

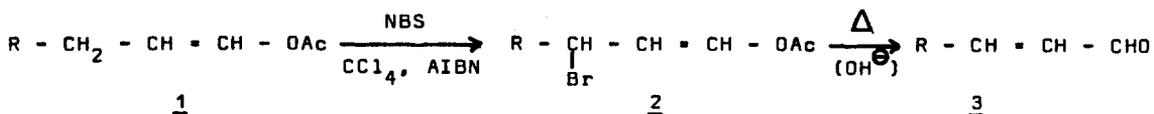
PARTICIPATION DE DOUBLES LIAISONS ALLYLIQUES ET HOMOALLYLIQUES
DANS LA REACTION DE LA NBS SUR DES ACETATES D'ENOL D'ALDEHYDES ETHYLENIQUES.

par J.J. RIEHL et F. JUNG

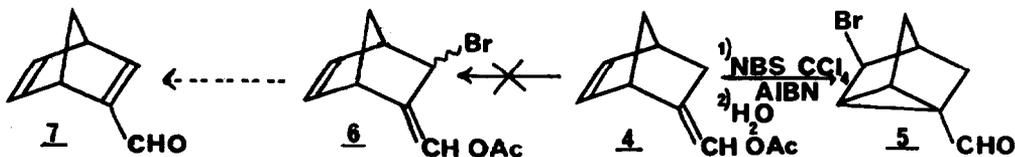
Laboratoire de Chimie Organique, Institut de Chimie,
1 rue Blaise Pascal, 67 - STRASBOURG (France).

(Received in France 18 December 1970; received in UK for publication 24 December 1970)

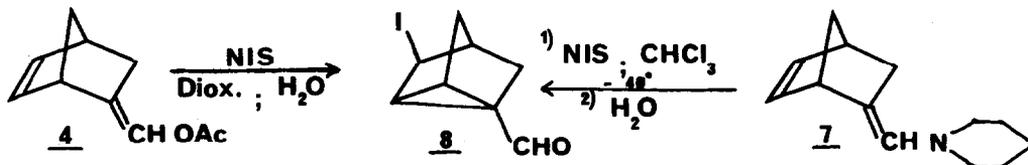
Nous avons montré récemment (1) que la bromation d'acétates d'énol dérivés d'aldéhydes 1, dans des conditions radicalaires, constitue une bonne voie d'accès aux aldéhydes α -éthyléniques 3 :



Par contre, la même réaction appliquée au dérivé du formyl-2 bicyclo [2,2,1] heptène-5 4 conduit, avec participation de la double liaison exocyclique, à l'aldéhyde bromé tricyclique 5, et non au produit de bromation allylique attendu 6 (ou du produit d'évolution 7).

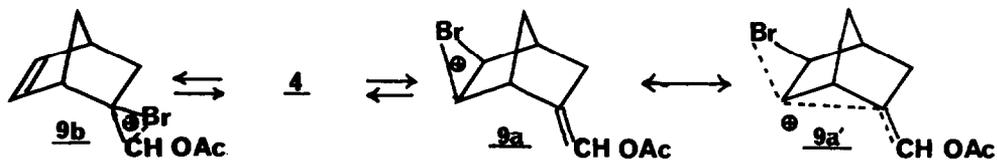


L'analogue iodé 8 de l'aldéhyde 5 a été obtenu par la suite, en partant soit du même acétate d'énol 4, soit d'une énamine 7, par action de la NIS (2).



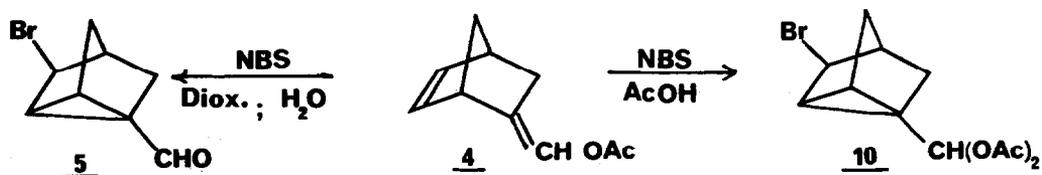
Nous nous sommes ainsi intéressés à l'étude de l'action de ces réactifs, dans différentes conditions expérimentales, sur d'autres acétates d'énol éthyléniques.

1) Une interprétation logique de la réaction 4 \rightarrow 5 consiste à faire intervenir un ion bromonium 9a, probablement délocalisé, sur la double liaison endocyclique.



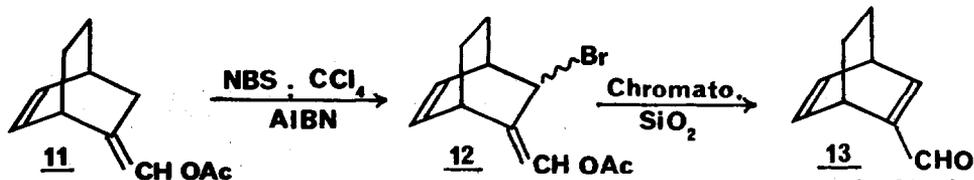
Nous supposons l'ion 9a en équilibre avec l'ion bromonium dissymétrique 9b (3,4,5) : en effet, la présence du groupe OAc rend la double liaison exocyclique plus réactive que l'endocyclique (3), mais l'ion 9b en résultant n'est pas favorable à une participation. Le contrôle thermodynamique l'emporterait donc sur le contrôle cinétique.

Cette réaction, lente dans CCl_4 peu dissociant, où il se forme sans doute des paires d'ions étroitement associés, est en fait beaucoup plus rapide dans des solvants polaires.

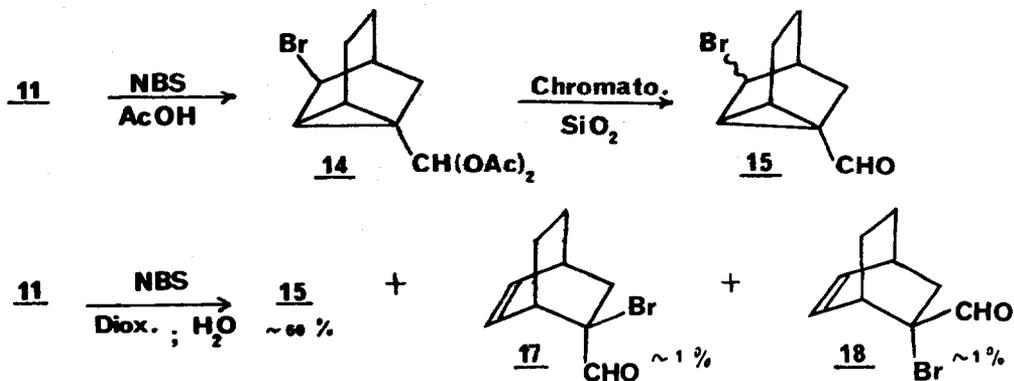


2) L'action de la NBS sur l'acétate d'énol 11 dérivé du formyl-2 bicyclo [2,2,2] octène-5 dépend des conditions expérimentales :

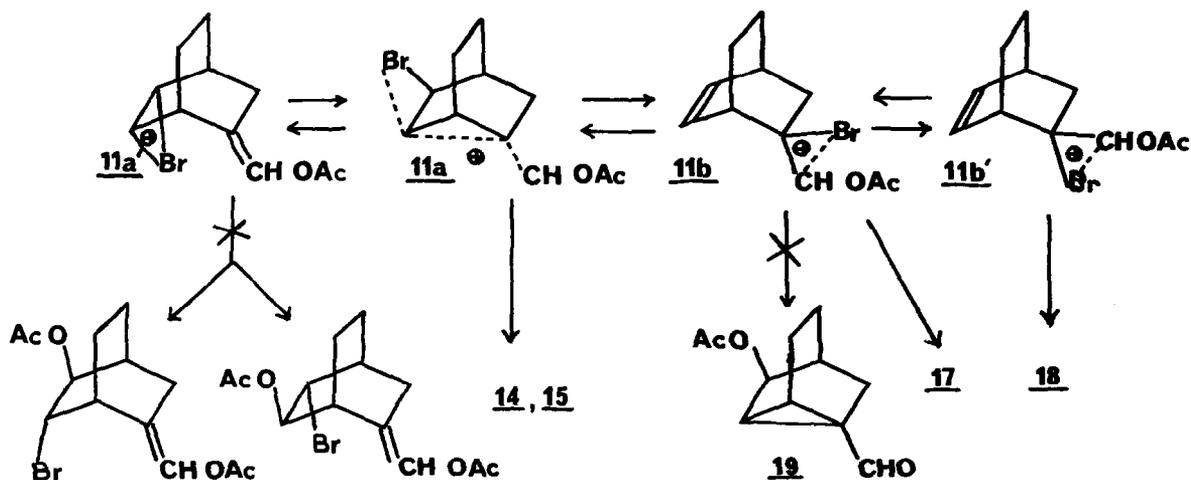
- a) dans des conditions radicalaires, contrairement au système [2,2,1] précédent, la bromation allylique a lieu, et le dérivé bromé 12 obtenu conduit, par chromatographie sur silice, à l'aldéhyde conjugué 13 :



- b) dans des conditions ioniques, le produit largement dominant résulte à nouveau d'une participation de la double liaison exocyclique :

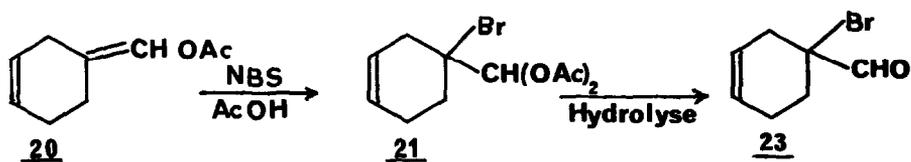


L'obtention de faibles quantités d'aldéhydes bromés 17 et 18 résulte sans doute de l'ouverture des ions bromonium dissymétriques 11b et 11b', du même type que 9b envisagé plus haut.

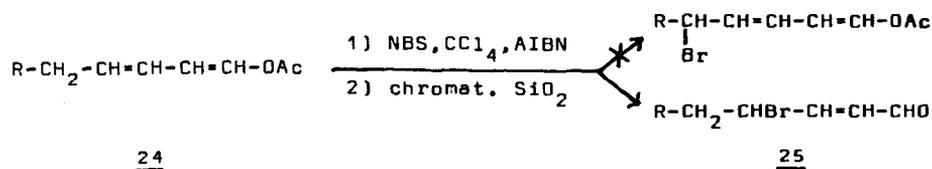


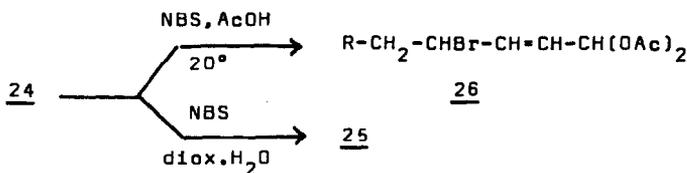
La structure dissymétrique de ces ions, non favorable à une participation, est étayée par l'absence de produits du type 19 parmi les produits réactionnels. Par ailleurs, il faut envisager également l'ion 11a', compte tenu de l'attaque préférentielle endo dans cette série (6,7). Cet ion n'est cependant pas favorable à une participation.

3) L'acétate d'énol 20, où les doubles liaisons sont défavorablement situées pour une réaction avec participation, conduit essentiellement à des produits résultant de la réaction de la double liaison exocyclique substituée par OAc, en accord avec (3).

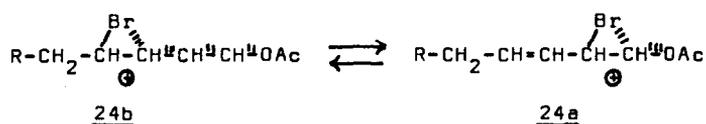


4) Les acétates d'énol 24, dérivés des aldéhydes α -éthyléniques 3 conduisent, quelque soient les conditions expérimentales, à des aldéhydes α -éthyléniques γ -bromés 25.





La NIS conduit de la même façon aux analogues iodés de 25. Là aussi l'ion dissymétrique 24b semble favorisé par rapport à 24a. Le premier étant d'une part plus stabilisé que le second (la charge positive est à la fois en position allylique et stabilisée par Br) et d'autre part favorable à une participation.



Les caractéristiques spectrales (IR, UV, RMN et de masse) des composés cités sont en accord avec leurs structures, ainsi que certaines corrélations chimiques. Nous poursuivons leur étude, en particulier le passage des aldéhydes 25 aux aldéhydes polyconjugués.

Références

- 1) J.J. RIEHL et F. JUNG, Tetrahedron Letters, 1969, p. 3139.
- 2) J.J. RIEHL et F. JUNG, C.R.Acad.Sc.Paris, 1970, 270, 2009.
- 3) J.E. DUBOIS, J. TOULLEC et G. BARBIER, Tetrahedron Letters, 1970, p. 4485 et références citées.
- 4) G.A. OLAH, C.L. JEVELL et A.M. WHITE, J.Amer.Chem.Soc., 1969, 91, 3961.
- 5) A.J. SISTI, Tetrahedron Letters, 1970, p. 3305.
- 6) A. GAGNEUX et C.A. GROB, Helv.Chim.Acta, 1959, 42, 1793 et 2006.
- 7) J.A. BERSON dans Molecular Rearrangements, édité par P. de Mayo, tome I, p. 216 (Interscience Publishers).