

SYNTHESE STEREOSELECTIVE DE DOUBLES LIAISONS TRISUBSTITUEES FONCTIONNALISEES
 TRANSPPOSITION DE CLAISEN DE β -HYDROXY α -METHYLENE ACETALS.

par Jean Claude Depezay* et Yves Le Merrec**

Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse.

8, rue Cuvier, Paris (5e)

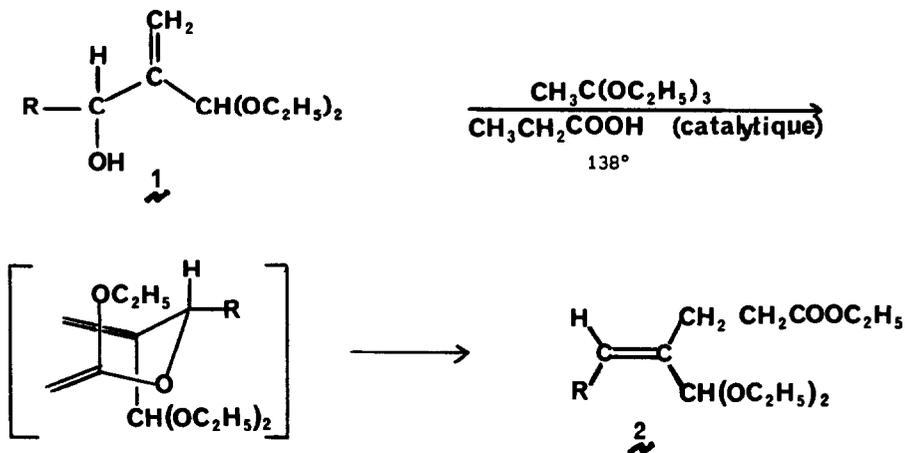
Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. N° 475.

* Université René Descartes

** Université Pierre et Marie Curie

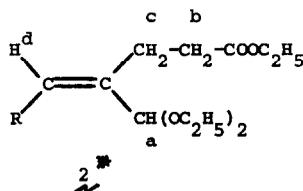
(Received in France 17 July 1975; received in UK for publication 26 August 1975)

Nous montrons ici que la transposition de Claisen effectuée sur les β -hydroxy α -méthylène acétals 1 (1), en présence d'orthoacétate d'éthyle selon (2), conduit directement aux oléfines trisubstituées fonctionnalisées 2 de configuration Z, (pur à 98 %). Le rendement en produit distillé est de 90 %.



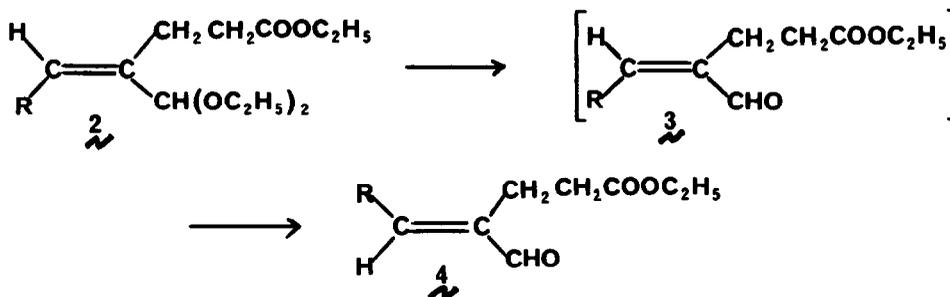
La configuration Z attendue (3) pour 2 a été confirmée par l'étude (4) de l'effet nucléaire Overhauser dans le cas $\text{R} = \text{CH}_3$.

TABLEAU I



R	E/mm Hg	Rendement	RMN			
			H _a	H _b	H _c	H _d
CH ₃	79°/0,15	92 %	5,05 (s,1H)	2,35 (m,4H)	5,45 (q, J = 7 Hz, 1H)	
C ₂ H ₅	78°/0,10	85 %	5,05 (s,1H)	2,35 (m,4H)	5,35 (t, J = 7,5 Hz, 1H)	
nC ₅ H ₁₁	85°/0,03	87 %	5,05 (s,1H)	2,35 (m,4H)	5,35 (t, J = 7,5 Hz, 1H)	

L'hydrolyse de la fonction acétal de **2** est effectuée dans un mélange (COOH)₂/H₂O/CH₃OH à la température ordinaire, sous atmosphère inerte⁺ et conduit avec un rendement quantitatif à l'aldéhyde $\alpha\beta$ insaturé **4** thermodynamiquement le plus stable, de configuration E.

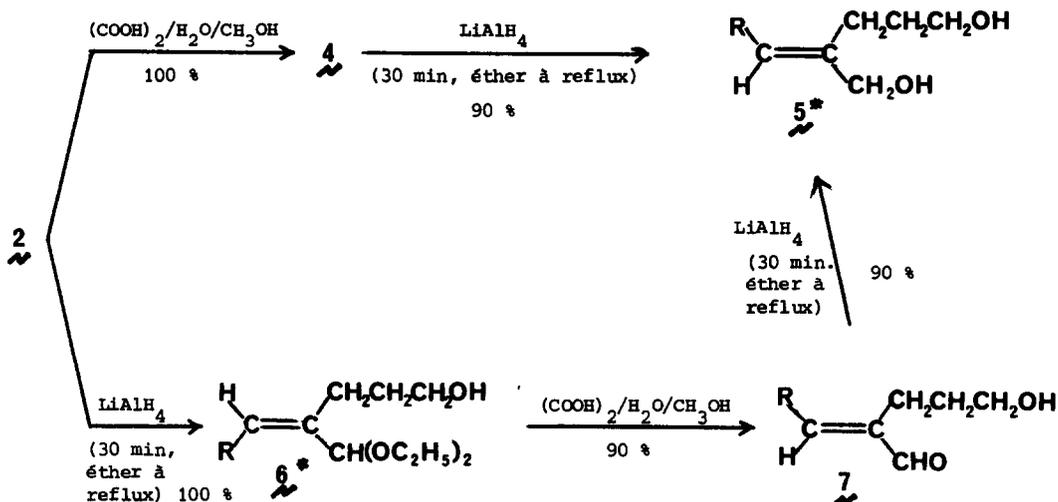


Lors de la désacétalisation, il se forme intermédiairement l'aldéhyde **3** de configuration Z qui s'isomérise dans les conditions de la réaction en **4**. Les isomères E et Z sont facilement identifiables par le déplacement chimique du proton aldéhydique en RMN (5). La réaction est suivie par RMN (H acétalique 5,05 ; H aldéhydique isomère Z 10,0 ; H aldéhydique isomère E 9,35) et dure six heures pour obtenir la désacétalisation et l'isomérisation totale.

L'intérêt de la méthode que nous proposons réside dans le fait que l'oléfine trisubstituée a une stéréochimie déterminée et possède deux fonctions latentes bien différenciées susceptibles de transformations régiosélectives.

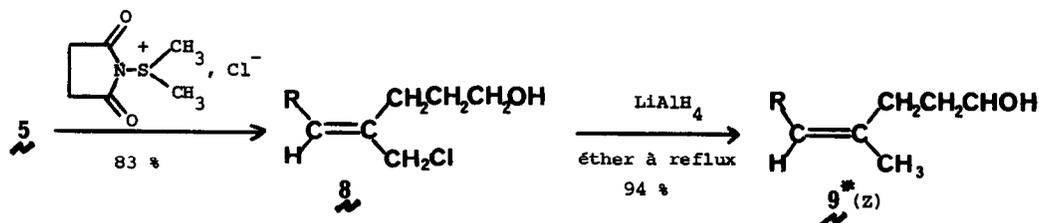
+ Les aldéhydes **4** sont facilement oxydés par l'air en acide.

Nous avons ainsi effectué les réactions suivantes sur 2 et 4 :

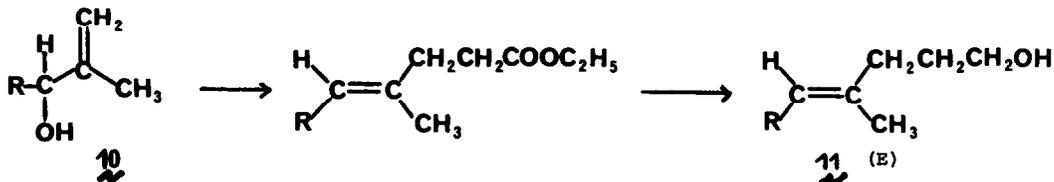


L'étude (4) par RMN de l'effet de sels de terre rare sur le dialcool 5 ($\text{R} = \text{CH}_3$) confirme la configuration E attribuée à 4.

La fonction alcool allylique primaire du dialcool 5 est transformée en méthyle par une halogénéation sélective sans transposition (6) suivie de réduction.



L'oléfine trisubstituée 9 est isomère de celle qui est obtenue à partir de la transposition de Claisen effectuée sur les alcools allyliques 10 (2).



- Nous remercions Mademoiselle J. Ficini, Professeur, pour de fructueuses discussions au cours de ce travail.

* Les produits décrits ont une analyse organique centésimale correcte, les spectres de RMN ont été pris dans CCl_4 et les déplacements chimiques sont exprimés en δ ppm par rapport au TMS.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.C. Depezay, Y. Le Merrer - Tetrahedron Lett. - 2751 (1974)
- (2) W.S. Johnson, L. Werthemann, W.R. Bartlett, T.J. Brockson, T-t Li, D.J. Faulkner, M.R. Petersen - J. Amer. Chem. Soc. - 92, 741 (1970).
- (3) D.J. Faulkner, M.R. Petersen - Tetrahedron Lett. - 3243 (1969).
" " - J. Amer. Chem. Soc. - 95, 553 (1973)
- (4) Etude effectuée au Centre de Spectrochimie de l'Université Paris VI, par Madame N. Platzner que nous remercions vivement.
- (5) a) K.C. Chan, R.A. Jewell, W.H. Nutting, H. Rapoport - J. Org. Chem. - 33, 3382 (1968)
b) D.J. Faulkner - Synthesis - 177 (1971).
- (6) E.J. Corey, C.U. Kim, M. Takeda - Tetrahedron Lett. - 4339 (1972)