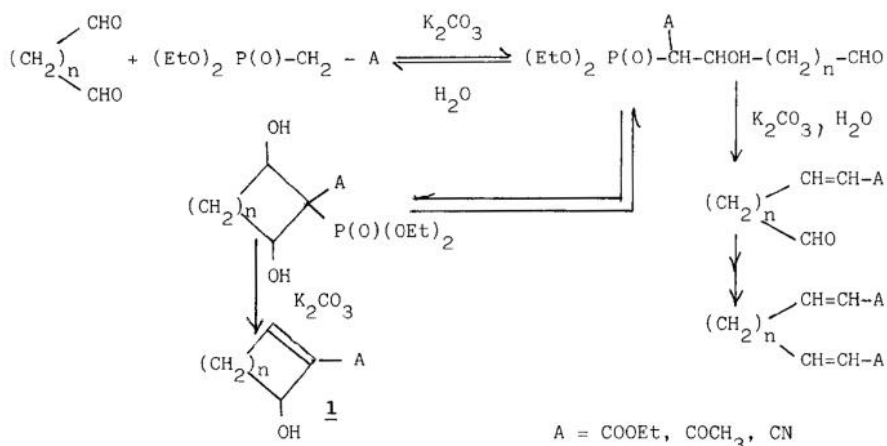


LA REACTION DE WITTIG-HORNER EN MILIEU HETEROGENE IX¹. BIS ALDOLISATION
 DES PHOSPHONATES A PARTIR DES DIALDEHYDES ALIPHATIQUES
 EN MILIEU AQUEUX PEU BASIQUE. SYNTHÈSE DE CYCLENOLS FONCTIONNELS.

M. GRAFF, A. AI DILAIMI, P. SEGUINEAU, M. RAMBAUD, J. VILLIERAS
 Laboratoire de Synthèse Organique Sélective, Associé au CNRS
 Faculté des Sciences, 2, rue de la Houssinière, F.-44072 NANTES (France).

Abstract : Aqueous solutions of glutaraldehyde and succinaldehyde give respectively improved yields of 1-functional 6-cyclohexenols and 5-cyclopentenols, when subjected to WITTIG-HORNER reaction in water at room temperature, with potassium carbonate as a base.

La synthèse d'oléfines α -fonctionnelles peut être réalisée efficacement en utilisant la réaction de WITTIG-HORNER, en milieu aqueux, en présence de carbonate de potassium (solution 6-10M) et à température ambiante. (2,3,4). Dans ces conditions, l'intermédiaire d'aldolisation, stabilisé en milieu aqueux, peut subir une seconde hydroxyalkylation avant l'étape d'élimination (cas du formaldéhyde) (5). Nous voudrions ici montrer que cette situation peut être reproduite à partir des composés dicarbonylés-1,4 et -1,5, avec lesquels une bis aldolisation fournit un cycle à 5 ou 6 chaînons. La réaction peut alors conduire à la formation concurrente de composés cycliques et de diènes difonctionnels :



Le déroulement de cette réaction à étapes multiples dépend des conditions réactionnelles : catalyse ou excès de base, stoechiométrie relative des réactifs (par conséquent leur ordre d'introduction). Comme dans le cas du formaldéhyde (5), la formation préférentielle de l'intermédiaire de bis-aldolisation est favorisée en milieu faiblement basique. Toutefois les équilibres sont plus longs à s'établir avec les dialdéhydes-1,4 et -1,5.

La mise en oeuvre préalable de conditions basiques catalytiques, favorables à l'établissement des équilibres d'aldolisation (addition lente du phosphonate : 1 équivalent) à la solution de dialdéhyde (1 équivalent) en présence d'une quantité catalytique de carbonate de potassium (0,05 équivalent), suivie ultérieurement de l'addition rapide de la quantité de base nécessaire à l'achèvement de la réaction de WITTIG-HORNER (élimination, 2 équivalents), conduit à la formation majoritaire de composés cycliques 1 (7). La réaction est préparative avec le glutaraldéhyde et le succinaldéhyde en solution aqueuse à partir de phosphonates variés (A = COOEt, CO-CH₃, CN) alors qu'elle fournit des rendements médiocres dans les conditions classiques (6).

n	A	Rdt <u>1</u>	Eb/mmHg	RMN (ppm) dans CCl ₄ (TMS)
2	COOEt	45*	70-71°C/0,4	7,05, t(CH=); 5,1, m(CH-OH); 2,9-1,8, m, (4H); 4,3, q, (O-CH ₂)
2	COCH ₃	70,5	55-56°/0,6	6,9, t, (CH=), ³ JH-H=3,5 Hz; 5, m(CH-OH); 2,3, s, (COCH ₃); 2,7-1,6, m(4H)
2	CN	68*	84-85°C/0,1	7, t(CH=); 4,95, m(CHOH); 3-1,7, m(4H)
3	COOEt	62	78-80°C/0,3 Litt(6)72-77°C/2	6,8, t, (CH=), ³ JH-H=3,5 Hz; 4,3, m, (CHOH); 4,10, q, (CH ₂ -O)
3	COCH ₃	78,5	117°C/13	6,8, t, (CH=), ³ JH-H=3,5 Hz; 4,35, m, (CH-OH); 2,2, s, (CH ₃ CO); 2,1, m, (CH ₂ -CH=); 1,65, m, (4H)
3	CN	81	97-103°C/0,2 Litt(6)124°C/1	6,6, t, (CH=), ³ JH-H=3,5 Hz; 4,20, m, (CH-OH); 2,2, m, 2H, (CH ₂ -CH=); 1,7, m(4H)

* Rendements calculés à partir du diméthoxy-2,5 tétrahydrofurane(7).

Ces conditions ne permettent cependant pas d'accéder aux cycles supérieurs (n=4) à partir de l'adipaldéhyde (formation unique de diène).

Nous remercions le CNRS pour son soutien financier.

REFERENCES ET NOTES

1. J. Villiéras, M. Rambaud, M. Graff, Synth. Comm., (sous presse).
2. J. Villiéras, M. Rambaud, Synthesis, 300, (1983).
3. M. Rambaud, A. del Vecchio, J. Villiéras, Synth. Comm., 14, 833, (1984).
4. J. Villiéras, M. Rambaud, M. Graff, Tetrahedron Lett., 26, 53 (1985); Synth. Comm., 15, 569, 1985.
5. J. Villiéras, M. Rambaud, Synthesis, 924 (1982); 406, (1984).
6. B.G. Kovalev, N.P. Dormidontova, Zhur. Obshch. Khim., 40, 932, (1970).
7. A titre d'exemple, Synthèse du cyano-1 hydroxy-5 cyclopentène. Dans un erlenmeyer, on agite pendant une heure à 70°C, un mélange de 13,2 g de diméthoxy-2,5 tétrahydrofurane (100 mmoles) et de 80 ml d'acide chlorhydrique 0,6 N. Après refroidissement, on neutralise avec une solution d'hydrogencarbonate de potassium. On ajoute 0,5 ml de solution 10 M de carbonate de potassium, puis goutte à goutte (30 minutes) 17,8 g de cyanométhylphosphonate de diéthyle (100 mmoles) en maintenant la température à 30°C. On additionne ensuite 20 ml de solution de carbonate de potassium 10 M (20 minutes). On extrait à l'éther. On obtient par distillation 7,42 g de cyano-1 hydroxy-5 cyclopentène.

(Received in France 10 January 1986)