

SUR LA TRANSPOSITION DE COPE BIS-ÉNOLOGÈNE
ET LE TRANSFERT 1,5 D'HYDROGÈNE DANS LE COMPORTEMENT THERMIQUE DES DIVINYL-1,2 CYCLANEDIOLS-1,2

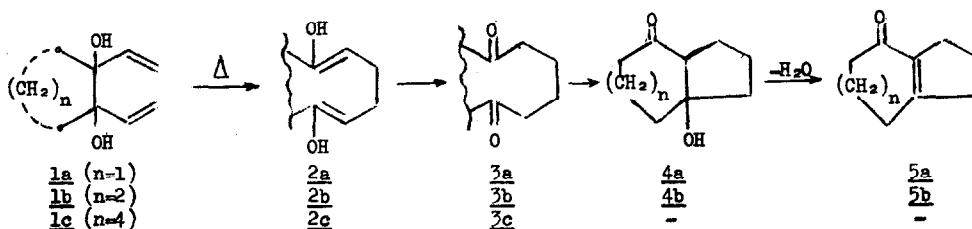
P. Leriverend et J.M. Conia

Laboratoire d'Etude des Carbocycles
Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.
Université de Caen.

(Received in France 12 May 1969; received in UK for publication 4 June 1969)

Nous avons relaté précédemment (1) que, par chauffage en tube scellé, à des températures voisines de 200°, les diols tels que le divinyl-1,2 cyclopentane-1,2 diol (1a) (présupposé cis, puis constaté trans) (2) et le divinyl-1,2 cyclohexane-1,2 diol (1b) (de configuration unique mais non précisée), conduisent à l'énone bicyclique correspondante 5, née de la cyclocrotonisation de la cyclanediène-1,6 (3) formée, via le bis-énol 2, dans une transposition de Cope bis-énologène.

Une prépublication toute récente de MARWELL et coll. (3) nous conduit à donner dès maintenant l'essentiel des résultats que nous avons obtenus dans l'examen du comportement thermique de divinylcyclohexane-1,2 diols variés, en fonction de la taille du cycle, de la substitution au niveau des doubles liaisons et de son intérêt préparatif.



Il convient d'abord de considérer le fait remarquable souligné par les auteurs (3a) : en chauffant séparément, dans le cyclohexane, les isomères cis et trans du divinylcyclohexane-1,2 diol (1b) qu'ils obtiennent par action du bromure de vinyl-magnésium sur la dione, ils constatent que le passage à l'énone 5b s'opère via les deux formes isomères cis et trans du cétole intermédiaire 4b lorsqu'ils partent du diol 1b cis et via une seule forme 4b lorsqu'ils partent du diol 1b trans.

Les auteurs sont alors amenés à rejeter, dans leurs expériences, le passage par l'intermédiaire de la dione 3b et à proposer la formation des cétoles 4b par une cétolethèse thermique stéréospécifique, subie, soit par le céto-énol né d'une monocétolethèse du bis-énol 2b, soit par le bis-énol 2b lui-même. On notera qu'il s'agit d'une remarquable illustration de la cyclisation par transfert d'hydrogène intramoléculaire, d'O-H vers l'oxygène de C=O dans le premier cas, d'O-H vers le carbone de C=C-OH, dans le deuxième cas. Pour une discussion générale à ce sujet voir (4).

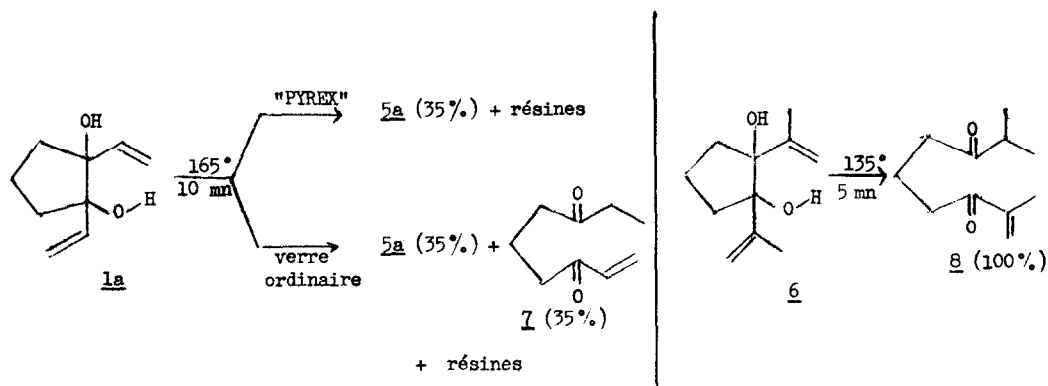
MARWELL et TAO (3b) viennent également de publier que le chauffage du divinyl-1,2 cyclooctanediol-1,2 (1c), dans le cyclohexane, à 225°, pendant 12 h, conduit à la cyclododécanedione-1,6 (3c), la transposition de Cope bis-énologène n'étant pas suivie, dans ce cas, de la cyclocétolisation. Ce réarrangement, qui constitue alors une bonne méthode d'extension de cycle de quatre carbones à la fois, est aussi l'un de ceux que nous avons étudiés et qui sont discutés ci-après.

A partir des cyclanediolones-1,2 et de chlorure de vinyl-magnésium en solution éther-THF (quatre équivalents, en opérant en deux temps, avec les diones en C₈, C₈ et C₇ ; deux équivalents et un seul temps avec les diones en C₈ et C₁₂), nous avons obtenu les cinq divinylcyclanediols correspondants. Tous sont liquides ; la géométrie des trois derniers n'est pas définie, mais le premier (cyclopentanique) est unique et trans (2), de même que le deuxième (cyclohexanique) puisqu'il conduit, par hydrogénation catalytique, au seul trans diéthyl-1,2 cyclohexanediol-1,2 (5). On remarquera que la réaction de la cyclohexanediolone-1,2, par exemple, avec le chlorure Cl-Mg-CH=CH₂ est stéréospécifique alors qu'elle ne l'est pas avec le bromure (3a).

Avec le dérivé magnésien du bromo-2 propène et la cyclopentanediolone-1,2, nous avons préparé aussi le diisopropényl-1,2 cyclopentanediol-1,2 (6) très vraisemblablement trans, mais trop instable thermiquement pour que sa configuration ait pu être déterminée avec certitude.

La transformation, par chauffage en tube scellé ("Pyrex"), à 160°, du divinyl-1,2 cyclopentanediol-1,2 (1a) en l'énone bicyclique 5a (35%), le reste étant résinifié, a été le premier exemple cité (1) d'une transposition de Cope bis-énologène suivie d'une cyclocétolisation de la dione intermédiaire non isolée. Le même chauffage, repris dans le verre ordinaire (moins acide), a donné moins de résines, mais n'a pas permis de mettre en évidence la cyclononanedione-1,5 (3a) ; par contre, on a isolé, à côté de 5a (35%), une dione d'ouverture : la nonène-1 dione-3,7 (7) (35%) identifiée par ses spectres et son hydrogénation catalytique en la dione saturée correspondante connue (5). Cette ènedione (7) est en effet résinifiée lorsqu'on opère dans le "Pyrex".

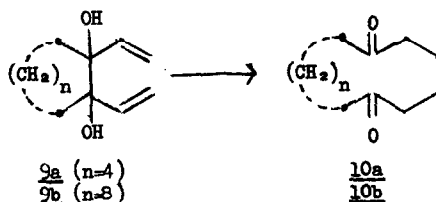
Quant au diisopropényl-1,2 cyclopentanediol-1,2 (6), il est particulièrement instable et, par chauffage à 135° pendant 5 mn, il est transformé quantitativement en la seule dione d'ouverture : la diméthyl-2,8 nonène-1 dione-3,7 (8) identifiée de la même façon que 7. Un effet stérique notable dans les états de transition est vraisemblablement responsable de ce comportement thermique particulier de 6.



La formation de la dione éthylénique d'ouverture qui a lieu aux dépens de la transposition de Cope (partiellement à partir de la, totalement à partir de 6), s'explique par un transfert 1,5 d'hydrogène d'OH vers C=C ; il est analogue à celui déjà signalé pour les allylcarbinols ($\sim 500^\circ$) (6) et pour les vinylallylcarbinols ($\sim 350^\circ$) (7) ; il conduit aussi à la naissance de groupes carbonyle et énol, mais il est ici surtout favorisé par la configuration trans et par la taille (C_n) du cycle du cyclanediol. Avec les cycles plus grands, on va voir que ce transfert 1,5 d'hydrogène n'a plus lieu et que seule est constatée la transposition de Cope.

Concernant le divinyl-1,2 cyclohexanediol-1,2 (1b), le seul isomère trans que nous ayons eu en mains a conduit quantitativement, par chauffage à 220° pendant 1 h, quelle que soit la nature du verre utilisé, à l'énone bicyclique 5b. L'homologue supérieur : le divinyl-1,2 cycloheptanediol-1,2, dans les mêmes conditions, conduit aussi à l'énone : la $\Delta_{1,6}$ -bicyclo[5,4,0] undécénone-7 : $\nu_{C=O}$ 1650 cm^{-1} , $\nu_{C=C}$ 1620 cm^{-1} ; DNP : F 199-200° ; c'est le seul produit obtenu, avec l'eau, lorsqu'on opère dans le "Pyrex" ; il est accompagné du cétole correspondant lorsqu'on opère dans le verre ordinaire. Le même squelette bicyclo[5,4,0]undécane de ces deux produits a été prouvé par leur transformation en cycloundécanedione-1,6 connue (9), par ozonation de l'oléfine bicyclique obtenue par réduction du carbonyle.

C'est à partir du divinyldiol cyclooctanique 9a que n'apparaît plus de cyclocétolisation consécutive à la transposition de Cope et que la réaction devient une bonne méthode d'agrandissement de cycle de quatre carbones. En accord avec les auteurs précités (3b), 9a a conduit à la cyclododécanedione-1,6 (10a) ; mais la réaction est terminée après chauffage en tube scellé, à 220° pendant 1 h, et le rendement est quantitatif. De même le divinyl-1,2 cyclododécanediol-1,2



(9b) donne, par chauffage à 250° pendant 2 h, la cyclohexadécanedione-1,6 (10b) avec un rendement de 80% : bis-DNP : F 100° .

L'intérêt théorique et pratique de ces transpositions thermiques apparaît évident. Quant à la cyclocétolisation qui peut suivre le réarrangement de Cope, elle semble difficile à éviter lorsque le cycle de la dione intermédiaire est de taille moyenne. A ce sujet on doit noter l'extrême facilité avec laquelle de telles diones subissent la crotonisation trans-annulaire (8) (ainsi, à notre connaissance, la cyclononanedione-1,5 n'a jamais été décrite) et l'importance de la nature du verre dans nos résultats. Concernant ces derniers, il nous semble bien que les cyclocétolisations-crotonisations sont dues à un effet catalytique, vraisemblablement un effet de surface qui s'exerce au stade dione, effectivement formée dans nos expériences.

REFERENCES

- (1) - E. Brown, P. Lèriverend et J.M. Conia - Tetrahedron Letters, 6115 (1966).
- (2) - P. Lèriverend, E. Brown, J.P. Barnier et J.M. Conia - Bull. Soc. chim., 2630 (1968).
- (3) - a) E.N. Marwell et W. Whalley - Tetrahedron Letters, 1337 (1969)
b) E.N. Marwell et T. Tao - Tetrahedron Letters, 1341 (1969)
- (4) - R. Bloch, P. Le Perchee, F. Rouessac et J.M. Conia - Tetrahedron, 24, 5971 (1968)
- (5) - R. Criegee, E. Hager, G. Huber, P. Kruck, F. Marscheffel et H. Schellenberger - Annalen, 599, 81 (1956)
- (6) - R.T. Arnold et G. Smolensky - J. amer. chem. Soc. 80, 4918 (1960)
- (7) - a) J.A. Berson et H. Jones Jr. - J. amer. chem. Soc. 86, 5019 (1964)
b) A. Viola, E.J. Toro, K.K. Chen, G.N. Glover, L.L. Noyak et P.J. Kovenski - J. amer. chem. Soc. 89, 3462 (1967)
- (8) - V. Prelog, K. Schenker et W. Kung - Helv. chim. Acta, 36, 471 (1953)
G.L. Buchanan, J.G. Hamilton, R.A. Raphaël - J. chem. Soc., 4606 (1963)
W. Hüchel, A. Gercke et A. Gross - Chem. Ber. 66, 563 (1933)
- (9) - J.B. Rogan - J. amer. chem. Soc. 79, 5002 (1957).