

REVISION DE STRUCTURE D'UN BENZOATE ALLYLIQUE, INTERMEDIAIRE DE
SYNTHESE D'ACIDES CHRYSANTHEMIQUES

J. Ficini, S. Falou, J. d'Angelo

Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse - E.R.A. 475 - Université
Pierre et Marie Curie - 8, rue Cuvier - 75005. PARIS

Abstract : The previously described allylic benzoate - an intermediate in a synthesis of ethyl chrysanthemates 1 (Tetr. Lett. 1976, 2441) - was not the secondary compound 4 but the tertiary isomer 3.

Dans un article précédent, nous décrivions une voie d'accès aux chrysanthèmes d'éthyle 1 par une réaction de cyclopropanation mettant en jeu le déplacement intramoléculaire d'un benzoate allylique¹. Ce benzoate avait été obtenu par oxydation, selon Kharash, de l'oléfine 2 et la structure secondaire 4 lui avait été attribuée¹.

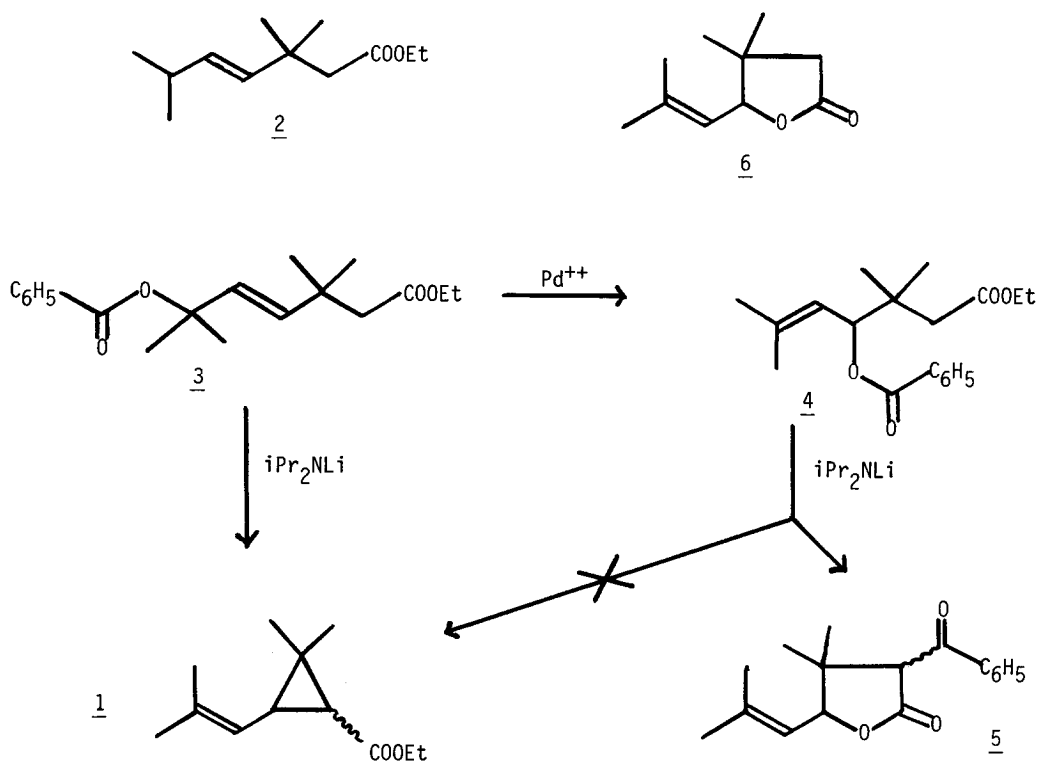
En fait la complète identité de ce dérivé avec le benzoate tertiaire isomère 3, préparé depuis au laboratoire par une autre voie², nous a amené à réviser cette structure. C'est ainsi que l'étude de la réactivité comparée du couple des benzoates 3 et 4, décrite ci-dessous, montre sans ambiguïté que le composé utilisé dans l'article précédent¹ est le dérivé tertiaire 3 et non pas son isomère 4.

La réaction de Kharash utilisée pour préparer ce benzoate se fait donc sans transposition allylique ; toutefois si cette réaction se prolonge, l'isomère secondaire 4 apparaît dans le milieu réactionnel. Cette isomérisation est également catalysée par les sels de palladium ; ainsi, traité par le complexe $\text{PdCl}_2 (\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ ³, selon Overman⁴, le benzoate 3 fournit aisément 4⁵.

Nous avons établi que le traitement, au moyen de diisopropylamide de lithium⁶, du benzoate 3 (que nous pensions être le dérivé secondaire 4) fournit, par déplacement du groupe benzoate, les chrysanthèmes d'éthyle 1 cis et trans en proportions voisines¹.

Cette même réaction⁶, appliquée cette fois au benzoate secondaire 4, ne conduit pas à un dérivé cyclopropanique, mais à l'acyllactone 5⁷ avec 80 % de rendement, composé résultant de l'attaque initiale de l'énolate de l'ester sur le groupe benzoyle.

L'acyllactone 5 a pu être préparée d'une manière univoque par acylation, au moyen de benzoate d'éthyle⁸, de la lactone 6 connue⁹.



Références et notes

- 1) J. Ficini, J. d'Angelo ; *Tetr. Lett.*, 2441 (1976).
- 2) J.P. Genêt, F. Piau, J. Ficini ; *Tetr. Lett.*, 3183 (1980).
- 3) 4 % en rapport molaire de catalyseur, THF, RT, proportions à l'équilibre : $\frac{3}{4} = 1/9$, Rdt quantitatif.
- 4) L.E. Overman, F.M. Knoll ; *Tetr. Lett.*, 321 (1979).
- 5) 4 : liquide purifié par chromatographie sur silice (éluant : éther/hexane 1 : 2). I.R. (film): 1740-1720 cm^{-1} ; RMN H¹ (CDCl₃) : δ 5,6 (dJ = 10 Hz 1H) 5,2 (dq 1 H) 2,3 (s 2 H) 1,85 (s 3 H) 1,75 (s 3 H) 1,15 (s 6 H) ; RMN C¹³ (CDCl₃) : 170,8 164,5 138,3 131,7 129,7 128,5 127,2 118,6 76,4 59,0 42,1 36,9 25,1 22,3 22,0 17,7 13,2.
- 6) 1,2 équivalents de iPr₂NLi à -78°C dans le THF, puis 5 mn à RT.
- 7) 5 : liquide purifié par chromatographie sur silice (éluant : éther/hexane 1 : 3). I.R. (film) : 3400 - 1770 - 1670 cm^{-1} , RMN H¹ (CCl₄) : δ 5,2 (s 2 H) 1,75 (s 3 H) 1,7 (s 3 H) 1,15 (s 3 H) 0,9 (s 3 H).
- 8) NaH, benzène, reflux 1 h, Rdt = 40 %.
- 9) M. Julia, S. Julia, B. Cochet ; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1476 (1964).
(Received in France 7 October 1982)