

TRANSPOSITIONS DE L'EPOXYDE DE CYPERENE
CATALYSEES PAR Sn Cl_4 .

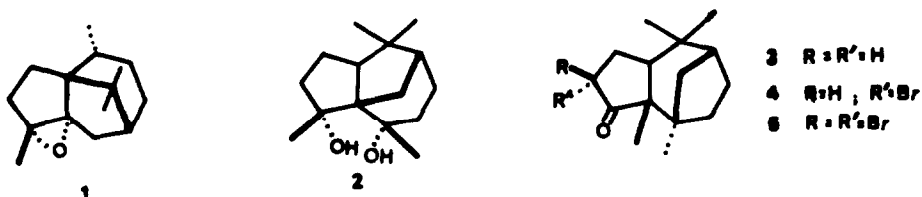
刘
LUU Bang et Guy OURISSON

Laboratoire Associé au C.N.R.S.

Institut de Chimie, Esplanade, 67 - Strasbourg (France)

(Received in France 15 April 1969; received in UK for publication 15 August 1969)

Nous avons décrit récemment¹ l'action de l'acide formique sur l'époxyde de cypérène 1, conduisant au glycol 2 dont nous avons réalisé la corrélation avec le cédrène. Cette transposition a ceci de remarquable, que la structure du produit final, confirmée par radiocristallographie,² implique une première étape non-concertée.

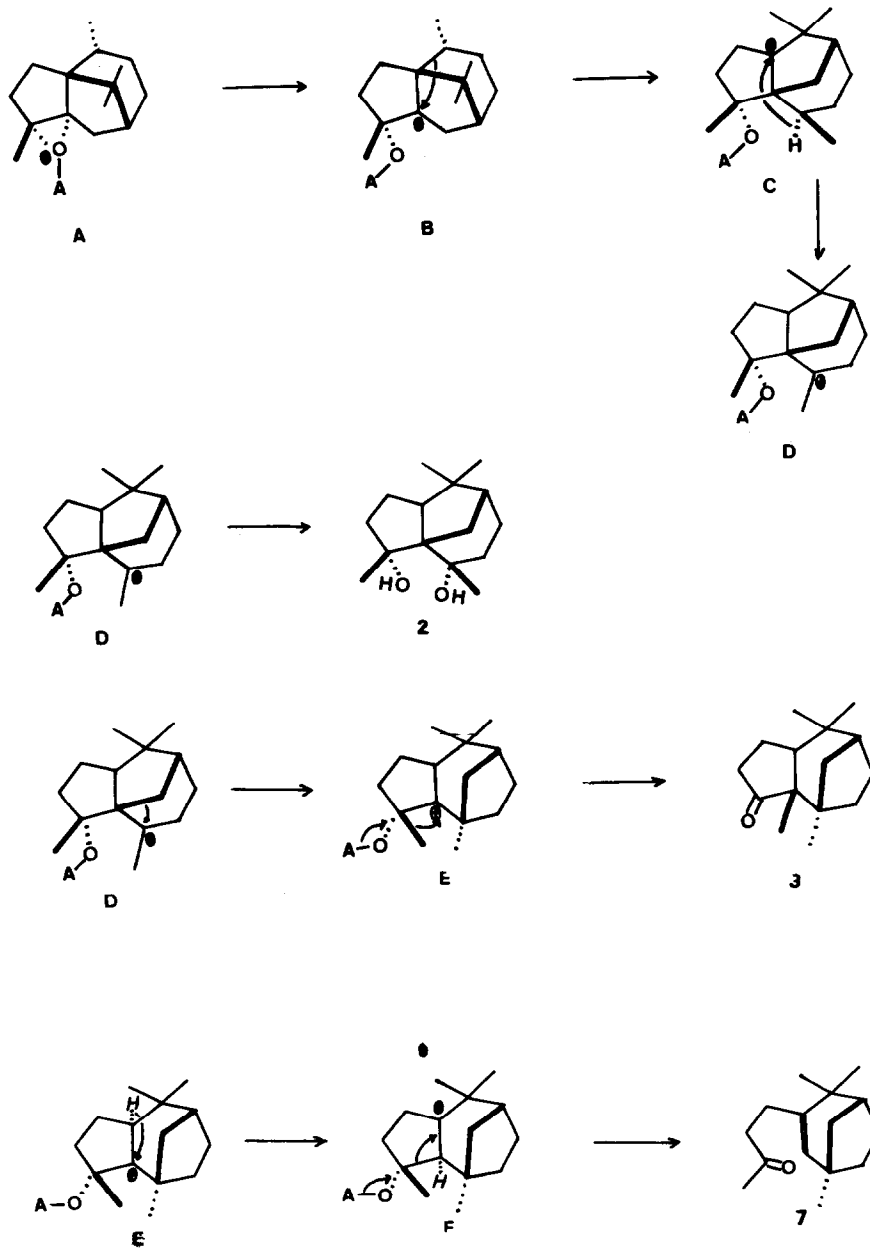


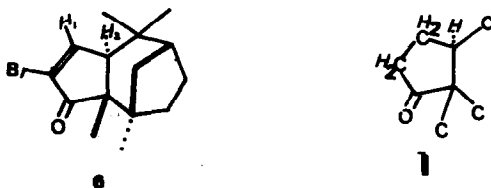
Le traitement du même époxyde par le tétrachlorure d'étain dans le benzène (cf.³) donne également naissance à des produits transposés. Deux cétones ont été isolées du milieu réactionnel, et nous leur avons attribué les structures 3 et 7.

La première cétone, 3 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$, (env. 70 %), la moins polaire, $F = 45^\circ$, $(\alpha)_D^{20} = +61^\circ$, $\Delta\epsilon_{306} = +2,09$ est une cyclopentanone ($\nu_{\text{C=O}} = 1730 \text{ cm}^{-1}$) présentant un groupe CH_2 en du carbonyle ($\nu_{\text{CH}} = 1410 \text{ cm}^{-1}$). Dans son spectre RMN, les quatre signaux des méthyles sont des singulets; tous les méthyles sont donc tertiaires ($\delta = 0,9$; $0,95$; $1,02$; $1,28$).

La bromation de cette cétone donne une α -bromocétone 4 $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{OBr}$ $F = 86^\circ\text{C}$ $(\alpha)_D^{20} = +13$ $\Delta\epsilon_{320} = +0,17$ $\Delta\epsilon_{226} = +0,18$ I.R. $\nu_{\text{C=O}} = 1745 \text{ cm}^{-1}$ et une dibromocétone 5. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{OBr}_2$ $F = 113$ $(\alpha)_D^{20} = +25^\circ$ $\Delta\epsilon_{330} = 1,99$ I.R. $\nu_{\text{C=O}} = 1755 \text{ cm}^{-1}$. La débromation de cette dernière conduit à une α -bromocyclopenténone 6. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{OBr}$ $F = 134^\circ$ $(\alpha)_D^{20} = -170^\circ$ $\Delta\epsilon_{342} = -1,51$ $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$ ($\epsilon = 5250$) I.R. $\nu_{\text{C=O}} = 1725 \text{ cm}^{-1}$ RMN 4 méthyles tertiaires ($\delta = 0,99$ $1,03$ $1,31$ $1,33$) 2 protons dédoublés à $2,75$ et $7,54$ $J_{\text{H}_2/\text{H}_1} = 2,5 \text{ Hz}$.

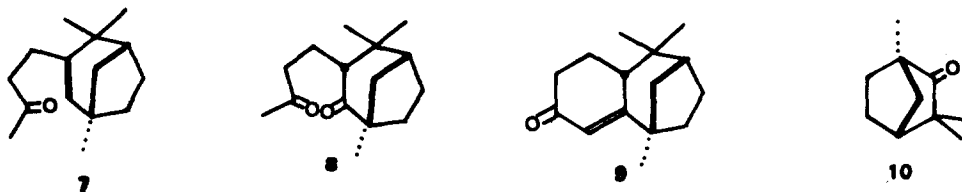
Il en résulte de ces observations la structure partielle I, qui ne semble compatible avec des mécanismes raisonnables que dans le cadre de la structure 3 pour la cétone étudiée.





La configuration indiquée résulte, et des mécanismes postulés (*vide infra*), et du signe positif de l'effet Cotton de la cétone 3. Cette structure 3 a été confirmée par une étude radiocristallographique² de la bromocétone 4.

La deuxième cétone (Rdt 10 %), un peu plus polaire, est isomère de la précédente. C'est une méthylcétone liquide, $(\alpha)_D^{20} + 6^\circ$, $\nu_{C=O} 1710 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{CH_3-CO} = 1310 \text{ cm}^{-1}$, comportant une double liaison éthylénique ($\nu_{C=C} 1645 \text{ cm}^{-1}$). Dans son spectre de RMN, 4 groupes méthyles tertiaires donnent autant de singulets ($\delta = 1$; 1,05 6H; 2,14); un proton vinylique unique est responsable d'un multiplet ($\delta = 5,12$). Nous avons attribué à cette cétone la structure 7 pour des considérations mécanistiques détaillées plus loin. Cette structure est en accord avec les réactions suivantes :



L'hydroboration de la cétone 7, suivie d'oxydation chromique, donne une dicétone 8, $C_{15}H_{24}O_2$, $\nu_{C=O} 1700, 1710 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\epsilon_{304} = -1,08$, dans laquelle le nouveau groupe cétonique est donc présent sur un cycle non-tendu. Cette dicétone est bien une δ -dicétone, puisque le traitement par *t*BuOK donne une cyclohexénone 9, $C_{15}H_{22}O$, $\nu_{C=O} 1655 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=C} 1600 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda_{max} = 242 \text{ nm}$ ($\epsilon = 15\,400$), $\Delta\epsilon_{329} = 0,30$; RMN $CH_3-\dot{C}$: 0,83; 1,03; 1,22 (s); C=C-H 5,90 (m). Une corrélation est en cours avec la fenchone 10.

Mécanismes.

Le Tableau 1 résume les mécanismes postulés pour la formation, avec un acide protonique du glycol 2, et avec un acide de Lewis des deux cétones décrites ici. On notera que la première transposition ($A \rightarrow B \rightarrow C$) est nécessairement non concertée, et qu'il en est de même pour l'étape ($D \rightarrow E \rightarrow 3$). Seules les étapes ($D \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow 7$) peuvent être concertées, d'après la géométrie du système tricyclique.

Le rôle de Sn Cl_4 dans ces réactions se distingue de celui de l'acide formique par l'absence de nucléophile dans le milieu ; les ions intermédiaires ne peuvent donc se stabiliser par addition ($D \rightarrow 2$) mais seulement par isomérisation, en acides conjugués de dérivés carbonylés.

Nous remercions le Dr. O. Motl (Prague) pour un don de cypérène ayant servi pour une partie de ce travail, qui a été aidé par des subventions des sociétés Hoffmann - La Roche (Bâle) et Roure-Bertrand (Grasse).

Références.

1. LUU Bang ; M. A. DIAZ-PARRA et G. OURISSON Tetrahedron Letters 227 (1967).
2. J. Cl. Thierry, H. Dreyfus et R. Weiss, Tetrahedron Letters, sous presse.
3. J.W. ApSimon, R.R. King et J.J. Rosenfeld, Can. J. Chem., sous presse.