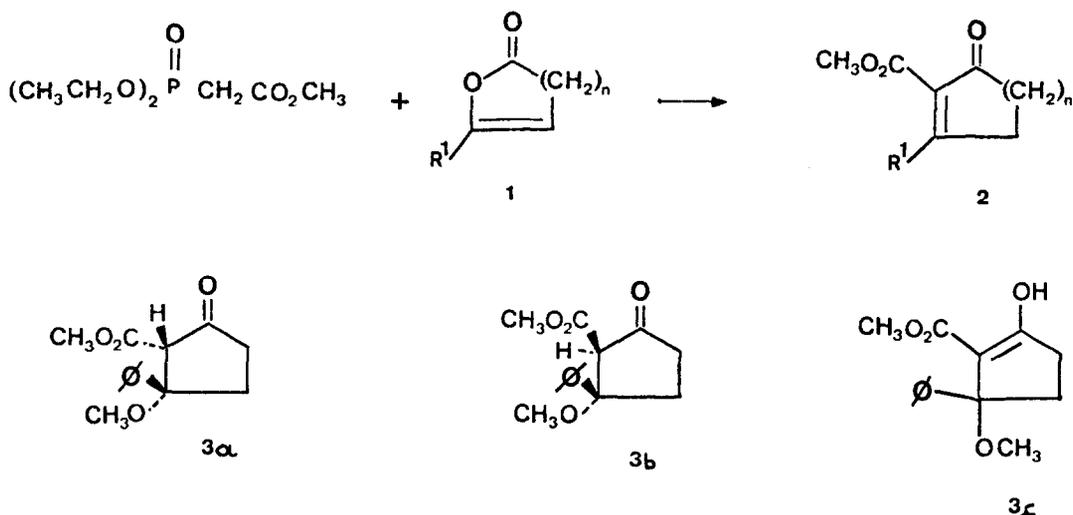
La méthyl-5 dihydro-2,3 furannone-2 la était signalée dans la littérature (1) comme ne réagissant pas avec le carbométhoxyméthylène triphénylphosphorane. Par contre, en utilisant le phosphonate correspondant dans l'éther à température ambiante, en présence de méthylate de sodium (préparé dans le méthanol avec un excès de 10 %), la réaction donne la cyclopenténone 2a après le traitement usuel.

IR(CCl₄) : ν_{CO} ester = 1750 cm⁻¹, ν_{CO} cétone = 1735 cm⁻¹.

RMN¹H (CDCl₃) δ (ppm) : 2,13, s, C-CH₃ ; 3,6, s, CO₂CH₃ ; 2,3 à 2,9 système AA'BB'-CH₂-CH₂-. RMN¹³C (CCl₄) δ (ppm) : 206,2 ; 173 ; 117 ; 115,9 ; 51,6 ; 38 ; 29,7 ; 27,9.

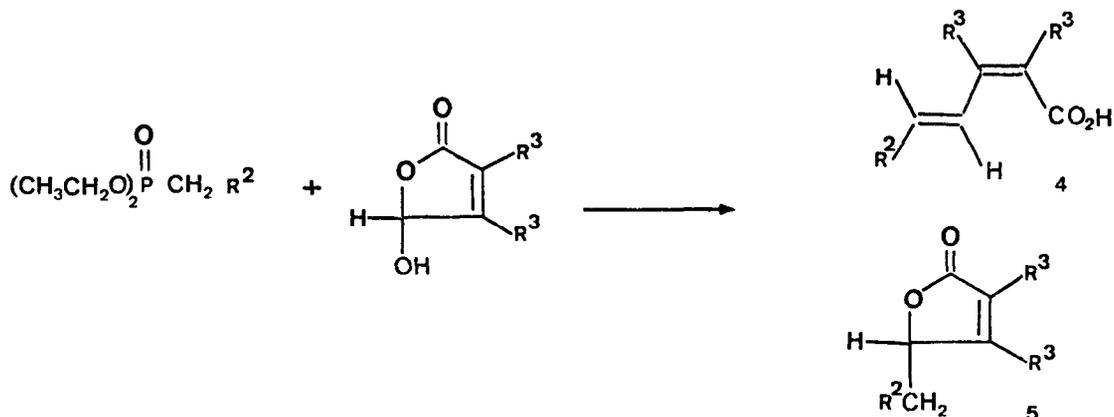
Masse : ion moléculaire à 154 ; C₈H₁₀O₃. RM calc. = 38,2. RM T_r = 38,4.

De la même façon, les lactones 1b et 1d donnent respectivement la cyclopenténone 2b (2) et la cyclohexénone 2d (3). Il y a eu ouverture du cycle lactonique pour former le carbanion d'un β , ϵ -dicétophosphonate qui a ensuite donné lieu à une réaction intramoléculaire et fourni ainsi l'énone cyclique. Si quelques travaux (4) mentionnent la synthèse de ce type de composés, la plupart des auteurs préparent d'abord le dicétophosphonate intermédiaire. La synthèse des énones a aussi été effectuée par action des organomagnésiens sur les lactones, suivie d'une cyclisation en milieu basique du produit obtenu (5).



	n	R ¹		Rdt %	Eb°C
<u>1a</u>	1	CH ₃	<u>2a</u>	65	39/1 mm
<u>1b</u>	1	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	<u>2b</u>	53	120/0,3 mm
<u>1c</u>	1	C ₆ H ₅	<u>3a</u> + <u>3b</u>	40	104-108/0,5 mm
<u>1d</u>	2	C ₆ H ₅	<u>2d</u>	45	150/0,6 mm

Lors de la réaction de la lactone 1c, le mélange réactionnel a été porté 2 heures à reflux et cette fois, un mélange des diastéreoisomères 3a (75 %) et 3b (25 %), résultat d'une addition -1,4 de méthanol sur la double liaison éthylénique, est obtenu. Ceci est attesté en RMN par le dédoublement des pics correspondant à chacun des deux groupements méthoxyles, ainsi qu'à celui du proton en position 2. Après 6 jours dans l'obscurité, la composition du mélange est la suivante : 3a (58 %), 3b (21 %) et 3c (21 %), 3c étant la forme énolique des composés 3a et 3b (HO à 6 ppm ; échange avec D₂O).



	R^2	R^3	Rdt (%) solvant de cristallisation	F°C
<u>4a</u>	CO_2CH_3	Br	89 (éther)	168
<u>4b</u>	CONH_2	Br	35 (acétone)	198
<u>4c</u>	CN	Br	53 (éthanol)	169
<u>4d</u>	CO_2CH_3	CH_3	52 (éther)	110
<u>5a</u>	$(\text{CH}_3)_3\text{CCO}$	Br	66 (benzine de pétrole)	86
<u>5b</u>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	Br	61 (éthanol)	176

Par contre, l'action d'hydroxy-5 dihydro-2,5 furannones-2 sur divers phosphonates, en utilisant à la manière habituelle (6) deux équivalents de méthylate de sodium dans l'éther, donne d'abord par une ouverture du cycle lactolique, l'anion de l'acide éthylénique γ -carbonylé qui réagit avec rétention de configuration pour donner stéréospécifiquement les acides diéniques Z,E 4a à 4d, la nouvelle double liaison étant exclusivement E, structure trouvée dans la plupart des cas quand des diènes ont été ainsi synthétisés (7). Le spectre de RMN du composé 4a ($\text{DMSO } d_6$) possède, en plus d'un singulet à 3,83 ppm, deux doublets à 6,25 et 7,77 avec un couplage de 13 Hz. IR(KBr) : 1725, 1685, 1625 cm^{-1} .

Pendant dans deux cas, nous avons obtenu des produits du type 5 dont nous attribuons la formation à la cyclisation des acides diéniques.

5a RMN($\text{DMSO } d_6$) : 1,05, s, $(\text{CH}_3)_3$; 3,15, d, CH_2 ; 5,5, t, CH , J = 5,7 Hz. IR(KBr) : 1770, 1710, 1610 cm^{-1} .

NOTES ET REFERENCES

- (1) P.J. BABIDGE et R.A. MASSY-WESTROPP, *Austr. J. Chem.*, 30, [7], 1629 (1977).
- (2) 2b RMN¹H (CDCl₃) : 2,2 à 3,45 système AA'BB' - $\underline{\text{CH}_2}\text{-}\underline{\text{CH}_2}$ - ; 3,65 et 3,80, 2s, 2 x OCH₃ ; 6,7 à 8,1 système AA'BB' des protons aromatiques. IR (film) : 1735, 1690.
- (3) 2d purifié par chromatographie sur gel de silice élution par un mélange de 75 % d'hexane et de 25 % d'acétate d'éthyle. RMN¹H(CDCl₃) : 1,9 à 3,4 massif complexe, $\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-}$; 3,6, s, OCH₃ ; 7 à 8,1, massif complexe, protons aromatiques. IR (CCl₄) : 1740 ; 1690.
- (4) a - E. PIERS, B. ABEYSEKERA et J.R. SCHEFFER, *Tetrahedron Letters*, 3279 (1979).
 b - P.A. GRIECO et C. POGONOWSKI, *Synthesis*, 425 (1973).
 c - R.D. CLARK, L.G. KOZAR et C.H. HEATHCOCK, *Synth. Commun.* 5, 1 (1975).
 d - H.J. ALTENBACH, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 940 (1979).
 e - M.R. ROBERTS et R.H. SCHLESSINGER *J. Am. Chem. Soc.* 101, 7626 (1979).
 f - K.B. BECKER, *Tetrahedron* 1721 (1980).
- (5) G. I. FUJIMOTO, *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 1856 (1951).
- (6) G. PATTENDEN et B.C.L. WEEDON, *J. Chem. Soc. (C)* 1984 (1968).
- (7) G. LAVIELLE et G. STURTZ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1369 (1970).

(Received in France 16 September 1981)

Ce travail a été effectué avec la collaboration technique de Mr. H. MORTIER que nous tenons à remercier.