

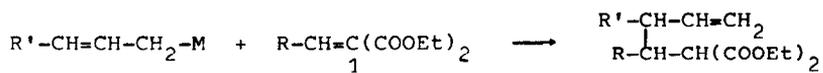
REACTION D'ADDITION CONJUGUEE DU DERIVE  
ZINCIQUE DU BROMACETATE D'ETHYLE  
SUR LES ALKYLIDENE-MALONATES DIETHYLIQUES

G. DAVIAUD, M. MASSY et Ph. MIGINIAC

Laboratoire de Chimie des Organométalliques. Groupe de Recherches  
de Chimie Organique. Faculté des Sciences, 86-POITIERS, France  
(Received in France 19 November 1970; received in UK for publication 23 November 1970)

L'action du dérivé zincique du bromacétate d'éthyle sur une cétone (ou un aldéhyde) conduit à un  $\beta$ -hydroxyester. Quand on utilise une cétone (ou un aldéhyde)  $\alpha$ -éthylénique, la réaction se déroule de façon analogue et, à notre connaissance, la formation du cétoester qui résulterait d'une addition 1-4 n'a pas encore été décrite (1)(2)(3)(4). De même le réactif "Li-CH<sub>2</sub>-COOEt" qui résulte de l'action de l'amidure de lithium sur l'acétate d'éthyle au sein de l'ammoniac liquide ne donne pas d'addition conjuguée sur une cétone  $\alpha$ -éthylénique (6), pas plus que le réactif "ClMg-CH<sub>2</sub>-COOt-Bu" (13), préparé par action du magnésien du chlorure d'isopropyle sur l'acétate de tertio-butyle. Ce n'est qu'avec l' $\alpha$ -bromoisobutyrate d'éthyle (1)(5)(7)(8)(14) et le bromomalonate diéthylique (5)(9) qu'un dérivé carbonylé  $\alpha$ -éthylénique conduit en présence de zinc ou de magnésium au produit d'addition 1-4.

Nous avons récemment montré (10-11) qu'un organométallique  $\alpha$ -éthylénique, qui donne une addition 1-2 lors de son action sur une cétone (ou un aldéhyde)  $\alpha$ -éthylénique, s'additionnait en 1-4 sur l'alkylidène-malonate diéthylique 1 :



Mettant à profit la facilité avec laquelle un composé de type 1 donne lieu à une addition 1-4, nous avons envisagé son action sur le zincique du bromacétate d'éthyle préparé au sein du méthylal selon la méthode de GAUDEMAR (3).

Nous avons obtenu avec un bon rendement le produit d'addition 1-4 :

