

ISOMERISATION D'ÉPOXYDES EN ALCOOLS ÉTHYLÉNIQUES PAR LE DIBORANE

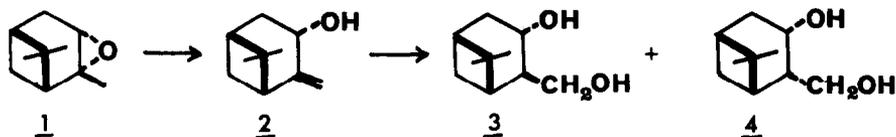
par Y. Bessière-Chrétien et B. Meklati,

Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, 75- Paris 5e, France

(Received in France 11 January 1971; received in UK for publication 18 January 1971)

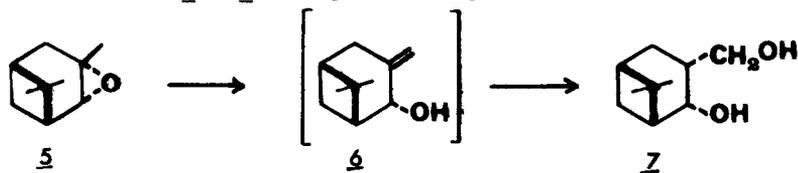
La réduction des dérivés fonctionnels α,β -éthyléniques par le diborane est accompagnée par l'hydroboration de la double liaison, conduisant à des résultats parfois complexes ; par contre, la réduction de la plupart des fonctions par ce réactif est simple. La réaction non catalysée des époxydes avec le diborane fait exception (1, 2).

Nous avons signalé précédemment que l'époxyde d' α -pinène 1 conduisait au même mélange de diols, 3 + 4, que celui obtenu par hydroboration du trans-pinocarvéol 2 (on appelle cis ou trans, les substituants cis ou trans par rapport au pont gem-diméthylé). De plus, par une réaction incomplète, nous avons mis en évidence la formation de l'alcool éthylénique 2 dans cette réaction (3).



La formation de diols avec les époxydes du méthyl-1 cyclohexène et du méthyl-1 cyclopentène a été observée par Brown, qui l'interprète par une attaque électrophile du diborane sur le groupe méthyle (2), et non par une isomérisation initiale de l'époxyde en alcool éthylénique.

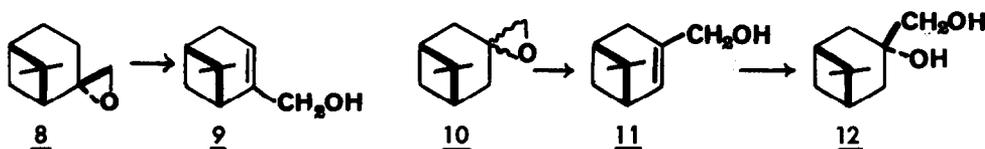
Récemment, la réaction de l'époxyde d'orthodène nous a conduits au diol 7 (4). Nous n'avons pu isoler dans ce cas l'alcool éthylénique 6, mais la configuration du diol était identique à celle du diol obtenu par hydroboration de 6 ; il semblait donc normal d'envisager dans ce cas l'isomérisation de 5 en 6 comme première étape de la réaction.



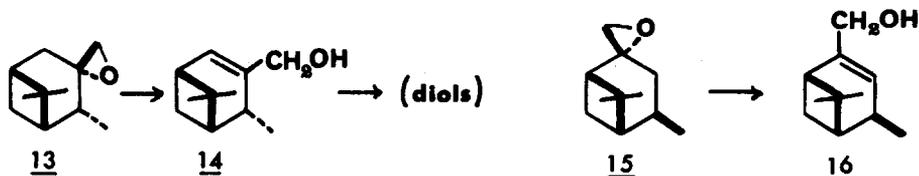
Nous démontrons maintenant que, lorsqu'un diol est obtenu par action du diborane sur un époxyde, la première étape est l'isomérisation de cet époxyde en alcool éthylénique. Dans tous les cas décrits ci-dessous :

- la préparation, les caractéristiques et l'étude de la configuration des époxydes cités seront décrites ultérieurement ;
- les époxydes ont été traités par une quantité équimoléculaire en BH_3 et pendant un temps relativement court (3 h) ;
- les produits obtenus ne sont pas oxydés par l'eau oxygénée alcaline mais seulement traités par une solution aqueuse alcaline. Par distillation, on recueille l'alcool éthylénique à côté d'époxyde n'ayant pas réagi (en plus, éventuellement, de l'alcool saturé pouvant provenir de la réduction normale) ; le résidu est constitué de produits d'hydroboration résultant d'une réaction complète.

Dans ces conditions, à partir du trans-époxyde du β -pinène 8, on isole le myrténol 9, et avec les époxydes 10, l'alcool éthylénique 11 déjà connu (4). La réaction complète, suivie d'oxydation, conduit au diol 12, également bien caractérisé (4).



Les trans-époxydes 13 et 15 donnent respectivement les alcools 14 et 16, caractérisés sans ambiguïté d'après les spectres RMN (14 : CH_3 , 78 et 54 Hz ; 62, d, $J = 7,5$; CH_2OH , 238 ; $CH=$, 360, d large, $J = 5,25$. 16 : CH_3 , 77,5 et 56 Hz ; 65, d, $J = 7,5$; CH_2OH , 232, 2 $J = 1,4$; $CH=$, 323, $J_3 = 2,8$, 3 $J = 1,4$). La réaction complète de l'époxyde 13 donne, après oxydation, un diol ou un mélange de diols (M : 184, M - 15, M - 18, M - 31), dont nous n'avons pas encore déterminé la structure.



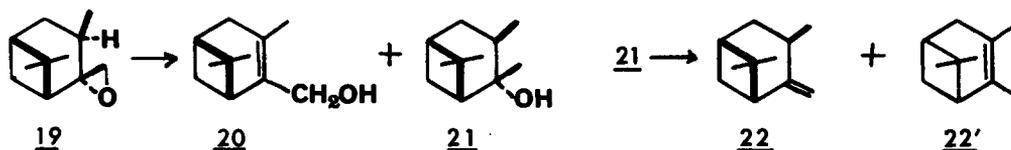
Dans une série voisine, de conformation également rigide, un mélange des cis et trans-époxydes de l' α -fenchène 17 donne en particulier l'alcool 18 (RMN : CH_3 , 59 et 55 Hz ; CH_2OH , 243 ; $CH=$, 340, large).

Pour expliquer ces isomérisations, nous proposons le mécanisme suivant : le diborane, réactif électrophile, se complexé d'abord avec l'oxygène époxydique ; l'ensemble peut ensuite se comporter comme un réactif nucléophile, ainsi que cela a été proposé pour la réduction de dérivés carbonylés (5). Un atome d'hydrogène est arraché sur un carbone voisin de l'époxyde selon un schéma rappelant celui suggéré pour expliquer une cis-élimination dans les isomérisations d'époxydes par les bases (6) :



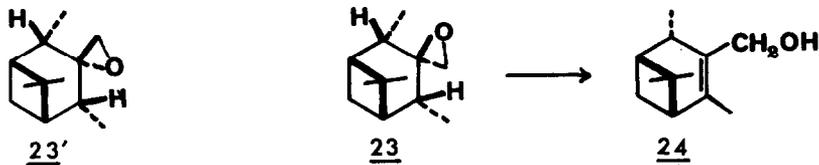
Il faut rappeler que l'isomérisation d'époxydes en alcools allyliques (ou α -cyclopropaniques) a été réalisée en particulier avec divers réactifs contenant un centre électrophile susceptible de se combiner avec l'atome d'oxygène de l'époxyde : diéthylamide de lithium (6, 7), butyllithium (8), bromure de butylmagnésium (8), aluminohydrure de lithium dans la triéthylamine (9), hydrure de diisobutylmagnésium (10), alcoxyhydrures d'aluminium (11), alumine (12) et isopropylate d'aluminium (13). Si les mécanismes indiqués sont analogues à celui proposé, dans quelques cas seulement, il a pu être précisé qu'il s'agissait effectivement d'une cis-élimination (6, 13).

Une telle réaction intramoléculaire nécessite la présence d'au moins un atome d'hydrogène en cis par rapport à l'oxygène ; or, les exemples présentés ci-dessus font intervenir un méthyle ou un méthylène pour lesquels cette condition est évidemment remplie. Nous avons effectué la réaction avec les époxydes 19, 23 et 23'. L'époxyde 19 conduit bien à l'alcool 20 (RMN : CH_3 , 76 et 45 Hz ; $\text{CH}_3\text{-C=}$, 100 ; CH_2OH , 237), mais l'alcool tertiaire 21 que donnerait la réduction normale se forme également ; il est identifié par sa déshydratation, par chauffage, en hydrocarbure 22, accompagné de l'isomère 22' (14).



Comme prévu, l'époxyde 23', qui ne présente pas d'atome d'hydrogène cis par rapport à l'oxygène, est retrouvé intact dans les conditions indiquées ; son épimère 23, dans un mélange 23 + 23', réagit : on note sa disparition complète d'après le spectre de RMN, en même temps que la formation d'un alcool éthylénique, sans doute 24 (IR ; RMN : à côté des bandes dues à l'époxyde 23' restant, se distinguent très nettement les bandes dues à 24, analogues à celles des autres alcools éthyléniques ; CH_3 , 76,5 et 50 Hz ; 63, d, $J = 7$; $\text{CH}_3\text{-C=}$, 103 ; CH_2OH , 245). Nous n'avons pas mis en évidence dans ce cas l'alcool tertiaire de la réduction normale.

D'autres époxydes sont actuellement étudiés.



En conclusion, l'isomérisation d'un époxyde en alcool éthylénique sous l'influence du diborane est le cas général lorsqu'un atome d'hydrogène sur un carbone voisin se trouve dans une position géométrique favorable ; nous avons même observé l'élimination d'atome d'hydrogène tertiaire (19 et 23). Nous ne pouvons encore préciser les facteurs qui favorisent l'élimination d'hydrogène par rapport à la réduction.

Dans la plupart des cas étudiés, la réactivité relativement faible de la double liaison des alcools formés, vis-à-vis du diborane, a permis une concentration suffisamment importante en ces alcools dans les mélanges réactionnels, ce qui a facilité les identifications. Cependant, par suite des réactions concomitantes (réduction, hydroboration), la réaction observée ne peut être utilisée comme méthode de synthèse des alcools éthyléniques.

- (1) D.J. PASTO, C.C. CUMBO et J. HICKMAN, J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 2201.
- (2) H.C. BROWN et N.M. YOON, J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 2686.
- (3) Y. CHRÉTIEN-BESSIÈRE et G. BOUSSAC, Bull. Soc. chim. Fr., 1967, p. 4728.
- (4) Y. BESSIÈRE-CHRÉTIEN et B. MEKLATI, C.R. Acad. Sc., 1970, 271 (C), 318.
- (5) S.L. IOFFE, V.A. TARTAKOVSKII et S.S. NOVIKOV, Bull. Acad. Sc. USSR (trad. ang.), 1964, p. 582.
- (6) R.P. THUMMEL et B. RICKBORN, J. amer. chem. Soc., 1970, 92, 2064.
- (7) A.C. COPE, M. BROWN et H.H. LEE, J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 2855 ; J.K. CRANDALL et LUAN-HO CHANG, J. org. Chem., 1967, 32, 435 ; B.A. ARBUZOV, Z.G. ISAEVA et I.S. ANDREEVA, Bull. Acad. Sc. USSR (trad. ang.), 1966, p. 813 ; B. RICKBORN et R.P. THUMMEL, J. org. Chem., 1969, 34, 3583.
- (8) L.I. ZAKHARKIN, Bull. Acad. Sc. USSR (trad. ang.), 1961, p. 2103.
- (9) J.P. MONTHÉARD et Y. CHRÉTIEN-BESSIÈRE, Bull. Soc. chim. Fr., 1968, p. 336.
- (10) W. KIRCHHOF, Chem. Ber., 1960, 93, 2712 ; P. TEISSEIRE, A. GALFRÉ, M. PLATTIER et B. CORBIER, Recherches, 1966, n^o 15, p. 52.
- (11) B. COOKE, E.C. ASHBY et J. LOTT, J. org. Chem., 1968, 33, 1132.
- (12) T.S. SANTANAKRISHNAN, R.R. SOBTI, U.R. NAYAK et SUKH DEV, Tetrahedron, 1970, 26, 657.
- (13) E.H. ESCHINAZI, J. org. Chem., 1970, 35, 1598 ; E.H. ESCHINAZI, G.W. SHAFFER et A.P. BARTELS, Tetrahedron Letters, 1970, p. 3523.
- (14) Y. BESSIÈRE-CHRÉTIEN et C. GRISON, Bull. Soc. chim. Fr., sous presse.