

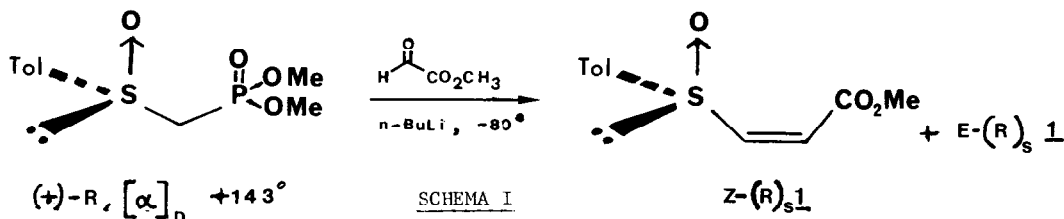
UN DIENOPHILE CHIRAL TRES REACTIF :
 LE Z-(R)_S p-TOLYLSULFINYL-3 PROPENOATE DE METHYLE

Christian MAIGNAN,* Ahmed GUESSOUS, Francis ROUESSAC
 E.R.A. 07.0394, Laboratoire de Synthèse Organique, Faculté des Sciences
 B.P. 41, 72017 LE MANS CEDEX, FRANCE

SUMMARY : Methyl Z-(R)_S 3-p-tolylsulfinyl propenoate reacts under mild conditions with cyclopentadiene. A high stereoselectivity and diastereospecificity were observed. The structure and absolute stereochemistry were established by N.M.R.

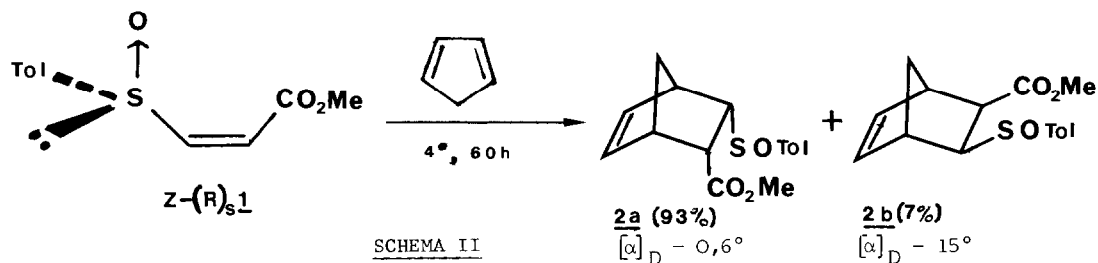
La description très récente de deux réactions de Diels et Alder asymétriques entre le cyclopentadiène et le (+)-(R)_S p-tolylvinylsulfoxyde d'une part¹ et le Z-(R)_S p-tolylsulfinylméthylène propionate d'éthyle d'autre part² fait apparaître un manque de réactivité de ces deux composés en tant que diénophile et leur peu d'intérêt en synthèse asymétrique. En effet, les conditions expérimentales nécessaires à ces deux cycloadditions (115° et 90° en tube scellé) entraînent la formation de mélanges endo/exo (36 % *exo*) et la présence de trois² ou quatre¹ diastéréoisomères dont aucun n'est isolé avec plus de 42 %¹ ou de 45 %² de rendement.

Nous décrivons ici la synthèse et la réactivité d'un nouveau diénophile chiral très actif (schéma I) le Z-(R)_S p-tolylsulfinyl-3 propénoate de méthyle **1** qui permet une cycloaddition dans des conditions très douces avec formation d'un diastéréoisomère isolé avec un rendement de 93 %.



L'action du glyoxylate de méthyle³ distillé sous vide ($E_{b_{12}} = 28^{\circ}C$) directement sur une solution de diméthyl p-tolylsulfinylméthane phosphonate⁴ et de 1,1 éq. de n-BuLi dans le T.H.F. à $-80^{\circ}C$ conduit après purification et séparation aux isomères Z-(R)_S **1** (Rdt 29 %) et de E-(R)_S **1** (Rdt 54 %)⁵.

La réaction entre le Z-(R)_S **1** et 2,5 éq. de cyclopentadiène dans du toluène comme solvant à $4^{\circ}C$ pendant 60 h, montre une conversion totale en les deux seuls diastéréoisomères (avec la configuration R du sulfoxyde conservée) **2a** (93 %) et **2b** (7 %) très facilement séparables⁶ (Schéma II).



Les deux autres diastéréoisomères correspondant respectivement à 2a et 2b n'ont pu être détectés en R.M.N. comme en C.C.M.

L'étude en RMN ¹H des adduits obtenus (Tableau) permet d'attribuer à la fois une structure de type endo pour 2a et exo pour 2b⁷ et la configuration des diastéréoisomères représentée dans le schéma II.

| | H ₁ (δ ppm) | H ₂ (δ ppm) | H ₃ (δ ppm) | H ₄ (δ ppm) |
|---|------------------------|---|--|------------------------|
| <p style="text-align: right;"><u>2a</u></p> | 3,5 (m) | 3,75 (dd) J _{2,1} = 3,6 Hz J _{2,3} = 9,3 Hz | 3,20 (dd) J _{3,4} = 3,9 Hz | 3,26 (m) |
| <p style="text-align: right;"><u>2b</u></p> | 3,48 (m) | 2,88 (dd) J _{2,1} = 1,9 Hz J _{2,3} = 9 Hz | 2,38 (dd) J _{3,4} = 1,7 Hz | 3,27 (m) |

Les déplacements chimiques pratiquement semblables pour les hydrogènes H₁ des isomères 2a-2b impliquent une disposition relative du groupement aromatique par rapport à cet hydrogène identique à celle de structures voisines possédant la même configuration que nous avons décrites¹.

Ces premiers résultats nous permettent donc d'envisager l'utilisation de 2a en synthèse asymétrique.

REFERENCES ET NOTES

- 1 - C. MAIGNAN et R.A. RAPHAEL, *Tetrahedron*, **39**, 3245 (1983).
- 2 - T. KOIZUMI, I. HAKAMADA et E. YOSHII, *Tetrahedron Letters*, **25**, 87 (1984).
- 3 - M.E. JUNG, K. SHISHIDO et L. DAVIS, *J. Org. Chem.*, **47**, 891 (1982).
- 4 - M. MIKOLAJCZYK, W. MIDURA, S. GRZEJSZCZAK, A. ZATORSKI et A. CHEFCZYNSKA, *J. Org. Chem.*, **43**, 473 (1978).
- 5-6 L'éluant des C.C.M. analytiques et préparatives est le système toluène (tol)-acétone (An). Les pouvoirs rotatoires ont été déterminés dans l'acétone.
- 5 - Séparéspar chromatographie liquide préparative sur silice
Z-(R)_S 1 (tol 40 : An 1) ; F = 60,5° ; [α]_D²⁵ = -28° (C 3,4) ; C.C.M. Rf 0,29 (tol 6:An 1)
E-(R)_S 1 (tol 10 : An 1) ; F = 81° ; [α]_D²⁵ = +140,5° (C 7,1) ; C.C.M. Rf 0,47 (tol 6:An 1)
- 6 - Séparéspar chromatographie sur plaque préparative de silice (tol 11 : An 1).
2a F = 115,5° ; [α]_D²⁹ = -0,6° (C 3,3) ; C.C.M. Rf 0,46 (tol 1,5 : An 1)
2b F = 101° ; [α]_D²⁹ = -15° (C 1,12) ; C.C.M. Rf 0,6 (tol 1,5 : An 1)
- 7 - J. DAVIS et J. VAN AUKEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **17**, 3900 (1965).

(Received in France 27 January 1984)