Tetrahedron Letters No. 29, pp 2491 - 2492, 1974. Pergamon Press. Printed in Great Britain.

Préparation de δ-dicétones, d'indanylcétones et de cyclopropylcétones à partir de la dibromo ou de la dichloracétone.

Alain HERCOUET et Maurice LE CORRE

(Laboratoire de chimie organique C)

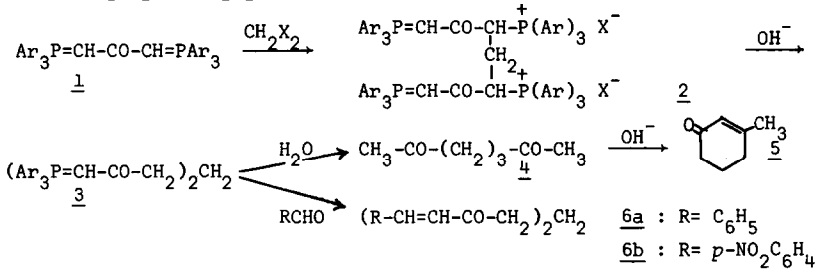
U.E.R. Structure et propriétés de la matière, Université de Rennes I, FRANCE

(Received in France 29 May 1974; received in UK for publication 10 June 1974)

La grande réactivité du diylure $Ar_3\overset{+}{P}\text{-}\overset{-}{C}H\text{-}CO\text{-}\overset{-}{C}H\text{-}\overset{+}{P}Ar_3$, facilement obtenu à partir de la dichloracétone ([1]) ou de la dibromacétone, par action de la triphénylphosphine, nous a amenés à étudier son comportement vis à vis des halogénures d'alkyles. Contrairement aux monophosphorannes cétoniques du même type, cet ylure mène exclusivement aux dérivés C-alkylés, ce qui permet de l'envisager comme intermédiaire dans la synthèse de dérivés cétoniques.

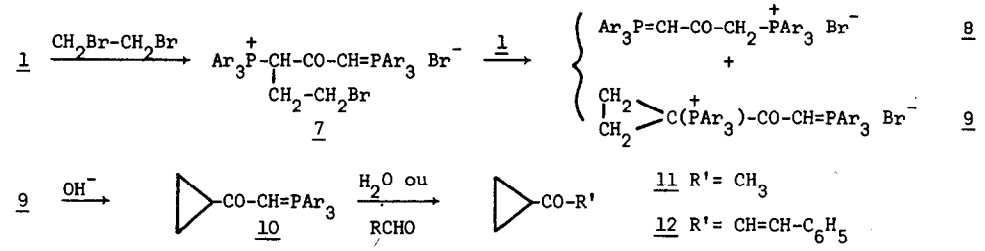
Notre étude a porté plus particulièrement sur l'action de quelques dérivés dihalogénés; elle nous a permis de mettre en évidence deux types de réactions selon les positions relatives des halogènes: condensation avec deux moles d'ylure dans le cas des dérivés *gem*-dihalogénés (CH_2Br_2, CH_2I_2), avec une seule mole, accompagnée d'une cyclisation, dans le cas du dibromo-1,2 éthane et de l'α,α'-dibromo *o*-xylène. Ces condensations, réalisées dans le toluène, constituent, après hydrolyse ou réaction de Wittig, une nouvelle voie d'accès aux δ-dicétones, indanylcétones et cyclopropylcétones.

1° *Cas de CH_2Br_2 et CH_2I_2.*

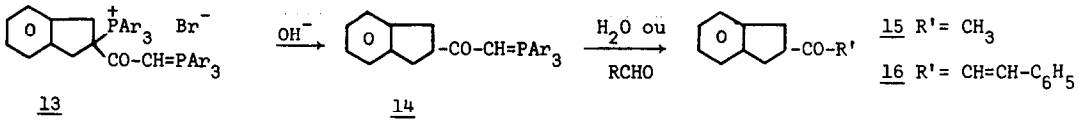


L'action de la soude hydrométhanolique 5 N (20 minutes à température ordinaire) sur le sel 2 conduit au diylure 3 facilement transformé par hydrolyse (quelques heures de reflux de la solution hydrométhanolique légèrement basique) ou par réaction de Wittig en cétones 4 et 6. Seules ces dernières ont été isolées, l'heptadione-2,6 se cyclise en effet spontanément dans le milieu réactionnel en méthyl-3 cyclohexène-2 one 5.

2° *Cas de CH_2Br-CH_2Br.* La condensation mène en une seule opération par l'intermédiaire d'une transyluration, au sel 9 ([2]) hydrolysé (dans les mêmes conditions que le sel 2) en ylure 10. Ce dernier mène par hydrolyse ou réaction de Wittig aux cyclopropylcétones 11 et 12.



3° *Cas de l'α,α'-dibromo o-xylène.* Son comportement est tout à fait analogue à celui du dibromo-1,2 éthane: obtention après transyluration du sel 13 puis, dans les mêmes conditions, des dérivés 14, 15 et 16.



La structure de ces composés a été déduite de l'étude des spectres IR et de RMN et, pour les cétones finales, de la comparaison avec les données de la littérature; les composés 2, 3 et 6 présentent, en raison de la symétrie de leur molécule, un spectre de RMN simplifié (un seul doublet pour les protons de CH=P dans le cas de 2 et 3, un seul système AB pour les cétones 6); une confirmation de leur structure a été apportée par le spectre de masse de la cétone $(p\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}CH_2)_2CH_2$: m/e= 394 ($M^+$), 218 ($p\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}CH\text{-}CO(CH_2)_3^+$), 176 ($p\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH{=}CH\text{-}CO^+$).

	Rdt (%)	F(°C)	RMN (a) $\delta(10^{-6})$	J(Hz)		Rdt (%)	F(°C)
2	59	270 déc.	4,07	22	6a	31	79-80
3	76	182-184	3,79	27	6b	76	156-157
9	65	240 déc.	3,74	20	11	62	(E= 108-110)
10	70	181-183	3,82	26	12	68	51-52
13	62	215 déc.	4,00	21	15	80	(E= 178-180)
14	82	153-155	3,83	26,5	16	81	98-99

(a) proton du groupement P=CH, δ par rapport au TMS dans $CDCl_3$

Références

(1) D.B. DENNEY et J. SONG, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 495.

(2) On l'isole facilement à l'état pur du mélange 8 + 9, par traitement à la soude hydroalcoolique N/20 à température ordinaire (qui décompose le sel 8 en oxyde de phosphine et $Ar_3P{=}CH\text{-}CO\text{-}CH_3$) suivi d'une extraction au chloroforme et d'un lavage au benzène.