

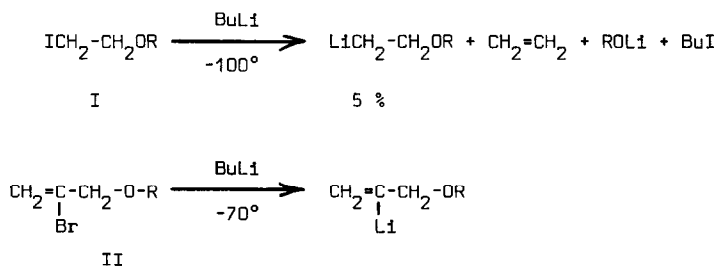
Synthèse et réactivité d'organo-lithiens dérivés d'acétals α - β éthyléniques α bromés.

Jacqueline Ficini et Jean-Claude Depezay

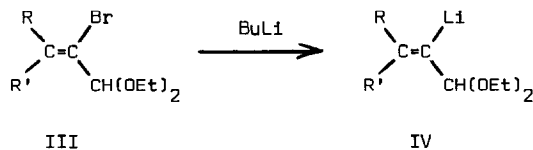
Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse
8, rue Cuvier - Paris (5e)

(Received in France 10th October 1969; received in UK for publication 16th October 1969)

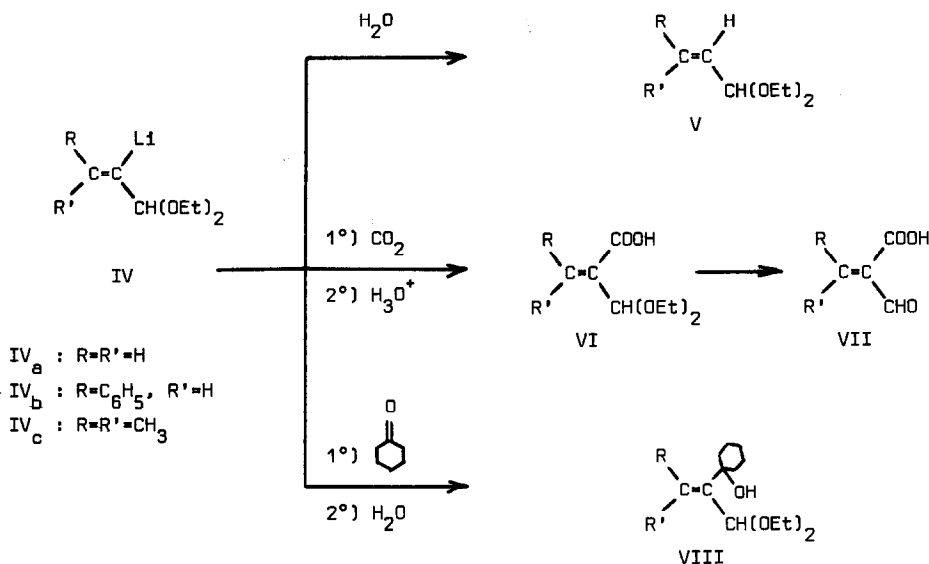
L'action du butyllithium à basse température, sur les iodo-éthers saturés I, conduit de façon prépondérante à une réaction d'élimination (1), mais permet d'engendrer les organo-lithiens correspondants, si l'on s'adresse aux bromo-éthers insaturés II (2), (l'organo-métallique est cette fois vinylique et l'énergie d'activation de la réaction d'élimination plus élevée) :



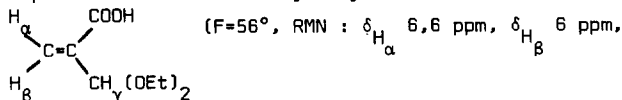
Nous avons soumis à cette réaction d'échange halogène-métal (3), technique qui nous avait donné satisfaction pour les éthers allyliques II, les dérivés bromés III d'enchaînement voisin, mais dans lesquels l'atome de brome est cette fois en position α d'une fonction acétal. Dans ce cas encore, les organo-lithiens correspondants sont stables à basse température, et nous consignons ici nos premiers résultats :



Chacun des acétals bromés III_a ($R=R'=H$) (4), III_b ($R=C_6H_5$, $R'=H$) (5) et III_c ($R=R'=CH_3$) (6) a été traité par le butyllithium, à des températures telles, que la formation de l'organo-lithien soit accompagnée au minimum de la réaction concurrente d'élimination (-70° -55° pour III_a et -95° -90° pour III_b et III_c), et les lithiens IV engagés dans les réactions schématisées ci-dessous :



Après hydrolyse, on caractérise les acétals V qui ont été comparés à des échantillons authentiques, et qui se forment avec des rendements de 60 % pour V_a , 55 % pour V_b (isomères trans) et 70 % pour V_c . Après carbonatation et hydrolyse, on isole avec 50 % de rendement, l'acide acétal VI_a :



δ_{H_Y} 5,3 ppm, CDCl_3) et l'acide-aldéhyde VII_c (F=82° avec décarboxylation au dessus du point de fusion) RMN (δ_{CH_3} 2,4 ppm, CDCl_3).

Enfin, la réaction de la cyclohexanone donne dans le cas de III_b, l'alcool attendu VIII_b ($E_{0,5} = 121^\circ$, Dinitro 2-4 phénylhydrazone $F = 210^\circ$, RMN $\delta_{=CH}$ 6,85 ppm δ_{C-H} 5,09 ppm CCl_4), avec un rendement de 50 %. Nous n'avons pas observé pour les dérivés III_a et III_b une élimination des éléments de HBr qui aurait conduit à des acétals propargyliques.

Il apparaît donc qu'il est possible d'engendrer à basse température, les anions en α d'acétals α - β insaturés à partir des bromures correspondants. L'utilisation en synthèse de ces organo-métalliques apporte une solution nouvelle au problème de l'alcoylation des dérivés carbonylés α - β éthyléniques, puisqu'on peut ainsi greffer des chaînes variées, en α d'une fonction précurseur du carbonyle.

Bibliographie

- 1) M. Schlosser, V. Ladenberger - Ang. Chem. Int. Ed. - 5, 519 (1966).
- 2) J. Ficini, J.C. Depezay - Bull. Soc. Chim. - 3878 (1966).
- 3) a) G. Wittig - Naturwissenschaften - 30, 696 (1942).
b) R.G. Jones, H. Gilman - Organic Reaction - Vol VI, p. 339, J. Wiley, N.Y. (1951).
- 4) a) L. Claisen - Ber. Dtsch. Chem. Ges. - 31, 1015 (1898).
b) Fischer - Helv. Chim. Acta - 18, 516 (1935);
- 5) Organic Syntheses - Coll. Vol. III p. 731 - J. Wiley N.Y. 4ème ed. (1964).
- 6) S.M. Mc Elvain, L.R. Morris - J. Am. Chem. Soc. - 74, 2657 (1952).