

INVERSION DE POLARITE a^4 DES CETONES α -ALLENIQUES PAR LE GROUPE TRIPHENYLPHOSPHONIO

Henri-Jean CRISTAU*, Jacques VIALA et Henri CHRISTOL.

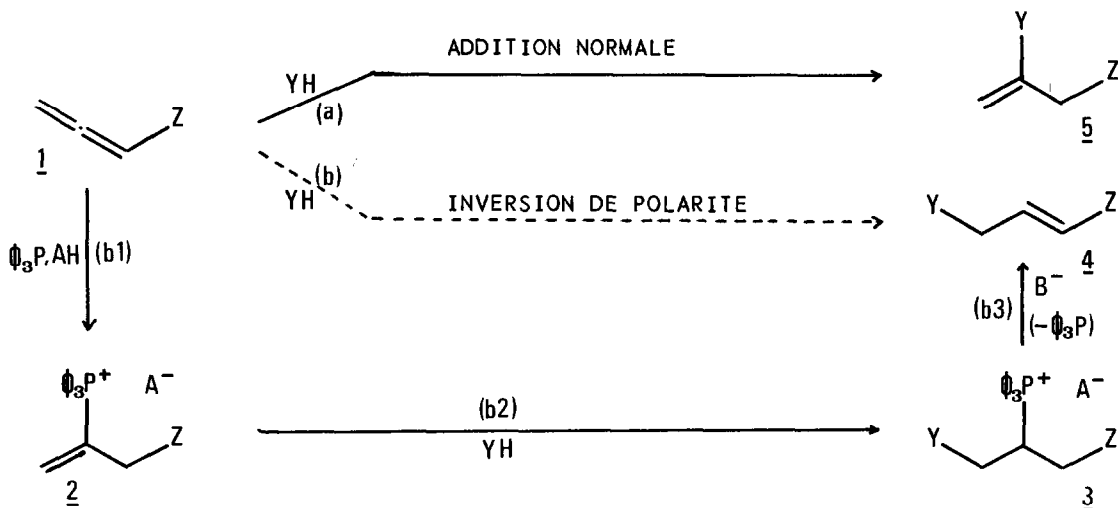
Laboratoire de Chimie Organique E.N.S.C.M. (Equipe de Recherche Associé au CNRS N° 610).
 8, Rue de l'Ecole Normale. F 34075 Montpellier Cedex (France).

ABSTRACT: The a^4 umpolung of α -allenic ketones is performed using the triphenylphosphonio group. It results in inducing an electrophilic character at the carbon γ to the carbonyl function and in changing the regioselectivity of the additions of active hydrogen compounds on the carbon-carbon double bond to give finally the adducts 4 (Fig. 1).

This new umpolung method is illustrated here in the case of the addition of methanol on allenyl methyl ketone 1a (Fig. 2).

Les composés alléniques activés en α par un groupement électroattracteur réagissent normalement avec les nucléophiles en donnant des additions de Michael sur le carbone allénique central⁽¹⁾ (Figure 1, voie a).

Dans le cadre général d'une étude sur l'inversion de polarité de substrats organiques grâce aux groupements phosphorés⁽²⁾, nous avons cherché à réaliser une inversion de polarité de type a^4 ⁽³⁾ des systèmes alléniques α -carbonylés en conférant un caractère électrophile au carbone en γ du carbonyle suivant le schéma de principe de la voie (b) (Figure 1).



-Figure 1-

Cette inversion de polarité, nouvelle dans la chimie des systèmes alléniques α carbonyles, repose sur un schéma réactionnel dans lequel le groupe triphénylphosphonio a un double rôle : d'une part, protéger, en la masquant, la double liaison réactive en α du carbonyle, et d'autre part activer le carbone en γ en le rendant électrophile.

Ce double rôle est envisageable grâce aux propriétés connues des sels de phosphonium cétoniques ou vinyliques. En effet, la protection temporaire de la double liaison en α du carbonyle résulte, d'une part, de la formation en milieu acide (étape b1) de sels de phosphonium cétoniques 2 par addition de Michael des phosphines sur les cétones α,β -insaturées⁽⁴⁾, et, d'autre part, de la réaction inverse (étape b3) de dégradation de ce même type de sel sous l'action de bases qui provoquent l'élimination selon Hofmann de la phosphine avec régénération d'une cétone α,β -éthylénique⁽⁵⁾. Par ailleurs, l'activation électrophile du carbone en γ du carbonyle provient de l'aptitude des sels de vinylphosphonium 2 à fournir des réactions d'addition de composés à hydrogène mobile sur la double liaison activée par l'atome de phosphore chargé positivement (étape b2)⁽⁶⁾.

Suivant ce schéma de principe, l'inversion de polarité a été réalisée sur l'allényl méthyl cétone 1a⁽⁷⁾ ($Z = C(O)CH_3$).

Nous avons vérifié que l'addition du méthanol sur cette cétone catalysée par du méthanolate de sodium, conduit bien au composé 6a provenant de l'isomérisation du composé 5a formé intermédiairement par addition normale de Michael (Figure 2).

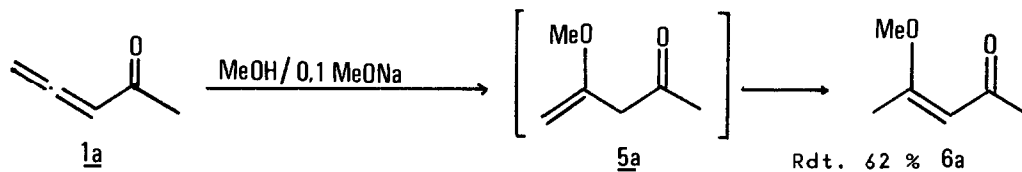


Figure 2.

En ce qui concerne la mise en oeuvre du schéma d'inversion (figure 1), dans l'étape b1, l'addition de la cétone allénique 1a sur un mélange de P_3 et d'acide paratoluènesulfonique conduit au sel de vinylphosphonium γ -cétonique 2a⁽⁸⁾. Pour réaliser l'étape b2, comme les essais d'addition directe de divers alcools ou thiols⁽⁶⁾ sont restés sans succès⁽⁹⁾, nous avons utilisé une catalyse basique⁽¹⁰⁾. Cette catalyse a impliqué une protection du carbonyle pour éviter l'élimination du groupe phosphoré inverseur. Ainsi le nouveau schéma réactionnel suivi pour effectuer l'inversion de polarité a⁴ sur la cétone allénique 1a, avec le méthanol comme nucléophile, illustré par la figure 3, comporte deux étapes supplémentaires, par rapport au schéma de la figure 1 : étape de protection (1') et de déprotection (2') de la fonction cétonique. Ce schéma modifié conduit effectivement au produit d'addition 4a avec un bon rendement global de 66 %⁽¹¹⁾.

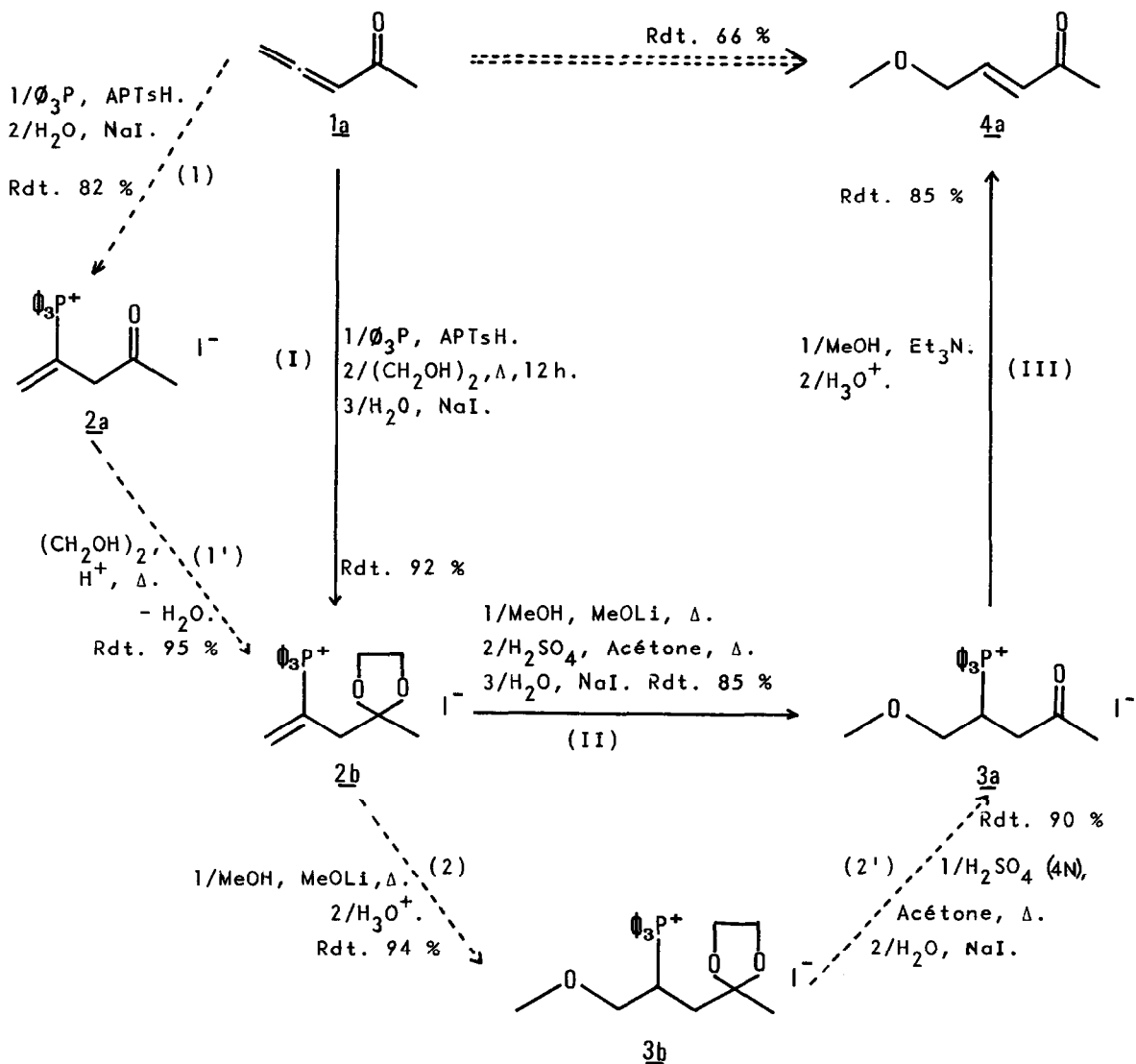


Figure 3.

Il a pu être réalisé en fait, en trois manipulations car les transformations (I) et (II) sont des manipulations "one-pot"⁽¹²⁾. Le produit d'addition **4a** ainsi obtenu est un mélange de stéréoisomères E et Z (E/Z = 95/5), qui ont pu être séparés par chromatographie sur colonne de silice. Il faut noter que l'addition inversée constitue ici une nouvelle voie d'obtention de composés d'accès généralement difficile: la méthoxy-5 pentène-3 one-2 **4aZ** n'a jamais été décrite et l'isomère **4aE** n'a été décrit qu'une seule fois⁽¹³⁾ et préparé avec un rendement de 30 % seulement.

En adaptant le schéma de principe de la figure 1 à diverses structures alléniques, nous envisageons de déterminer le domaine de validité de cette méthode d'inversion de polarité ^{a4} des allènes activés en faisant varier les groupes attracteurs Z, les substituants sur l'enchaînement allénique et la nature des nucléophiles.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

- (1) Par exemple : a) M. BERTRAND, J. LE GRAS, C.R. Acad. Sc., (1965), 260, 6926 et Bull. Soc. Chim. Fr., (1968), 1534.
 b) M.V. MAVROV, V.F. KUCHEROV, Izv. Akad. Nauk. SSSR. Ser. Khim., (1972), 1763.
 c) S.R. LANDOR, P.D. LANDOR, Z.T. FOMUM, G.W.B. M'PANGO, J. Chem. Soc. Perkin I, (1979), 289.
- (2) a) H.J. CRISTAU, J.P. VORS, H. CHRISTOL, Tetrahedron Letters, (1979), 2377.
 b) H.J. CRISTAU, J.P. VORS, Y. BEZIAT, C. NIANGORAN, H. CHRISTOL, Am. Chem. Soc. Symposium Serie Vol. 171, Edit. L.D. QUIN et J.G. VERKADE, 1981, p. 59.
- (3) ^{a4} : Caractère électrophile "accepteur" sur le carbone en position 4 par rapport à l'hétéroatome. Cf. : D. SEEBACH, Angew. Chem. Int. Ed. (1979), 18, 239.
- (4) M.A. SHAW, R.S. WARD, Topics in phosphorus chemistry, Edit. E.J. GRIFFITH et M. GRAYSON, Interscience Publishers (New-York) (1972), 7, 1.
- (5) P.A. CHOPARD, R.D. HUDSON, G. KLOPMAN, J. Chem. Soc., (1965), 1379.
- (6) a) P.T. KEOUGH, M. GRAYSON, J. Org. Chem., (1964), 29, 631.
 b) E.E. SCHWEIZER, R.D. BACH, J. Org. Chem., (1964), 29, 1746.
- (7) Cette cétone a été préparée selon G. BUONO, Tetrahedron Letters, (1972), 3257.
- (8) La réaction menée en présence d'acide chlorhydrique gazeux conduit au mélange des sels 2a et 2a'. Le sel 2a' est obtenu par migration de la double liaison et son taux de formation augmente avec le temps de réaction.
-
- (9) Ces réactions n'ont conduit qu'à la dégradation du sel départ ou à sa récupération accompagnée du produit d'isomérisation 2a'.
- (10) K.B. BECKER, Tetrahedron, (1980), 36, 1977 et réf. citées.
- (11) Les rendements indiqués correspondent aux produits isolés purs. Tous les composés ont fourni des spectres RMN (¹H, ³¹P) et IR en accord avec les structures indiquées. Les analyses centésimales des produits stables (1 à 3) correspondent aux formules brutes à 0,2 près.
- (12) Il est à noter que la manipulation "one-pot" (I), donne un bien meilleur rendement en sel 2b (Rdt. : 92 %) que la succession des deux étapes séparées (Rdt. : 78 %), car le composé 2a s'avère difficile à isoler.
- (13) J.P. PILLOT, J. DUNOGUES, R. CALAS, Bull. Soc. Chim. Fr., (1975), 2144.

(Received in France 23 January 1982)