

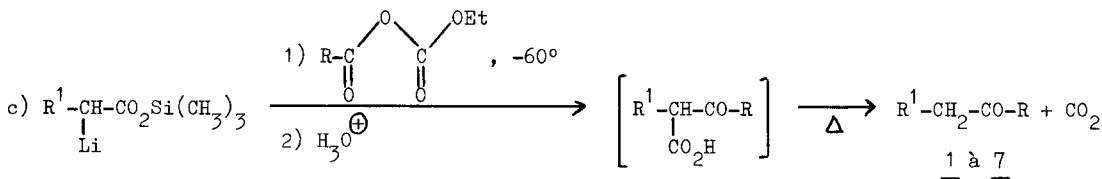
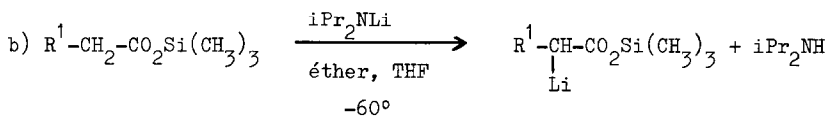
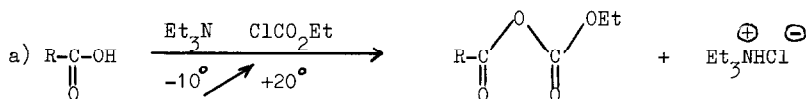
UNE METHODE SIMPLE ET GENERALE D'ACYLATION : APPLICATION A LA SYNTHESE DE CETONES TERPENIQUES

René Couffignal* et Jean-Louis Moreau

Université P. et M. Curie, Laboratoire de Synthèse Organométallique, bâtiment F, 4, Place Jus-sieu, 75230 - PARIS Cedex 05 (FRANCE).

Les cétones terpéniques font l'objet de travaux depuis de nombreuses années et leur importance est rappelée dans une mise au point récente¹. Ces composés sont préparés soit par des méthodes au cours desquelles a lieu un réarrangement sigmatropique (réactions de Claisen et de Carrol)²⁻⁵, soit par synthèse organométallique⁶⁻¹⁰, soit au moyen de procédés faisant appel à la réaction de Wittig^{7,11}. Une réaction photochimique a permis par ailleurs la préparation de la R(+)-dihydrotagétone à partir de la (+)-méthyl-3 cyclopentanone¹². L'intérêt de ces composés est tel que nous proposons un nouveau procédé général de synthèse de cétones que nous avons plus particulièrement appliqué à la préparation de la d,l-dihydrotagétone 4, à la E et Z-géran-nylcétone 6, ainsi qu'à leurs homologues 5 et 7 (voir tableau).

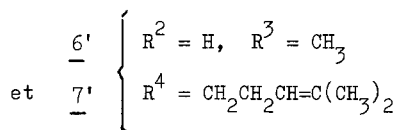
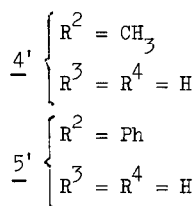
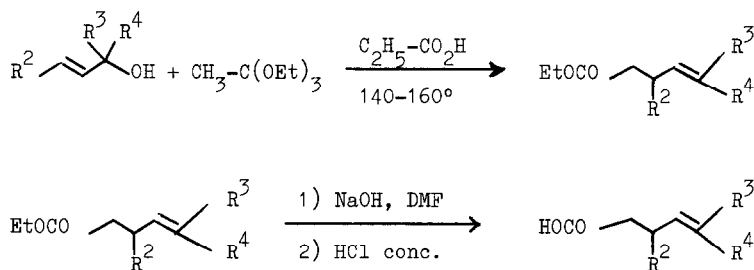
Le schéma réactionnel est le suivant :




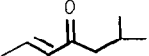
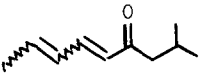
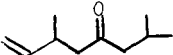
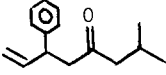
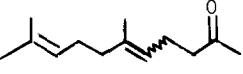
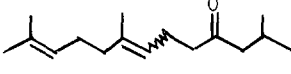
L'anhydride mixte R-CO-O-CO₂Et est préparé à partir de 0,1 mole d'acide, de 0,11 mole de triéthylamine et de 0,11 mole de chloroformiate d'éthyle. La déprotonation de l'ester de triméthylsilyle (0,15 mole) est réalisée au moyen du diisopropylamide de lithium (0,15 mole) de façon classique, et comme nous l'avons rapporté par ailleurs pour les esters d'éthyle et de tertibutyle¹³. La décarboxylation du cétoacide intermédiaire est excessivement aisée sous pression réduite. Les rendements en produits distillés sont de 55 % à 65 % par rapport à l'anhydride mis en jeu au départ.

Les points d'ébullition et les caractéristiques IR des composés préparés selon cette technique sont rassemblés dans le tableau.

Les acides non commerciaux utilisés à la préparation des anhydrides mixtes R-CO-O-CO₂Et (4' à 7') ont été obtenus à partir des alcools allyliques (alcools crotylique et cinnamique, linalol) et de l'orthoacétate d'éthyle par réarrangement de Claisen¹⁴.



L'extension de ce procédé de synthèse à d'autres produits naturels est en cours.

	Formule	Eb/mm Hg	Rdt %	IR cm^{-1}
<u>1</u>		116-120/760	41	3030, 1678, 1637, 978
<u>2</u>		63-65/12	55	3040, 1679, 1640, 966
<u>3</u>		104-106/12	59	3050, 1649, 1605, 998
<u>4</u>		68-70/14	66	{ 3086, 1717, 1648 1001, 919
<u>5</u>		94-96/0,2	60	{ 3085, 3062, 3032 1718, 1644, 1609 1598, 998, 920
<u>6</u>		95-98/0,5	54	1724, 830
<u>7</u>		77-84/0,02	73	1718, 830

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - P. Teisseire, *l'Actualité chimique*, novembre (1977), p. 7.
- 2 - M.F. Carrol, *J. Chem. Soc.*, 704, (1940) ; 1266, (1940).
- 3 - G. Saucy et R. Marbet, *Helv. Chim. Acta*, 50, 1158, (1967).
- 4 - P. Teisseire et B. Corbier, *Recherches*, 17, 5, (1969).

- 5 - B.A. Mc Andrew et G. Riezebos, J. Chem. Soc., Perkin I, 367, (1972).
- 6 - O.P. Vig, K.L. Matta et I. Raj, J. Indian Chem. Soc., 41, 752, (1964).
- 7 - O.P. Vig, K.L. Matta, M.S. Bhatia et R. Anand, Indian J. Chem., 8 (2), 107, (1970).
- 8 - J.F. Le Borgne, Thèse, Paris, (1976).
- 9 - Kunihiko Takake, Gia Hien Tang, Hiroki Omura, Takao Katagiri et Juntaro Tanaka, Chem. and Ind., 768, (1977).
- 10 - E. Guittet et S. Julia, Tetrahedron Letters, 1155, (1978).
- 11 - P. Dubs et H.P. Schenk, Helv. Chim. Acta, 61 (3), 984, (1978).
- 12 - B. Lefebvre, J.P. Le Roux, J. Kossanyi et J.J. Basselier, C.R. Acad. Sci., 277 C, 1049, (1973).
- 13 - R. Couffignal et J.L. Moreau, J. Organometal. Chem., 127, C65, (1977).
- 14 - V. Jäger et H.J. Günther, Tetrahedron Letters, 2543, (1977).

(Received in France 12 July 1978; received in UK for publication 24 July 1978)