

PREPARATION ET REACTIVITE DU DERIVE LITHIE ISSU DU DIOXOLANNE
 DU -CETO PENTANOATE DE TRIMETHYLSILYLE.

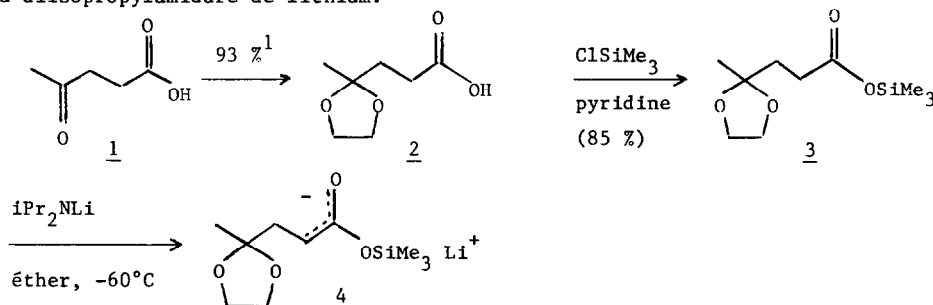
Jean Louis MOREAU* et René COUFFIGNAL

Université P. et M. CURIE, Laboratoire de Synthèse Organométallique,
 Bâtiment F, 4, Place Jussieu, 75230 - PARIS CEDEX 05 (FRANCE).

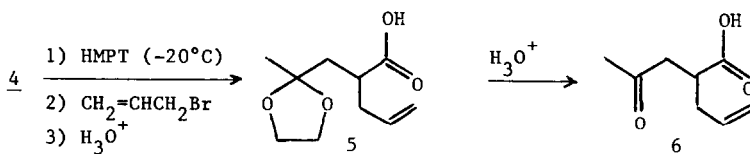
Abstract : The organolithium reagent 4 issued from trimethylsilyl 4,4-ethyldioxypentanoate 3 reacts with ketones ; it affords β -hydroxy-acids 7 and β -ethylenic ketones 8. This reaction is an efficient route for carbonyl olefination. 4 also acts towards mixed carboxylic and carbonic anhydrides as a homoenolate equivalent.

Nous avons récemment signalé¹ que le dioxolanne acide 2 était facilement accessible à partir de l'acide lévulique 1, produit commercial peu coûteux ; en outre, le groupe $-\text{CO}_2\text{SiMe}_3$, aisément hydrolysable en groupe acide, permet une activation régiosélective en α de la fonction ester^{1,2}. Ces diverses observations nous ont conduit à la préparation de l'ester de triméthylsilyle 3, puis à celle de son dérivé lithié 4.

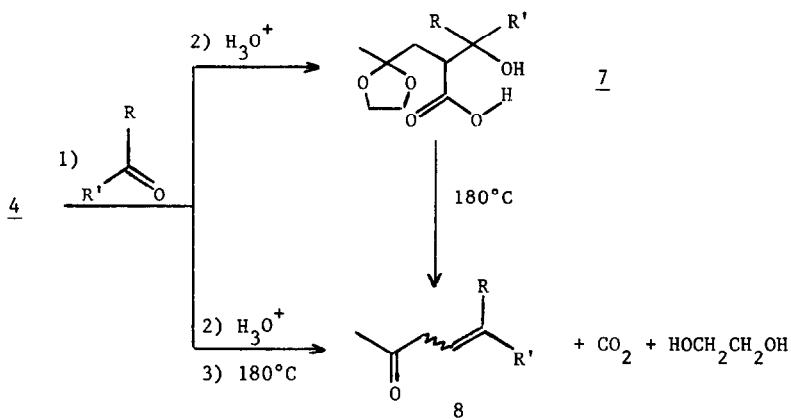
La déprotonation de 3 est aisée ; elle est réalisée, dans l'éther à -60°C , à l'aide du diisopropylamidure de lithium.



L'énolate lithien 4 a été testé par le bromure d'allyle. Le dioxolanne acide 5 normalement attendu est obtenu avec un rendement de 90 % (produit brut), en présence de HMPT à -20°C . Se décomposant à la distillation, ce dioxolanne acide 5 est purifié par chromatographie (support : silice ; solvant : éther de pétrole/acétate d'éthyle, 70/30). Par hydrolyse en milieu acide, le cétoacide 6 est ensuite préparé.



Le dérivé lithié 4 a été opposé à la diéthylcétone et à l'acétophénone. Les β -hydroxy-acides 7a et 7b sont isolés avec de bons rendements.

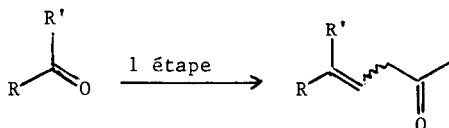


La thermolyse de ces composés 7 conduit, après élimination de CO_2 , à la cétone β -éthylénique 8 qui peut être obtenue sans qu'il soit nécessaire d'isoler les β -hydroxy-acides.

La création d'une double liaison $\text{C}=\text{C}$ par chauffage de β -hydroxy-acides est connue³, et l'obtention de nos cétones β -éthyléniques 8 par le même procédé n'est donc pas surprenante.

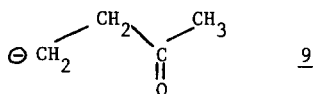
De plus, le passage du composé 7 au composé 8 constitue une extension de la méthode récente⁴ d'oléfination des dérivés carbonylés qui, depuis la découverte de la réaction de Wittig⁵, a fait l'objet de nombreux travaux⁶.

L'énolate lithien 4 permet donc, en une seule étape et avec des rendements plus que convenables, la transformation :

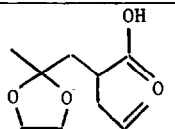
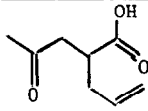
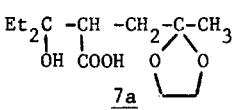
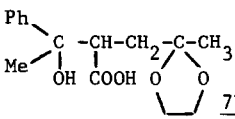
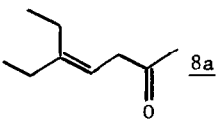
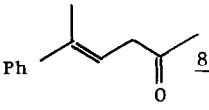
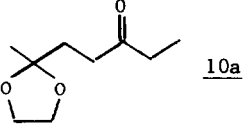
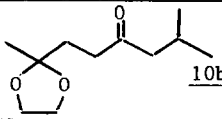
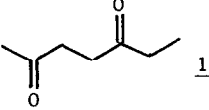
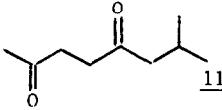


Précisons que la cétone β -éthylénique 8b ($\text{R} = \text{Me}$; $\text{R}' = \text{Ph}$) présente uniquement la structure E. Nous développons actuellement l'étude de cette réaction qui semble générale afin de proposer un processus réactionnel.

Nous montrons également que l'énolate lithien 4 se comporte, vis-à-vis des réactifs acylants, comme un anion β -acyle masqué⁷ équivalent au synthon 9

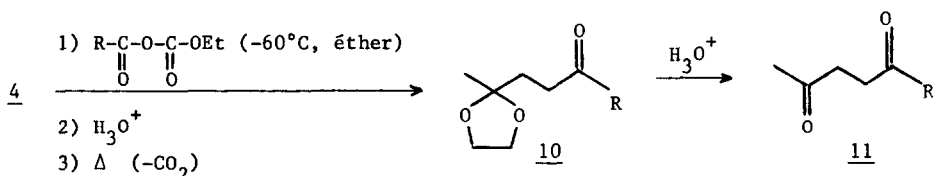


Les chlorures d'acides donnant peu du produit d'acylation attendu 10 (rendement voisin de 20 % et obtention en quantité importante d'amide N-diakylé $\text{R}-\text{CONiPr}_2$), nous avons opposé les anhydrides mixtes carboxyliques et carboniques⁸, connus comme agents acylants ef-

Composés	Rdt : %	Eb (°C/mm) ou F	I.R. cm ⁻¹	R.M.N. Solvant : CCl ₄ ; réf. int. TMS
	90* 74**	-	3450,3150,3070 1700,1640,1043	1,28 (s, 3H) ; 1,50-2,65 (massif, 5H) ; 3,90 (s, 4H) ; 4,88-6,20 (massif, 3H) ; 10,83 (s, 1H)
	80	105-110/0,1	3400,3200,1740 1700,1645	2,12 (s, 3H) ; 2,34-3,10 (massif, 5H) ; 4,80-6,15 (massif, 3H) ; 10,45 (s, 1H)
	90	F = 72	3460,3150,1690	1,28 (s, 3H) ; 3,91 (s, 4H) ; 7,0 (s, 2H) 0,7-1,1 (massif, 6H) ; 1,3-2,8 (massif, 7H)
	86	F = 136	3525,3100,3060 1723,1610	(***) 1,13 (s, 3H) ; 1,57 (s, 3H) 1,97-2,60 (m, 2H) ; 2,90-3,15 (m, 1H) ; 7,1-8,2 (massif, C ₆ H ₅ +2OH) ; 3,83 (s, 4H)
	71	69/11	1715,1675	0,96 (t, 3H) ; 1,02 (t, 3H) ; 2,05 (q, 4H) ; 2,08 (s, 3H) ; 3,05 (d, 2H) ; 5,30 (t, 1H)
	80	81-82/0,08	3075,3045,3020 1722,1604,1580	2,02 (m, 3H) ; 2,09 (s, 3H) ; 3,23 (d, 2H) ; 5,95 (t de q, 1H) ; 7,1-7,5 (massif, 5H)
	70	50-51/0,1	1710,1040	1,01 (t, 3H) ; 1,23 (s, 3H) ; 1,67-2,02 (massif, 2H) ; 2,18-2,60 (massif, 4H)
	80	128-130/13	1710,1040	0,91 (d, 6H) ; 1,23 (s, 3H) ; 3,86 (s, 4H) ; 1,7-2,0 (massif, 7H)
	68	87-88/12	1705	0,98 (t, 3H) ; 2,10 (s, 3H) ; 2,43 (q, 2H) ; 2,58 (s, 4H)
	89	98-100/13	1710	0,90 (d, 6H) ; 2,12 (s, 3H) ; 2,56 (s, 4H) ; 2,10-2,40 (massif, 3H)

* produit brut ; ** produit purifié par chromatographie ; *** solvant CD₃COCD₃

ficaces ^{8,9}, au dérivé lithié 4. Nous avons ainsi synthétisé les monodioxolannes de dicétones-1,4 10a et 10b, puis les dicétones-1,4 11a et 11b, avec des rendements convenables.



Références :

- 1 - J.-L. Moreau, R. Couffignal et R. Arous Chtara, *Tetrahedron*, 37, 307 (1981).
- 2 - R. Couffignal et J.-L. Moreau, *Tetrahedron Letters*, 3713 (1978).
C. Goasdoué et R. Couffignal, *Tetrahedron Letters*, 1585 (1979).
- 3 - O. Wallach, *Ann. Chem.*, 365, 255 (1909) ; F.G. Fischer et K. Löwenberg, *Ber.*, 66, 669 (1933) ; A. Horeau et A. Ormancey, *C.R. Acad. Sci.*, 236, 826 (1953) ; M. Vilkas et N.A. Abraham, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1196 (1960).
- 4 - A. Rüttimann, A. Wick et A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta*, 58, 1450 (1975) ; S. Hara, H. Taguchi, H. Yamamoto et H. Nozaki, *Tetrahedron Letters*, 1545 (1975) ; J. Mulzer, U. Köhl et G. Brüntrup, *Tetrahedron Letters*, 2953 (1978) ; J. Mulzer et G. Brüntrup, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 16, 255 (1977).
- 5 - G. Wittig et G. Geissler, *Ann. Chem.*, 580, 44 (1953).
- 6 - E.J. Corey, H. Yamamoto, D.K. Herron et K. Achiwa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 6635 (1970) ; E.J. Corey et H. Yamamoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 226 (1970) ; J. Reucroft et P.G. Sammes, *Quat. Rev. (London)* 25, 135 (1971) ; D.H.R. Barton et B.J. Willis, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 305 (1972) ; R.L. Sowerby et R.M. Coates, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 4758 (1972) ; I. Kuwajima, S.J. Sato et Y. Kurata, *Tetrahedron Letters*, 737 (1972).
- 7 - Pour les anions β -acyles masqués, voir : E. Ehlinger et P. Magnus, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102, 5004 (1980) et références citées.
- 8 - D.S. Tarbell et J.A. Price, *J. Org. Chem.*, 22, 245 (1957) ; G. Bram et M. Vilkas, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 945 (1964).
- 9 - R. Couffignal et J.-L. Moreau, *J. Organometal. Chem.*, 127, C65 (1977) et références citées.

(Received in France 19 July 1982)