

TRANSPOSITION HOMOALLYLIQUE PAR SOLVOLYSE DE DERIVES DU SPIRO [2.3] HEXANE.

par Robert MAURIN et Marcel BERTRAND

Laboratoire associé au CNRS N° 109

Faculté des Sciences. Place Victor Hugo

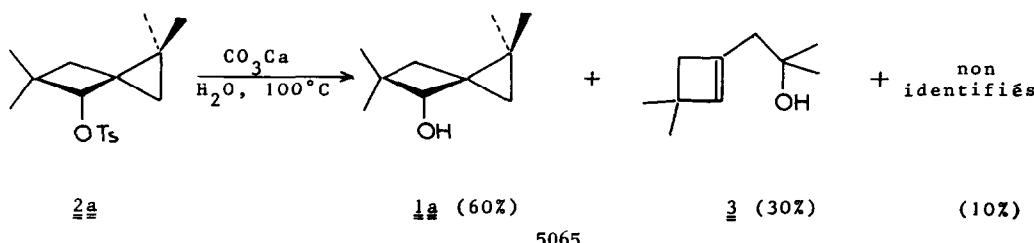
13 - MARSEILLE (3°) - FRANCE

(Received in France 13 November 1970; received in UK for publication 16 November 1970)

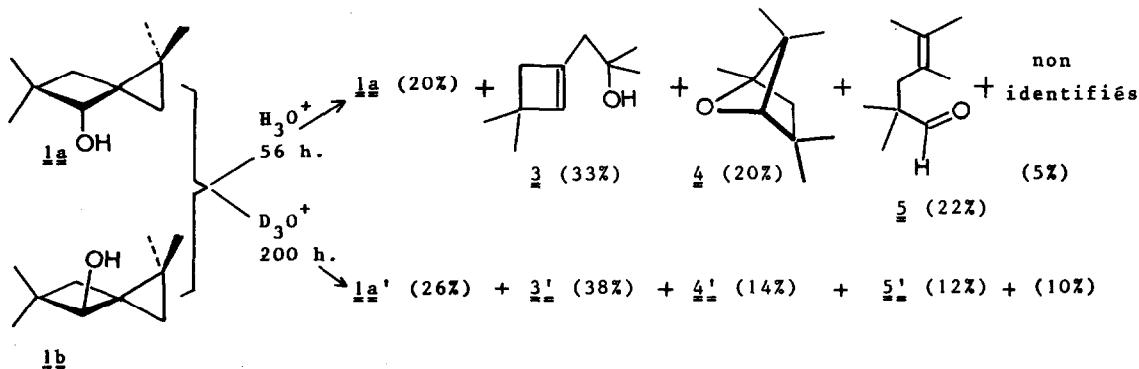
Les dérivés du spiro [2.3] hexane constituent des substrats de choix pour l'étude des intermédiaires impliqués dans la solvolysé des dérivés cyclobuténiques, et plusieurs travaux récents leur ont été consacrés (1-5). Ainsi Applequist et Bennett d'une part, Wiberg et Hiatt d'autre part, ont montré indépendamment que la solvolysé de spiro [2.3] hexanes substitués en position 4 conduit à un mélange de méthylène-2 et -3 cyclopentanols, l'alcool non transposé et le cyclopenténylcarbinol étant les produits mineurs (2,3).

Nous apportons ici nos premiers résultats relatifs à l'hydrolyse en milieu neutre ou acide de spiro [2.3] hexanes diversement substitués. La présence de substituants alcoyle sur le cycle à trois carbones et le degré de substitution du carbone porteur du groupement libérable, en modifiant le cours de la réaction, sont susceptibles d'apporter des renseignements complémentaires sur la nature des intermédiaires. Notre étude a porté sur deux types de composés.

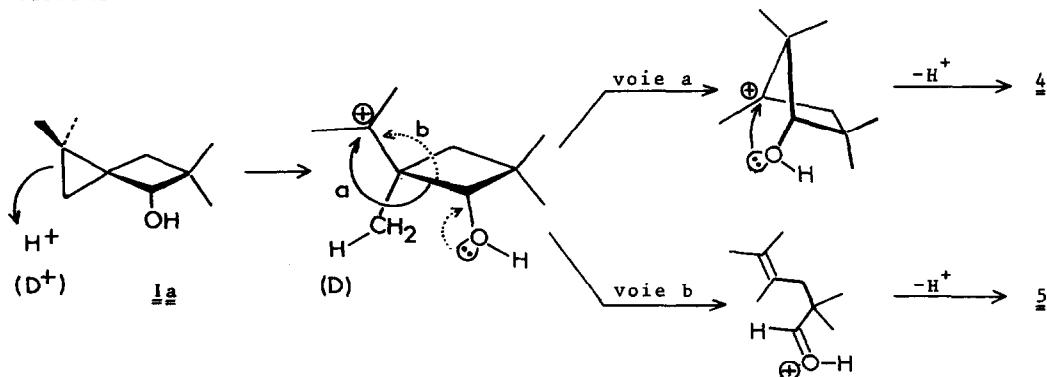
Dans le premier type, le cycle triangulaire porte deux groupements méthyle géminés. Lorsque le groupement libérable est lié à un carbone secondaire, (c'est le cas des tosylates diastéréoisomères de l'alcool 1), l'hydrolyse à 100°C en présence de carbonate de calcium donne pour chaque forme traitée séparément l'alcool inchangé 1 dont curieusement la stéréochimie est la même que celle de l'alcool de départ, et l'alcool β cyclobuténique 2 qui est le produit résultant de la transposition homoallylique. La répartition donnée ici pour 2a est identique pour les deux tosylates diastéréoisomères 2a et 2b.



Les alcools diastéréoisomères la et lb soumis à l'action de l'acide perchlorique N à 40°C conduisent également à l'alcool 3 qui constitue alors le produit principal, à côté de la forme thermodynamique la de l'alcool non transposé (4,5) et de deux produits nouveaux, l'oxo-6 pentaméthyl-1,3,3,5,5 bicyclo [2.1.1] hexane 4 et le tétraméthyl-2,2,4,5 hexène-4 al 5.

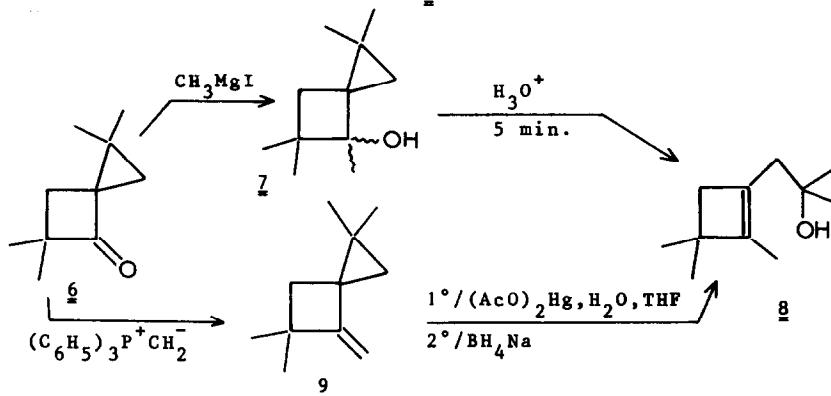


Les composés 4 et 5, dont l'identification repose sur l'étude de leurs spectres IR, de RMN et de masse, et les alcools 3 et la ont des précurseurs différents. En effet, le spectre de RMN de l'oxétanne 4' obtenu par isomérisation de la dans D_2O met en évidence un couplage J_{HD} de 1,8 Hz entre les hydrogènes et le deutérium du groupement $-\text{CH}_2\text{D}$ porté par le carbone en tête de pont. Il en découle que le précurseur de 4' est un cation formé par addition de D^+ sur le cycle cyclopropanique de 1, suivie d'ouverture. Ce cation peut ensuite évoluer dans deux directions conduisant respectivement à 4 et 5 suivant le schéma :

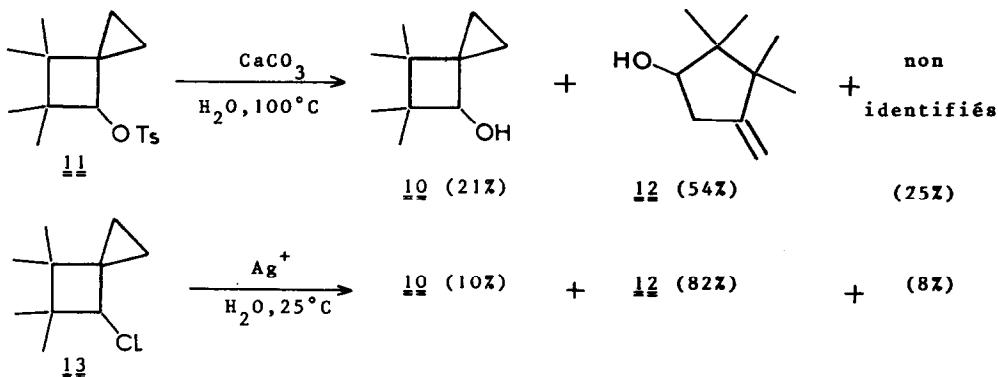


Avec l'alcool 2 le squelette carboné est inchangé, mais le groupement libérable est porté par un carbone tertiaire. Cet alcool qui peut être obtenu à partir de la cétone 6 s'isomérise instantanément en milieu acide (HClO_4 N à 40°C) en donnant exclusivement l'alcool homoallylique 8. On doit noter à ce

propos que l'acétoxymercuration suivie de réduction par BH_4^-Na (6) de l'oléfine 2. qui devrait conduire à l'alcool 7 donne directement l'alcool transposé 8.

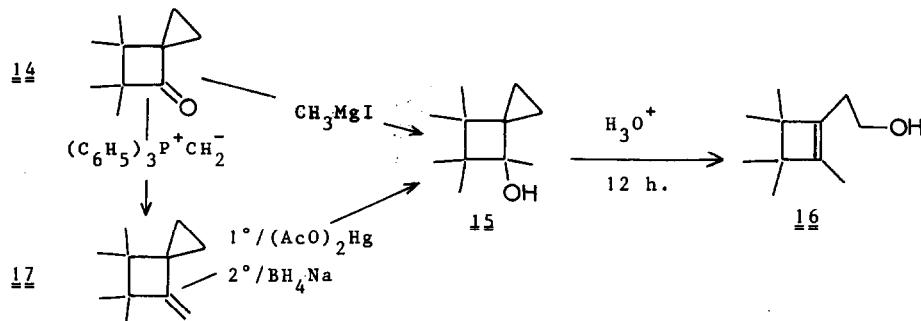


Dans le deuxième type, le cycle triangulaire ne porte aucun substituant alcoyle et la réaction évolue de façon radicalement différente = l'hydrolyse du tosylate et du chlorure de l'alcool 10 donne principalement un méthylène-3 cyclopentanol 12.



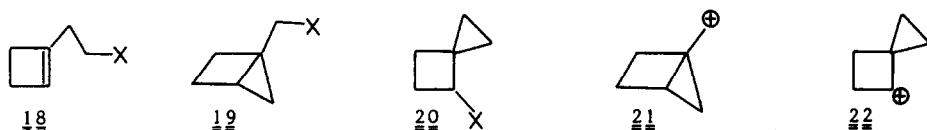
Quant à l'alcool 10, il reste inchangé après 50h de traitement en milieu acide.

Dans l'alcool 15 le cycle à trois carbones ne porte aucun substituant mais le groupement libérable est lié à un carbone tertiaire. On remarque alors que, si dans le cas précédent on obtient surtout un méthylène-3 cyclopentanol 12 qui constitue généralement le produit majeur de ce type de solvolysse (2,3), l'alcool tertiaire 15 obtenu à partir de la cétone 14 conduit exclusivement à l'alcool primaire 16, produit de la transposition homoallylique. Il est à noter que la synthèse de l'alcool 15 suivant (6) est possible à partir de l'oléfine 17, ce qui confirme bien l'influence des substituants du cycle triangulaire sur la stabilité des spiro [2.3] hexanols-4.



Les résultats précédents appellent quelques remarques : s'ils confirment des faits déjà connus concernant la solvolysé de dérivés du spiro [2.3]hexanol-4 (2,3) ils montrent que le cours de la réaction peut être profondément modifié à la fois par le degré de substitution du carbone fonctionnel et la présence de substituants sur le cycle cyclopropanique. Lorsque le carbone fonctionnel est tertiaire ou que le cycle cyclopropanique porte des substituants électrodonneurs polarisables, on voit apparaître dans les produits (ou se former exclusivement) des alcools apparentés au β cyclobuténol-2 éthanol.

Or les dérivés tels que 18, 19 et 20 donnent des produits d'hydrolyse où prédominent des méthylène-3 cyclopentanols dont la formation peut être justifiée en admettant l'intervention d'intermédiaires tels que le cation 21 ayant pour précurseur possible le cation spiro [2.3] hexyle-4 22 (7).



Il semble donc que l'évolution d'un cation apparenté à 22 soit fortement influencée par la présence de substituants alcoyles sur les carbones 2 et 4 du squelette fondamental.

Bibliographie

- (1) D.E. Applequist et J.A. Landgrebe, *J. amer. chem. Soc.*, **86**, 1543 (1964).
- (2) D.E. Applequist et W.A. Bennett, *Tetrahedron Letters*, 3005, (1968).
- (3) K.B. Wiberg et J.E. Hiatt, *Tetrahedron Letters*, 3009, (1968).
- (4) R. Maurin et M. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 998, (1970).
- (5) M. Bertrand et R. Maurin, *Tetrahedron Letters* 4585, (1968).
- (6) H.C. Brown et W.J. Hammar, *J. amer. chem. Soc.*, **89**, 1524, (1967).
- (7) K.B. Wiberg et J.E. Hiatt, *J. amer. chem. Soc.*, **90**, 6495, (1968).