

DICÉTONES -1,4 THIOSUBSTITUÉES

Lucette Duhamel*, Joë Chauvin et Colombe Goument

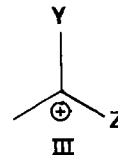
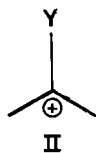
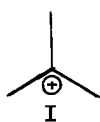
Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences & des Techniques de Rouen

Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. n° 949

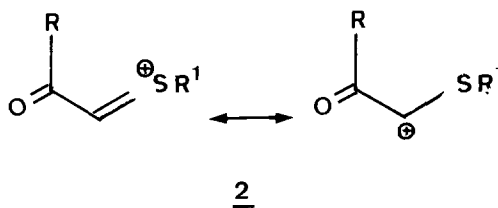
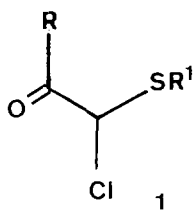
76130 Mont Saint Aignan, France.

ABSTRACT : The alkylation of *o*-silylated enolates of ketones by α -chloro, α -(phenylthio or arylthio) ketone 1 in the presence of Lewis acids leads to thiosubstituted 1,4 diketones 4 with good yields.

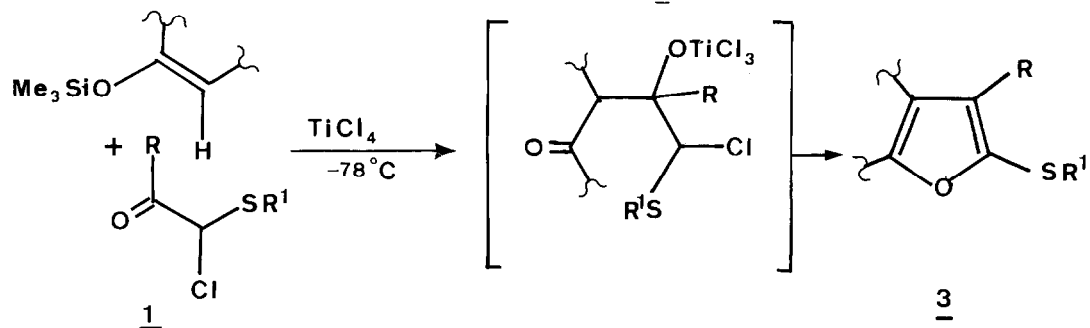
L'action sur les éthers d'énols des équivalents synthétiques de carbocations simples tels que I (1), ou substitués par des hétéroatomes tels que II {Y = OR (2); Y = OMX_n (3); Y = SR (4)} et III {Y = OR, Z = Cl (5); Y = Z = SR (6); Y = SR, Z = SiMe₃ (7)} constitue, pour la synthèse organique, un outil très important, qui a été largement utilisé depuis les travaux de Müller-Cunradi et Pieroh (2)



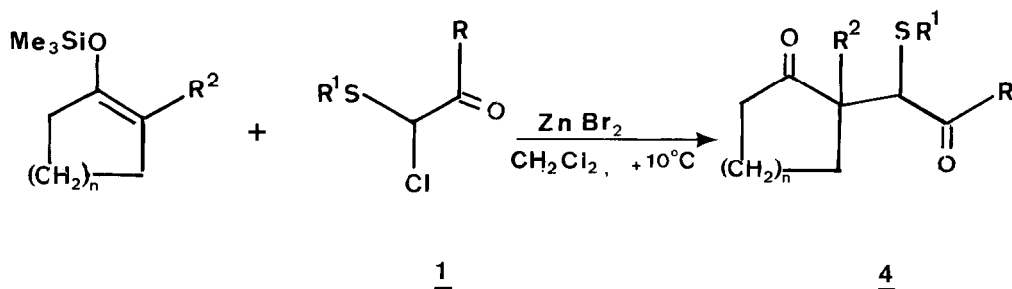
La mobilité anionique remarquable de l'halogène dans les dérivés carbonylés de type 1 permettait d'envisager l'utilisation de ces composés comme équivalents synthétiques d'ions α -cétocarbeniums (8) fonctionnalisés 2 :



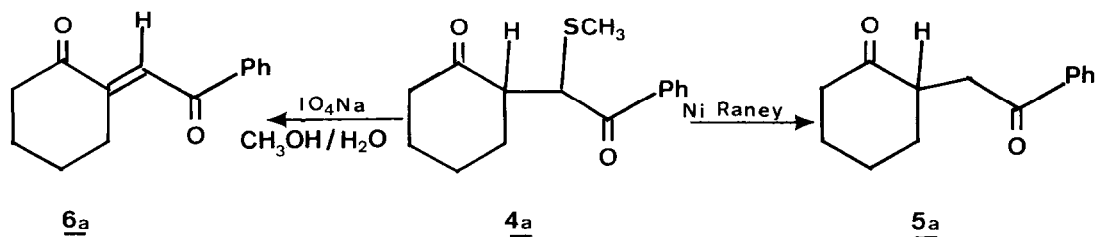
Or, des résultats récents (9) ont montré que la condensation d'éthers d'énols triméthylsilylés avec les cétones 1, en présence de tétrachlorure de titane, avait lieu sélectivement sur le carbonyle, conduisant directement aux furannes 3 :

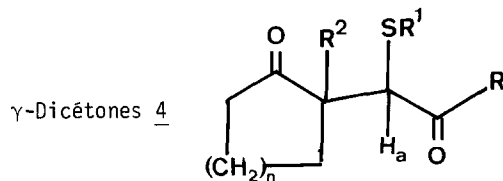


Nous montrons que, lorsqu'on remplace le tétrachlorure de titane par le bromure de zinc, d'une part, la chimiosélectivité est inversée (la condensation a lieu sur le groupe chloro-sulfure), et d'autre part, qu'il est possible d'isoler dans des conditions douces les γ -dicétones 4 avec de bons rendements (10) (Tableau).



Nous avons vérifié sur la γ -dicétone 4_a la possibilité, de réduction facile en dicétone 5_a, par action du nickel de Raney, ainsi que l'élimination du groupe sulfuré après oxydation par le périodate de sodium, conduisant à la γ -dicétone éthylénique 6_a, et cela de façon pratiquement quantitative (11).





Cétones <u>1</u>		Ether d'énol		Dicétones <u>4</u>				
R	R ¹	R ²	n	Rdt % ^a	I R ^b	H _a	R M N ^c	
Ph	Me	H	2	75	1710; 1680	4,15 d,	J = 10	55 %
						4,24 d,	J = 9,3	45 %
Ph	Me	H	1	88	1720; 1680	4,25 d,	J = 7,3	65 %
						4,6 d,	J = 6	35 %
Ph	Me	Me	2	70	1710 (large)	4,55 s,		65 %
						4,6 s,		35 %
Me	Ph	Me	2	60	1710 (large)	3,8 s,		50 %
						4,0 s,		50 %
Me	Ph	H	2	70	1710 (large)	3,65 d,	J = 10	30 %
						3,90 d,	J = 5,5	70 %
Me	Ph	H	1	70	1740; 1710	3,85 d,	J = 5,5	70 %
						4,25 d,	J = 4	30 %

^a : Rendement après purification sur silice.

^b : film.

^c : CCl₄; le pourcentage des deux diastéréoisomères dépend des conditions expérimentales

La mobilité de l'halogène des cétones 1 avait déjà été signalée pour leurs réactions avec divers agents nucléophiles (12, 13), ainsi qu'avec des systèmes aromatiques (14).

NOTES et REFERENCES

- 1) T.H. Chan, I. Paterson et J. Pinsonnault, *Tetrahedron Letters* 1977, 4183; M.T. Reetz et W.F. Maier, *Angew.Chem.Internat.Ed.* 1978, 17, 48.
- 2) M. Müller-Cunradi et K. Pieroh, U.S. Patent 2.165.962 (1936); O. Isler et P. Schudel, "Advances in Organic Chemistry", vol. 4, p. 128, Interscience Publishers, 1963.
- 3) T. Mukaiyama, K. Banno et K. Narasaka, *J.Amer.Chem.Soc.* 1974, 96, 7503.
- 4) (a) I. Paterson et I. Fleming, *Tetrahedron Letters* 1979, 993; (b) M.T. Reetz et A. Giannis, *Syn.Comm.* 1981, 11, 315; (c) H.A. Khan et I. Paterson, *Tetrahedron Letters* 1982, 2399.
- 5) S. Tanimoto, T. Kokubo, T. Oida, H. Ikehira, *Synthesis* 1982, 723 (dans cette publication, des acétals de cétène sont utilisés à la place des éthers d'énols).
- 6) I. Paterson et L.G. Price, *Tetrahedron Letters* 1981, 2829.
- 7) I. Fleming et S.K. Patel, *Tetrahedron Letters* 1981, 2321; D.J. Ager, *Tetrahedron Letters* 1983, 419.
- 8) M. Charpentier-Morize, *Bull.Soc.Chim.Fr.* 1974, 343; J.P. Bégué et M. Charpentier-Morize, *Acc.Chem.Res.* 1980, 13, 207.
- 9) R. Tanikaga, H. Miyashita, H. Sugihara et A. Kaji, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* 1981, 1106; P. Brownbridge, *Synthesis* 1983, 1.
- 10) A 2 mmol de cétone 1 et 10^{-2} éq. de $ZnBr_2$ dans 10 ml de CH_2Cl_2 , on ajoute, sous azote à 10°C, 2 mmol d'éther d'énol triméthylsilylé dans 2 ml de CH_2Cl_2 . Après une heure, le mélange réactionnel est filtré, puis évaporé sous vide. Si nécessaire, le produit est chromatographié sur silice (Kieselgel 60 Merck, 230-400 mesh - éther de pétrole/éther). Les propriétés spectrales (RMN 1H et ^{13}C , SM, IR sont en accord avec les structures représentées).
- 11) Des dicétones-1,5 insaturées ont été obtenues récemment par une méthode voisine (4 c).
- 12) F. Weygand et H.J. Bestman, *Chem.Ber.* 1955, 88, 1988, et *Z. Naturforsch.* 1955, 10 b, 296.
- 13) L. Duhamel, J. Chauvin et A. Messier, *Tetrahedron Letters* 1980, 4171; L. Duhamel et J. Chauvin, *Tetrahedron Letters* 1982, 1665.
- 14) M.A. Mc. Kervey et P. Ratananukul, *Tetrahedron Letters* 1983, 117; Y. Tamura, H.D. Choi, M. Mizutani, Y. Ueda et H. Ishibashi, *Chem.Pharm.Bull.* 1982, 30, 35/4; Y. Tamura, H. Shindo, J. Uenishi et H. Ishibashi, *Tetrahedron Letters* 1980, 2547.

(Received in France 20 February 1983)