

APPLICATION DE REACTIONS D'HYDROALUMINATION EN SYNTHESE ORGANIQUE : OBTENTION D' $\alpha$ -ALKYL  
 $\alpha$ -HYDROXYESTERS PAR ADDITION ENANTIOSELECTIVE DE TETRAALKYLALUMINATES AU PHENYLGLYOXALATE  
 DE (-) MENTHYLE.

G. Boireau\*, A. Korenova\*\*, A. Deberly, D. Abenhaïm

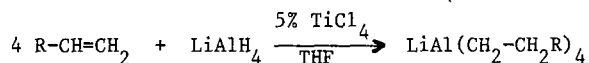
Institut de Chimie Moléculaire d'Orsay

Laboratoire de Chimie Organométallique, Université de Paris-Sud, Centre d'ORSAY

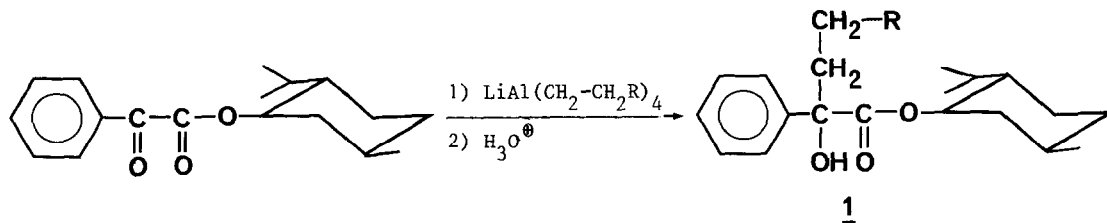
91405 ORSAY FRANCE

Summary : Using tetraalkylaluminates prepared via hydroalumination in THF of various vinyl compounds resulted in selective addition to the keto group of phenylglyoxylic acid (-) menthyl ester. Not only simple alkyl groups but also functionalized alkyl groups were added. By this way, a variety of  $\alpha$ -substituted mandelic acid (-) menthyl esters were obtained with diastereomeric excesses close to 70%.

Les récents développements des réactions d'hydroalumination (1-3) montrent qu'il est possible d'obtenir des tétraalkylaluminates à partir de composés vinyliques et de  $\text{LiAlH}_4$  dans le THF, en présence de quantités catalytiques de  $\text{TiCl}_4$  :




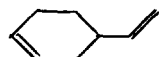
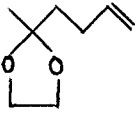


Nous avons montré (4-6) que les tétraalkylaluminates, ainsi que les alkoxytrialkylaluminates réagissent aisément avec les  $\alpha$ -cétosters pour conduire à des  $\alpha$ -alkyl- $\alpha$ -hydroxyesters, même dans le THF (7), alors que ces mêmes réactifs se montrent inertes vis-à-vis des cétones et des époxydes dans ce solvant (8). Dans le présent travail, nous avons fait réagir des tétraalkylaluminates obtenus par hydroalumination de différents composés vinyliques, avec le phénylglyoxalate de (-) menthyle (schéma, tableau).



\* A qui la correspondance doit être adressée.

\*\* Stagiaire de l'Université Technique Slovaque, Département de Chimie Organique, Janska 1, 812 37 Bratislava (Tchécoslovaquie).

exp <sup>a</sup>	R - CH = CH <sub>2</sub>	R% <u>1</u> <sup>b</sup>	e.d. <sup>c</sup> %	e.d. <sup>d</sup> %	conf. abs. <sup>e</sup>
1		76	69	67	R
2		80	73	71	R
3		72	74	76	R
4		75	72	75	R
5		58	67	64	R

a) Hydroaluminations: 24 h. à 20°C selon la méthode de F. SATO (2). Réactions de  $\text{LiAl}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{R})_4$  avec le cétoester: 4 h. à 0°C, puis 20 h. à la température ambiante. Rapport  $\text{LiAl}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{R})_4$ /cétoester: 1/0,9. b) Rendements en produits isolés calculés par rapport au cétoester, après purification par chromatographie sur gel de silice (éluant: hexane-acétone 4/1. c) Excès de diastéréoisomères déterminés par CPG sur colonne capillaire de silice fondue 15 m; diamètre 0,32 mm; gaz vecteur  $\text{H}_2$  (0,2 bar): exp. 1-4 Carbowax 20M (160-180°C), exp.550V1 (160-220°C). d) Excès de diastéréoisomères évalués en RMN à partir des signaux correspondant aux OH de 1. e) Configurations absolues attribuées en appliquant la règle prédictive de PRELOG (9).

La réaction n'est pas limitée au cas du phénylglyoxalate de (-) menthyle: appliquée au pyruvate et au glyoxalate de (-) menthyle et en utilisant  $\text{LiAl}(\text{n-hexyl})_4$ , on obtient quantitativement les  $\alpha$ -hexyl  $\alpha$ -hydroxyesters correspondants avec des excès de diastéréoisomères (déterminés par CPG) respectivement égaux à 67% et à 75%. La méthode que nous décrivons peut donc permettre l'accès avec de bons rendements chimiques et un bon niveau d'induction asymétrique, à une variété d' $\alpha$ -hydroxyesters ou (après saponification) acides chiraux de configuration absolue connue.

#### Bibliographie

- 1) F. Sato, K. Oguro, M. Sato, Chem. Lett., 805 (1978).
- 2) F. Sato, Y. Mori, M. Sato, *ibid.*, 1337 (1978).
- 3) F. Sato, H. Kodama, Y. Tomuro, M. Sato, *ibid.*, 623 (1979).
- 4) G. Boireau, D. Abenhaïm, A. Deberly, B. Sabourault, Tetrahedron Lett., 23, 1259 (1982).
- 5) D. Vegh, G. Boireau, E. Henry-Basch, J. Organometallic Chem., 267, 127 (1984).
- 6) A. Deberly, G. Boireau, D. Abenhaïm, Tetrahedron Lett., 25, 655 (1984).
- 7) D. Abenhaïm, G. Boireau, B. Sabourault, *ibid.*, 21, 3043 (1980).
- 8) G. Boireau, D. Abenhaïm, E. Henry-Basch, *ibid.*, 36, 3061 (1980).
- 9) J.D. Morisson, H.S. Mosher, "Asymmetric Organic Reactions" Prentice Hall Inc. (1971), p. 55.

(Received in France 9 April 1985)