

EXTENSION DE LA REACTION DE WITTIG—II

CONDENSATION "D'YLURES ENOLATES" SUR LES CÉTONES ALIPHATIQUES α,β -INSATURÉES

C. BROQUET

CNRS, Groupe de Recherche no. 12, 2 rue H. Dunant, 94320 Thiais, France

(Received in France 12 June 1974; Received in the UK for publication 23 December 1974)

Résumé—L'ylure énoate $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{C}^-=\text{C}(\text{Ph})\text{O}^-\text{Li}^+$ obtenu par action de HMPT-Li sur le benzoyl-méthylène-triphénylphosphorane $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}-\text{Ph}$, se condense sur les cétones aliphatiques α,β -insaturées, selon Michael. La bétaine formée subit dans le milieu une céto-lisation interne et conduit à une cyclohexénone substituée.

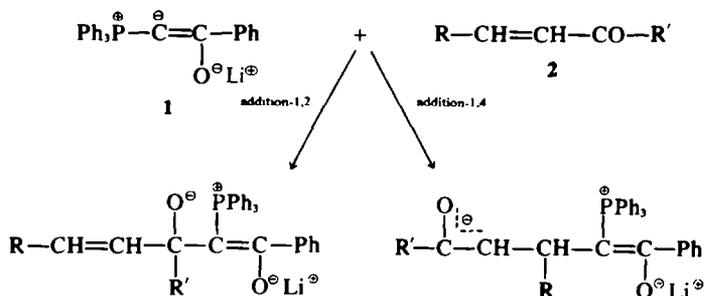
Abstract—The enolate ylide $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{C}^-=\text{C}(\text{Ph})\text{O}^-\text{Li}^+$, obtained by reaction of HMPT-Li with the benzoylmethylene-triphenylphosphorane $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}-\text{Ph}$, reacts with aliphatic α,β -unsaturated ketones. The betaine obtained by Michael-type addition gives a substituted cyclohexenone by intramolecular ketolisation.

L'ylure énoate $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{C}^-=\text{C}(\text{Ph})\text{O}^-\text{Li}^+$ 1, obtenu par action de HMPT-Li sur le benzoylméthylène-triphénylphosphorane, dans le benzène, réagit sur les cétones aliphatiques et permet de préparer des cétones β,γ -éthyléniques.¹

Cet ylure 1 s'est également révélé réactif vis à vis des cétones α,β -insaturées 2. Ces cétones éthyléniques sont des électrophiles ambidents;² deux possibilités d'attaque du réactif nucléophile pouvaient être envisagées, attaque-1,2 de C=O, première étape de la réaction de Wittig fournissant une cétone diéthylénique, ou une addition de type Michael, c'est à dire addition-1,4.

A notre connaissance, les cétones α,β -éthyléniques n'ont pas fait l'objet d'une étude particulière. Seules des synthèses mettant en jeu des additions-1,4 d'ylures réactifs ont été signalées.³ Cependant le comportement de ces cétones vis à vis des anions phosphonates délocalisés comme $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{C}^-\text{H}-\text{CO}_2\text{Et}$, a été plus longuement étudié. En particulier, Seyden-Penne et coll⁶ ont montré, avec la benzylidène acétone, la réversibilité de formation du composé cinétique d'addition-1,4 et l'obtention irréversible du diène correspondant à une addition-1,2.

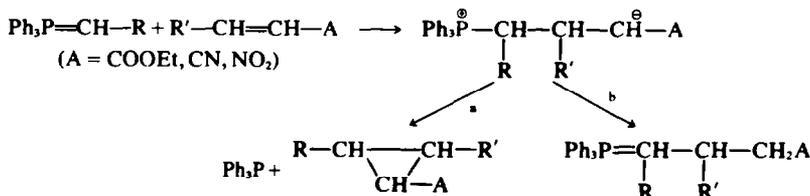
L'ylure énoate 1 condensé sur la benzylidène acétone 3a a conduit principalement à la diphenyl-3,5



Les additions d'ylures réactifs sur les doubles liaisons activées ont été étudiées dans la littérature.³ Elles conduisent suivant les substituants à la formation d'un dérivé cyclopropanique (voie a) ou, par transfert d'un proton à un nouvel ylure (voie b).⁴

cyclohexène-2 one 4a, composé déjà décrit dans la littérature.⁹

Des résultats analogues ont été obtenus avec d'autres cétones α,β -éthyléniques (voir Tableau dans la Partie Expérimentale). La formation de la cyclohexénone 4a



Remerciements—Nous remercions vivement Mme Seyden-Penne pour les discussions fructueuses que nous avons eues avec elle. Nous remercions également M.M. Simalty pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Les analyses ont été effectuées dans le service de microanalyse de l'Université de Paris VI, sous la responsabilité de M. Dorme et les spectres de masse dans le service de M. le Professeur Basselier, également à Paris VI.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹C. Broquet, *Tetrahedron* **29**, 3595 (1973).
²O. Eisenstein, J. M. Lefour, C. Minot, Nguyen Trong Anh et G. Soussan *C.R. Acad. Sci. Paris (C)* **274**, 1310 (1972).
^{3a}R. Mechoulam et F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4386 (1958); ^bH. J. Bestmann et F. Seng, *Angew. Chem. intern. Edit.* **1**, 116 (1962); ^cS. Trippett, *J. Chem. Soc.* 4733 (1962); ^dH. J. Bestmann et H. Morper, *Angew. Chem. intern. Edit.* **6**, 561 (1967); ^eJ. Asunskis et H. Shechter, *J. Org. Chem.* **33**, 1164 (1968).
⁴H. J. Bestmann et R. Zimmermann, dans *Organic Phosphorus Compounds* (édité G. M. Kosolapoff et L. Maier), Vol. 3. p. 36. Wiley-Interscience New York (1972); et références citées.
^{5a}H. H. Inhoffen, K. Bruckner, G. F. Domagk et H. M. Erdmann, *Chem. Ber.* **88**, 1415 (1955); ^bJ. P. Freemann, *Chem. Ind.* 1254 (1959); *J. Org. Chem.* **31**, 538 (1966); ^cG. Buchi et H. Wuest, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1767 (1971).
⁶B. Deschamps, Nguyen Trong Anh et J. Seyden-Penne, *Tetrahedron Letters* 527 (1973).
⁷A. T. Nielsen, H. Dubin et K. Hise, *J. Org. Chem.* **32**, 3407 (1967).
⁸H. D. Zook, W. L. Kelly et I. Y. Posey, *J. Org. Chem.* **33**, 3477 (1968).
⁹G. F. Woods, J. C. Oppelt et R. B. Isaacson, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5232 (1960).
¹⁰G. F. Woods, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2549 (1947).
¹¹C. Harries et G. H. Muller *Ber.* **35**, 966 (1902).
¹²P. L. Southwick, L. A. Pursglove et P. Numerof, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1604 (1950).