

- [4] R. S. Egan & J. R. Martin, *J. Am. chem. Soc.* **92**, 4129 (1970).
 [5] R. Muntwyler & W. Keller-Schierlein, *Helv.* **55**, 460 (1972).
 [6] R. J. Ferrer, *Adv. Carbohydrate Chemistry* **24**, 199 (1969).
 [7] L. A. Mitscher, H. D. H. Showalter & R. L. Foltz, *Chem. Commun.* **1972**, 796.
 [8] J. R. Martin, T. J. Perun & R. L. Girolami, *Biochemistry* **5**, 2852 (1966); J. R. Martin & T. J. Perun, *Biochemistry* **7**, 1728 (1968).
 [9] P. L. Tardrew & M. A. Nyman, U.S. Pat. 3,127,315 (1964); J. R. Martin, unpublished data.
 [10] L. Glaser, in M. Florkin and E. H. Stotz (Eds): *Comprehensive Biochemistry*, Vol. 15, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, p. 112 (1954).
 [11] J. R. Martin, R. S. Egan, A. W. Goldstein & P. Collum, *Tetrahedron* **31**, 1985 (1975).

194. Facteurs stériques influençant la transposition de Wagner-Meerwein des carbocations de type pinanyle

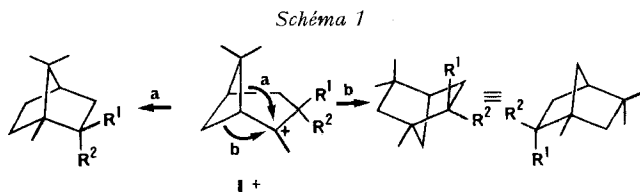
par Michel Barthélémy, Anne Gianfermi et Yvonne Bessièr¹⁾

Laboratoire de Chimie de l'ENS, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05

(8. I. 76)

Steric factors influencing Wagner-Meerwein rearrangement of pinanyl carbonium ions. – *Summary.* The course of the Wagner-Meerwein rearrangement of ions obtained by protonation of substituted α - or β -pinenes is strongly dependent on the configuration of the substituents. The situation is complicated by the possibility of double bond isomerisation ($\alpha \rightarrow \beta$ -pinenes) before rearrangement. Simple rules for predicting the products are given.

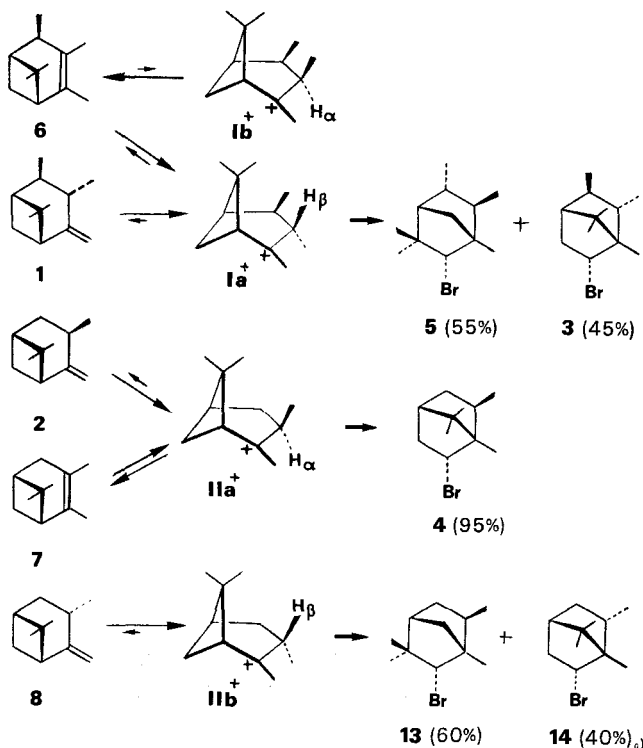
Un travail antérieur [1] a montré que le cours des transpositions de Wagner-Meerwein des ions carbénium I^+ (schéma 1), obtenus par l'action des acides halohydriques sur des α - et/ou β -pinènes, dans des conditions peu ionisantes, dépend fortement de l'encombrement stérique rencontré dans les transpositions bornylique (a) ou fenchylique (b).



Ainsi les cyclo-alcènes **1** et **2** (schéma 2) donnent des pourcentages différents d'halogénures bornyliques **3** et **4** (45 resp. 95%) et fenchylique **5** (55 %), par action d'acide bromhydrique en solution chloroformique. Or, la paire d'ions ($Ia^+ X^-$, $IIa^+ X^-$) premièrement formée [2] peut conduire au cyclo-alcène à double liaison endocyclique **6** ou **7** après élimination d'un proton, ou bien subir une transposition dont la nature dépendra de la configuration de l'atome de carbone sur lequel est fixé l'atome de brome, ce dernier étant soumis aux encombrements stériques du méthyle-9 et des substituants sur C(3).

¹⁾ Adresse actuelle: Institut de Chimie organique, 2, rue de la Barre, 1005 Lausanne.

Schéma 2

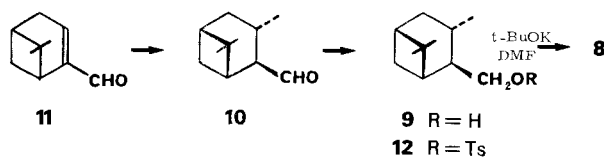


Le cyclo-alcène à double liaison endocyclique forme à son tour soit un ion à structure «stable», par exemple $7 \rightarrow \text{IIa}^+$, soit un ion à structure «instable», par exemple $6 \rightarrow \text{Ib}^+$, si l'on admet que l'addition première sur des dérivés bicyclo [3, 1, 1]-2-hepténiques se fait principalement en position *trans* par rapport au pont *gem*-diméthylé. Dans le dernier cas, la présence de deux groupes éclipsés sur les atomes de carbone 3 et 4 (Ib) est extrêmement défavorisée, d'où une évolution très facile vers le carbocation à structure «stable» Ia^+ .

Après une réaction complète avec l'acide bromhydrique, **1** et **6**, **2** et **7** conduisent donc au même résultat.

Nous étudions maintenant l'oléfine **8** à structure «instable» (en ce sens que la diméthyl-6,6-norpinanone-2 correspondante est l'épimère instable [3] [4]). Cette oléfine est préparée comme suit (v. schéma 3): l'alcool **9** est obtenu par réduction du

Schéma 3



trans-méthyl-3-*cis*-myrtanal (**10**) (*trans*-méthyl-3-*cis*-pinanal-10), produit d'addition 1,4 du diméthyl lithium cuivre sur le myrténal (**11**) [5]. Le *p*-toluènesulfonate **12** donne l'oléfine **8** par élimination en milieu basique.

Selon les conditions précisées antérieurement [2], une solution chloroformique de **8** est traitée par une solution chloroformique d'acide bromhydrique jusqu'à disparition de **8** (suivie par RMN.), ce qui correspond à 60% de la quantité stoechiométrique. On isole un mélange d'alcène **7** (40%) et d'halogénures **13** et **14**, 60/40 (60%). Un excès d'acide donne le mélange de **4** (40%), **13** (35%) et **14** (25%)².

L'alcène de type β -pinène (**8**) se comporte donc différemment de l'alcène de type α -pinène (**7**). Le résultat est à comparer avec celui de l'homologue **1**. Pour **8** et **1**, l'approche de l'anion nécessaire à l'arrachement du proton sur C(3) est gênée stériquement par le méthyle en position 9 et l'on observe la formation de 40% d'alcène **6** ou **7** au moment de la disparition complète de **1** ou **8** (contre 95% de **7** à partir de **2** par exemple).

Le comportement de IIb^+ pour la transposition de *Wagner-Meerwein* est aussi pratiquement identique à celui de Ia^+ comme on doit s'y attendre: la position de l'atome de brome dans Ia^+X^- et IIb^+X^- n'est pas très différente, les conformations étant voisines [7].

La différence apparente obtenue dans le résultat final de l'addition d'acide bromhydrique à **1** et **8** est due aux comportements différents de **6** et **7**.

En conclusion, deux alcènes isomères, homologues des α - et β -pinènes, donnent les mêmes produits de transposition en présence d'acide bromhydrique en milieu anhydre:

1. s'ils conduisent à une même paire d'ions stable (**7** et **2** \rightarrow IIa^+X^-);
2. si, un des deux alcènes donnant une paire d'ions instable, la vitesse d'isomérisation de celle-ci est nettement plus grande que la vitesse de transposition (**1** et **6** \rightarrow Ia^+X^-).

Partie expérimentale

Les spectres RMN. ont été enregistrés sur un appareil *Varian A 60*, les déplacements chimiques sont exprimés en unités δ (10^{-6}) et les constantes de couplage en Hertz, le tétraméthylsilane servant de référence interne. Pour les spectres IR. on utilise un appareil *Perkin-Elmer 457*.

Nous ne donnons ici que les valeurs de δ pour l'identification des bromures **4**, **13**, **14**, la méthode complète d'identification d'homologues ayant été décrite en détail [1].

p-Toluènesulfonate (**12**) du *trans*-méthyl-3-pinanol-10. A une solution de 1,7 g (10 mmol) d'alcool **6** [5] dans 10 ml de pyridine anhydre, on ajoute à -5° une solution de 1,95 g (10 mmol) de chlorure de *p*-toluène-sulfonyle dans 10 ml de pyridine. Après 48 h à $+5^\circ$, on ajoute environ 100 ml d'eau, extrait au chloroforme et lave la solution chloroformique à l'eau. Après évaporation du solvant, on obtient 2,75 g de *p*-toluène-sulfonate **9** (rdt. 85%) sous forme d'une huile utilisée

²) Les déplacements chimiques et la forme des signaux en RMN. dus au proton fixé sur le même atome de carbone que l'atome de brome, indiquent la structure des halogénures et la configuration de l'atome de carbone sur lequel est fixé l'atome de brome; cette détermination a déjà été décrite précédemment [2] [6].

sans autre purification. - RMN. (CCl₄): 1,09 (s, H₃C(8)); 0,80 (s, H₃C(9)); 2,44 (s, H₃C-C₆H₄); 3,83 (d, J = 6,5, -CH₂-O-); 7,5 (m, 4H arom.).

trans-Méthyl-3-pinène-2(10) (**8**). 6,4 g (10 mmol) du *p*-toluène sulfonate **12** sont chauffés à 80° dans une solution de *t*-butylate de potassium (préparé à partir de 500 mg de potassium) dans 25 ml de diméthylformamide, pendant 16 h. On ajoute ensuite 50 ml d'eau et extrait au pentane. La phase organique est lavée à l'eau jusqu'à neutralité. Après évaporation du solvant, on distille 2 g de **8** (rdt. 65%). Eb. 70°/21 Torr. - IR. (liquide): 1640, 875 cm⁻¹. - RMN. (CCl₄): 1,22 (s, H₃C(8)); 0,72 (s, H₃C(9)); 1,23 (d, J = 6,5, H₃C(11)); 4,63 (m, 2H éthyléniques).

Hydrohalogénéation de 8. a) La quantité d'acide bromhydrique nécessaire à la disparition de l'alcène **8** est déterminée de la façon suivante: des échantillons de 50 mg de **8**, dilués dans 1 ml de chloroforme, sont traités par des quantités croissantes (0,5 ml, 1 ml etc.) d'une solution d'acide bromhydrique 0,065N dans le chloroforme. Le solvant est évaporé jusqu'au volume nécessaire pour effectuer un spectre RMN. Pour la quantité de **8** utilisée, la disparition est observée avec 3 ml de solution acide, soit 60% de la quantité stoechiométrique.

b) A 0,75 g (5 mmol) de **8** dans 5 ml de chloroforme, on ajoute 45 ml de la solution 0,065N d'acide bromhydrique dans le chloroforme [1]. Après 5 min. de contact, le solvant est évaporé. L'alcène **7** est distillée sous le vide de la trompe à eau. Les halogénures sont examinés par RMN.; l'étude des signaux des protons géminés avec un atome de brome permettent l'identification de **13** et **14** [1].

c) On opère comme sous b), en ajoutant la quantité stoechiométrique d'acide, soit 75 ml de la solution. On étudie ensuite les signaux de **13**, **14** et **4**. - RMN. de **7** (CCl₄): 1,25 (s, H₃C(8)); 0,75 (s, H₃C(9)); 1,60 (s, 2 H₃C) [1]; RMN. de **13** (CDCl₃): 3,78 (s, 1H); RMN. de **10** (CDCl₃): 4,31 (2 d × d, J_{exo-endo} = 7, J_{exo-exo} = 11, ⁴J = 2, 1H); RMN. de **4** (CDCl₃): 4,28 (d × d, J_{exo-endo} = 5,5, J_{exo-exo} = 10,5, 1 H) [1].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Barthélémy & Y. Bessière-Chrétien, Bull. Soc. chim. France, 1974, 1703.
[2] C. H. Williams & D. Whittaker, Chem. Commun. 1970, 960; J. chem. Soc. (B), 1971, 668 et 672.
[3] Y. Bessière-Chrétien & C. Grison, Bull. Soc. chim. France, 1970, 3103; R. J. Abraham, F. H. Bottom, M. A. Cooper, J. R. Salmon & D. Whittaker, Org. Magn. Res. 7, 51 (1969); A. J. Baretta, C. W. Jefford & B. Waegell, Bull. Soc. chim. France, 1970, 3899, 3985.
[4] M. Barthélémy & Y. Bessière-Chrétien, Bull. Soc. chim. France 1974, 600.
[5] F. Ouar, Thèse de 3^e Cycle, Alger, 1971.
[6] A. Rassat, C. W. Jefford, J. M. Lehn & B. Waegell, Tetrahedron Letters 1964, 233.
[7] Y. Bessière-Chrétien & C. Grison, Bull. Soc. chim. France 1971, 1454.