

UN SYNTHON CETENIQUE CHIRAL MASQUE,
 LE (R)_S ETHYNYL p-TOLYLSULFOXYDE

Christian MAIGNAN*, Fatima BELKASMIQUI,
 Laboratoire de Synthèse Organique Associé au CNRS, Faculté des Sciences,
 Route de Laval, BP 535, 72017 Le Mans France

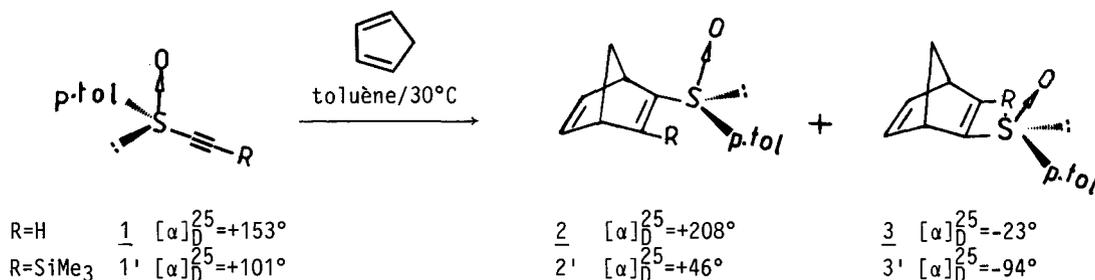
Summary : A new chiral masked ketene synthon, R-(+)-ethynyl p-tolylsulfoxide reacts with cyclopentadiene to give two separable diastereoisomers. Both were transformed very easily in (+)-(1R,4R) and (-)-(1S,4S) dehydronorcamphor.

La réaction de Diels et Alder asymétrique est depuis plusieurs années un outil précieux pour accéder à des composés possédant une grande pureté énantiomérique¹. Dans ce domaine, très récemment, les (R)_S sulfoxydes éthyléniques sont devenus des diénophiles chiraux très utilisés, notamment ceux possédant un groupement fonctionnel attracteur en α² ou en β³ du sulfoxyde.

En particulier, plusieurs travaux ont montré que le (R)_S-p-tolylvinylsulfoxyde⁴ et le (S,S)bis(p-tolylsulfinyl)-1,1 éthène⁵ utilisés dans des cycloadditions 2 + 4 conduisent à des adduits convertibles en cyclénones chirales. Toutefois, le manque de réactivité de ces diénophiles, la complexité des mélanges diastéréoisomériques obtenus,⁴ quelquefois inséparables,⁵ limitent leur emploi en synthèse asymétrique.

Nous décrivons ici que ces inconvénients peuvent être évités par l'utilisation d'un nouveau synthon céténique masqué chiral, le (R)-(+)-éthynyl p-tolylsulfoxyde 1. Ce composé peut être facilement obtenu par l'action du magnésien du bromure d'éthynyle triméthylsilyle sur le (S)_S-(-)p-toluène sulfinat de menthyle à condition d'opérer dans le toluène comme solvant,⁶ ce qui évite la formation de composés "anormaux" généralement observés dans ce type de réaction.⁷ 1 et 1' sont isolés respectivement après chromatographie sur silice ou sur alumine.

A 30°C dans le toluène comme solvant et en présence de 2,5 équivalents de cyclopentadiène, 1 conduit avec un excellent rendement (97%) aux deux adduits diastéréoisomères seuls possibles, 2 et 3⁸ (70:30), facilement séparables par chromatographie liquide sur gel de silice (cyclohexane/AcOEt, 8/2).

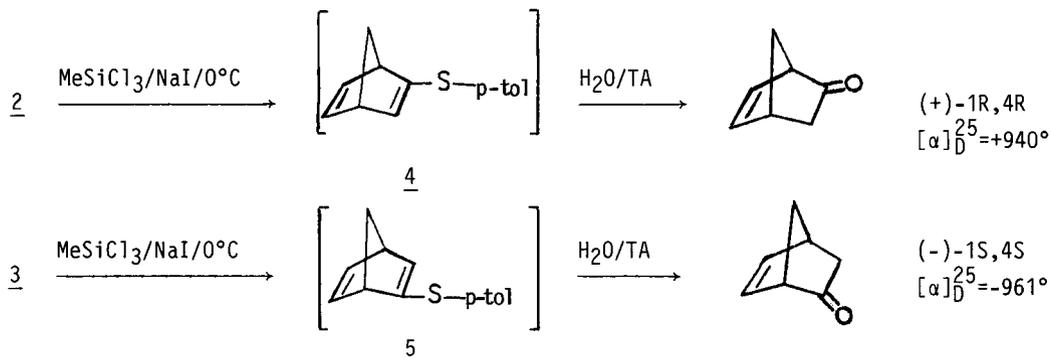


La réactivité de 1' est identique à celle de 1 et la présence du radical Si(Me)₃

ne modifie pas la proportion des deux diastéréoisomères 2' et 3'.⁹

L'action sur 2 et 3 de l'iododichlorométhylsilane (trichlorométhylsilane + NaI)¹⁰ dans l'acétonitrile à 0°C pendant 5 min suivie d'une hydrolyse à 20°C par H₂O donne directement les (+)-(1R,4R) et (-)-(1S,4S) déhydronorcamphre (Rdt 50%) avec une grande pureté optique⁴ et confirme très simplement la configuration absolue des deux diastéréoaduits 2 et 3.

Cette réaction "tandem" évite d'isoler les vinylsulfures 4 et 5, intermédiaires instables.¹¹



La grande réactivité de ce diénophile utilisé pour la première fois dans des réactions de Diels et Alder et la mise au point du passage facile et direct d'un sulfoxyde éthylénique à un carbonyle font du (R)₅(+)-éthynyl *p*-tolylsulfoxyde un synthon céténique chiral masqué très intéressant.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - W. OPPOLZER, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23**, 876-889 (1984).
- 2 - a) Y. ARAI, S. KUWAYAMA, Y. TAKENCHI et T. KOIZUMI, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 6205 (1985).
b) C. MAIGNAN, A. GUESSOUS et F. ROUESSAC, *ibid.*, **27**, 2603 (1986).
- 3 - a) C. MAIGNAN, A. GUESSOUS et F. ROUESSAC, *ibid.*, **25**, 1727 (1984).
b) T. KOIZUMI, I. KAMADA et E. YOSSHII, *ibid.*, **25**, 87 (1984).
- 4 - C. MAIGNAN et R.A. RAPHAEL, *Tetrahedron*, **39**, 3245 (1983).
- 5 - Y. ARAI, S. KUWAYAMA, Y. TACHENCHI et T. KOIZUMI, *Synth. Comm.*, **16**, 233 (1986).
- 6 - H. KOSUGI, M. KITAOKA, K. TAGAMI, A. TAKAHASHI et H. UDA, *J. Org. Chem.*, **52**, 1078 (1987).
- 7 - C. MAIGNAN, A. GUESSOUS et F. ROUESSAC, *Bull. Soc. chim.*, 645 (1986).
M.A. BRIMBLE et B.R. DAVIS, *Tetrahedron*, **41**(21), 4965 (1985).
- 8 - 2 : F = 64-66°C (éther). RMN¹H (CDCl₃)(δ ppm) : H₁ 3,85 ; H₃ 7,4 ; H₄ 3,45 ; H₅ et H₆ 6,75.
3 : F = 40-42°C (éther). RMN¹H (CDCl₃)(δ ppm) : H₁ 3,9 ; H₃ 7,4 ; H₄ 3,75 ; H₅ 6,25 et H₆ 6,58.
- 9 - RMN¹H (CDCl₃)(δ ppm) 2' : H₁ et H₄ 3,55 ; H₅ et H₆ 6,6-6,8. 3' : H₁ et H₄ 3,85 ; H₅ et H₆ 5,9-6,35.
- 10 - G.A. OLAH, A. HUSAIN, B.P. SINGH et A.K. MEHROTRA, *J. Org. Chem.*, **48**, 3667 (1983).
- 11 - Les vinylsulfures 4 et 5 fragiles et difficilement purifiables ont pu toutefois être préparés par action sur 2 et 3 de Ph₃P dans CCl₄ : J.P.A. CASTRILLON et H.H. SZAMANT, *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 1338 (1965).

(Received in France 1 March 1988)