

SUR UNE VOIE D'ACCES AU SQUELETTE DU BICYCLO [4,1,1] OCTANE

Par J. HATEM et B. WAEGELL

Laboratoire de Stéréochimie associé au CNRS n°109, Université de Provence
Centre de St. Charles-13-MARSEILLE (3e) - FRANCE.

(Received in France 3 May 1971; received in UK for publication 5 May 1971)

Nous nous sommes proposés d'accéder au squelette du bicyclo [4,1,1] octane par l'addition de dihalogénocarbènes sur l' α -pinène ou l'apopinène, suivie de l'ouverture électrocyclique des gem-dihalogénocyclopropanes formés. Une méthode identique a permis d'obtenir la bicyclo [3,2,1] octanone-3 à partir du norbornène (1) et le squelette du bicyclo [4,2,1] nonane à partir du bicyclo 3,2,1 octène (2).

L'addition du dichlorocarbène, préparé selon PARHAM, sur l' α -pinène la nous a conduit au composé 2a (3) avec 60 % de rendement (4,5).

F : 64° C

IR_{CCl₄} : ν_{CH} 3050 ; $\delta_{C(CH_3)_2}$ 1385,1365 ; δ_{C-C} 1010 cm⁻¹

RMN_{CCl₄} : δ_{ppm} 1 S (3H) ; 1,35 S (3H) ; 1,40 S (3H)

L'addition du carbène se faisant par la face la moins encombrée du squelette (6) le cyclopropane est certainement en position anti par rapport au gem-diméthyle.

L'ouverture électrocyclique de 2a a été effectuée au reflux (12h) de la pyridine et conduit aux composés 3a (80%) et 4a (20%) difficilement séparables par distillation (Eb_{O,1} : 50-60°C). On peut néanmoins obtenir ainsi le composé 3a avec 98% de pureté. 3a et 4a ont été purifiés par CPV (SE-30,3m. 110°C).

3a (3) : IR_{CCl₄} : $\nu_{=CH}$ 3020 ; $\nu_{C=C}$ 1590,1580 ; $\delta_{C(CH_3)_2}$ 1380,1365 ;

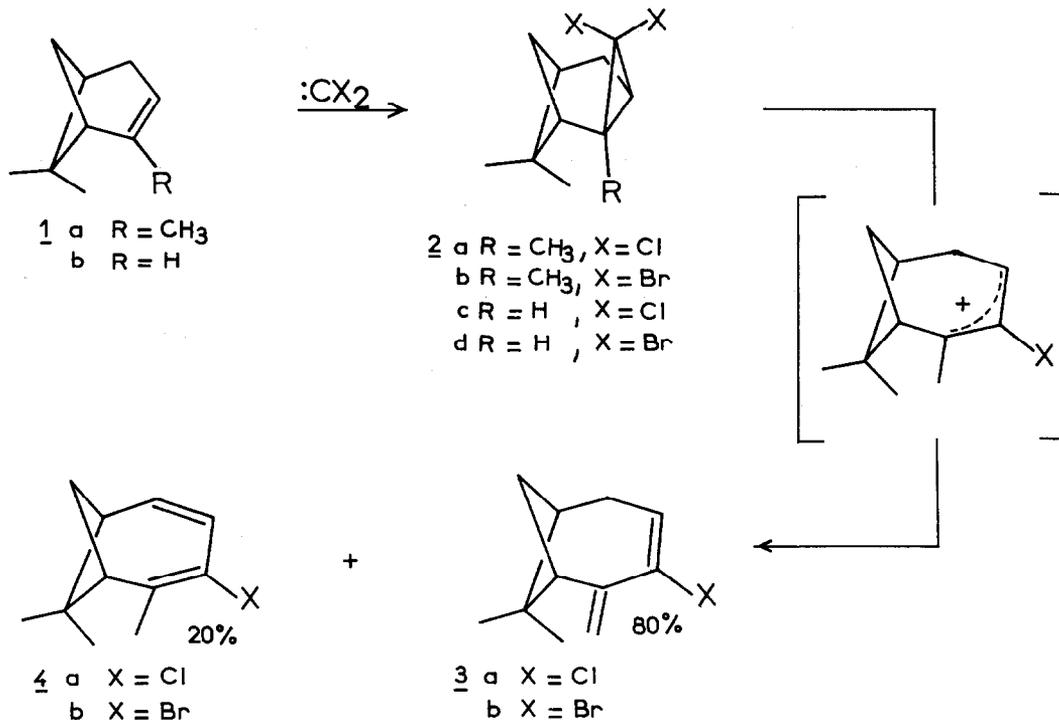
$\delta_{=CH_2}$ 900 cm⁻¹

UV_{hexane} : λ_{max} 240nm ϵ 16300

RMN_{CCl₄} : 0,8 S (3H) ; 1,35 S (3H) ; 5,1 S large (1H) ; 5,6 S large (1H) ;

6,1 T J = 4 cps (1H)

4a (3) : IR_{CCl₄} : ν_{CH} 3040 ; $\nu_{\text{C=C}}$ 1615 ; $\delta_{\text{C}(\text{CH}_3)_2}$ 1380,1365 cm^{-1}
 UV_{hexane} : λ_{max} 284 et 295nm ϵ 4700 et 4440
 RMN_{CCl₄} : 0,8 S (3H) ; 1,3 S (3H) ; 2 S (3H) ; 6 M (2H)



L'addition de bromoforme à l' α -pinène 1a en présence de tBuOK dans le pentane à -10°C (7) conduit directement aux produits résultant de l'ouverture électrocyclique du gem-dibromocyclopropane intermédiaire 2b sans que l'on puisse isoler ce dernier. Cette ouverture s'accompagne d'une élimination de HBr et on isole (Rdt 30%) un mélange (80/20) de 3b et 4b que l'on peut séparer par CPV (SE-30,3m, 110°C).

3b (3) : IR_{CCl₄} : ν_{CH} 3100 ; $\nu_{\text{C=C}}$ 1615,1590 ; $\delta_{\text{C}(\text{CH}_3)_2}$ 1390,1370 ;
 $\delta_{=\text{CH}_2}$ 905 cm^{-1}

UV_{hexane} : λ_{max} 234nm ϵ 9600

RMN_{CCl₄} : 0,8 S (3H) ; 1,3 S (3H) ; 5,1 D j=1cps (1H) ; 5,5 D j=1cps (1H) ;

6,2 T j=4cps (1H)

4b (3) : IR_{CCl₄} : ν_{CH} 3030 ; $\nu_{\text{C=C}}$ 1610 ; $\delta_{\text{C}(\text{CH}_3)_2}$ 1380,1370 cm^{-1}

UV_{hexane} : λ_{max} 286 et 296nm ϵ 3100 et 3060

RMN_{CCl₄} : 0,8 S (3H) ; 1,3 S (3H) ; S (3H) ; 6,1 M (2H)

Les proportions (80/20) des diènes 3 et 4 peuvent s'expliquer par l'effet inductif du méthyle porté par le carbone 2 au niveau du cation allvlique formé intermédiairement au cours de l'ouverture électrocyclique de 2ab. En effet, dans ce cation, précurseur probable de 3 et 4, la charge positive sera plus fortement localisée sur le carbone portant le méthyle.

Afin d'éviter les inconvénients résultants de l'élimination d'hydride qui conduit aux diènes 3 et 4, nous avons utilisé l'apopinène 1b (8) comme substrat. Si on fait réagir avec 1b du dichlorocarbène préparé selon PARHAM le composé d'addition 2c (3) peut être isolé (Rdt 40%).

Eb_{0,4} 66°C

IR_{CCl₄} : ν_{CH} 3040 ; δ_{C(CH₃)₂} 1390,1370 ; δ_{C-C} 1010 cm⁻¹

RMN_{CCl₄} : 1,1 S (3H) ; 1,3 S (3H)

L'ouverture électrocyclique de 2c n'a pas pu être réalisée de façon satisfaisante. En effet, après 30 h au reflux de la pyridine, 2c est récupéré intact ; d'autre part, l'utilisation d'un solvant à plus haut point d'ébullition tel que la quinoléine ne nous a conduit qu'à des produits de dégradation de la molécule.

La différence de comportement entre 2a et 2c peut s'expliquer par la décompression stérique qui accompagne l'ouverture de 2a au niveau des méthyles en position -2 et -7.

L'addition sur 1b de dibromocarbène préparé selon DOERING donne un produit qui est probablement un mélange de produit d'ouverture du cyclopropane 2d, non isolé, et de produit possédant sans doute un squelette du type bicyclo (3,2,1) octane (9). Malheureusement le faible rendement (2%) de la réaction ne nous a pas permis de caractériser entièrement ces composés.

L'apopinène, substrat de choix pour accéder à la bicyclo [4,1,1] octanone-3, s'est avéré en définitive moins intéressant qu'il ne semblait l'être a priori. Par contre, l' α -pinène, produit naturel d'accès facile, nous a permis d'obtenir le squelette du bicyclo [4,1,1] octane avec des rendements satisfaisants. Nous procédons actuellement à la préparation de la bicyclo [4,1,1] octanone-3 à partir des intermédiaires 3a ou 3b.

Références

- 1) B.WAEGELL et C.W.JEFFORD, Bull. Soc. Chim., 1964, p.844.
C.W.JEFFORD, J.GUNSHER, D.T.HILL, P.BRUN, J.LEGRAS et B.WAEGELL, Organic Syntheses (en cours de publication).
- 2) C.W.JEFFORD, S.N.MAHAJAN, R.T.MEDARY, W.WOJNAROWSKI, B.WAEGELL et K.RAMEY, Chem. Comm., 1967, p.310.
- 3) Les analyses centésimales sont satisfaisantes pour ces composés. Néanmoins, nous avons eu des difficultés à obtenir des échantillons rigoureusement purs de 2c et de 3b.
- 4) W.E.PARHAM et E.E.SCHWEIZER, J. Org. Chem., 1959, 24, 1733.
- 5) M.K.SAXENA et M.M.BOKADIA, J. Indian Chem. Soc., 1968, p.769.
- 6) G.ZWEIFEL et H.C.BROWN, J. amer. Chem. Soc., 1964, 86, 393.
P.TEISSEIRE, A.GALFRE, M.PLATTIER et B.CORBIER, Recherches, 1966, 15, 52.
A.J.BARETTA, C.W.JEFFORD et B.WAEGELL, Bull. Soc. Chim., 1970, p.3985.
- 7) W. von E.DOERING et A.K.HOFFMANN, J. amer. Chem. Soc., 1954, 76, 6162.
- 8) Y.CHRETIEN-BESSIERE, C.R. Acad. Sci., 1962, 255, 943.
- 9) W.D.BURROWS et R.H.EASTMAN, J. amer. Chem. Soc., 1959, 81, 245.