

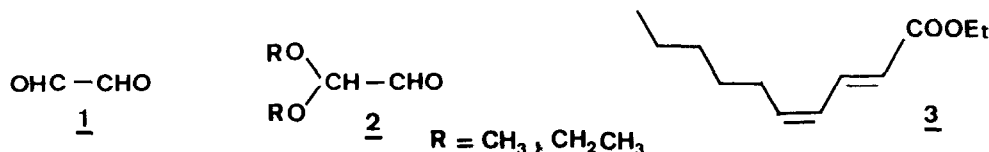
**SYNTHESE STEREOSELECTIVE DU DECADIENE-2(E),4(Z)OATE D'ETHYLE
A PARTIR D'UN MONOACETAL DU GLYOXAL.**

A. STAMBOULI, R. AMOUROUX, M. CHASTRETTE

Laboratoire de Chimie Organique Physique. UA 463. Université Claude Bernard
LYON I, 43 Bd du 11 Novembre 1918 - 69622 VILLEURBANNE Cédex, France.

Summary : The glyoxal monoacetal **2**, now readily available in bulk quantity, is a very useful synthon for the dienes-1,3 synthesis, as illustrated in the stereoselective preparation of ethyl 2E, 4Z-decadienoate using two Wittig-type olefination reactions.

Le glyoxal **1** est un synthon bifonctionnel dont l'intérêt potentiel en synthèse organique est limité par la difficulté de faire réagir séparément les deux fonctions aldéhydes (1). En revanche, le monoacétal du glyoxal **2**, avec deux fonctions aldéhydes différenciées, est beaucoup plus prometteur.



Bien qu'étant connu depuis longtemps, ce dérivé dissymétrique du glyoxal n'a reçu, jusqu'à maintenant que très peu d'applications, probablement à cause des difficultés de sa préparation (2). Une méthode d'obtention de **2**, à l'échelle de la mole et plus, a été récemment mise au point au laboratoire par monoacétalisation directe du glyoxal par divers alcools aliphatiques (3). Pour montrer l'intérêt de ce synthon dans l'élaboration de diènes conjugués, nous décrivons ici une synthèse rapide et très stéréosélective du décadiène-2E,4Z oate d'éthyle **3**. Ce composé naturel est le principal responsable de l'odeur et du goût caractéristiques de la poire (*Pyrus Communis*). L'emploi du monoacétal du glyoxal **2** permet une synthèse rapide (3 étapes) de ce composé avec un rendement et une stéréosélectivité comparables à ceux des synthèses déjà décrites (4).

L'oléfination selon Wittig-Horner du monoacétal du glyoxal **2** par le diéthylphosphonoacétate d'éthyle en présence de diverses bases dans le THF ou le cyclohexane à reflux conduit au dialkoxy-4,4 buténoate d'éthyle E+Z (schéma 1). Les résultats, rassemblés dans le tableau, montrent que l'isomère E est très majoritaire dans tous les cas, la meilleure stéréosélectivité étant obtenue dans le cyclohexane à reflux en présence de K_2CO_3 . Dans le cas présent, la stéréosélectivité de cette oléfination n'est pas fondamentale puisque dans les conditions du déblocage de la deuxième fonction aldéhyde (acide p-toluènesulfonique, eau/acétone, reflux, 1h30), le formyl-3 propénoate d'éthyle **5** obtenu (schéma 1) se retrouve entièrement sous la configuration E. Cette isomérisation peut être suivie par RMN ^1H puisque les protons aldéhydiques des deux isomères donnent des doublets distincts (10,58 ppm pour le Z et 9,8 ppm pour le E).

Schéma 1

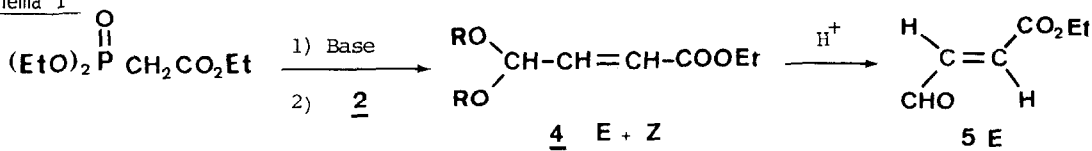


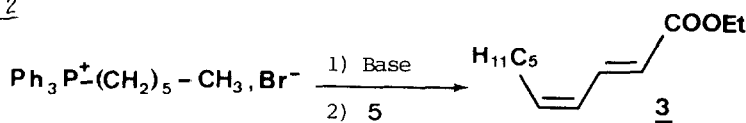
Tableau : Oléfination du dialkoxy-2,2 éthanal par le diéthoxyphosphonoacétate d'éthyle.

R	Base	Solvant	Rdt	E/Z
Et	NaH	THF	88 %	92/8
Et	K ₂ CO ₃	THF	92 %	80/20
Et	K ₂ CO ₃	cyclohexane	87 %	93/7
Me	K ₂ CO ₃	cyclohexane	96 %	95/5

L'ester 3 (2E,4Z) est finalement obtenu par réaction de Wittig de l'aldéhyde-ester 5 avec le carbanion du bromure de triphénylhexylphosphonium. Une bonne stéréosélectivité a été observée en utilisant le n-butyllithium comme

base dans l'éther à -10°C (2E,4Z/2E,4E = 85/15, rendement 64 %), ainsi qu'avec le dérivé sodé de l'hexaméthyldisilazane (NaN(TMS)₂) (5) dans l'éther à -78°C (2E,4Z/2E,4E = 92/8, rendement 44 %). Les deux isomères sont facilement séparés par chromatographie sur colonne (silice, hexane).

Schéma 2



Cette synthèse du décadiène-2E,4Z oate d'éthyle (6) en trois étapes avec un rendement global de 35 % montre que le monoacétal du glyoxal est un excellent précurseur des diènes-1,3.

Références et notes

- J.P. GUETTE, G. MATTIODA et B. METIVIER, *Actualité Chim.*, **5**, 23, et **6**, 33 (1982).
- a) C. HARRIES, *Chem. Ber.*, **36**, 1933 (1903). b) H. STETTER et K.H. MOHRMANN, *Synthesis*, 129 (1981). c) H.J. BESTMANN et P. ERMANN, *Chem. Ber.*, **116**, 3264 (1983). d) A.I. MEYERS, R.L. NOLEN, E.W. COLLINGTON, T.A. NARWID et R.C. STRIKLAND, *J. Org. Chem.*, **38**, 1974 (1973).
- A. BLANC, F. HAMEDI-SANGSARI, F. CHASTRETTE, *Brevet Français* n°86-07957 (1986).
- a) G. OHLOFF et M. PAWLAK, *Helv. Chem. Acta*, **56**, 1176 (1973). b) H.J. BESTMANN et J. SUSS, *J. Liebigs Ann. Chem.*, 363 (1982). c) B. BYRNE, L.M. LAFLEUR LAWTER et J. WENGENROTH, *J. Org. Chem.*, **51**, 2607 (1986).
- H.J. BESTMANN, W. STRANSKY et O. VOSTROWSKY, *Chem. Ber.*, **109**, 1694 (1976).
- RMN¹H(300MHz, CDCl₃); C₅H₁₁-CH_d=CH_c-CH_b=CH_a-CO₂Et 3; (ppm): 0,9(t,3H); 1,2-1,5(m,9H); 2,3(q,J=7,5Hz,2H); 4,21(q,2H); 5,83(t.d,J=7,5Hz et J_{dc}=10,5Hz, 1H_d) : 5,86(d,J_{ab}=15,5Hz,1H_a); 6,14(d.d,J_{cd}=10,5Hz et J_{cb}=12Hz, 1H_c); 7,62(d.d,J_{bc}=12Hz, J_{ba}=15,5Hz et J_{bd}=1,5Hz,1H_b).

(Received in France 30 May 1987)