

Cétones 2 : $R-CH_{\beta}=CF-CO-R'$ et Alcools : $R-CH_{\beta}=CF-C(OH)R'_2$ ^(a)

N°	R	R'	Eb°C ^(b)	Rdt	RMN, H ^(c)		RMN, F	
					$\delta_{H_{\beta}}$	$J_{H_{\beta}-F}$	ϕ	$J_{H_{\beta}-F}$
<u>2.a</u>	Ph	Ph	119-20/10 ⁻²	56	6,89	36,5	120,8	36
<u>2.b</u> ^(d)	Ph	C ₄ H ₉	118-20/0,1	42	6,86	37	126,3	37
<u>2.c</u>	Ph	CH ₃	(55)	49	6,87	36,5	125,2	36
<u>2.d</u>	Me ₂ CH	C ₄ H ₉	81-82/12	36	5,94	35	132,2	35
<u>2.e</u> ^(e)	Me ₃ C	Ph	82-84/0,3		6,02	39,5	123,2	39
<u>3.a</u>	Ph	Ph	168-70/10 ⁻²	8	5,79	39,5	112,2	39
<u>3.b</u>	Ph	C ₄ H ₉	113-15/10 ⁻²	20	5,96	40,5	115,8	40
<u>3.c</u>	Ph	CH ₃	125-6/11		5,92	40,5	116,8	40
<u>3.d</u>	Me ₂ CH	C ₄ H ₉	110-12/12	22	4,77	39	124,7	39

(a) Cétones et alcools : isomères Z. (b) Eb/mmHg et (P. fusion).

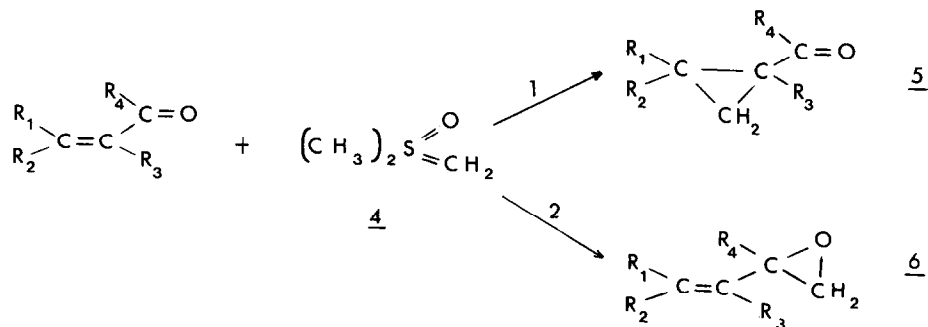
(c) RMN,H : solvant CDCl₃ + TMS et RMN,F : CDCl₃ + CFCl₃.

(d) Cétone 2.b : déjà décrite dans réf. (2).

(e) Cétone 2.e : préparée pour ce travail suivant réf. (4).

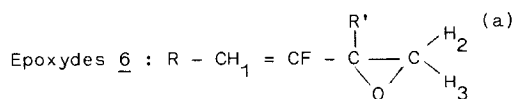
Tableau I

tones 5 par action de 4 sur des énones non substituées par des hétéroatomes en α ou β du carbonyle. Les rendements sont variables, selon la nature des groupes R₁... R₄ = H, Alkyle ou Aryle, seul R₄ ≠ H (Voie 1) :



Dans nos exemples : R₃ = F.

Des époxydes 6 (ou les aldéhydes d'isomérisation) provenant de l'attaque de l'ylure 4 sur le >C=O (Voie 2) n'ont été trouvés que dans très peu d'exemples (1), (6), et



no ^(b)	C ^(c)	Rdt	RMN, H (d)						RMN, F	
			δ_{H_1}	δ_{H_2}	δ_{H_3}	J_{H_1-F}	J_{H_3-F}	$J_{H_2-H_3}$	ϕ	J_{H_1-F}
<u>6.a</u>	A	90	5,81	3,46	2,97	38,5	2,5	5,5	117,8	38
	B	70								
<u>6.b</u>	A	6	5,89	2,98	2,85	39,5	1	5,5	117,0	39
	B	22								
<u>6.c</u>	B	18	5,91	3,14	2,84	39	1,5	5,5	119,2	39
<u>6.d</u>	A	55	4,83	2,93	2,76	38	1,5	5,5	125,5	38
<u>6.e</u>	A	75	4,86	3,40	2,93	42	3	5,5	121,3	42

(a) Isomères Z. (b) Les indices correspondent aux mêmes substituants qu'au Tableau I. (c) C = Conditions expérimentales. (d) RMN, H et F : mêmes conditions qu'au Tableau I.

Tableau II

ce en très faibles quantités, non chiffrées, excepté dans un seul cas d'alcaloïde (7). L'emploi de deux moles de 4, pour une mole d'énone de type chalcone, provoque la transformation de la cyclopropyl-cétone, formée dans une première étape (Voie 1), en cyclopropylépoxyde instable (8).

A notre connaissance, aucune publication ne traite de l'action du méthylure 4 sur des cétones α -éthyléniques α -halogénées. Mais, dans un domaine assez voisin, on peut citer l'action d'ylures d'allyl-sulfoxonium sur des aldéhydes (ou des esters) α -bromo α -éthyléniques qui conduit à des α -cyclopropyl-aldéhydes (ou esters) α -bromés (Voie 1), (9).

Il était donc intéressant de comparer la réaction des cétones fluorées 2 et du méthylure 4 avec les résultats précédents.

L'ylure 4 attaque les cétones fluorées 2 sur la fonction carbonylée pour donner des époxydes 6 (Voie 2), produits fluorés nouveaux, avec des rendements variables selon le

solvant et la structure (énolisable ou non) de la cétone. Nous n'avons pas observé de formation de dérivés cyclopropaniques fluorés parmi les produits de réaction. Par contre, nous avons identifié des produits secondaires dérivant de l'époxyde 6, $R_3 = F$. Ce sont : a) des aldéhydes d'isomérisation $R-CH=CF-CH(R')-CHO$ et $R-CH_2-CF=C(R')-CHO$, (E et Z), présents dans les exemples où $R'=Alkyle$, avec des rendements variables de 5 à 15 % ; b) le diol d'ouverture de l'époxyde $R-CH=CF-CR'(OH)CH_2OH$, mêmes rendements que le cas précédent, et dont les conditions de formation sont en cours d'étude.

Les conditions opératoires utilisées sont assez proches de celles décrites par Corey (1) ou Nozaki (10). L'ylure 4 est préparé à température ambiante par action de tBuOK sur l'iodure de triméthylsulfoxonium dans le DMSO (condition A : Tableau II), ou sur le chlorure dans le THF (condition B). L'énone fluorée (1 mole pour 1 mole de 4) est ajoutée lentement à l'ylure, en évitant toute élévation de température au-dessus de 20°C. Les époxydes formés sont instables au chauffage et ne peuvent donc être distillés. Ils ont été isolés par chromatographie sur colonne de silice (éluant : éther de pétrole/acétate d'éthyle : 95/5). Les rendements et les spectres de RMN, H et F sont résumés dans le Tableau II.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) E.J. Corey et M. Chaykovsky, J. Am. Chem. Soc., (1962), 84, 867 et (1965), 87, 1353.
- (2) a) J.F. Normant, J.P. Foulon, D. Masure, R. Sauvêtre et J. Villieras, Synthesis, (1975), p. 122.
b) C. Chuit, R. Sauvêtre, D. Masure, M. Baudry, J.F. Normant et J. Villieras, J. Chem. Research, (S), (1977), p. 104.
- (3) P. Crabbe, A. Cervantes, A. Cruz, E. Galeazzi, J. Iriarte et E. Velarde, J. Am. Chem. Soc., (1973), 95, 6655.
- (4) E. Elkik et M. Imbeaux-Oudotte, Bull. Soc. Chim. Fr., (1976), p. 439.
- (5) E. Elkik et Ch. Francesch, Bull. Soc. Chim. Fr., (1973), p. 1277.
- (6) C. Agami, Bull. Soc. Chim. Fr., (1967), p. 1391 et p 2299.
- (7) M.G. Lester, V. Petrow et O. Stephenson, Tetrahedron, (1965), 21, 771.
- (8) J.A. Donnelly, S. O'Brien et J.O'Grady, J. Chem. Soc., Perkin I, (1974), p. 1674 et (1975), p. 2364.
- (9) a) J.-C. Chalchat, R.P. Garry, B. Lacroix, A. Michet et R. Vessiere, C.R. Acad. Sci. Paris, Série II, (1983), 296, 253.
b) J.P. Marino et T. Kaneco, Tetrahedron Letters, (1973), p. 3971.
- (10) H. Nozaki, H. Ito, D. Tunemoto et K. Kondo, Tetrahedron, (1966), 22, 441.

(Received in France 28 March 1985)