

PROPRIETES DES  $\alpha$ -PHENYLSELENOALDEHYDES  
 REACTIONS DE WITTIG CONDUISANT A DES  $\alpha$ -HYDROXYESTERS  
 ET CETONES  $\beta,\gamma$ -ETHYLENIQUES ET A DES ALDEHYDES  $\alpha,\beta$ -ETHYLENIQUES

Patrice Lerouge et Claude Paulmier\*

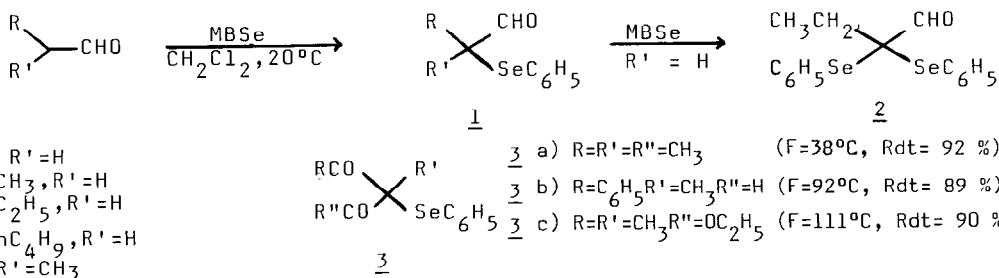
Laboratoire de synthèse de composés thio- et sélénorganiques  
 U.E.R. Sciences, Université de Haute-Normandie, F 76130 Mont-Saint-Aignan

SUMMARY : Wittig and Wittig-Horner reactions with  $\alpha$ -phenylselenoaldehydes lead to allylic selenides. The corresponding selenoxides undergo 2,3-sigmatropic rearrangement providing a route to  $\alpha$ -hydroxy  $\beta,\gamma$ -ethylenic esters and ketones in good yields. In a same way, we prepare, also enals with an additional carbon.

Nous avons précédemment montré l'intérêt des arènesélénamides comme agents d' $\alpha$ -arylsélation d'aldéhydes aliphatiques dans des conditions douces et avec de bons rendements<sup>1</sup>. D'autres auteurs ont utilisé le N,N-diéthylbenzènesélénamide<sup>2</sup>. Nous préférons le morpholinobenzènesélénamide (MBSe), plus stable, pour effectuer des mono- et disélation, l'éthanal conduisant, même, au dérivé trisélénié<sup>1</sup>.

Le mode opératoire peut être simplifié en préparant " in situ " le sélénamide par addition successive d'un équivalent de brome suivi de deux équivalents de morpholine à du diphenyldiséniure dissous dans le dichlorométhane. Après quelques minutes d'agitation, deux équivalents d'aldéhyde sont ajoutés. La vitesse de monosélation dépend de la structure<sup>1</sup>. Un équivalent d'aldéhyde conduit à la double sélation<sup>1</sup>. Les rendements sont voisins de 75 % pour les termes 1 et 2 utilisés dans ce travail. Nous préparons, également, les composés 3<sup>3</sup> à partir de composés  $\beta$ -dicarboxylés (schéma I). D'autres termes de cette série avaient été synthétisés par Reich et coll.<sup>4</sup>.

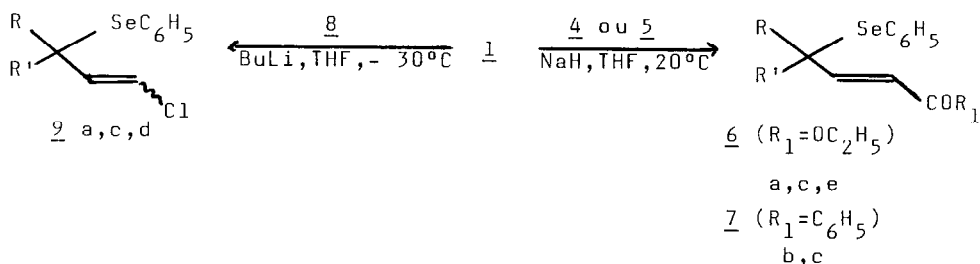
Schéma I



Les aldéhydes 1 ont été soumis à la réaction de Horner avec les carbanions du diéthylphosphonoacétate d'éthyle 4 et du phénacylphosphonate de diéthyle 5 (THF, NaH, 20°C, 2 h). Les séléniures allyliques 6 et 7 sont formés avec de bons rendements<sup>3</sup>. (Schéma II) 6a et 6c ont déjà été synthétisés à partir des esters  $\alpha,\beta$ -éthyléniques correspondants<sup>5</sup>.

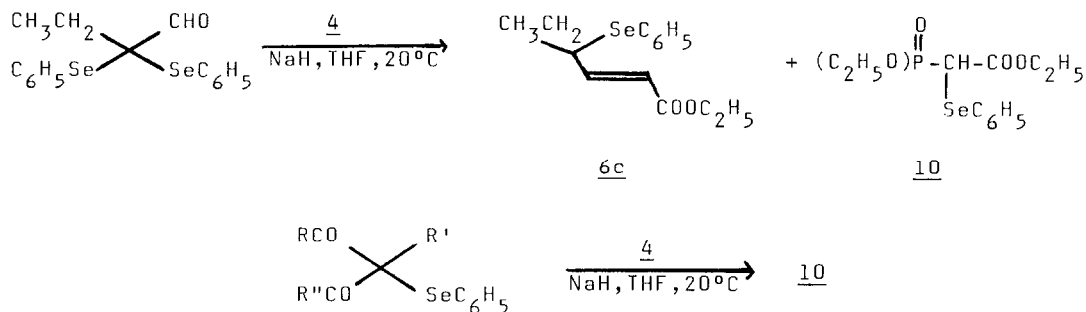
La réaction de Wittig effectuée à l'aide du chlorure de chlorométhyl-triphénylphosphonium 8 (THF, BuLi, -30°C, 1 h et +20°C, 6 h) fournit les  $\beta$ -chlorovinylséléniures 9<sup>3</sup> (schéma II). Le composé 9a avait été préparé par substitution du chlore allylique du dichloro-1,3 propène<sup>6</sup>.

Schéma II



La réaction du carbanion de 4 sur l' $\alpha,\alpha$ -di(phénylsélénio)butanal 2 ne mène pas à l'éthylénique disélénié correspondant mais à un mélange de séléniure allylique 6c et de phosphonate sélénié 10 (schéma III). Ce résultat est à mettre au compte du caractère très électrophile des atomes de sélénium dans la structure 2. D'ailleurs, les composés  $\beta$ -dicarbonylés  $\alpha$ -séléniés 3 se comportent de façon analogue. A partir du phosphonate 4, nous isolons 10 (schéma III). A notre connaissance, seul, le phénylsélénométhylphosphonate de diéthyle a été préparé récemment<sup>7</sup>.

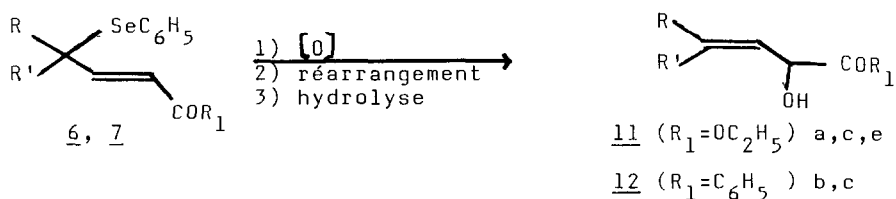
Schéma III



L'oxydation des séléniures allyliques 6 et 7 par différentes voies (NaIO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH), (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (mCPBA, NEt<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) à température ambiante forme les sélénoxydes correspondants qui subissent rapidement le réarrangement 2,3-sigmatropique malgré la conjugaison du groupe carbonyle.

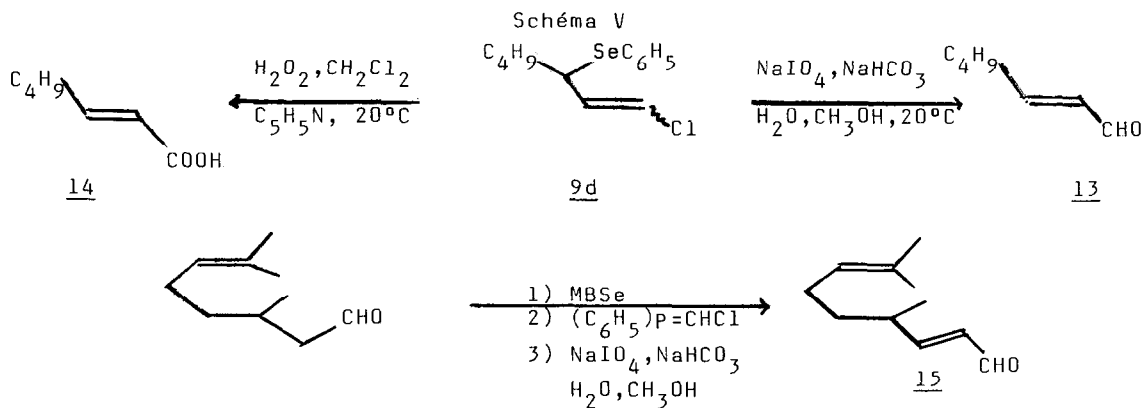
On accède, ainsi, avec d'excellents rendements, aux  $\alpha$ -hydroxyesters et cétones  $\beta,\gamma$ -éthyléniques 11 et 12 (schéma IV). Les esters 11a<sup>8</sup>, 11c<sup>9</sup> et la cétone 12c<sup>10</sup> sont signalés dans la littérature.

Schéma IV



Ces composés  $\alpha$ -hydroxycarbonylés  $\beta,\gamma$ -éthyléniques ont été peu étudiés<sup>8-14</sup>. Les acides, de même squelette, interviennent dans certaines structures naturelles<sup>12-14</sup>.

L'oxydation du séléniure allylique chloré 9d suivie du réarrangement et d'une hydrolyse ( $\text{NaIO}_4, \text{NaHCO}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OH}, 20^\circ\text{C}$ ) mène à l'heptène-2 al 13<sup>3</sup>. Cette réaction a été utilisée pour la préparation d'une énone<sup>15</sup>. L'oxydation de 9d par l'eau oxygénée fournit l'acide heptène-2 oïque 14 (schéma V). Cette séquence en trois étapes (sélénation, réaction de Wittig, oxydation-réarrangement) permet la transformation d'un aldéhyde en l'énal conjugué possédant un atome de carbone supplémentaire. Elle a été appliquée à la synthèse du diméthyl-4,8 nonadiène-2,7 al 15 avec un rendement global de 65 %<sup>3</sup>, à partir du citronellal (schéma V)



L'étude de la réaction de Wittig appliquée aux arylsélénoaldéhydes se poursuit afin d'accéder à d'autres structures insaturées.

## REFERENCES ET NOTES

- 1) C. Paulmier et P. Lerouge, Tetrahedron Lett., 23, 1557 (1982)
- 2) M. Jefson et J. Meinwald, Tetrahedron Lett., 22, 3561 (1981)
- 3) Tous les composés 3, 6, 7, 9, 10, 11, 12 et 15 ont donné des analyses élémentaires satisfaisantes. Leurs caractéristiques spectrales (IR, RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ) seront publiées ultérieurement.
  - Les esters et cétones 6 et 7 de configuration E sont isolés sous forme d'huile sauf 7b (F = 29°C). Les rendements sont voisins de 90 % pour les composés 6 et de 80 % pour les cétones 7.  
Le chlorovinylsélénium 9a (E/Z 60/40) est une huile, préparée par ailleurs<sup>6</sup>. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  très complexes de 9c et 9d (huile, Rdt 88 % et 84 % respectivement) ne permettent pas la mise en évidence des deux formes.
  - Le phénylsélénodiéthylphosphonoacétate d'éthyle 10, également préparé par action du bromure de phénylsélénienyle sur le carbanion issu de 4, est caractérisé en RMN  $^1\text{H}$  par  $J_{\text{P-H}\alpha} = 22$  Hz.
  - Les  $\alpha$ -hydroxyesters et cétones éthyléniques 11 et 12 sont des huiles (sauf 12c<sup>10</sup> F = 56°C) isolées avec des rendements de 70 à 80 %. Leur étude stéréochimique est en cours.
  - Les aldéhyde et acide 13 et 14 sont caractérisés par leur spectre de RMN  $^1\text{H}$  (14 :  $J_{\text{Trans}} = 16$  Hz, 13 :  $J_{\text{H}_a\text{-H}\alpha} = 8$  Hz).
  - L'énal 15 obtenu, sous forme d'huile, avec un rendement global de 65 % présente également une constante de couplage voisine de celle de 13 :  $J_{\text{H}_a\text{-H}\alpha} = 9$  Hz.  
Le chlorovinylsélénium intermédiaire est isolé et caractérisé par son spectre RMN  $^1\text{H}$ .
- 4) H.J. Reich et J.M. Renga, J. Org. Chem., 40, 3313 (1975)
- 5) T.A. Hase et P. Kukkola, Synth. Comm., 10, 451 (1980)
- 6) H.J. Reich, M.C. Clark et W.W. Willis Jr., J. Org. Chem., 47, 1618 (1982)
- 7) J.V. Comasseto et C.A. Brandt, J. Chem. Res. (S), 56, (1982)
- 8) R. Rambaud et M.L. Dondon, C.R. Acad. Sci., 222, 381 (1946)
- 9) R.K. Huff, C.E. Moppett et J.K. Sutherland, J. Chem. Soc. Perkin I, 2584 (1972)
- 10) S. Le Thi Thuan et P. Maitte, Tetrahedron, 34, 1469 (1978)
- 11) D.J. Faulkner et M.R. Petersen, J. Am. Chem. Soc., 95, 553 (1973)
- 12) C.G. Gordon-Gray et C.G. Whiteley, J. Chem. Soc. Perkin I, 2040, (1977)
- 13) B.C. Hartmann et B. Rickborn, J. Org. Chem., 37, 943 (1972)
- 14) J.D. Edwards, T. Hase et N. Ichikuwa, J. Heterocyclic Chem., 4, 487 (1967)
- 15) H.J. Reich, J. Org. Chem., 40, 2570 (1975).

(Received in France 2 March 1984)