

ORIENTATIONS DES CONDENSATIONS  
ORGANOMAGNÉSIENNES DES ESTERS.  
NOUVELLE MÉTHODE DE SYNTHÈSE  
DE  $\beta$ -HYDROXYESTERS (1)

PAR YVETTE MARONI BARNAUD.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

PREMIÈRE PARTIE.

*Chapitre premier.* — Action des composés organomagnésiens sur les esters : généralités.

*Conception classique de la réaction.*

• Réactions « normale » et « anormales ».

*Conception moderne de la réaction.*

I. — Réactions primaires.

A) Fixation sur le groupe carbonyle.

B) Ionisation.

II. — Réactions secondaires.

A) Cas de la fixation sélective du réactif magnésien sur le groupement carbonyle :

Fixation, réduction, « énoilisation-ionisation ». Condensations  $\beta$ -hydroxycarboxylique et de Claisen.

- B) Cas de l'imidisation sélective par le réactif magnésien :  
Formation de  $\beta$ -cétoester.
- C) Cas le plus général : fixation et imidisation simultanées :  
Formation de  $\beta$ -hydroxyester.

III. — Orientation des condensations en fonction de l'ester et du réactif de Grignard.

- 1<sup>o</sup> Fixation sélective (tableaux I à III).
- 2<sup>o</sup> Imidisation sélective (tableau IV).
- 3<sup>o</sup> Fixation et imidisation simultanées.

*Chapitre II. — Condensations des esters par les halogénures organomagnésiens  $\alpha$ -ramifiés.*

I. — Cas général : esters aliphatiques en chaîne linéaire.

II. — Cas particuliers : influence des radicaux R et R' de l'ester.

A) Influence de la structure du radical acétyle de l'ester (tableaux V et VI).

B) Influence de la structure du radical alcoyle de l'ester (tableau VIII).

*Conclusions.*

## DIXIÈME PARTIE

*Condensations de l'acétate de tertiobutyle sur les aldéhydes et les cétones par le chlorure d'isopropylmagnésium.*

*Chapitre premier. — Aperçu bibliographique (tableau VIII).*

*Chapitre II. — Mise au point de la méthode de condensation.*

- I. — Essais préliminaires.
- II. — Description du mode opératoire adopté.
- III. — Analyse des produits condensés : détection et dosage des impuretés.

A) Analyse par voie spectrophotométrique.

B) Analyse par voie chimique.

*Chapitre III. — Condensations de l'acétate de tertiobutyle avec les aldéhydes et les cétones saturés aliphatiques. Obtention des  $\beta$ -hydroxyesters purs (tableau IX).*

*Chapitre IV.* — Propriétés physiques et chimiques des  $\beta$ -hydroxyesters aliphatiques de tertiobutyle.

- I. — État physique et stabilité.
- II. — Critères de pureté.
- III. — Propriétés chimiques.
- IV. — Interprétation du comportement chimique des  $\beta$ -hydroxyesters de tertiobutyle : mécanisme d'hydrolyse.

*Chapitre V.* — Condensations de l'acétate de tertiobutyle avec des cétones aromatiques et cyclaniques.

*Chapitre VI.* — Discussion du mécanisme réactionnel.

- I. — Mécanisme ionique.
  - A) Énolisation de l'acétate de tertiobutyle par le chlorure d'isopropylmagnésium.
  - B) Condensation de l'ester ionisé sur un carbonyle cétonique.
  - C) Stabilisation de l'hydroxyester.
- II. — Mécanisme par complexes.
  - A) Énolisation de l'ester.
  - B) Condensation de l'énolate chloromagnésien sur une molécule cétonique.
- III. — Conclusions.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.