

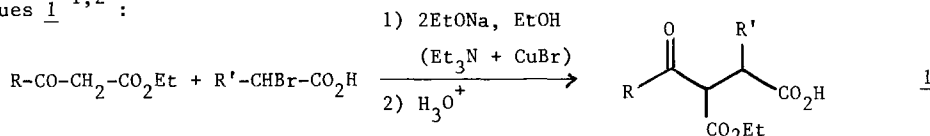
SYNTHÈSE DE β -ETHOXYCARBONYL γ -LACTONES


F. Gaudemar-Bardone, M. Mladenova^{a)} et R. Couffignal*

Université P. et M. Curie, Laboratoire de Synthèse Organométallique, Bâtiment F, 4, Place Jussieu, 75230 - PARIS, France.

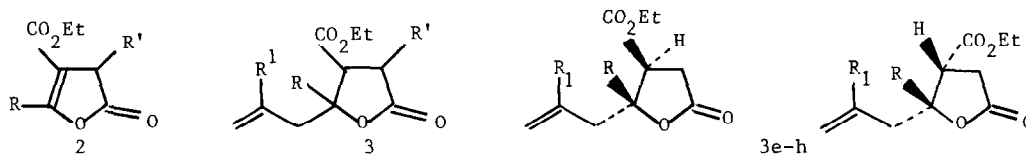
Summary : β -ethoxycarbonyl β , γ -insaturated γ -lactones 2 are easily prepared by dehydration of β -acyl β -ethoxycarbonyl α -alkyl propionic acids. Otherwise the condensation of these acids with allylzinc reagents produces β -ethoxycarbonyl γ -lactones 3 with a β -ethylenic carbon chain branched on the γ -carbon of the lactone.

Nous proposons une nouvelle voie d'accès aux acides β -acyl β -éthoxycarbonyl α -alkyl propioniques 1^{1,2} :




1a : R=CH₃, R'=H ; 1b : R=R'=CH₃ ; 1c : R=CH₃, R'=C₂H₅ ; 1d : R=nC₃H₇, R'=H ; 1e : R=CH₃(CH₂)₄, R'=H ; 1f : R= , R'=H ; 1g : R=C₆H₅, R'=H. Rdt brut 75 à 90 %.

Ce sont des huiles visqueuses à point d'ébullition élevé³. Les produits bruts présentent un spectre de RMN correct, et ont donc été utilisés directement à la synthèse de γ -lactones de type 2 et 3.



Préparation des composés 2^{1,2,4} et 5

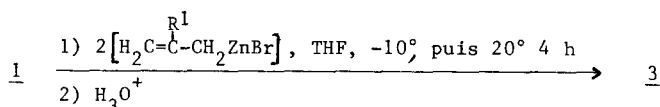
Les acides 1 chauffés au reflux de CH₂Cl₂ pendant 4h 30, en présence d'un mélange d'anhydride et d'acide phosphorique, se déshydratent en γ -lactones 2.

2a : R=CH₃, R'=H ; 2b : R=R'=CH₃ ; 2c : R=CH₃, R'=C₂H₅ ; 2d : R=CH₃(CH₂)₂, R'=H ; 2e : R=CH₃(CH₂)₄, R'=H ; 2f : R= , R'=H ; 2g : R=C₆H₅, R'=H ; 2h : R=CH₃(CH₂)₄, R'=C₂H₅. Rdt : 45 à 65 %.

Préparation des composés 3

Ils ont été obtenus par réaction des acides 1 avec les organozinciques allyliques⁶:

a) adresse : Institut de Chimie Organique, Académie Bulgare des Sciences, 1113 Sofia, Bulgarie.



3a : R=R'=CH₃, R₁=H ; 3b : R=R'=R₁=CH₃ ; 3c : R=CH₃, R'=C₆H₅, R₁=H ; 3d : R=R₁=CH₃, R'=C₆H₅. Rdt de 65 à 80 %.⁷

Lorsque R'=H, les diastéréoisomères ont été séparés par CLHP préparative (voir tableau). Les configurations Z et E ont été attribuées par spectrographie de RMN (pour 3e et 3f, le groupe R de l'isomère Z est le plus déblindé ; pour 3g et 3h, le CH₃ du groupe carbétoxy de l'isomère Z est le moins déblindé).

R ₁	R	Z/E	Eb°/mm Hg F°	Rdt%	Z/E %	IR KBr cm ⁻¹	RMN (ppm) (60 MHz)
							*CCl ₄ /TMS- **C ₆ D ₆ /TMS
<u>3e</u>	H	Z	91-92/0,02	80	30/70	3080,1790,1740,1650	*1,53(3H,s) ; 1,31(3H,t) ; 4,22(2H,q).
		E					3080,1785,1740,1645
<u>3f</u>	CH ₃	Z	95-97/0,05	75	40/60	3080,1780,1740,1650	*1,31(3H,t) ; 1,51(3H,s) ; 1,80(3H,s) ; 4,23(2H,q).
		E					3080,1785,1740,1645
<u>3g</u>	H	Z	155/0,5	65	50/50	3060,1785,1735,1640	*0,93(3H,t) ; 3,73(2H,q) ; 7,57(5H,s).
		E					3085,1785,1720,1640
<u>3h</u>	CH ₃	Z	60	65	75/25	3080,1770,1740,1640	**0,97(3H,t) ; 1,68(3H,s) ; 3,68(2H,q) ; 7,40(5H,s).
		E					3080,1790,1715,1645

Enfin, les lactones 3e et 3f conduisent par hydrolyse alcaline aux acides correspondants sans changement de configuration.

Notes et Références.

- J.P. Freeman, J.A. Kassner et R.C. Grabiak, J. Org. Chem., 40, 3402 (1975).
- C.H.G. Sprankling, J. Chem. Soc., 71, 1159 (1897).
- 1a : Eb°=126-128/0,03. RMN δ(CCl₄) : 1,29(3H,t) ; 2,31(3H,s) ; 2,83(2H,d) ; 3,97(1H,t) ; 4,18(2H,q). 1b : Eb°=135/0,02. RMN δ(CCl₄) : 1,22(3H,d) ; 1,29(3H,t) ; 2,26(3H,s) ; entre 2,7 et 3,5 (1H,CH-CO₂H,m) ; 3,8(1H,d) ; 4,19 et 4,25(2H,q).
- R. Gelin et M. Chigniac, Bull. Soc. Chim. Fr., 974 (1962).
- A. Takeda, S. Tsubsi et T. Sakai, J. Org. Chem., 39, 2601 (1974).
- M. Caudemar, Bull. Soc. Chim. Fr., 974 (1962).
- 3a : Eb°=100-102/0,07. RMN δ(CCl₄) : 1,20(3H,d) ; 1,25 et 1,55(3H,s) ; 1,31(3H,t) ; 4,23 et 4,24(2H,q). 3b : Eb°=105-107/0,07. RMN δ(CCl₄) : 1,22(3H,d) ; 1,31(3H,t) ; 1,42 et 1,58(3H,s) ; 1,86(3H,s) ; 4,24 et 4,27(2H,q). 3c : Eb°=139/0,02. RMN δ(CCl₄) : 1,18(3H,t) ; 1,56(3H,s) ; 4,14(2H,q) ; 4,33(1H,d) ; 7,22(5H,s). 3d : Eb°=141-142/0,05. RMN δ(CCl₄) : 1,18(3H,t) ; 1,29 et 1,60(3H,s) ; 4,13(2H,q) ; 4,39(1H,d) ; 7,29(5H,s).

(Received in France 28 November 1983)