

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

SYNTHESES DE CYCLOHEXENONES α -SUBSTITUEES VIA LA THERMOLYSE DE CETOSULFOXYDES TERTIAIRES

Daniel Barillier^a; Rachid Benhida^a; Michel Vazeux^a

^a Laboratoire des Composés Thioorganiques (URA CNRS 480), Caen, Cedex, France

To cite this Article Barillier, Daniel , Benhida, Rachid and Vazeux, Michel(1993) 'SYNTHESES DE CYCLOHEXENONES α -SUBSTITUEES VIA LA THERMOLYSE DE CETOSULFOXYDES TERTIAIRES', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 78: 1, 83 — 95

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509308032425

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509308032425>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SYNTHESES DE CYCLOHEXENONES α -SUBSTITUEES VIA LA THERMOLYSE DE CETOSULFOXYDES TERTIAIRES†

DANIEL BARILLIER, RACHID BENHIDA et MICHEL VAZEUX‡

*Laboratoire des Composés Thioorganiques (URA CNRS 480), ISMRA,
6 Bd du Maréchal Juin, 14032 Caen Cedex, France*

(Received September 29, 1992; in final form November 26, 1992)

The sulfenylation-dehydrosulfenylation method, combined with carbon-carbon bond forming reactions, has been applied to the synthesis of some α -functionalized cyclohexenones 3. Hence, the sodium anion of the 2-méthylthiocyclohexanone in THF reacts with primary, allyl and benzyl halides as well as with Michael acceptors to lead to the tertiary ketosulfides 1a-j. Further oxidation by NaIO₄ and thermolysis in boiling toluene of the resulting sulfoxides 2 have been performed. The scope and limitations of this strategy are also discussed.

La méthod de sulfénylation-déshydrosulfénylation, combinée avec des réactions formant des liaisons carbone-carbone, a été appliquée à la synthèse de quelques cyclohexénones α -fonctionnalisées 3. Ainsi, l'anion sodé de la 2-méthylthiocyclohexanone dans le THF réagit avec les halogénures primaires, allyliques et benzyliques et avec les accepteurs de Michael pour conduire à des céto-sulfures tertiaires 1a-j. Les réactions d'oxydation avec NaIO₄ et de thermolyse des sulfoxides résultants 2 dans le toluène à reflux ont été réalisées. Les potentialités et les limites de cette méthode sont également discutées.

Key words: α -functionalized cyclohexenones; tertiary ketosulfides and ketosulfoxides; sulfenylation and dehydrosulfenylation; thermolysis.

INTRODUCTION

Les cyclohexénones sont très répandues dans la nature et sont d'importants intermédiaires en synthèse organique. On relève en particulier dans la littérature des applications récentes de cyclohexénones, activées en position α par des groupes électro-attracteurs, à la synthèse de cis-décalines via des cycloadditions de Diels-Alder¹ ou de double condensation de Michael^{1a} et à la préparation d'hétérocycles.² De même, diverses cyclohexénones α -substituées servent comme diénophiles³ ou précurseurs de phéromones sexuelles,⁴ de dérivés cyclopentaniques⁵ et de composés aromatiques biologiquement actifs.⁶ Elles permettent également d'accéder à une grande variété de cyclohexanones mono ou polysubstituées.⁷

De nombreux procédés dans la synthèse de cyclohexénones^{1b,4,8} sont basés sur les travaux antérieurs de Birch⁹ ou font appel à des méthodes indirectes d'introduction d'insaturations¹⁰ en α d'un groupe carbonyle. D'autres substrats comme les cyclohexènes¹¹ ou leurs époxydes¹² et la cyclohexénone elle-même¹³ ont été largement sollicités. A cette liste non-exhaustive on peut ajouter les réactions de cyclisation¹⁴ en milieu basique de composés acycliques 1,5-dicarbonylés et les réactions de transposition-1,2 de carbonyle¹⁵ avec alkylation.

†Ce travail a fait l'objet d'une communication préliminaire à l' ISOCS 15 (Caen, 29 juin-3 juillet 1992).

‡Auteur auquel on peut adresser la correspondance.

Schéma de Synthèse

La réaction de déshydrogénéation régiocontrôlée, via la pyrolyse de sulfoxydes, constitue une méthode de choix dans la synthèse de composés carbonylés α , β -insaturés.¹⁶ L'aptitude de l'atome de soufre à stabiliser une charge négative sur le carbone adjacent résulte en des réactions d'alkylations sélectives avec les dérivés halogénés réactifs et en des additions conjuguées avec les accepteurs de Michael. La combinaison de ces réactions avec la déshydro sulfénylation est représentée dans le Schéma I. Des synthèses de la carvone¹⁷ et de l'acorènone¹⁸ utilisent une telle méthodologie.

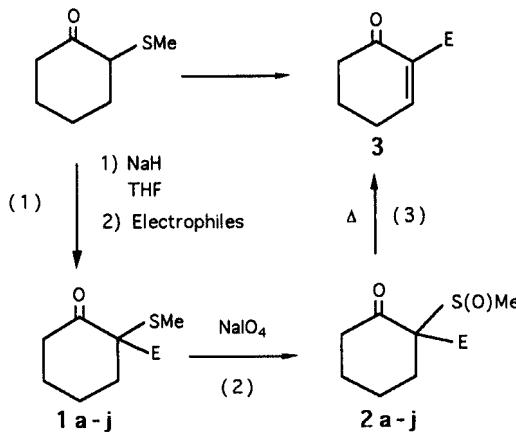


schéma I

RESULTATS

Les agents de sulfénylation de cétones sont très divers et les plus connus sont les disulfures symétriques, les halogénures de sulfényle et les thiosulfonates. Le Tableau I illustre quelques unes de ces méthodes appliquées à la cyclohexanone elle-même. La réactivité de l'ion énolate de la cyclohexanone dans le THF augmente avec le caractère électrophile de l'agent sulfénylant.^{19,20} Nous avons préparé les 2-

TABLEAU I
Quelques synthèses de cyclohexanones α -thiosubstituées

| base | Conditions solvant | électrophiles | R (% Rdt) Me | R (% Rdt) C ₆ H ₅ | Références |
|-------------------|--------------------|---------------------|-----------------|--|------------|
| LDA | THF | RSSR | - | 65 | 19 |
| | | RSCl | 35 | 83 | 19 |
| | | RSSO ₂ R | 87 | - | 20 |
| LDA | THF-HMPA | RSSR | 75 | 83 | 10a |
| NaNH ₂ | THF | RSSR | 90 | - | 21 |
| RONa | | | | | |
| NaH | DME | RSSR | | [75 - 85] | ce travail |

méthylthio et 2-phénylthiocyclohexanones en utilisant une base traditionnelle comme l'hydrure de sodium dans le DME et les disulfures symétriques correspondants. Avec les systèmes LDA/THF-HMPA^{10a} ou NaNH₂-RONa/THF,²¹ les rendements sont comparables (75–90%). D'un point de vue préparatif, la 2-méthylthiocyclohexanone est simplement isolée par distillation sous vide, alors que l'élimination de PhSH et de PhSSPh par une flash chromatographie laborieuse est nécessaire pour l'obtention de la 2-phénylthiocyclohexanone pure.

Parmi les nombreuses applications des composés carbonylés α -thiosubstitués,^{10a} on relève dans la littérature pour le premier composé la synthèse d'oxiranes,^{23a} de la cyclohexane-1,2-dione ou de son monoacétal^{23b} et pour le second quelques réactions d'alkylation.²²

Réactions de Formation de Liaisons Carbone-Carbone

Les réactions d'alkylation de l'anion sodé de la 2-méthylthiocyclohexanone avec divers halogénures et accepteurs de Michael sont résumées dans le Tableau II.

— avec des dérivés halogénés très réactifs: La conjugaison π avec le groupement carbonyle et la délocalisation sur l'atome de soufre de la charge négative (Schéma I: étape 1) confèrent au carbanion formé une grande stabilité qui, alliée à la réactivité des halogénures utilisés, résulte en des réactions d'alkylation très sélectives. Les rendements sont quasi-quantitatifs. L'analyse des spectres de RMN ¹H des composés **1c** et **1e** (entrées 3 et 5) confirme aisément la régiosélectivité observée: les protons diastéréotropiques du groupe méthylène apparaissent sous la forme d'un système AB.

TABLEAU II

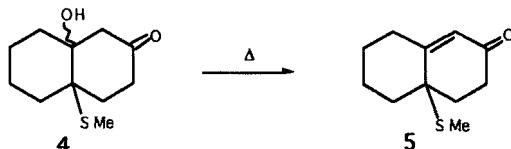
Formation régiosélective de cétoulfures tertiaires **1** par réaction de l'anion sodé de la 2-méthylthiocyclohexanone avec des électrophiles

| entrée | Electrophiles | conditions | | | composés 1 | Rds (% isolés) |
|--------|--|------------|--------|-------|-------------------|------------------------------|
| | | eq.NaH | T (°C) | t (h) | | |
| 1 | CH ₃ I | 1,05 | 25 | 2,5 | a | 90 |
| 2 | CH ₃ (CH ₂) ₃ I | " | " | " | b | 75 |
| 3 | BrCH ₂ CO ₂ Et | " | " | " | c | 85 |
| 4 | CH ₂ =CHCH ₂ Br | " | " | " | d | 87 |
| 5 | C ₆ H ₅ CH ₂ Br | " | " | " | e | 92 |
| 6 | CH ₂ =CHCN | 0,2 | -20 | 1 | f | 85 |
| 7 | CH ₂ =CHCO ₂ Et | 0,2 | -20 | 1 | g | 90 |
| 8 | CH ₂ =CHCOMe | " | " | " | h | 15 ^(a) |
| 9 | CH ₂ =CHS(O)C ₆ H ₅ | 1,05 | 25 | 36 | i | 80 |
| 10 | HC≡CCO ₂ Me | 0,2 | 25 | 2 | j | (Z/E) ^(b) = 25/75 |
| | | 0,2 | -45 | 2 | | 75/25 |
| | | 0,5 | -45 | 2 | | 90/10 |

(a) le composé majoritaire est un alcool tertiaire bicyclique (voir ci-dessous)

(b) basé sur la RMN ¹H. Le rendement de cette réaction est quasi quantitatif

—avec des accepteurs de Michael: Comme les additions conjuguées donnent naissance, contrairement aux réactions de substitution nucléophile, à des carbanions capables de déprotonner le substrat de départ, une quantité catalytique de base est souvent suffisante dans ces réactions.²⁵ Les adduits de Michael sont isolés par distillation (**1f**, entrée 6 ou **1g**, entrée 7) ou par chromatographie sur silice (**1h**, entrée 8 ou **1i**, entrée 9). Le faible rendement rencontré avec la méthyl vinyl cétone s'explique par la présence de quantités importantes (Rdt isolé = 55%) du composé bicyclique **4** formé par la réaction d'annélation de Robinson.²⁶ Ce dernier par passage en CPG se déhydrate pour former l'énone **5** (Equation 1).



équation (1)

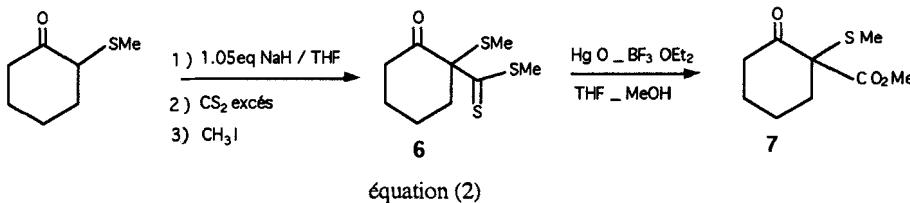
Le Tableau II nous indique également que l'ordre de réactivité vis à vis de l'addition nucléophile-1,4 dépend de la nature du groupe électroattracteur Z. On relève, par réactivité décroissante, l'ordre suivant: $Z = \text{COMe} > \text{CN} > \text{CO}_2\text{Et} > \text{SOC}_6\text{H}_5$, en accord avec la littérature.

Les configurations et la distribution des deux isomères obtenus avec le propiolate de méthyle (entrée 10) sont basées sur la RMN ¹H: la constante de couplage pour les protons α , β -vinyliques des esters **1j** est respectivement de 16,5 Hz et de 12,4 Hz pour les configurations E et Z. De même, les déplacements chimiques de ces protons corroborent les attributions stéréochimiques.

La stéréosélectivité des additions nucléophiles avec les esters acétyléniques²⁷ varie, en général, avec la nature du nucléophile (organométalliques ou composés à hydrogène mobile) et avec les conditions de réactions (température, solvant, temps, etc. . .). Dans notre cas, apparemment, l'addition n'est pas sélective mais est sous contrôle cinétique: l'isomère avec la configuration Z, correspondant à une trans-addition, devient majoritaire à basse température.

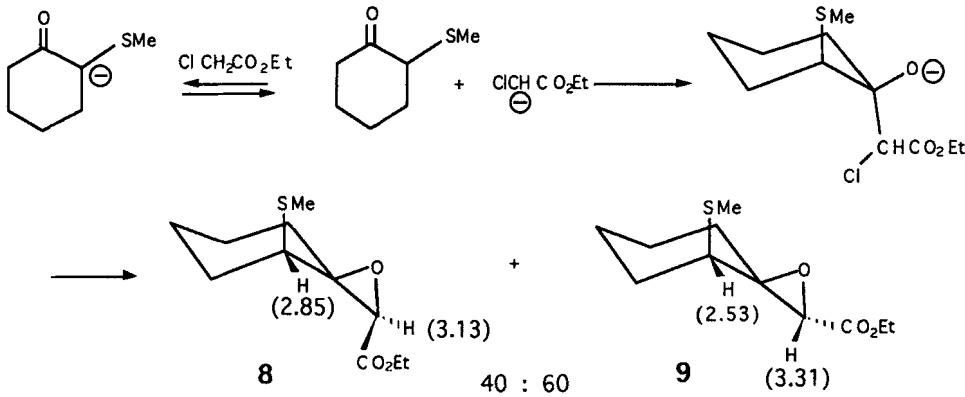
—avec le disulfure de carbone: (Equation 2) Nous avons brièvement exploré la réactivité de la 2-méthylthiocyclohexanone dans des conditions acides, conditions susceptibles d'engendrer une réaction de C-acylation²⁸ sur le carbone le plus substitué. L'obtention de plusieurs produits, détectés en CPG, après réaction avec l'anhydride acétique en présence de chlorure d'aluminium, témoigne d'une réelle réactivité mais l'identification de chacun mérite à elle seule une étude particulière.

Aucune réaction de C-acylation de cyclanones α -thiosubstituées n'est, à notre connaissance, décrite. Un travail récent de Kende *et coll.*,²⁹ consacré à la C-acylation d'énolates tertiaires via les dithioesters, est à l'origine de notre persévérance. Une tentative de passage au dithioester **6** nous a conduit directement à un excellent rendement en β -cétoester **7** non-énolisable.



L'intérêt synthétique de tels β -cétoesters α -sulfényles réside dans leur grande aptitude à donner régiosélectivement, sous l'action de divers nucléophiles, toute une variété de composés polyfonctionnels acycliques.³⁰

—avec le chloroacétate d'éthyle: (Equation 3) Dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées pour le bromoacétate d'éthyle (entrée 3), la réaction du chloroacétate d'éthyle avec la 2-méthylthiocyclohexanone a permis d'isoler les dérivés stéréoisomères 8 et 9:



Cette réactivité toute différente manifestée par le chloroacétate n'est pas à priori surprenante. Les deux stéréoisomères 8 et 9 (parmi huit possibles), séparés par CPG, montrent en RMN ^1H un singulet pour le proton époxyde et un pseudo-triplet pour le proton du groupe méthine portant le substituant méthylthio. D'après le mécanisme associé à la condensation de Darzens³¹ et ces résultats spectroscopiques, nous suggérons pour la formation et les structures des composés 8/9, la réaction représentée dans l'Equation (3).

Oxydation des Sulfures en Sulfoxydes et Elimination de l'acide Méthanesulfénique

Après quelques tests, conduits avec certains oxydants³² comme H_2O_2 , t-BuOOH ou NaIO_4 , la méthode simple utilisant NaIO_4 dans un mélange eau/méthanol (50:50) nous a donné les sulfoxydes attendus avec une pureté chimique > 95%. Dans tous les cas présentés dans le Tableau III, ces oxydations privilégient la formation d'un stéréoisomère. Elles sont apparemment suivies de réarrangements avec les sulfures β -insaturés 1j Z/E. L'aspect quantitatif de ces oxydations et la pureté des divers sulfoxydes permettent d'utiliser ces derniers directement pour l'étape suivante.

Nous avons d'abord cherché à caractériser les énones régioisomères issues de leur thermolyse et ensuite à analyser les conditions expérimentales requises pour assurer, à cette étape critique, les meilleurs rendements.

Les résultats de la réaction de déshydrosulfénylation sont regroupés dans le Tableau III. Le rapport endo/exo des cyclohexénones isomères est déterminé après injection en chromatographie en phase gazeuse des sulfoxydes et identification des produits par R.M.N.

TABLEAU III
Les résultats de la réaction de déshydrosulfénylation

| entrée | β - céto sulfoxydes | Temp CPG (°C) | cyclohexénones endo (3) | exo (1 1) | rapport endo / exo |
|--------|---------------------------|------------------|----------------------------|-----------|-----------------------|
| 1 | (a) | 100 | | | >95 : 5 |
| 2 | (a) | 160 | | | 85 : 15 |
| 3 | (a) | 155 | | | 25 : 75 (d) |
| 4 | (a) | 125 | | | 55 : 45 (b) |
| 5 | (a) | 175 | | | 57 : 43 |
| 6 | (a) | 155 | | | >95 |
| 7 | (a) | 160 | | | 87 : 13 (d) |
| 8 | (a) | 80 (c) | | | |

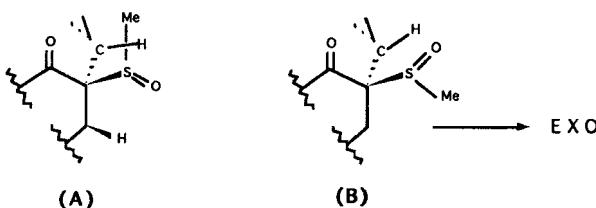
(a) les thermolyses de ces sulfoxydes, à l'échelle préparative, sont décrites en partie expérimentale.

(b) l'isomère endo est contaminé par MeSSO_2Me .

(c) l'élimination thermique de MeSOH est complète à 85°C après 45 mn (tube RMN)

(d) les deux stéréoisomères exo sont difficilement séparables.

Si les seuls facteurs statistiques contrôlaient la régiosélectivité de la thermolyse des β -cétosulfoxydes **2b–g** un rapport endo-exo de 1:1 serait attendu. Il serait même de 2:3 en faveur de l'isomère exo pour le sulfoxyde **2a**. Or la préférence pour la formation d'une double liaison endocyclique peut, par analogie avec des sulfoxydes lactoniques³³, être attribuée à la conformation privilégiée (A), conformation qui minimise les interactions dipôle-dipôle. Dans tous les cas, le mécanisme syn de l'élimination intramoléculaire suppose que les cinq atomes O, S, C α , C β et H β participant à l'état de transition soient coplanaires. L'existence d'autres facteurs, comme l'acidité des hydrogènes éliminables (en β') et la stabilité des étones formées explique les distributions endo/exo observées dans les thermolyses des sulfoxydes **2c**, **2d** et **2e**.



Nous avons également examiné les spectres de RMN ^1H (enregistrés à 200 MHz) des cyclohexénones régioisomères **3d** et **11d**, issues de la pyrolyse du cétosulfoxyde allylique **2d**. L'analyse au premier ordre de chacun d'eux nous a permis de déterminer les paramètres donnés en partie expérimentale.

CONCLUSION

La réalisation à l'échelle préparative des thermolyses de sulfoxydes soulève quelques questions. En particulier, la température requise pour l'élimination de CH₃SOH est relativement élevée en solution dans un solvant (100–120°C) pour ce type de substrats et peut engendrer des réactions de décomposition de certaines cyclohexénones. L'instabilité des acides sulféniques se traduit par l'existence dans le milieu réactionnel de toute une pléiade de sous produits sulfurés³⁴ (thiosulfinates, disulfures, thiosulfonates et autres acides sulféniques . . .). Des adjuvants, susceptibles de modifier la réactivité primaire des acides sulféniques, ont été utilisés dans de nombreuses réactions de déshydrosulfénylation avec un certain succès.³⁵ La recherche des conditions (additifs, solvants, . . .) pouvant permettre d'effectuer ces éliminations à des températures plus basses et à des vitesses raisonnables constitue l'objectif que nous nous sommes fixés dans le développement de la méthode décrite dans ce mémoire.

PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes les manipulations ont été effectuées sous atmosphère inerte d'azote sous une légère pression positive.

Les chromatographies préparatives ont été réalisées sur colonnes de gel de silice Merck 60. Les chromatographies analytiques sur couche mince (CCM) ont été réalisées au moyen de plaques de Silicagel Merck 60 F 254. Les chromatographies en phase gazeuse ont été effectuées sur un appareil VARIAN 2700 muni d'une colonne DC 550 à 5% sur chromosorb 60–80 de 4 m de long et de 3/8 de pouce de diamètre.

Les spectres de RMN ^1H ont été enregistrés avec un appareil VARIAN EM 360. Les produits sont dissous dans CDCl_3 , sauf autre indication, avec le TMS comme référence interne. Les résultats sont décrits comme suit: déplacement chimique en ppm, multiplicité (s = singulet; d = doublet; t = triplet; q = quadruplet et m = multiplet), constante de couplage, intégration.

Les spectres de RMN ^{13}C ont été obtenus sur un appareil BRUKER Spectrospin WP 80. Les résultats sont donnés en ppm dans CDCl_3 avec le TMS comme référence interne.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre PERKIN-ELMER 1420. Les spectres de masse ont été effectués sur un appareil NERMAG R10 10H.

Les microanalyses ont été transmises au Service Central d'Analyse du C.N.R.S, 69390 Vernaison.

2-Méthylthiocyclohexanone. Dans un tricol de 500 ml muni d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à reflux, on agite vigoureusement une suspension de 2,57 g (107 mmol) d'hydrure de sodium (obtenu par lavages et décantations successives de 4,3 g de dispersion commerciale, à 60% dans l'huile) dans 100 ml de diméthoxyéthane (DME) anhydre. On additionne goutte à goutte à température ambiante une solution de 10 g de cyclohexanone (102 mmol) dans 100 ml de DME. Après 2 heures la solution est refroidie à 0°C puis on y ajoute 9,2 ml de disulfure de diméthyle (150 mmol). Le mélange réactionnel est laissé 2 h à température ambiante puis porté à reflux pendant 30 mn, il est ensuite hydrolysé à 0°C par une solution d'HCl à 5% puis extrait trois fois à l'éther. Les phases éthérrées sont lavées à l'eau, séchées et concentrées. La 2-méthylthiocyclohexanone est isolée par distillation sous pression réduite (rdt = 85%, $\text{Eb}_{15} = 97^\circ\text{C}$).

2-Phénylthiocyclohexanone. A partir de 10 g de cyclohexanone (102 mmol), de 2,58 g d'hydrure de sodium (108 mmol) et 19,9 g de disulfure de diphenyle (90 mmol) on obtient 19,6 g de produit brut selon le mode opératoire précédent. Par flash chromatographie avec comme éluant l'éther de pétrole, on isole 15,8 g d'une huile jaune pâle identique à la 2-phénylthiocyclohexanone (rdt = 75%, $\text{Eb}_{0,1} = 132-134^\circ\text{C}$).

Réactions de Formation de Liaisons Carbone-Carbone

1) Avec les dérivés halogénés.

Mode opératoire général: dans un bicol de 250 ml muni d'une ampoule à brome on agite vigoureusement une suspension de 0,9 g (38 mmol) d'hydrure de sodium (obtenu à partir de 1,52 g de dispersion commerciale à 60% dans l'huile) dans 60 ml de THF anhydre. On additionne goutte à goutte à température ambiante une solution de 5 g (35 mmol) de 2-méthylthiocyclohexanone dans 10 ml de THF puis la réaction est maintenue 1,5 h avec agitation. Le mélange réactionnel est alors refroidi à 0°C et on additionne lentement une solution de l'halogénure dans 10 ml de THF. La réaction est laissée 2 à 3 h à température ambiante puis le mélange réactionnel est hydrolysé avec 100 ml d'une solution d'HCl à 2% et extrait trois fois à l'éther. Les phases éthérrées sont lavées à l'eau, séchées et concentrées. Le produit brut est purifié par distillation. Nous donnons ci-après la nature et la stoechiométrie de l'halogénure pour chaque réaction, suivies des caractéristiques des produits de réaction issus d'échantillons analytiques isolés par C.P.G. préparative.

Iodométhane (70 mmol); 2-Méthyl-2-méthylthiocyclohexanone 1a: $\text{Eb}_{20} = 87^\circ\text{C}$; rdt = 90%; IR (CDCl_3): 1690 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$); RMN ^1H δ = 1,2 à 2,5 (m, 8H); 1,33 (s, 3H); 1,87 (s, 3H); 2,6 à 3,6 (m, 2H); RMN ^{13}C δ = 207,7; 53,3; 40,2; 36,8; 27,0; 22,8; 21,3; 11,2.

Analyse: $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{OS}$ calc %: C = 60,72 H = 8,92 S = 20,26
trv %: C = 60,51 H = 9,11 S = 20,37

1-Iodobutane (40 mmol); 2-Butyl-2-méthylthiocyclohexanone 1b: $\text{Eb}_{0,1} = 80^\circ\text{C}$; rdt = 75%; IR (CCl_4): 1690 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$); RMN ^1H δ = 1,2 à 3,6 (m, 14H); 1,0 (t, $J = 7\text{ Hz}$, 3H); 1,80 (s, 3H); RMN ^{13}C δ = 206,2; 56,6; 36,9; 36,2; 33,0; 26,3; 25,6; 23,2; 21,1; 14,0; 10,9.

Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{OS}$ calc %: C = 65,95 H = 10,06 S = 16,00
trv %: C = 65,66 H = 9,93 S = 16,54

Bromoacétate d'éthyle (42 mmol); 2-(1-Méthylthio-2-oxocyclohexane)yl acétate d'éthyle 1c: $\text{Eb}_{0,1} = 85-90^\circ\text{C}$; rdt = 85%; IR (CDCl_3): 1690 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$ cétone) et 1725 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$ ester); RMN ^1H δ = 1,25 (t, $J = 7\text{ Hz}$, 3H); 1,5 à 2,85 (m, 8H); 1,86 (s, 3H); 2,48 et 3,03 (q, $J = 16,5\text{ Hz}$, 2H) et 4,13 (q, $J = 7\text{ Hz}$, 2H); RMN ^{13}C δ = 204,6; 170,8; 60,5; 53,8; 39,9; 36,7; 36,5; 25,8; 21,2; 14,2 et 11,5.

Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$ calc %: C = 57,36 H = 7,88 S = 13,92
trv %: C = 57,48 H = 8,02 S = 14,42

Bromure d'allyle (70 mmol); 2-Allyl-2-méthylthiocyclohexanone 1d: $\text{Eb}_{0,1} = 58^\circ\text{C}$, rdt = 88%; IR (CDCl_3): 1640 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$) et 1690 ($\nu\text{C}=\text{O}$); RMN ^1H δ = 1,75 (s, 3H); 1,25 à 2,55 (m, 9H); 2,55

à 3,40 (m, 1H); 4,65 à 6,13 (m, 3H); RMN ¹³C δ = 206,3; 133,8; 118,2; 55,8; 38,3; 37,0; 36,4; 26,5; 21,0 et 11,1.

Analyse: C₁₀H₁₆OS calc %: C = 65,17 H = 8,75 S = 17,40
trv %: C = 65,52 H = 8,57 S = 16,95

Bromure de benzyle (42 mmol); 2-Benzyl-2-méthylthiocyclohexanone 1e: Eb_{0,1} = 121°C; rdt = 91%; IR (CDCl₃): 1695 cm⁻¹ (νC=O); RMN ¹H δ = 1,86 (s, 3H); 1,1 à 2,5 (m, 7H); 2,73 et 3,23 (qAB, J = 14 Hz, 2H) et 7,13 (s, 5H); RMN ¹³C δ = 205,9; 137,2; 131,2; 127,9; 126,5; 57,2; 39,6; 37,1; 35,8; 26,1; 20,7 et 11,4.

Analyse: C₁₄H₁₈OS calc %: C = 71,75 H = 7,74 S = 13,68
trv %: C = 72,13 H = 7,64 S = 13,31

Chloroacétate d'éthyle (42 mmol): 4-Méthylthio-1-oxaspiro[5.2]octane-2-carboxylates d'éthyle Z 8: IR (CDCl₃): 1745 cm⁻¹ (νC=O); RMN ¹H δ = 0,8 à 2,65 (m, 8H); 1,31 (t, J = 7 Hz, 3H); 2,03 (s, 3H); 2,85 (pseudo t, W_{1/2} = 8 Hz, 1H); 3,13 (s, 1H); 4,16 (q, J = 7 Hz, 2H); E 9: IR (CDCl₃) 1745 cm⁻¹ (νC=O); RMN ¹H δ = 1,27 à 2,52 (m, 8H); 1,28 (t, J = 7 Hz, 3H); 2,12 (s, 3H); 2,53 (pseudo t, W_{1/2} = 10 Hz, 1H); 3,31 (s, 1H); 4,16 (q, J = 7 Hz, 2H).

2) Avec les accepteurs de Michael.

La procédure utilisée correspond au mode opératoire général donné précédemment à quelques modifications expérimentales près qui sont précisées ci-dessous: nature et stoechiométrie de l'accepteur de Michael, stoechiométrie de la base, température et temps de réaction.

Acrylonitrile (42 mmol), NaH (7 mmol), -20°C, 1h; 2-(2-Cyanoéthyl)-2-méthylthiocyclohexanone 1f: huile incolore isolée par flash chromatographie sur silice (éluant:éther de pétrole); rdt = 85%; IR (CCl₄): 2240 cm⁻¹ (νCN), 1700 cm⁻¹ (νC=O); RMN ¹H (CCl₄) δ = 1,8 à 2,6 (m, 10H); 1,80 (s, 3H) et 2,8 à 3,1 (m, 1H); RMN ¹³C δ = 205,4; 119,5; 96,1; 55,9; 36,8; 35,9; 29,6; 26,4; 20,8; 11,8.

Analyse: C₁₀H₁₅NOS calc %: C = 61,19 H = 7,19 S = 16,33
trv %: C = 60,76 H = 6,98 S = 16,87

Acrylate d'éthyle (42 mmol), NaH (7 mmol), -20°C, 1h; 3-(1-Méthylthio-2-oxocyclohexane)yl propanoate d'éthyle 1g: Eb_{0,1} = 112°C; rdt = 82%; IR (CDCl₃): 1695 cm⁻¹ (νC=O cétone) et 1725 cm⁻¹ (νC=O ester); RMN ¹H δ = 1,26 (t, J = 7 Hz, 3H); 1,46 à 2,6 (m, 1H); 1,82 (s, 3H); 2,6 à 3,45 (m, 1H) et 4,13 (q, J = 7 Hz, 2H); RMN ¹³C δ = 206,2; 173,5; 60,4; 56,3; 37,0; 36,1; 28,9; 28,5; 26,4; 21,0; 14,2; 10,9.

Analyse: C₁₂H₂₀O₃S calc %: C = 59,02 O = 19,65 S = 13,13
trv %: C = 58,91 O = 19,36 S = 13,07

Méthyl vinyl cétone (36,5 mmol), NaH (3,5 mmol), -20°C, 1h; 2-Méthylthio-2-(3-oxobutyl) cyclohexanone 1h: huile jaune pâle; rdt = 20%; IR (CDCl₃) = 1690 et 1710 cm⁻¹ (νC=O); RMN ¹H δ = 0,9 à 3,40 (m, 12H); 1,76 (s, 3H); 2,17 (s, 3H); RMN ¹³C δ = 207,8; 206,4; 56,5; 38,1; 37,1; 36,4; 30,0; 27,3; 26,6; 21,0; 11,0. 10-Hydroxy-5-méthylthiobicyclo[4.4.0]décane-2-one 4: cristaux incolores, rdt = 60%; F = 99–100°C; IR (CDCl₃): 3490 cm⁻¹ (νOH); 1715 cm⁻¹ (νC=O); RMN ¹H δ = 1,1 à 1,8 (m, 6H); 1,8 à 3,0 (m, 7H); 2,06 (s, 3H); 2,40 et 2,78 (qAB, J = 14 Hz, 2H); RMN ¹³C δ = 208,6; 76,1; 54,3; 52,4; 37,6; 35,0; 32,0; 30,3; 21,5; 10,2; Masse: m/e = 214 (M⁺). L'injection d'une solution de 4 en CPG à 195°C a permis d'obtenir un échantillon analytique de 5-Méthylthiobicyclo[4.4.0]déc-10-ène-2-one 5: huile incolore; IR (CDCl₃): 1715 cm⁻¹ (νC=O), 1610 cm⁻¹ (νC=C); RMN ¹H δ = 0,9 à 3,4 (m, 12H); 2,02 (s, 3H); 5,93 (s, 1H); RMN ¹³C δ = 198,6; 163,7; 126,8; 48,9; 37,7; 36,0; 34,5; 32,4; 26,7; 21,5; 12,0.

Phényl vinyl sulfoxyde (36,5 mmol), NaH (36,5 mmol); 0°C puis 36h à température ambiante. 2-Méthylthio-2-(2-phénylsulfinyléthyl)cyclohexanone 1i: huile jaune, rdt = 80%; RMN ¹H δ = 1,36 à 2,36 (m, 10H); 1,93 (s, 3H); 2,33 à 3,34 (m, 2H); 7,47 (s, 5H); RMN ¹³C, diastéréoisomères dont le majoritaire δ = 207,3; 143,7; 130,8; 129,0; 123,9; autres pics non identifiés.

Propiolate de méthyle (45 mmol), conditions de réaction données en partie théorique dans le Tableau I; 3-(1-Méthylthio-2-oxocyclohexane)yl prop-2-énoate de méthyle 1j Z: huile incolore; IR (CDCl₃): 1715 cm⁻¹ (νC=O ester); 1695 cm⁻¹ (νC=O cétone); 1630 cm⁻¹ (νC=C); RMN ¹H δ = 1,93 (s, 3H); 1,5 à 3,2 (m, 8H); 3,69 (s, 3H); 5,91 et 6,35 (q_{AB}, J = 12,4 Hz, 2H); RMN ¹³C δ = 199,9; 166,1; 149,3; 122,0; 58,5; 51,4; 37,6; 36,9; 24,9; 21,3; 12,7; Masse: m/e = 228 (M⁺, 14%); 1j E: huile incolore; IR (CDCl₃): 1720 cm⁻¹ (νC=O ester); 1710 cm⁻¹ (νC=O cétone); 1645 cm⁻¹ (νC=C); RMN ¹H δ =

1,86 (s, 3H); 1,4 à 3,25 (m, 8H); 3,79 (s, 3H); 6,10 et 7,27 (q AX, $J = 16,5$ Hz, 2H); RMN ^{13}C $\delta = 204,7; 166,8; 146,6; 121,4; 57,2; 51,6; 37,3; 37,1; 26,4; 21,1; 12,0$.

3) Avec le disulfure de carbone.

Le carbanion est préparé à partir de 1 g (7 mmol) de 2-méthylthiocyclohexanone selon le mode opératoire général. Une solution de 1,7 ml (28 mmol) de sulfure de carbone dans 10 ml de THF est ajoutée lentement à 0°C. Le mélange réactionnel rouge intense est maintenu sous agitation à 0°C durant 0,5 h avant l'addition d'une solution de 3,3 ml (35 mmol) d'iodométhane dans 10 ml de THF. La réaction est prolongée 2 h à température ambiante puis le mélange réactionnel est extrait trois fois à l'éther (100 ml); les phases éthérrées sont lavées à l'eau, séchées et concentrées. Le dithioester **6** est purifié par chromatographie sur colonne de silicagel (élation: éther de pétrole/acétate d'éthyle, 9/1) pour donner 1,38 g (rdt = 90%) d'un solide rouge-orangé. **2-Méthylthio-2-(méthylthiocarbonothioxy)cyclohexanone 6**: IR (CDCl₃): 1700 cm⁻¹ ($\nu\text{C=O}$); RMN ^1H $\delta = 1,0$ à 2,05 (m, 4H); 2,00 (s, 3H); 2,05 à 3,25 (m, 4H); 2,60 (s, 3H); RMN ^{13}C $\delta = 235,3; 201,9; 74,8; 41,4; 39,2; 25,8; 21,8; 20,4; 14,0$. L'application du mode opératoire décrit par Kende et Becker²⁹ à 1,3 g (6,2 mmol) de dithioester **6** a permis d'obtenir 0,95 g (rdt = 85%) de l'ester **7** dont un échantillon analytique a été obtenu par CPG. **2-Méthoxycarbonyl-2-méthylthiocyclohexanone 7**: solide blanc, F = 64–65°C; IR (CDCl₃): 1720 cm⁻¹ ($\nu\text{C=O}$ ester) et 1705 cm⁻¹ ($\nu\text{C=O}$ cétone); RMN ^1H $\delta = 1,4$ à 2,25 (m, 5H); 2,07 (s, 3H); 2,25 à 3,20 (m, 3H); 3,82 (s, 3H); RMN ^{13}C $\delta = 202,7; 169,9; 63,6; 52,7; 39,2; 36,1; 26,8; 22,1; 12,8$.

Préparation des Cyclohexénones α -Substituées

1) Synthèse des sulfoxides.

Mode opératoire général: dans un tricol de 250 ml on dissout sous agitation magnétique vigoureuse 6,40 g (30 mmol) de métapériode de sodium dans un mélange d'eau (50 ml) et de méthanol (50 ml), refroidi par un bain glace + sel. On ajoute lentement une solution du céto-sulfure choisi (28,5 mmol) dans 10 ml de méthanol au moyen d'une ampoule à brome. Le mélange réactionnel est laissé une nuit à la température du bain, il est ensuite filtré et le précipité convenablement rincé avec 20 ml de dichlorométhane. Le filtrat est concentré à froid et repris par 100 ml de dichlorométhane. Après lavage à l'eau, séchage et concentration, on isole le sulfoxide brut qui est caractérisé par son spectre de RMN ^1H . Les rendements sont quasi-quantitatifs.

2-Méthyl-2-méthylsulfinylcyclohexanone 2a: RMN ^1H $\delta = 0,83$ à 3,16 (m, 8H); 1,29 (s, 3H); 2,31 (s, 3H).

2-n-Butyl-2-méthylsulfinylcyclohexanone 2b (mélange de diastéréoisomères): RMN ^1H $\delta = 0,9$ (t, $J = 7$ Hz, 3H); 1,1 à 2,6 (m, 14H); 2,3 et 2,4 (2s, 3H).

2-(1-Méthylsulfinyl-2-oxocyclohexane)yl acétate d'éthyle 2c: RMN ^1H $\delta = 1,25$ (t, $J = 7$ Hz, 3H); 1,40 à 2,85 (m, 8H); 2,41 (s, 3H); 2,53 et 3,20 (q AB, $J = 16,5$ Hz, 2H); 4,16 (q, $J = 7$ Hz, 2H).

2-Allyl-2-méthylsulfinylcyclohexanone 2d: IR (CCl₄): 1063 cm⁻¹ (νSO) et 1700 cm⁻¹ ($\nu\text{C=O}$); RMN ^1H (CCl₄) $\delta = 1,35$ à 3,20 (m, 10H); 2,32 (s, 3H); 4,85 à 6,15 (m, 3H).

2-Benzyl-2-méthylsulfinylcyclohexanone 2e: IR (CDCl₃): 1045 cm⁻¹ ($\nu\text{S=O}$) et 1695 cm⁻¹ ($\nu\text{C=O}$); RMN ^1H $\delta = 0,8$ à 2,7 (m, 8H); 2,46 (s, 5H); 2,81 et 3,73 (q AX, $J = 13,5$ Hz, 2H); 7,33 (s, 3H).

2-(2-Cyanoéthyl)-2-méthylsulfinylcyclohexanone 2f (mélange de diastéréoisomères): RMN ^1H $\delta = 2,0$ à 2,8 (m, 12H); 2,3 et 2,4 (2s, 3H).

3-(1-Méthylsulfinyl-2-oxocyclohexane)yl propanoate d'éthyle 2g: IR (CDCl₃): 1720 cm⁻¹ ($\nu\text{C=O}$ ester) 1700 cm⁻¹ ($\nu\text{C=O}$ cétone) et 1045 cm⁻¹ ($\nu\text{S=O}$); RMN ^1H : $\delta = 1,26$ (t, $J = 7$ Hz, 3H); 1,35 à 3,45 (m, 12H); 2,61 (s, 3H); 4,16 (q, $J = 7$ Hz, 2H).

2-Méthoxycarbonyl-2-méthylsulfinylcyclohexanone 10: RMN ^1H (mélange de diastéréoisomères) $\delta = 1,0$ à 3,0 (m, 8H); 2,60 (s) et 2,62 (s, 3H); 3,87 (s) et 3,90 (s, 3H).

2) Cyclohexénones α -substituées.

a) la 2-méthylcyclohexénone a été préparée selon la procédure suivante: 5,2 g (30 mmol) de sulfoxide **2a** sont dissous par 30 ml de toluène dans un ballon de 100 ml, en présence de 3 ml (18 mmol) de triméthylphosphite. Le mélange est chauffé à reflux durant 15 h puis filtré sur colonne de silicagel (éluant éther de pétrole: acétate d'éthyle 98:2). Après évaporation du solvant le concentrat est distillé sous pression réduite.

2-Méthylcyclohex-2-én-1-one 3a³⁶: $E_{b50} = 95\text{--}98^\circ\text{C}$, $rdt = 80\%$, RMN ^1H $\delta = 1,77$ (d, $J < 1$ Hz, 3H); 1,8 à 2,6 (m, 6H); 6,80 (pseudo t, $W 1/2 = 10$ Hz, 1H).

b) les cyclohexénones 3b, 3f et 3g ont été préparées selon le mode opératoire précédent: le mélange réactionnel issu de la thermolyse de 2 g (10 mmol environ) de sulfoxyde 2b (ou 2f ou 2g) est concentré, puis le concentrat est déposé sur une colonne de silicagel. Les fractions correspondant aux cyclohexénones pures sont éluées avec un mélange éther de pétrole: acétate d'éthyle 98:2 en flash-chromatographie.

2-Butylcyclohex-2-én-1-one 3b^(7a, 37): $rdt = 50\%$; IR (CCl₄): 1670 cm⁻¹ ($\nu\text{C=O}$) et 1620 cm⁻¹ ($\nu\text{C=C}$). RMN ^1H (CCl₄) $\delta = 0,9$ (t, $J = 7$ Hz, 3H); 1,0 à 1,6 (m, 4H); 1,6 à 3,5 (m, 8H); 6,45 (pseudo t, $J = 4$ Hz, 1H); RMN ^{13}C $\delta = 206,2$; 56,6; 36,9; 36,2; 33,0; 26,3; 25,6; 23,2; 21,1; 14,0; 10,9. Les fractions de queue sont contaminées par la présence du régiosomère 11b caractérisé par son spectre de RMN en mélange. 2-Butyliidène cyclohexanone 11b: RMN ^1H (CDCl₃) $\delta = 0,95$ (t, $J = 7$ Hz, 3H); 0,8 à 2,55 (m, 12H) et 6,25 à 6,7 (m, 1H).

2-(2-Cyanoéthyl)cyclohex-2-én-1-one 3f: $rdt = 60\%$; IR (CCl₄): 2240 cm⁻¹ (νCN), 1700 cm⁻¹ ($\nu\text{C=O}$) et 1670 cm⁻¹ ($\nu\text{C=C}$). RMN ^1H $\delta = 1,8$ à 2,2 (m, 2H); 2,3 à 2,5 (m, 8H); 6,95 (t, $J = 4$ Hz, 1H); RMN ^{13}C $\delta = 198,7$; 148,5; 136,2; 119,2; 38,3; 26,7; 26,1; 23,0; 16,7.

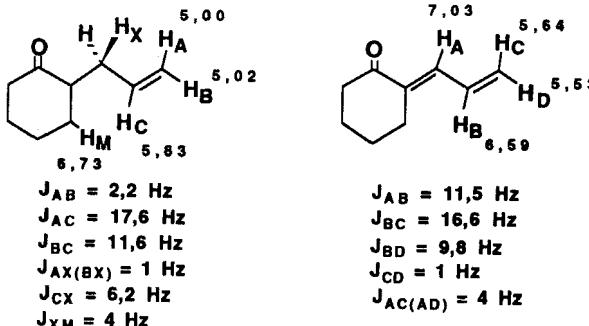
3-(6-Oxocyclohex-1-ényl) propanoate d'éthyle 3g: $rdt = 65\%$; IR (CDCl₃): 1720 cm⁻¹ ($\nu\text{C=O}$ ester), 1665 cm⁻¹ ($\nu\text{C=O}$ cétone); RMN ^1H $\delta = 1,23$ (t, $J = 7$ Hz, 3H); 1,5 à 2,75 (m, 10H); 4,12 (q, $J = 7$ Hz, 2H); 6,80 (t, $J = 4$ Hz, 1H); RMN ^{13}C $\delta = 198,9$; 173,1; 146,0; 138,4; 60,2; 38,5; 33,4; 26,1; 25,6; 23,1; 14,3.

c) les autres cyclohexénones ont été isolées par chromatographie en phase gazeuse de solutions des sulfoxydes 2c à 2e à environ 50% dans CH₂Cl₂. Les quantités récupérées sont de 20 à 100 mg et les cyclohexénones sont identifiées par leurs spectres de RMN. En général, seuls les spectres de RMN ^1H sont reportés dans la littérature. Les rapports endo/exo et les températures de chauffage sont données en partie théorique.

2-(6-Oxocyclohex-1-ényl) acétate d'éthyle 3c³⁸: IR (CDCl₃): 1720 cm⁻¹ ($\nu\text{C=O}$ ester) et 1665 ($\nu\text{C=O}$ cétone); RMN ^1H $\delta = 1,23$ (t, $J = 7$ Hz, 3H); 1,5 à 2,85 (m, 6H); 3,2 (s, large 2H); 4,16 (q, $J = 7$ Hz, 2H); 6,86 (t, $J = 3,8$ Hz, 1H).

2-(2-Oxocyclohexanylidène) acétate d'éthyle Z 11c³⁹: IR (CDCl₃): 1710 cm⁻¹ ($\nu\text{C=O}$ ester), 1685 cm⁻¹ ($\nu\text{C=O}$ cétone) et 1620 cm⁻¹ ($\nu\text{C=C}$); RMN ^1H $\delta = 1,30$ (t, $J = 7$ Hz, 3H); 1,45 à 2,30 (m, 4H); 2,30 à 2,80 (m, 2H); 2,8 à 3,4 (m, 2H); 4,20 (q, $J = 7$ Hz, 2H); 6,53 (t, $J = 2,4$ Hz, 1H); RMN ^{13}C $\delta = 200,9$; 166,1; 151,2; 122,3; 60,5; 41,0; 28,8; 24,3; 23,8; 14,2.

2-*Allylcyclohex-2-én-1-one* 3d^{7a, 40}: IR (CCl₄): 1675 cm⁻¹ ($\nu\text{C=O}$) et 1635 cm⁻¹ ($\nu\text{C=C}$). RMN ^1H $\delta = 1,65$ à 2,70 (m, 6H); 2,7 à 3,2 (m, 2H); $\delta_A = 5,00$ (d.d.t, $J_{AC} = 17,6$ Hz, $J_{AB} = 2,2$ Hz, $J_{AX} = 1$ Hz, 1H); $\delta_B = 5,01$ (d.d.t, $J_{BC} = 11,6$ Hz; $J_{AB} = 2,2$ Hz, $J_{BX} = 1$ Hz, 1H); $\delta_C = 5,83$ (d.d.t, J_{AC} et J_{BC} idem, $J_{CX} = 6,2$ Hz, 1H); 6,73 (t, $J = 4$ Hz, 1H); RMN ^{13}C $\delta = 198,7$; 145,6; 138,3; 136,0; 116,1; 38,5; 33,5; 26,2; 23,2. Masse: m/e = 136 (M⁺, 11%); 108 (18%); 93 (25%); 91 (15%); 79 (100%); 65 (20%); 53 (35%).



2-(*Prop-2-énylidène*)cyclohexanone 11d: RMN ^1H $\delta = 1,45$ à 2,20 (m, 4H); 2,25 à 3,0 (m, 4H); $\delta_D = 5,53$ et $\delta_C = 5,64$ (d.d.d, $J_{BC} = 16,6$ Hz, $J_{BD} = 9,8$ Hz, $J_{CD} \sim 1$ Hz, 2H); $\delta_B = 6,59$ (d.d.d, J_{BC} et J_{BD} idem, $J_{AB} = 11,5$ Hz, 1H); $\delta_A = 7,03$ (d.t, $J_{AB} = 11,5$ Hz et $J = 4$ Hz, 1H). RMN ^{13}C $\delta = 200,9$; 135,9; 135,0; 131,5; 125,6; 40,1; 26,9; 23,4; 23,2. Masse: m/e = 136 (M⁺, 66%); 121 (20%); 108 (51%); 93 (25%); 91 (29%); 79 (36%); 65 (21%); 55 (49%).

2-Benzylcyclohex-2-én-1-one 3e³⁶: RMN ¹H δ = 1,6 à 2,6 (m, 6H); 3,50 (d, $J \sim 1$ Hz, 2H); 6,57 (t, $J = 4$ Hz, 1H); 7,20 (s, 5H); RMN ¹³C δ = 198,7; 146,2; 139,9; 139,7; 129,2; 128,4; 126,1; 38,5; 35,5; 26,2; 23,1.

2-(Phénylméthylidène)cyclohexanone 11e: RMN ¹H δ = 1,45 à 2,2 (m, 4H); 2,25 à 3,0 (m, 4H); 7,28 (s, 5H); 7,53 (t, $J < 1$ Hz, 1H); RMN ¹³C δ = 201,5; 136,8; 135,8; 135,6; 130,3; 128,4; 40,3; 28,9; 23,9; 23,4.

d) la 2-méthoxycarbonylcyclohex-2-én-1-one a été préparée selon la procédure suivante: 5 g (23 mmol) de sulfoxyde **10** sont dissous par 20 ml de tétrachlorure de carbone dans un ballon de 100 ml et la solution mise à reflux pendant 1 h. Après évaporation du solvant, le concentrat brut ne nécessite pas de traitement supplémentaire, la cyclohexénone est obtenue avec un état de pureté satisfaisant.

2-Méthoxycarbonylcyclohex-2-én-1-one 12^{10b}: rdt = 95%; IR (CDCl₃): 1740 cm⁻¹ (ν C=O ester) et 1710 (ν C=O cétone); RMN ¹H δ = 1,60 à 2,75 (m, 6H); 3,92 (s, 3H); 7,89 (t, $J = 4$ Hz, 1H).

BIBLIOGRAPHIE

1. a) J. F. Lavallee et P. Deslongchamps, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 5117 (1988). b) J. Orban et J. V. Turner, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2697 (1983). H. J. Liu, T. K. Ngooi et E. N. C. Browne, *Can. J. Chem.*, **66**, 3143 (1988).
2. B. B. Snider, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 1133 (1980).
3. S. Danishefsky et T. Kitahara, *J. Org. Chem.*, **40**, 538 (1975). H. J. Liu et T. K. Ngooi, *Synth. Commun.*, **12**, 715 (1982). G. A. Kraus et P. Gottschalk, *J. Org. Chem.*, **49**, 1153 (1984). E. C. Angell, F. Fringuelli, L. Minuti, F. Pizzo, A. Taticchi et E. Wenkert, *J. Org. Chem.*, **51**, 5117 (1986).
4. K. Pramod, H. Ramanathan et G.S.R.S. Rao, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1**, 7 (1983).
5. S. Canonica, M. Ferrari, G. Jommi et M. Sisti, *Synthesis*, 697 (1988).
6. J. M. Sayer; H. Yagi, J. V. Silverton, S. L. Friedman, D. L. Whalen et D. M. Jerina, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1972 (1982).
7. a) D. F. Taber, *J. Org. Chem.*, **41**, 2649 (1976). b) H. W. Thompson et D. G. Melillo, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3218 (1970).
8. L. N. Mander et M. Woolias, *Synthesis*, 185 (1979).
9. A. J. Birch, *J. Chem. Soc.*, 1642 (1947) et 1551 (1950).
10. a) Chimie du soufre: B. M. Trost, *Chem. Reviews*, 363 (1978). b) Chimie du sélénium: D. Liotta, C. Barnum, R. Puleo, G. Zima, C. Bayer et H. S. Kezar III, *J. Org. Chem.*, **46**, 2920 (1981). J. M. Renga et H. J. Reich, *Org. Synth.*, **59**, 58 (1980).
11. N. Chidambaram et S. Chandrasekaran, *J. Org. Chem.*, **52**, 5048 (1987). R. D. Evans et J. M. Schauble, *Synthesis*, 727 (1986).
12. G. A. Kraus et K. Frazier, *J. Org. Chem.*, **45**, 2579 (1980).
13. M. A. Guaciaro, P. M. Wokulich et A. B. Smith III, *Tetrahedron Lett.*, 4661 (1978). P. L. Fuchs, *J. Org. Chem.*, **41**, 2935 (1976).
14. M. Kato, V. P. Kamat et A. Yoshikoshi, *Synthesis*, 699 (1988). P. Bakuzis et M. L. F. Bakusis, *J. Org. Chem.*, **42**, 2362 (1977).
15. V. V. Kane, V. Singh, A. Martin et D. L. Doyle, *Tetrahedron*, **42**, 345 (1982).
16. a) C. A. Kingsbury et D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1810 (1960). b) B. M. Trost, T. N. Salzmann et K. Hiroi, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4887 (1976). c) D. N. Jones, D. R. Hill, D. A. Lewton et C. Sheppard, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1574 (1977).
17. B. M. Trost, W. C. Vladuchick et A. J. Bridges, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3554 (1980).
18. W. Oppolzer, K. K. Mahalanabis et K. Battig, *Helv. Chim. Acta.*, **60**, 2388 (1977).
19. D. Seebach et M. Teschner, *Tetrahedron Lett.*, **51**, 5113 (1973) et *Chem. Ber.*, **109**, 1601 (1976).
20. D. Scholz, *Synthesis*, 944 (1983).
21. M. C. Carré, G. Ndebele, A. Riondel, P. Bourgasser et P. Caubere, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 1551 (1984).
22. R. M. Coates, H. D. Pigott et J. Ollinger, *Tetrahedron Lett.*, **45**, 3955 (1974). M. Haunaby et S. Warren, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 765 (1986).
23. a) S. Kano, T. Yokomatsu et S. Shibuya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 785 (1978). b) B. Gregoire, M. C. Carre et P. Caubere, *J. Org. Chem.*, **51**, 1419 (1986).
24. les alkylations de carbonians α -thio^a (et α -sélénio^b) substitués: a) B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 453 (1978). E. Block, "Reactions of Organo Sulfur Compounds," New York: Academic Press (1978). P. D. Magnus, *Tetrahedron*, **33**, 2019 (1977). b) D. L. J. Clive, *Tetrahedron*, **31**, 1049 (1978). H. J. Reich, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 22 (1979). D. Liotta, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 28 (1984).
25. H. O. House, "Modern Synthetic Reactions," 2e Edition, Chap IX (1972).

26. R. E. Gawley, *Synthesis*, 777 (1976). M. E. Jung, *Tetrahedron*, **32**, 1 (1976).
27. J. March, "Advanced Organic Chemistry," 2e édition, Chap. XV (1977).
28. C. R. Hauser, F. W. Swamer et J. T. Adams, *Org. React.*, VIII, p. 59–196 (1954). C. L. Mao, F. C. Frostick, E. H. Man, R. M. Manyik, R. L. Wells et C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, **34**, 1425 (1969).
29. A. S. Kende et D. A. Becker, *Synth. Commun.*, **12**, 829 (1982).
30. J. Durman, J. Eliot, A. B. Mc Elroy et S. Warren, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1237 (1985).
31. ref 25, Chap X
32. M. Madesclaire, *Tetrahedron*, **42**, 5459 (1986).
33. B. M. Trost et K. K. Leung, *Tetrahedron Lett.*, 4197 (1975).
34. F. A. Davis, R. H. Jenkins, A. Q. Rizvi et S. G. Yocklovich, *J. Org. Chem.*, **46**, 3467 (1981).
35. D. A. Evans et G. C. Andrews, *Acc. Chem. Res.*, **7**, 147 (1974). D. H. Rich et J. P. Tan, *J. Org. Chem.*, **42**, 3815 (1977).
36. S. Danishefsky et P. Cain, *J. Org. Chem.*, **40**, 3606 (1975).
37. P. C. Conrad et P. L. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 348 (1978).
38. E. Wenkert, T. E. Goodwin et B. C. Ranu, *J. Org. Chem.*, **42**, 2137 (1977).
39. T. Severin et H. Poehlmann, *Chem. Ber.*, **111**, 1564 (1978).
40. J. M. Conia et A. Le Craz, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1934 (1960).