

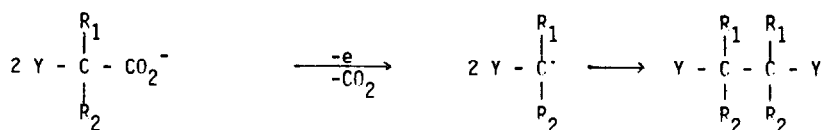
SYNTHESE DE γ -DICETONES SYMETRIQUES PAR REACTION DE KOLBE

D. Lelandais ⁺ et M. Chkir

Laboratoire de Chimie Organique Structurale, Université de Paris VI,
4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05.

(Received in France 10 July 1974; received in UK for publication 19 July 1974)

L'oxydation anodique d'ions carboxylates substitués par un groupe attracteur d'électrons Y est connue pour conduire à des composés "bifonctionnels" (1,2).



Cependant, l'utilisation d'un groupe Y = COCH₃ n'avait pas encore été envisagée, probablement en raison de l'instabilité connue des β -cétacides.

En fait, il est possible d'obtenir ainsi des γ -dicétones symétriques de types variés (tableau) avec un rendement de l'ordre de 35%.

Anions	Produits de duplication [ⓧ]	Références
(I) MeCOCH ₂ CO ₂ ⁻	(MeCOCH ₂) ₂	Commercial
(II) iPrCOCH ₂ CO ₂ ⁻	(iPrCOCH ₂) ₂	3,4
(III) tBuCOCH ₂ CO ₂ ⁻	(tBuCOCH ₂) ₂	5
(IV) MeCOCHMeCO ₂ ⁻	(MeCOCHMe) ₂ [ⓧ] [ⓧ]	6,7
(V) MeCOCHEtCO ₂ ⁻	(MeCOCHEt) ₂ [ⓧ] [ⓧ]	8
(VI) MeCOCMe ₂ CO ₂ ⁻	(MeCOCMe ₂) ₂	7
(VII) MeCOCMeEtCO ₂ ⁻	(MeCOCMeEt) ₂ [ⓧ] [ⓧ]	9
(VIII) iPrCOCMe ₂ CO ₂ ⁻	(iPrCOCMe ₂) ₂	7
(IX) tBuCOCHEtCO ₂ ⁻	(tBuCOCHEt) ₂ [ⓧ] [ⓧ]	} nouveaux E _{0,5} = 105-107°C
(X) tBuCOCDEtCO ₂ ⁻	(tBuCOCDEt) ₂ [ⓧ] [ⓧ]	

ⓧ La structure des produits a été établie ou confirmée par RMN et spectrométrie de masse.

ⓧ ⓧ Les deux diastéréoisomères ont été isolés.

L'électrolyse est conduite dans une cellule sans diaphragme avec une cathode de mercure et une anode de platine ($E > 2V/E.C.S.$ -densité de courant: $0,25A/cm^2$).

L'utilisation d'un milieu eau (ou D_2O) - dioxanne (60-40%) M/10 en sel de potassium de l'acide conduit au meilleur rendement.

Celui-ci n'est en fait limité que par la décarboxylation des ions carboxylates de départ qui conduit aux cétones $RCOCHR_1R_2$, seuls produits secondaires de la réaction.

Encore convient-il de remarquer que ces cétones peuvent être recyclées pour préparer ces mêmes anions. Ces derniers sont en effet obtenus soit par saponification de l'ester β -cétonique correspondant, soit, selon Levine et Hauser (10), par condensation de CO_2 sur des cétones.

En conclusion, la réaction présentée ici est une méthode efficace de synthèse de γ -dicétones symétriques, plus générale que celles connues jusqu'ici, qu'elles soient chimiques (7,8,11,12) ou électrochimiques (13).

BIBLIOGRAPHIE

- 1) L.EBERSON, J.Org.Chem., 27(1962) 2329-31.
- 2) L.EBERSON, Act.Chem.Scand., 13(1959)40-49.
- 3) L.F.DEEMER, L.LUTWAK et F.M.STRONG, J.Am.Chem.Soc., 70(1948)154-7.
- 4) A.SPASOV, Bull.Soc.Chim.France, (5) 4(1937)1658-61.
- 5) H.BROWN et G.F. WRIGHT, Can.J.Chem., 35(1957)236-50.
- 6) J.E.COREY et L.S.HEGEDUS, J.Am.Chem.Soc., (91)17(1969)4926-8.
- 7) M.S.KHARASH, H.C.Mc BRAY et W.H.URPY, J.Am.Chem.Soc., 70 (1948) 1269-74.
- 8) E.WOLTHNIS, B.BOSSENBROEK, G.DEWALL, E.GEELS et A.LFEGWATER, J.Org.Chem., 28(1963) 148-52.
- 9) A.F.HARRIS, U.S., 3.466.349 (9 sept. 1969)--- C.A. 71: 92228x.
- 10) R.LEVINE et C.R.HAUSER, J.Am.Chem.Soc., 66, (1944) 1768.
- 11) H.APLER et C.H.KENNG, J.Org.Chem., 37 (1972) 2566.
- 12) M.G. VINOGRADOV, S.P.VEVENCHIKOV et G.I.NIKISHIN, Izv. Akad. Nauk SSR Ser.Khim., 7 (1972) 1674-5.
- 13) M.CHKIR et D.LELANDAIS, Chem.Comm., (1971) 1369-70.