

## REACTIVITE DU DERIVE LITHIE ISSU DU DIOXOLANNE DU LEVULATE DE TRIMETHYLSIYLE VIS-A-VIS DES DERIVES CARBONYLES: UNE METHODE DIRECTE D'OLEFINATION DES ALDEHYDES AROMATIQUES ET DES CETONES

JEAN-LOUIS MOREAU et RENÉ COUFFIGNAL

*Laboratoire de Synthèse Organométallique, Université Pierre et Marie Curie, Bâtiment F, 4, Place Jussieu, 75230 - Paris Cedex 05 (France)*

(Reçu le 17 juillet 1985)

### Summary

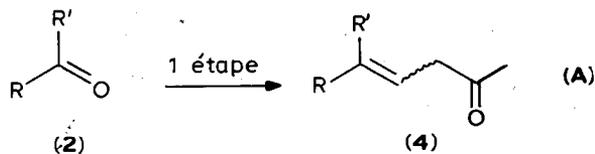
At  $-60^{\circ}\text{C}$  and in ether, the organolithium reagent produced by trimethylsilyl 4,4-ethylenedioxy-pentanoate reacts with aldehydes and ketones, and gives the expected  $\beta$ -hydroxyacids. The  $\beta$ -ethylenic ketones are isolated when the condensation is carried out with aromatic aldehydes and ketones. This proves to be an efficient route for carbonyl olefination.

### Résumé

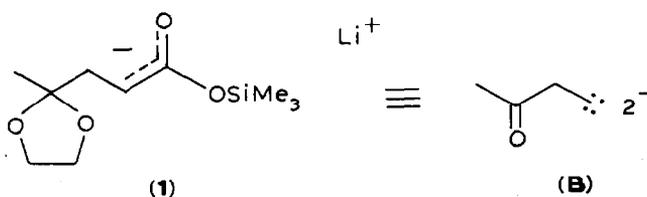
A  $-60^{\circ}\text{C}$ , dans l'éther, le dérivé lithié issu du dioxolanne du  $\gamma$ -cétopentanoate de triméthylsilyle réagit avec les aldéhydes et les cétones et conduit aux  $\beta$ -hydroxyacides attendus. Les cétones  $\beta$ -éthyléniques peuvent être isolées lorsque la condensation est effectuée avec les aldéhydes aromatiques et les cétones. Cette réaction constitue une méthode efficace d'oléfination du groupe carbonyle.

Dans un récent mémoire [1], nous avons montré que le dérivé lithié **1**, issu du dioxolanne du lévulate de triméthylsilyle, se comportait, vis-à-vis des réactifs acylants, comme un anion  $\beta$ -acyle masqué, d'où la synthèse aisée de monodioxolannes de dicétones-1,4 et des dicétones correspondantes.

Nous montrons maintenant que cet énolate lithien **1**, opposé aux aldéhydes aromatiques et aux cétones **2**, permet la synthèse avec des rendements convenables, des cétones  $\beta$ -éthyléniques du type **4** en une seule étape (transformation A).



Dans cette réaction, le dérivé lithié **1** se comporte donc comme un dianion  $\beta$ -acyle équivalent au synthon **B** [2].



Les réactifs qui permettent d'introduire les synthons équivalents aux dianions de ce type ne sont pas nombreux [2-7]; ce sont essentiellement des intermédiaires de Wittig, utilisés dans la synthèse de dérivés carbonylés  $\beta$ -éthyléniques, synthèse conduite généralement en plusieurs étapes [2].

La transformation (A) réalisée à l'aide du dérivé lithié **1** constitue donc une extension de la méthode récente [8-11] d'oléfination des dérivés carbonylés qui, depuis la découverte de la réaction de Wittig [12], a fait l'objet de nombreux travaux [13,14].

### Résultats expérimentaux

Après la condensation du dérivé carbonylé **2**, réalisée à  $-60^\circ\text{C}$  dans l'éther, avec l'énolate lithien **1** issu du dioxolanne du lévulate de triméthylsilyle, le mélange réactionnel peut être traité de deux façons différentes (voir Schéma 1).

*Voie a:* Il est hydrolysé en milieu acide, puis extrait à l'éther. Après évaporation du solvant, le  $\beta$ -hydroxyacide normalement attendu **3** [15-18] précipite généralement et peut être isolé avec de bons rendements (voir Tableau 1).

*Voie b:* Toujours hydrolysé en milieu acide et extrait à l'éther, le mélange réactionnel est, après évaporation du solvant, rapidement chauffé sous vide vers  $180^\circ\text{C}$ . Dans ces conditions, nous obtenons après dégagement de  $\text{CO}_2$ , les cétones  $\beta$ -éthyléniques **4**, souillées du glycol provenant de l'hydrolyse du dioxolanne; cette

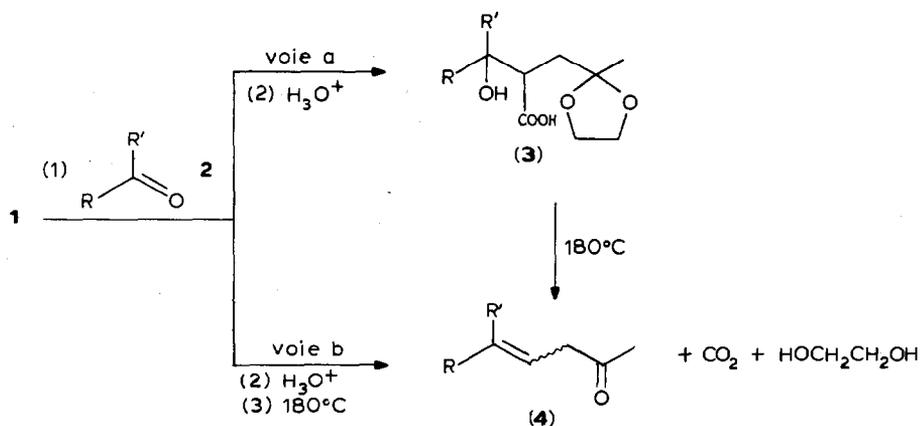
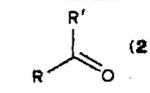
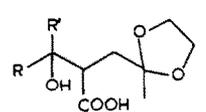
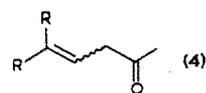


SCHÉMA 1

TABLEAU 1

SYNTHÈSE DES  $\beta$ -HYDROXYACIDES 3 ET DES CÉTONES  $\beta$ -ÉTHYLÉNIQUES 4

	 (2)		 (3)	 (4)
	R	R'	Rdt, (%) <sup>a</sup>	Rdt, (%) <sup>a</sup>
a	Et	H	63	0
b	Pr	H	86	0
c	i.Pr	H	92	0
d	Ph	H	86	75 <sup>b</sup>
e	pCH <sub>3</sub> OPh	H	87	81
f	Me	Me	56	41
g	Et	Et	90	71
h	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		75	63
i	Ph	Me	86	80
j	Ph	Et	96	67
k	Ph	Ph	96	82
l	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH	Me	91	

<sup>a</sup> Rendements calculés par rapport au dioxolanne du lévulate de triméthylsilyle mis en oeuvre. <sup>b</sup> La thermolyse du  $\beta$ -hydroxyacide 3d fournit un mélange de trois produits: voir texte. <sup>c</sup> La thermolyse du  $\beta$ -hydroxyacide 3l donne un mélange complexe.

hydrolyse, réalisée in situ, est rendue possible par la libération de l'eau qui accompagne la décarboxylation déshydratante des  $\beta$ -hydroxyacides [19].

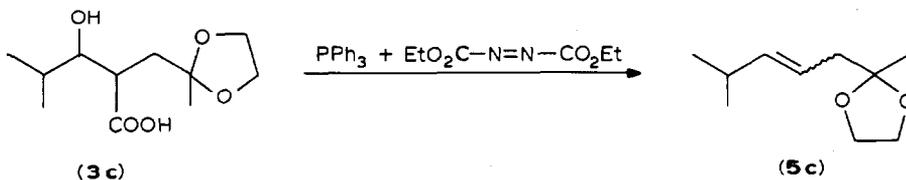
Cette seconde voie, conduisant directement aux cétones  $\beta$ -éthyléniques 4, est possible uniquement dans le cas où la condensation est effectuée avec les aldéhydes aromatiques et les cétones (Tableau 1). Avec les aldéhydes aliphatiques 2a-2c, la réaction fournit un mélange complexe dans lequel nous décelons seulement des traces de cétone  $\beta$ -éthylénique 4. Avec le benzaldéhyde 2d, nous obtenons un mélange dans lequel la cétone 4d prédomine.

Signalons également que la thermolyse des  $\beta$ -hydroxyacides 3d-3k, isolés selon la voie a, conduit aux mêmes cétones 4d-4k, isolées selon la voie b.

L'obtention des composés 4d-4k n'est pas surprenante. En effet, la littérature mentionne la formation d'alcènes lors du chauffage de certains  $\beta$ -hydroxyacides; pour créer la double liaison carbone-carbone, il faut généralement que la fonction alcool soit tertiaire sans ramification en  $\alpha$  de la fonction acide, ou bien qu'il y ait une insaturation ou un groupe aromatique en  $\alpha$  de l'hydroxyle [16,19,20].

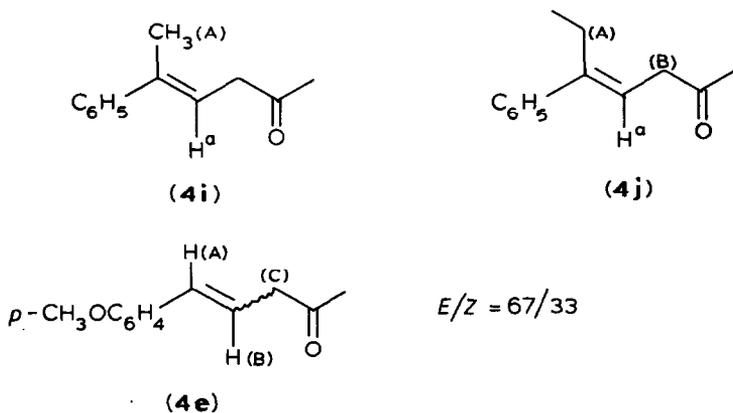
L'énolate lithien 1 peut donc être utile en synthèse: il permet l'oléfination des aldéhydes aromatiques et des cétones; notre procédé conduit directement des dérivés carbonyles 2 aux cétones  $\beta$ -éthyléniques 4 (transformation A), avec des rendements convenables.

Nous étudions actuellement le moyen de généraliser cette réaction aux  $\beta$ -hydroxyacides provenant de la condensation des aldéhydes aliphatiques 2a-2c avec le dérivé lithié 1. Nous pouvons indiquer, à ce sujet, que l'hydroxyacide 3c, traité par le mélange triphénylphosphine-azodicarboxylate d'éthyle selon le procédé de Mulzer et al. [11,21], nous a donné le dioxolanne 5c avec un rendement de 30%.



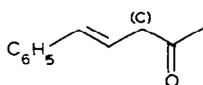
### Détermination de la structure des cétones $\beta$ -éthyléniques

Les structures des cétones  $\beta$ -éthyléniques **4d**, **4e**, **4i**, **4j**, qui présentent l'isomérisie géométrique, ont été déterminées par RMN. Pour les cétones **4i** et **4j**, un seul stéréoisomère a été décelé. Les spectres de RMN du proton de ces composés, enregistrés à 250 MHz, montrent une seule série de signaux. L'absence d'effet Overhauser mesuré sur le proton  $\text{H}^a$  par irradiation du  $\text{CH}_3$  (A) d'une part pour **4i**, et par irradiation du  $\text{CH}_2$  (A) d'autre part pour **4j**, permet d'attribuer la structure *E* à ces cétones (dans le cas d'une structure *Z*, l'accroissement Overhauser mesuré sur  $\text{H}^a$  par irradiation des mêmes protons serait d'environ 30%); remarquons également que l'accroissement Overhauser, mesuré sur  $\text{H}^a$ , par irradiation du  $\text{CH}_2$  (B) pour **4j** est de 9% [22]. De même, le spectre de RMN du  $^{13}\text{C}$  de **4i** présente également une seule série de signaux, ce qui est en faveur du stéréoisomère unique.

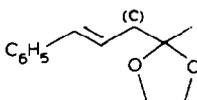


Pour la cétone **4e**, le spectre de RMN du proton présente deux séries de signaux attribuables à chaque stéréoisomère et permet un dosage aisé. Le système éthylénique est analysé selon le modèle AB [23]: la partie B est détriplée par le méthylène (C) voisin, alors que la partie A présente un couplage plus lointain. L'irradiation du  $\text{CH}_2$  (C), dont le déplacement chimique est distinct pour chaque isomère, permet d'attribuer sans ambiguïté les différents signaux aux isomères *E* et *Z*; le dosage donne:  $E/Z = 67/33$ .

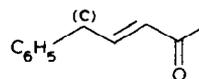
Enfin, le cas de la cétone **4d** est plus ambigu; c'est le seul exemple où le dioxolanne n'est pas entièrement hydrolysé lors de la thermolyse du  $\beta$ -hydroxyacide **3d**, thermolyse qui engendre le mélange **4d** + **6d** + **7d**:



(4d: 65% dans  
1<sup>e</sup> mélange)



(6d: 24%)



(7d: 11%)

Ces trois composés ont été parfaitement identifiés et dosés par RMN; l'attribution des déplacements chimiques a été facilement réalisée par irradiation du  $\text{CH}_2$  (C), distinct pour chaque produit.

## Partie expérimentale

### Enregistrement des spectres

Spectres IR: appareil Perkin-Elmer 257. Les absorptions caractéristiques sont données en  $\text{cm}^{-1}$ .

Spectres de RMN du proton: appareil Perkin-Elmer R12 (60 MHz) ou, pour les produits 3e, 4d, 4e, 4i et 4j, appareil Brüker WM 250 (250 MHz).

Spectres de RMN du  $^{13}\text{C}$  de l'hydroxyacide 3i et de la cétone éthylénique 4i: appareil Brüker SY 80 (20.13 MHz).

Les déplacements chimiques  $\delta$  sont donnés en ppm (référence: TMS) et, les constantes de couplage  $J$  en Hz.

L'analyse élémentaire des composés 3a-3l et 4d-4k décrits a donné, pour les éléments carbone et hydrogène, des résultats dans les limites de  $\pm 0.3\%$  par rapport aux valeurs calculées.

### Préparation des $\beta$ -hydroxyacides (3) et des cétones $\beta$ -éthyléniques (4)

*Méthode générale.* L'énolate lithié 1 est préparé, à  $-60^\circ\text{C}$  dans l'éther, selon le mode opératoire rapporté dans le mémoire précédent à partir de 0.04 mol du dioxolanne du lévulate de triméthylsilyle et de 0.04 mol de diisopropylamide de lithium [1]. Après une heure d'agitation le dérivé carbonyle (0.05 mol), dilué dans 10 ml d'éther anhydre, est ajouté goutte à goutte en maintenant la température à  $-60^\circ\text{C}$ . Le milieu réactionnel est agité 3 h à cette température puis progressivement réchauffé à  $20^\circ\text{C}$  en une heure environ. L'hydrolyse est effectuée par de l'eau glacée acidifiée par 12 ml d'acide chlorhydrique pur. Le mélange réactionnel est ensuite extrait à l'éther, la phase étherée est séchée sur sulfate de magnésium et l'éther est évaporé.

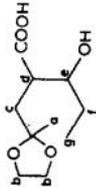
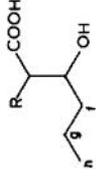
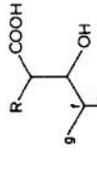
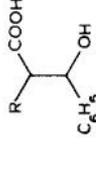
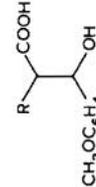
*Voie a:* Pour isoler le  $\beta$ -hydroxyacide 3, le produit brut résultant est chauffé, sous  $10^{-1}$  mm de mercure, à une température inférieure à  $80^\circ\text{C}$ ; les produits volatils ainsi que le dérivé carbonyle en excès sont ainsi éliminés. Généralement, le  $\beta$ -hydroxyacide précipite, il est filtré et lavé avec très peu d'éther de pétrole. Les  $\beta$ -hydroxyacides 3d et 3e, qui refusent de cristalliser, se présentent sous la forme d'une huile visqueuse dont les spectres de RMN sont corrects.

*Voie b:* Si le produit désiré est la cétone  $\beta$ -éthylénique 4, le produit d'extraction, après évaporation de l'éther, est rapidement porté à  $180^\circ\text{C}$  sous vide. Un mélange d'éthylène glycol et de cétone 4 se vaporise et est condensé dans un ballon récepteur. L'éthylène glycol est séparé par décantation et la cétone  $\beta$ -éthylénique attendue 4 est rectifiée.

Les caractéristiques physiques des  $\beta$ -hydroxyacides 3 et des cétones  $\beta$ -éthyléniques

(Suite sur la page 10)

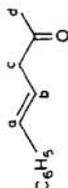
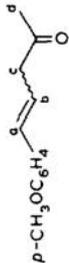
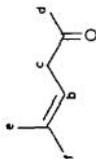
TABLEAU 2  
 CARACTÉRISTIQUES DES  $\beta$ -HYDROXYACIDES 3

$\beta$ -Hydroxyacide <sup>a</sup>	F (°C)	IR (cm <sup>-1</sup> ) Suspension dans le nujol	<sup>1</sup> H RMN solvant: $\delta$ (ppm)
(3a) 	70	3400, 1710	CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub> : 0.97 (t, 3H, H <sup>g</sup> ); 1.28 (s, 3H, H <sup>a</sup> ); 1.50 (m, 2H, H <sup>f</sup> ); 1.80–2.70 (m, 3H, H <sup>e</sup> + H <sup>d</sup> ); 3.65 (m, 1H, H <sup>c</sup> ); 3.94 (s, 4H, H <sup>b</sup> ); 7.05 (s, 2H, 2OH)
(3b) 	78	3380, 1705	CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub> : 0.93 (t, 3H, H <sup>h</sup> ); 1.29 (s, 3H, H <sup>a</sup> ); 1.25–1.80 (m, 4H, H <sup>f</sup> + H <sup>e</sup> ); 1.95–2.70 (m, 3H, H <sup>c</sup> + H <sup>d</sup> ); 3.65 (m, 1H, H <sup>e</sup> ); 3.94 (s, 4H, H <sup>b</sup> ); 6.95 (s, 2H, 2OH)
(3c) 	112	3390, 1705	CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub> : 0.94 (d, 6H, H <sup>g</sup> ); 1.27 (s, 3H, H <sup>a</sup> ); 1.70 (m, 1H, H <sup>f</sup> ); massif centré à 2.12 (2H, H <sup>e</sup> ); massif centré à 2.65 (1H, H <sup>c</sup> ); 3.40 (m, 1H, H <sup>c</sup> ); 3.92 (s, 4H, H <sup>b</sup> ); 7.0 (s, 2H, 2OH)
(3d) 	<sup>b</sup>	3400, 3070, 3035 1720, 1605, 1585	CDCl <sub>3</sub> : 1.59 (s) et 1.65 (s): 3H, H <sup>a</sup> ; 1.95–3.1 (m, 3H, H <sup>e</sup> + H <sup>d</sup> ); 3.68 (s très large, 4H, H <sup>b</sup> ); 5.31 (d, J 5.8 Hz) et 5.56 (d, J 8.2 Hz); 1H, H <sup>c</sup> ; signal très large à 7.35 (5H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ); 7.95 (s, 2H, 2OH)
(3e) 	77	3430, 3070, 1710 1618, 1605	CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub> : <sup>c,d</sup> : 1.15 (s) et 1.22 (s): 3H, H <sup>a</sup> ; 1.98–2.19 (m, 2H, H <sup>e</sup> ); 2.74–2.93 (m, 1H, H <sup>d</sup> ); 3.76 (s) et 3.78 (s): 3H, CH <sub>3</sub> O; 3.7–4.0 (m, 4H, H <sup>b</sup> ); 6.84 (m) et 7.27 (m): 4H: C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>

(3f)		94	3360, 1695	DMSO- <i>d</i> <sub>6</sub> : 1.14 (s,3H) et 1.17 (s,3H); H <sup>f</sup> : 1.27 (s,3H,H <sup>a</sup> ); 1.85–2.90 (m,3H,H <sup>c</sup> + H <sup>d</sup> ); 3.89 (s,4H,H <sup>b</sup> ); 7.4 (s,2H,2OH)
(3g)		72	3460, 3150, 1690	CCl <sub>4</sub> : 0.7–1.1 (m,6H,H <sup>a</sup> ); 1.28 (s,3H,H <sup>b</sup> ); 1.3–2.8 (m,7H,H <sup>c</sup> + H <sup>d</sup> + H <sup>f</sup> ); 3.91 (s,4H,H <sup>e</sup> ); 7.0 (s,2H,2OH)
(3h)		130	3380, 1695	CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub> : 1.25 (s,3H,H <sup>a</sup> ); 1.35–1.80 (m,10H,(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ); 1.90–2.23 (m,2H,H <sup>c</sup> ); 2.25–2.70 (m,1H,H <sup>d</sup> ); 3.93 (s,4H,H <sup>b</sup> )
(3i)		136	3525, 3100, 3060 1723, 1610	CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub> : 1.13 (s,3H,H <sup>a</sup> ); 1.57 (s,3H,H <sup>f</sup> ); 1.97–2.60 (m,2H,H <sup>c</sup> ); 2.90–3.15 (m,1H,H <sup>d</sup> ); 7.1–8.2 (m,7H,C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> + 2OH)
(3j)		128	3510, 3080, 1717	CDCOCD <sub>3</sub> : 0.62 (t, J 7.3 Hz, 3H,H <sup>a</sup> ); 1.11 (s,3H,H <sup>f</sup> ); 1.3–2.45 (m,4H,H <sup>c</sup> + H <sup>f</sup> ); 3.09 (dd, 1H,H <sup>d</sup> ); 4.85 (s,4H,H <sup>b</sup> ); 7.25–7.75 (m,5H,C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
(3k)		152	3480, 3060, 1710 1675, 1598	CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub> : 1.25 (s,3H,H <sup>a</sup> ); 1.55–2.6 (m,2H,H <sup>c</sup> ); 3.8–4.15 (m,5H,H <sup>b</sup> + H <sup>d</sup> ); 7.15–7.9 (m,12H,2C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> + 2OH)
(3l)		6	3430, 1690	CDCI <sub>3</sub> : 1.33 (s,3H) et 1.38 (s,3H); H <sup>a</sup> + H <sup>f</sup> : 1.75 (s large, 3H) et 1.88 (s large, 3H); H <sup>b</sup> + H <sup>i</sup> : 2.0–2.9 (m,3H,H <sup>c</sup> + H <sup>d</sup> ); 3.97 (s,4H,H <sup>e</sup> ); 5.28 (m,1H,H <sup>g</sup> ); 7.6 (s,2H,2OH).

R = pour les β-hydroxyacides 3b–3l, on adopte la même numérotation des protons a → e que pour l'hydroxyacide 3a. <sup>b</sup> Hydroxyacide visqueux, ne cristallisant pas. <sup>c</sup> Le dédoublement de certains signaux est dû à la présence des deux diastéréoisomères (mélange 60/40 pour 3d et 3e). <sup>d</sup> Spectre enregistré à 250 MHz.

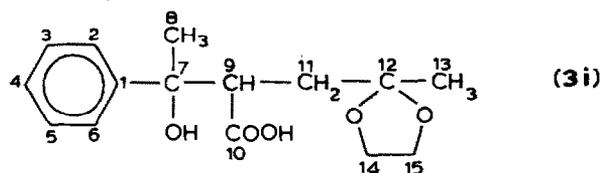
TABEAU 3  
 CARACTÉRISTIQUES DES CÉTONES  $\beta$ -ÉTHYLÉNÉNIQUES 4

Cétones $\beta$ -éthyléniques	Eb ( $^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}$ )	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	$^1\text{H}$ RMN Solvanti: $\delta$ (ppm)
(4d) 	87-90/0.1	3070,3050 1714,1600	$\text{CDCl}_3$ $\delta$ : 2.21 (s,3H,H <sup>d</sup> ); 3.33 (d,2H,J 6.9 Hz,H <sup>c</sup> ); $J(\text{H}^a\text{H}^b)$ 16.0 Hz et $\Delta(\nu(\text{H}^a) - \nu(\text{H}^b)) = 40.1$ Hz $\rightarrow \delta(\text{H}^a)$ 6.48 et $\delta(\text{H}^b)$ 6.25; 7.17-7.50 (m,5H,C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
(4e) 	115-117/0.1	3070,3050,1715,1675 1612,1581	$\text{CDCl}_3$ $\delta$ : isomère E: 2.20 (s,3H,H <sup>d</sup> ); 3.30 (dd,J 7.1 Hz et 1.0 Hz,2H,H <sup>c</sup> ); 3.80 (s,3H,CH <sub>3</sub> O) $J(\text{H}^a\text{H}^b)$ 15.9 Hz et $\Delta(\nu(\text{H}^a) - \nu(\text{H}^b)) = 65.0$ Hz $\rightarrow \delta(\text{H}^a)$ 6.42 et $\delta(\text{H}^b)$ 6.16. $\text{CDCl}_3$ $\delta$ : isomère Z: 2.18 (s,3H,H <sup>d</sup> ); 3.43 (dd,J 7.3 Hz et 1.7 Hz,2H,H <sup>c</sup> ); 3.81 (s,3H,CH <sub>3</sub> O) $J(\text{H}^a\text{H}^b)$ 11.5 Hz et $\Delta(\nu(\text{H}^a) - \nu(\text{H}^b)) = 193.2$ Hz $\rightarrow \delta(\text{H}^a)$ 6.59 et $\delta(\text{H}^b)$ 5.82. 4H aromatiques: 2 multiplets centrés à 6.86 et 7.27 $\text{CCl}_4$ : 1.64 (s large,3H) et 1.78 (s large,3H): H <sup>c</sup> + H <sup>f</sup> ; 2.10 (s,3H,H <sup>d</sup> ); 3.02 (d,J 7.5 Hz,2H,H <sup>e</sup> ); 5.32 (t, J 7.5 Hz, 1H,H <sup>b</sup> )
(4f) 	49/11	1710,1670	

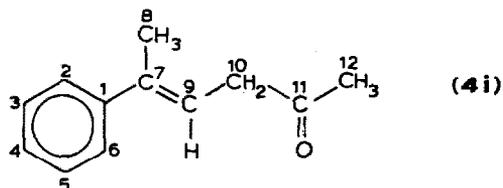
(4g)		69/11	1715,1675	CCl <sub>4</sub> : 0.96 (t,3H) et 1.02 (t,3H): H <sup>f</sup> ; 2.05 (q,4H,H <sup>e</sup> ); 2.08 (s,3H,H <sup>d</sup> ); 3.05 (d, J 7.4 Hz,2H,H <sup>c</sup> ); 5.30 (t, J 7.4 Hz, 1H,H <sup>b</sup> )
(4h)		68-70/0.1	1712	CCl <sub>4</sub> : 1.4-1.8 (m,6H,H <sup>f</sup> ); 1.9-2.3 (m,4H,H <sup>e</sup> ); 2.09 (s,3H,H <sup>d</sup> ); 3.03 (d, J 8.1 Hz,2H,H <sup>c</sup> ); 5.24 (t, J 8.1 Hz, 1H,H <sup>b</sup> )
(4i)		81-82/0.08	3075,3045,3020 1722,1604,1580	CDCl <sub>3</sub> : 2.05 (m,3H,H <sup>e</sup> ); 2.20 (s,3H,H <sup>d</sup> ); 3.33 (d, J 7.3 Hz,2H,H <sup>c</sup> ); 5.96 (t de q, J 7.3 et 1.3 Hz,1H,H <sup>b</sup> ); 7.28 (m,5H,C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
(4j)		86-87/0.05	3070,3045,3020 1718,1602,1580	CDCl <sub>3</sub> : 0.97 (t, J 7.5 Hz,3H,H <sup>d</sup> ); 2.22 (s,3H,H <sup>e</sup> ); 2.52 (q, J 7.5 Hz,2H,H <sup>c</sup> ); 3.36 (d, J 7.5 Hz,2H,H <sup>b</sup> ); 5.60 (t, J 7.5 Hz,1H,H <sup>a</sup> ); 7.25-7.45 (m,5H,C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
(4k)		138-140/0.1	3095,3080,1717 1663,1603,1583	CCl <sub>4</sub> : 2.01 (s,3H,H <sup>d</sup> ); 3.15 (d, J 7.5 Hz,2H,H <sup>c</sup> ); 6.28 (t, J 7.5 Hz,1H,H <sup>b</sup> ); 7.1-8.0 (m,10H,2C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )

<sup>a</sup> Spectre enregistré à 250 MHz.

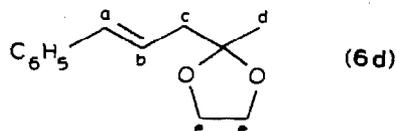
4 sont rassemblées dans les Tableaux 2 et 3; nous donnons également pour les composés **3i** et **4i** les déplacements chimiques des  $^{13}\text{C}$  (solvant  $\text{CDCl}_3$ ): l'attribution des différents carbones est effectuée après enregistrement des spectres avec découplage total des protons et découplage hors résonance des protons.



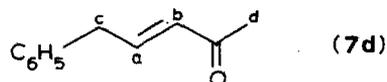
23.9 et 30.0: C(8) et C(13); 36.8: C(11); 50.6: C(9); 64.3 et 64.6: C(14) et C(15); 74.6: C(7); 108.9: C(12); 124.8, 126.9 et 128.3: C(2-6); 144.9: C(1); 181.3: C(10).



16.8: C(8); 29.6: C(12); 43.9: C(10); 119.2: C(9); 125.8, 127.1 et 128.3: C(2-6); 138.3: C(7); 143.1: C(1); 206.3: C(11).



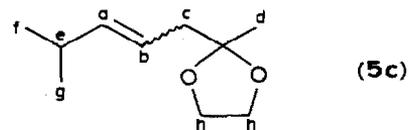
$^1\text{H}$  RMN (solvant  $\text{CDCl}_3$ ): 1.37 (s, 3H,  $\text{H}^d$ ); 2.55 (d,  $J$  6.9 Hz, 2H,  $\text{H}^c$ );  $J(\text{H}^a\text{H}^b)$  15.9 Hz et  $\Delta(\nu(\text{H}^a) - \nu(\text{H}^b)) = 53.2 \Rightarrow \delta(\text{H}^a) = 6.46$  et  $\delta(\text{H}^b) = 6.32$ ; 7.17-7.50 (m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).



$^1\text{H}$  RMN (solvant  $\text{CDCl}_3$ ): 2.24 (s, 3H,  $\text{H}^d$ ); 3.54 (dd,  $J$  7.0 et 1.6 Hz, 2H,  $\text{H}^c$ );  $J(\text{H}^a\text{H}^b)$  15.9 Hz et  $\Delta(\nu(\text{H}^a) - \nu(\text{H}^b)) = 207.5 \text{ Hz} \Rightarrow \delta(\text{H}^a) = 6.90$  et  $\delta(\text{H}^b) = 6.07$ ; 7.17-7.50 (m, 5H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

#### Préparation du dioxolanne **5c** de la cétone $\beta$ -éthylénique **4c**

Nous avons traité selon la technique de Mulzer et al. [11,21] 2.32 g (0.01 mol) de l'hydroxyacide **3c** dans 10 ml de THF anhydre et 2.68 g (0.01 mol) de triphénylphosphine dans 7 ml de THF anhydre par 1.74 g (0.01 mol) de azodicarboxylate d'éthyle dans 7 ml de THF anhydre. Après 2 h d'agitation à  $0^\circ\text{C}$  puis 2 h à  $10^\circ\text{C}$ , le traitement du milieu réactionnel selon réf. 11 nous a fourni le dioxolanne **5c** de la cétone  $\beta$ -éthylénique **4c** avec un rendement de 30%. Eb  $32^\circ\text{C}/0.08 \text{ mmHg}$ .



RMN (solvant  $\text{CCl}_4$ ): 0.94 (d, 3H) et 0.98 (d, 3H):  $\text{H}^f + \text{H}^g$ ; 1.21 (s) et 1.25 (s): 3H,  $\text{H}^d$  (mélange de stéréoisomères); 2.1–2.6 (m, 3H,  $\text{H}^c + \text{H}^e$ ); 3,89 (s, 4H,  $\text{H}^h$ ); 5.2–5.55 (m, 2H,  $\text{H}^a + \text{H}^b$ ).

Les spectres de RMN du proton à 250 MHz ont été enregistrés par Mademoiselle Nicole Goasdoué; nous la remercions pour le travail réalisé ainsi que pour sa collaboration dans l'interprétation de ces spectres.

## Bibliographie

- 1 J.-L. Moreau et R. Couffignal, *J. Organomet. Chem.*, sous presse.
- 2 D. Hoppe, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 932.
- 3 A. Bell, A.H. Davidson, C. Earnshaw, H.K. Norrish, R.S. Torr et S. Warren, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1978) 988.
- 4 E.J. Corey et K. Shimoji, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 1662.
- 5 H.S. Corey, Jr., J.R.D. Mc Cormick et W.E. Swensen, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1884.
- 6 E.J. Corey et P. Ulrich, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 3685.
- 7 H.-J. Cristau, J.-P. Vors et H. Christol, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 2377.
- 8 A. Rüttimann, A. Wick et A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta*, 58 (1975) 1450.
- 9 S. Hara, H. Taguchi, H. Yamamoto et H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 1545.
- 10 J. Mulzer, U. Kühn et G. Brüntrup, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 2953.
- 11 J. Mulzer et G. Brüntrup, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 255.
- 12 G. Wittig et G. Geissler, *Ann. Chem.*, 580 (1953) 44.
- 13 E.J. Corey, H. Yamamoto, D.K. Herron et K. Achiwa, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 6635; E.J. Corey et H. Yamamoto, *ibid.*, 92 (1970) 226; J. Reucroft et P.G. Sammes, *Quart. Rev. (London)*, 25 (1971) 135; D.H.R. Barton et B.J. Willis, *J. Chem. Soc., Perkin I*, (1972) 305; R.L. Sowerby et R.M. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 4758; I. Kuwajima, S.J. Sato et Y. Kurata, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 737.
- 14 T.-H. Chan et J.-S. Li, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1982) 969; A. Pelter, B. Singaram et J.W. Wilson, *Tetrahedron Lett.*, 24 (1983) 635; D.J. Peterson, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 780; T. Cohen, J.P. Sherbine, J.R. Matz, R.R. Hutchins, B.M. McHenry et P.R. Willey, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3245; G.L. Larson, C. Fernandez de Kaifer, R. Seda, L.E. Torres et J.R. Ramirez, *J. Org. Chem.*, 49 (1984) 3385.
- 15 B. Angelo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1970) 1848; S. Watanabe, K. Suga, T. Fujita et K. Fujiyoshi, *Israel J. Chem.*, 8 (1970) 731.
- 16 G.W. Moersch et A.R. Burkett, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 1149.
- 17 A. Horeau, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 3227.
- 18 M. Bellassoued, R. Couffignal et M. Gaudemar, *J. Organomet. Chem.*, 61 (1973) 9.
- 19 M. Vilkas et N.A. Abraham, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1960) 1196.
- 20 O. Wallach, *Ann. Chem.*, 365 (1909) 255; F.G. Fischer et K. Löwenberg, *Ber.*, 66 (1933) 669; A. Horeau et A. Ormancey, *C.R. Acad. Sci.*, 236 (1953) 826.
- 21 J. Mulzer et O. Lammer, *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 897 et *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 628.
- 22 J.M. Noggle et R.E. Schirmer, *The Nuclear Overhauser Effect*, Academic Press, 1971; S. Altenburger-Combrisson, Thèse A.O. 12 218 (1976), Université P. et M. Curie, Paris; C. Goasdoué, N. Goasdoué et M. Gaudemar, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 273.
- 23 G. Mavel, *Théories moléculaires de la résonance magnétique nucléaire*, Dunod, Paris, 1966, p. 133; M.L. Martin et G.J. Martin, *Manuel de résonance magnétique nucléaire*, Azoulay, Paris, 1971, p. 104.