

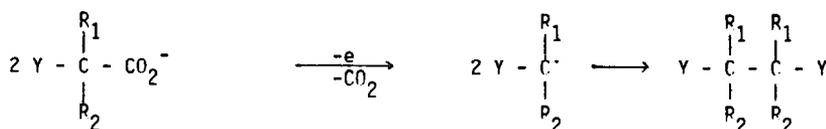
SYNTHESE DE  $\gamma$ -DICETONES SYMETRIQUES PAR REACTION DE KOLBE

D. Lelandais <sup>+</sup> 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 = COCH<sub>3</sub> n'avait pas encore été envisagée, probablement en raison de l'instabilité connue des  $\beta$ -cétocides.

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

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

ⓧ 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  $\beta$ -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  $\gamma$ -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.