

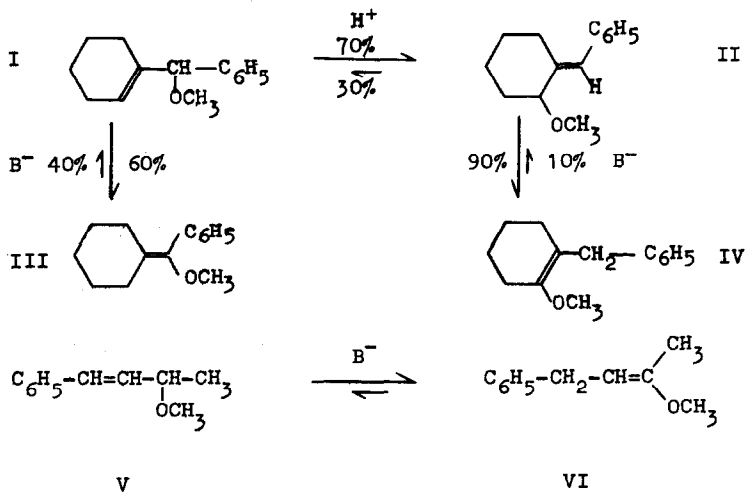
SUR LES ISOMERISATIONS RECIPROQUES DE QUELQUES ETHERS
 ENOLIQUES ET ALLYLIQUES EN PRESENCE DE BASE OU D'ACIDE

Irène Elphimoff-Felkin et Jack Huet

Institut de Chimie des Substances Naturelles, C.N.R.S.,
 Gif-sur-Yvette, Essonne, France.

(Received 28 February 1966)

En étudiant le comportement des éthers allyliques I et II en milieu acide et en présence de base, nous avons observé les transformations réversibles $I \rightleftharpoons II$, $I \rightleftharpoons III$, et $II \rightleftharpoons IV$ ci-dessous:



L'équilibration $I \rightleftharpoons II$ a été faite en laissant chacun des isomères en solution dans le méthanol aqueux en présence d'acide sulfurique $\sim 0,75$ N, pendant 80 heures à 22° . Les réactions réversibles $I \rightleftharpoons III$ et $II \rightleftharpoons IV$ ont été faites, à partir de chacun des isomères, dans le diméthylsulfoxyde en présence de tertio-butylate de potassium (0,25 à 0,5 mole par mole d'éther méthylique) en chauffant à 100° de 7 à 20 heures. Les mélanges obtenus ont été analysés au moyen de la chromatographie en phase gazeuse sur colonne de brique imbibée de cyanosilicone (5%). Les séparations ne sont pas toujours excellentes et les proportions des différents isomères à l'équilibre, qui figurent dans le schéma, ne sont qu'approchées.

Les éthers allyliques I et II ont été préparés en faisant agir l'iodure de méthyle sur les sels sodiques des alcools correspondants, à froid dans un mélange de toluène et d'éther.

Les éthers d'énol III et IV ont été préparés par pyrolyse des acétals méthyliques dérivant de la phényl cyclohexyl cétone et de la 2-benzyl cyclohexanone*. Les spectres I.R. et R.M.N. des composés I à IV sont en accord avec les structures attribuées à

* L'éther d'énol obtenu à partir de cette dernière cétone est un mélange en quantités sensiblement égales des deux isomères possibles (1-méthoxy 2-benzyl cyclohexène IV et 2-méthoxy 3-benzyl cyclohexène IVa).

ces composés*.

Les transformations des éthers allyliques en éthers d'énols en milieu alcalin sont déjà connues (1), elles sont analogues aux isomérisations des alcools allyliques en cétones, isomérisations qui peuvent avoir lieu tant en milieu acide qu'en milieu basique (2). Il ne semble cependant pas que la transformation inverse, celle d'un éther d'énol en éther allylique (III \rightarrow I) ait jamais été observée. Cette transformation doit être favorisée dans notre cas particulier par la décompression stérique qui l'accompagne.

Pour déterminer si la transformation de l'éther allylique conjugué II en éther d'énol n'est pas particulière au système cyclanique que nous avons étudié, nous avons soumis un éther allylique conjugué V, non cyclanique, à l'action du même agent basique en solution dans le diméthylsulfoxyde; nous avons con-

* Les éthers d'énol III et IV, obtenus par isomérisation des éthers allyliques I et II correspondants, ont été isolés par chromatographie en phase gazeuse, ils ont ensuite été hydrolysés en milieu acide en cétones correspondantes et ces dernières ont été identifiées avec des cétones authentiques. A chaud et en absence de base l'éther d'énol IV s'équilibre rapidement avec son isomère IVa: c'est sans doute pour cette raison que nous trouvons aussi de l'éther IVa dans le mélange réactionnel isolé après isomérisation de II en milieu alcalin.

Les éthers allyliques I et II, obtenus par isomérisation des éthers d'énol de synthèse, ont été identifiés de la façon suivante: le mélange réactionnel est hydrolysé en milieu acide en présence de méthanol, les éthers d'énol présents en majorité à l'équilibre sont ainsi hydrolysés en cétones, ce qui permet une séparation facile des éthers allyliques et des cétones par chromatographie en phase gazeuse. L'identification est faite ensuite au moyen des spectres I.R.

staté ainsi que l'éther allylique V s'isomérisé en quelques heures, à 80°, en un mélange d'éthers d'énol isomères VI dont la constitution exacte n'a pas encore été déterminée, mais dont on sait qu'il contient une petite quantité (moins de 10%) d'éther initial V. Ce mélange obtenu avec un rendement de 80% fournit, après hydrolyse, la benzylacétone.

L'ensemble de ces résultats confirme les données théoriques ou expérimentales qui indiquent que l'énergie de conjugaison du groupe phényle avec une double liaison est faible, de l'ordre de 1 kcal. (3). En effet, l'éther conjugué II est à peine plus stable que l'éther isomère non conjugué I et très nettement moins stable que l'éther d'énol IV. Cette différence de stabilité ne peut pas provenir uniquement de ce que les composés I et IV possèdent une double liaison endocyclique, plus favorable qu'une double liaison exocyclique (4), puisque l'éther conjugué V s'isomérisé aussi en éther d'énol VI.

Nos résultats sont à rapprocher de ceux, déjà décrits, qui concernent l'isomérisation des carbures éthyléniques de mêmes squelettes carbonés que les éthers II et V. Il a été montré (5) que le benzylidène cyclohexane, de même squelette carboné que l'éther II, est moins stable que le benzyl cyclohexène; il est connu également depuis longtemps que le 1-phényl 1-butène, de même squelette carboné que l'éther V, n'est que de 1,3 kcal. plus stable que son isomère non conjugué, le 4-phényl 2-butène (6)*.

* La différence de stabilité entre deux isomères, dont un seulement est conjugué, ne peut évidemment pas constituer en soi une mesure de l'énergie de conjugaison et si le méthyl styryl carbinol est plus stable que son isomère non conjugué, le phényl propényl carbinol, de près de 3 kcal. (d'après nos mesures), l'éner-

Bibliographie

1. C.C.Frice et W.H.Snyder, J.Amer.Chem.Soc., 83, 1773 (1961);
T.J.Prosser, J.Amer.Chem.Soc., 83, 1701 (1961).
2. M.D.Lvov et M.I.Sheshukov, Russ.J.Phys.Chem.Soc., 16, 469 et
478 (1884); M.Tiffeneau, Bull.Soc.chim.France, 1, 1209 (1907).
3. G.W.Wheland, Resonance in Organic Chemistry, p.98, J.Wiley
and Sons, New York (1955).
4. R.B.Turner et R.H.Garner, J.Amer.Chem.Soc., 80, 1424 (1958).
5. J.W.Wilt et D.D.Roberts, J.Org.Chem., 27, 3434 (1962).
6. L.Bateman et J.I.Cunneen, J.Chem.Soc., 2283 (1951).
7. P.B.D. de la Mare, in Molecular Rearrangements, p.37, P. de
Mayo Ed. Interscience, New York (1963).
8. I.Elphimoff-Felkin et M.Verrier, Bull.Soc.chim.France, 448
(1963).

gie de conjugaison du groupe styryle n'est pas forcément seule responsable (7) de cet état de choses. Il n'est pas exclu, par exemple, que la présence de deux groupements polaires géminés destabilise le phényl propényl carbinol (8).